

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΣΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΠΟΥ
ΔΙΑΜΟΡΦΩΝΟΥΝ ΤΟΝ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ ΤΩΝ ΕΡΥΘΡΩΝ ΟΙΝΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΑΡΙΑ Σ. ΚΥΡΑΛΕΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΟΤΣΕΡΙΔΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2016

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΣΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΠΟΥ
ΔΙΑΜΟΡΦΩΝΟΥΝ ΤΟΝ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ ΤΩΝ ΕΡΥΘΡΩΝ ΟΙΝΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΑΡΙΑ Σ. ΚΥΡΑΛΕΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΟΤΣΕΡΙΔΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2016

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΑΡΙΑ Σ. ΚΥΡΑΛΕΟΥ

**ΘΕΜΑ: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΣΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΠΟΥ ΔΙΑΜΟΡΦΩΝΟΥΝ ΤΟΝ
ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ ΤΩΝ ΕΡΥΘΡΩΝ ΟΙΝΩΝ**

**EFFECT OF VITICULTURAL PRACTICES ON COMPOUNDS AFFECTING THE SENSORY CHARACTERISTICS
OF RED WINES**

Τριμελής Επιτροπή Παρακολούθησης:

Κοτσερίδης Γεώργιος, Επικ. Καθηγητής Γ.Π.Α. (επιβλέπων)

Κωμαΐτης Μιχαήλ, Ομότιμος Καθηγητής

Χαρουτουιάν Σέρκος, Καθηγητής

Επταμελής Εξεταστική επιτροπή:

Κοτσερίδης Γεώργιος, Επικ. Καθηγητής Γ.Π.Α.

Κωμαΐτης Μιχαήλ, Ομότιμος Καθηγητής Γ.Π.Α

Χαρουτουιάν Σέρκος, Καθηγητής Γ.Π.Α

Καλλίθρακα Σταματίνα, Επικ. Καθηγήτρια Γ.Π.Α

Κουνδουράς Στέφανος, Επικ. Καθηγητής Α.Π.Θ.

Σουφλερός Ευάγγελος, Καθηγητής Α.Π.Θ.

Χατζηδημητρίου Ευφημία, Επικ. Καθηγήτρια Α.Π.Θ.

ΑΘΗΝΑ 2016

Περίληψη

Τα φαινολικά συστατικά αποτελούν τη σημαντικότερη ομάδα ενώσεων των ερυθρών οίνων καθώς συμβάλλουν σημαντικά στην ποιότητά τους. Εξαιτίας της σημασίας των ενώσεων αυτών στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων όπως το χρώμα, η στυπτικότητα και η πικράδα, γίνεται προσπάθεια διαχείρισής τους από τους αμπελουργούς και τους οινοπαραγωγούς, στο αμπέλι και στην οινοποίηση αντίστοιχα. Η σύσταση των φλοιών και των γιγάρτων των ραγών έχει σημαντική συνεισφορά, κυρίως στην ερυθρή οινοποίηση, καθώς από εκεί εκχυλίζονται τα φαινολικά συστατικά στο γλεύκος κατά τη διαδικασία της οινοποίησης. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή ερευνάται η σημασία και η επίδραση που μπορεί να έχουν το σύστημα διαμόρφωσης και η άρδευση των πρέμνων στα συστατικά τα οποία διαμορφώνουν τον οργανοληπτικό χαρακτήρα των ραγών και των οίνων στις ερυθρές ποικιλίες. Για την επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης εφαρμόστηκαν ένα διαιρούμενο (Lyre) και δύο γραμμικά συστήματα με διαφορετικό κλάδεμα (Rogat και Guyot) στην ερυθρή ποικιλία *Vitis vinifera* L. cv. Ξινόμαυρο. Επιπλέον, για την επίδραση της άρδευσης εφαρμόστηκαν τρεις συνθήκες άρδευσης - πλήρης άρδευση, ελλειμματική άρδευση και απουσία άρδευσης - σε δύο διαφορετικούς αμπελώνες, ο πρώτος στη Βόρεια Ελλάδα φυτεμένος με την ποικιλία *Vitis vinifera* L. cv. Syrah και ο δεύτερος στη νήσο Σαντορίνη φυτεμένος με αυτόρριζα κλίματα της ποικιλίας *Vitis vinifera* L. cv. Μαυροτράγανο. Για την αξιολόγηση της επίδρασης των αμπελουργικών παραμέτρων στις ράγες και στους οίνους προσδιορίστηκαν η ανθοκυανική και φαινολική σύσταση, η αντιοξειδωτική δράση και ορισμένες πτητικές ενώσεις που συμμετέχουν ενεργά στο άρωμα των οίνων. Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε στη δομή των προανθοκυανιδινών καθώς έχει συσχετιστεί έντονα με την στυπτικότητα των σταφυλιών και των οίνων, ενώ για πρώτη φορά μελετάται η επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης και της άρδευσης στα δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδινών των οίνων.

Οι ράγες και οι οίνοι του συστήματος Lyre είχαν αυξημένες συγκεντρώσεις των μονομερών και των ολικών ανθοκυανών, οι ράγες του Guyot ήταν φτωχότερες σε ολικά φαινολικά (TP), ενώ στο σύστημα Rogat προσδιορίστηκε η μικρότερη συγκέντρωση μονομερών φλαβαν-3-ολών στα γίγαρτα. Όσον αφορά τη δομή των προανθοκυανιδινών, το σύστημα Rogat είχε αυξημένο μέσο βαθμό πολυμερισμού (mDP), χαμηλό ποσοστό εστεροποίησης των προανθοκυανιδινών με το γαλλικό οξύ (%G) και τα χαμηλότερα ποσοστά της επικατεχίνης ως επεκτατική υπομονάδα (%ECe) των προανθοκυανιδινών. Επιπλέον, σύμφωνα με τα πτητικά συστατικά των οίνων που μελετήθηκαν, αυτοί που προέκυψαν από τα συστήματα Lyre και Guyot είχαν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των οξικών εστέρων των αλκοολών και των περισσότερων αιθυλεστέρων των λιπαρών οξέων, ενώσεις που συμβάλλουν στο φρουτώδη χαρακτήρα των οίνων.

Η επίδραση της άρδευσης στους φλοιούς και στα γίγαρτα των ραγών, σε περιοχή με μεσογειακό κλίμα, από τον περκασμό μέχρι τη συγκομιδή μελετήθηκε στην ποικιλία Syrah. Στο διάστημα αυτό παρατηρήθηκε μείωση της χημικής στυπτικότητας (ChA) και αύξηση του mDP των πολυμερών προανθοκυανιδινών των φλοιών, ενώ των γιγάρτων δεν μεταβλήθηκαν. Επιπλέον, σημειώθηκε αύξηση του %ECe και μείωση του ποσοστού της επιγαλλοκατεχίνης ως επεκτατική υπομονάδα (%EGCe) των προανθοκυανιδινών των φλοιών. Η άρδευση σε περιοχές με μεσογειακό κλίμα μείωσε τη συγκέντρωση των ανθοκυανών, τον mDP και το %ECe των προανθοκυανιδινών και αύξησε τη συγκέντρωση των TP και το %EGCe στα μόρια των προανθοκυανιδινών στους φλοιούς. Στα γίγαρτα αύξησε τη συγκέντρωση των μονομερών/ολιγομερών φλαβαν-3-ολών, τη συγκέντρωση των TP και το %G των ολιγομερών προανθοκυανιδινών, χωρίς ωστόσο να επηρεάζει το μέγεθος των προανθοκυανιδινών. Επιπλέον, στη παρούσα μελέτη παρατηρήθηκαν θετικές συσχετίσεις της στυπτικότητας με διάφορες παραμέτρους όπως τα TP, η ChA, η EC, η κατεχίνη (C), η προανθοκυανιδίνη C1, ο mDP των ολιγομερών κλασμάτων και το %ECe, ενώ αρνητική συσχέτιση παρατηρήθηκε ανάμεσα στην στυπτικότητα και τις ολικές ανθοκυάνες, το %EGCe και το ποσοστό των προδελφινιδινών (%P).

Η επίδραση της άρδευσης σε νησιωτικές (ξηροθερμικές) κλιματικές συνθήκες μελετήθηκε στην ποικιλία Μαυροτράγανο. Στην ποικιλία Μαυροτράγανο προσδιορίστηκε ως μία από τις κυρίαρχες ανθοκυάνες ο μονογλυκοζίτης της παιονιδίνης (Pn) και ίσως αποτελεί χαρακτηριστική της ποικιλίας. Εν αντιθέσει με τα αποτελέσματα σε μεσογειακές κλιματικές συνθήκες, η άρδευση σε ξηροθερμικό περιβάλλον αύξησε την περιεκτικότητα των ανθοκυανών στη ράγα. Επιπλέον, επηρέασε θετικά την ChA, τον mDP, το %P των πολυμερών, το %G και το %EGCe και αρνητικά τα TP και το %ECe των ολιγομερών προανθοκυανιδινών των φλοιών. Στα γίγαρτα μειώθηκε η ChA και ο mDP των ολιγομερών προανθοκυανιδινών και αυξήθηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα (AI). Ενδιαφέρον αποτέλεσμα αποτελεί η συσχέτιση των επεκτατικών και τερματικών υπομονάδων των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων με τις αντίστοιχες των οίνων, καθώς θα μπορούσε να επιτευχθεί διαμόρφωση του οίνου μέσω διαχείρισης των αμπελουργικών παραμέτρων. Οι οίνοι που προέκυψαν από τις πειραματικές μονάδες των αρδευόμενων πρέμνων είχαν αυξημένη συγκέντρωση TAnth και TP, ενώ παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση της ChA των οίνων με αυτή των γιγάρτων, αλλά όχι με των φλοιών. Παράλληλα, με την ελλειμματική άρδευση αυξήθηκαν ο mDP, το %G, το %P και το %ECe των προανθοκυανιδινών των οίνων στην ποικιλία Μαυροτράγανο.

Επιστημονικό πεδίο: Οινολογία; Αμπελουργία

Λέξεις κλειδιά: Φαινολικά συστατικά; Οίνοι; Σταφύλια; Άρδευση; Σύστημα διαμόρφωσης; Αμπελουργικές τεχνικές, Μέσος βαθμός πολυμερισμού; Προανθοκυανιδίνες, Ξινόμαυρο, Μαυροτραγανο

Abstract

Phenolic compounds are one of the most important chemical group for red wine as they affect directly wine quality. Because of the importance of these compounds to colour and wine taste such as astringency and bitterness, winemakers have practical interest in controlling the extraction process of these compounds and thus optimize the sensory character of the produced wine. The phenolic composition of grape skins and seeds is directly related with the final quality of red wines since these compounds are diffused in the must during the winemaking process. The present PhD study investigated the impact of the training system and of the irrigation of vines on the chemical composition of berries and wines of red grape varieties. In order to investigate the effect of vine training system on grape phenolic composition, a divided canopy system (Lyre) and a vertical shoot positioned trellis with two different pruning systems (Royat and Guyot) were applied in a commercial vineyard of cv. Xinomavro (*Vitis vinifera* L.). For the study of the effect of irrigation treatment, three irrigation regimes were applied - full irrigation, deficit irrigation and no irrigation - in two different vineyards, the first in Northern Greece planted with the variety of *Vitis vinifera* L. cv. Syrah and the second at the island of Santorini, planted with the variety *Vitis vinifera* L. cv. Mavrotragano. The anthocyanic composition, the phenolic composition, the antioxidant activity and several volatile compounds were measured in order to evaluate the importance of viticultural practices in grapes and wines. Special attention is given to the structure of proanthocyanidins as they are strongly correlated with the astringency of grapes and wines. Moreover, the effect of training system and irrigation on the structural characteristics of proanthocyanidins was studied for the first time as far as the author is aware. According to the results the chemical composition of the grapes and wines was significantly affected by the viticultural practices.

Berries and wines from Lyre system had higher concentrations of monomeric and total anthocyanins. Berries from Guyot system had the lower concentration of total phenolics (TP), while the lowest concentration of total monomeric/oligomeric flavan-3-ols was determined in seeds from Royat system. Regarding the structure of proanthocyanidins, the Royat system resulted in increased mean degree of polymerization (mDP), lower percentage of esterified proanthocyanidins with gallic acid (%G) and lower content of epicatechin as extension proanthocyanidin subunit (%ECe). Furthermore, Lyre and Guyot wines contained higher concentrations of acetate esters of alcohols and ethyl esters of fatty acids, which are responsible for the fruity character of the wine.

The effect of irrigation from veraison until harvest under semiarid conditions was studied on skins and seeds of Syrah grapes. During this period there was a decrease of ChA and an increase of mDP of skin polymeric proanthocyanidins, while in seeds these parameters remained almost unaffected.

Furthermore, an increase of %ECe and a decrease of epigallocatechin as extension subunit (%EGCe) of proanthocyanidins in skins was observed throughout the ripening season. In semiarid climates the irrigation reduced the concentration of anthocyanins, mDP and %ECe of proanthocyanidins while it increased the concentration of TP and the %EGCe of oligomeric proanthocyanidins in skins. Regarding seed samples, irrigation increased the concentration of total monomeric/oligomeric flavan-3-ols, the concentration of TP and the %G of oligomeric proanthocyanidins, without affecting the size of the proanthocyanidins. Moreover, positive correlations were observed among astringency and TP, ChA, EC, catechin (C), proanthocyanidin C1, mDP of oligomeric fractions and %ECe, while negative correlations were observed among astringency and total anthocyanins, %EGCe and percentage of prodelphinidins (% P).

The effect of irrigation in arid (island) conditions for the grape variety Mavrotragano was studied as well. Peonidin-3-O-glucoside (Pn) was identified as one of the predominant anthocyanins, thus being a characteristic compound for Mavrotragano variety differentiating it from other varieties. In contrast to semi-arid climates, irrigation increased the content of anthocyanins in berries in these arid conditions. Furthermore, irrigation in arid climates had a positive effect on ChA, mDP, %P of polymers, %G and %EGCe and a negative effect on TP and %ECe of oligomeric proanthocyanidins in skins. Moreover, in seeds a decrease of ChA and mDP of oligomeric proanthocyanidins was observed while antioxidant activity (AI) increased. An interesting result was the correlation of grape proanthocyanidin subunits to the wine proanthocyanidin subunits, and it could probably be used as an estimation of the impact of the viticultural parameters on the corresponding wines. Wines from irrigated vines were characterized by higher concentrations of total anthocyanins and TP, while a positive correlation among ChA of wines and ChA of seeds, and not of skins, was observed. Moreover, deficit irrigation increased mDP, %G, %P and %ECe of proanthocyanidins in wines.

Scientific area: Oenology; Viticulture

Key words: Phenolic compounds; Wines; Grapes; Irrigation; Training system; Viticultural practices, Mean polymerisation degree; Proanthocyanidins, Xinomavro, Mavrotragano, Syrah

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής κλείνει ένα μεγάλο κεφάλαιο των σπουδών μου με τελευταίο σταθμό το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Τα χρόνια αυτά εκτός από σκληρή δουλειά και συνεχή μελέτη, υπήρξαν πολλές στιγμές γέλιου, νέων γνωριμιών και καινούργιων φίλων... και όλα αυτά συνοδεύτηκαν με ένα ποτήρι καλό κρασί, το οποίο σκοπεύαμε να το κάνουμε καλύτερο!

Μέσα από αυτές τις γραμμές θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Επίκουρο Καθηγητή της Οινολογίας Γιώργο Κοτσερίδη, υπό την επίβλεψη του οποίου ξεκίνησε και ολοκληρώθηκε η παρούσα διδακτορική διατριβή. Ήταν αυτός που με την εμπιστοσύνη του μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με τον χώρο του κρασιού και να εξελιχθώ σαν οινολόγος. Η καθοδήγηση και οι συμβουλές που μου δόθηκαν στις δύσκολες και στις εύκολες στιγμές, σε ερευνητικό αλλά και σε προσωπικό επίπεδο, υπήρξαν πολύτιμες. Σημαντική υπήρξε για μένα η στήριξή του, ιδιαίτερα στα τελευταία χρόνια της διδακτορικής μου διαδρομής.

Τις θερμότερες ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω στην Επίκουρη Καθηγήτρια της Οινολογίας Σταματίνα Καλλίθρακα, η οποία συμπορεύτηκε μαζί μου στην διδακτορική μου διατριβή και με την αμέριστη καθοδήγησή της εφαρμόστηκαν και ολοκληρώθηκαν πολλές μέθοδοι, πειράματα και δημοσιεύσεις. Με έμαθε να προσπαθώ, να έχω υπομονή, να μην τα παρατάω ποτέ και να κατακτώ ό,τι στόχο έχω βάλει. Με έκανε καλύτερο άνθρωπο και επιστήμονα αποδεικνύοντας έμπρακτα τον μοναδικό της χαρακτήρα, τόσο σε ακαδημαϊκό μα πιο πολύ σε προσωπικό επίπεδο, αφού ήταν πάντα παρούσα σε αυτή μου την προσπάθεια, προσφέροντάς μου ανιδιοτελώς την υποστήριξη και τη συμβουλή της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή της Αμπελουργίας Στέφανο Κουνδουρά για τον σχεδιασμό και την οργάνωση των πειραμάτων στο αμπέλι και τις συμβουλές του πάνω σε αμπελουργικά θέματα, αλλά και τις πολύτιμες γνώσεις και συμβουλές στη συγγραφή δημοσιεύσεων. Ήταν πάντα πρόθυμος να βοηθήσει και να αναλύσει όσα ζητήματα προκύπταν κατά τη διάρκεια αυτών των ετών.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της συμβουλευτικής και εξεταστικής μου επιτροπής για τη συμμετοχή τους στην διαδικασία της κρίσης της διδακτορικής μου διατριβής, η παρουσία τους με τιμάει ιδιαίτερα.

Πολύ σημαντικό ρόλο για την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής είχαν τα οινοποιεία με τα οποία συνεργάστηκα όλα αυτά τα χρόνια, το κτήμα Σιγάλα, το κτήμα Γεροβασιλείου και το κτήμα Κυρ-Γιάννης. Ευχαριστώ πολύ το προσωπικό των οινοποιείων που εργάστηκε στα πειραματικά αμπελοτεμάχια και προετοίμασε μεγάλο μέρος των δειγμάτων στο κτήμα

Γεροβασιλείου και στο κτήμα Κυρ-Γιάννης. Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον οινοποιό Πάρι Σιγάλα και στην οινολόγο του κτήματος Σιγάλα, Φωτεινή Τσιμπόνη μαζί με τους οποίους δούλεψα για 4 συνεχόμενα έτη στην περίοδο του τρύγου και στην οινοποίηση του Μαυροτράγανου, το οποίο αποτελεί πολύ σημαντικό κομμάτι της διδακτορικής μου διατριβής και μου είναι ιδιαίτερα αγαπητό. Με βοήθησαν και με στήριξαν στην προσπάθεια αυτή και εύχομαι να δουλέψουμε ξανά μαζί κάποια στιγμή στο μέλλον.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Νίκη Προξενιά, το άτομο με το οποίο πέρασα τον περισσότερο χρόνο στο εργαστήριο και μου έμαθε τα περισσότερα πράγματα από όσα γνωρίζω για τις χημικές αναλύσεις και για την λειτουργία ενός εργαστηρίου. Θεωρώ τον εαυτό μου πολύ τυχερό που υπήρχε στην καθημερινότητά μου καθώς με προστάτεψε, με ενθάρρυνε και με στήριξε πάρα πολύ όλα αυτά τα χρόνια σε επαγγελματικό και σε προσωπικό επίπεδο. Είναι από τους πιο έντιμους, εργατικούς και έξυπνους ανθρώπους που έχω γνωρίσει, έβρισκε λύσεις σε όλα τα προβλήματα και ξεπερνούσε όλες τις δύσκολες καταστάσεις!

Ευχαριστώ πολύ όλους τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές που πέρασαν όλα αυτά τα χρόνια από το εργαστήριο της Οινολογίας και δουλέψαμε μαζί. Παρά τις δύσκολες συνθήκες, τις διαφωνίες και το άγχος, πάντα υπήρχε ένα κρασί που θα μας ένωνε όλους. Ιδιαίτερως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μανώλη Παυλίδη, την Κατερίνα Καφεντζή, την Ελένη Βοσκίδη και την Ελένη Τζανακούλη για την μεγάλη τους βοήθεια και τη στήριξή τους όταν τη χρειαζόμουν περισσότερο.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στις φίλες μου οινολόγους Μαριάνθη Μπασαλέκου και Ευφροσύνη Δρόσου που μαζί με την Νίκη και την Τίνα ήταν η οικογένειά μου στην Αθήνα. Ιδιαίτερως θέλω να ευχαριστήσω τη Μαριάνθη που με τις συμβουλές της και την επιμονή της με προέτρεψε να συνεχίσω το διδακτορικό μου σε μια εποχή πολύ δύσκολη για μένα, προσφέροντας πάντα την βοήθειά της όποτε την χρειάστηκα. Εύχομαι να είναι πάντα δίπλα σε μένα και στη βαφτισιμιά της - την κόρη μου.

Δεν θα έγραφα αυτές τις σελίδες αν δεν υπήρχε η μητέρα μου, η οποία με ενθάρρυνε να ξεκινήσω αυτόν τον αγώνα καθώς επίσης και ο πατέρας μου και η αδερφή μου οι οποίοι με βοήθησαν να τον συνεχίσω. Ένα ευχαριστώ είναι πολύ λίγο.

Τέλος, ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον σύζυγο μου που στέκεται δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια, με βοηθάει και με ενθαρρύνει με τα λόγια του και τις πράξεις του και χωρίς την υπομονή του θα ήταν πολύ δύσκολη η ολοκλήρωση αυτού του κεφαλαίου της ζωής μου. Τον ευχαριστώ που μου έδωσε αγάπη και τη δύναμη της ζωής μου, τη μικρή μας Μαρίλια.

*στους γονείς μου,
στο σύζυγό μου
& στη μικρή Μαρίλια*

Copyright © 2016 Μαρία Σ. Κυραλέου

Η έγκριση της διδακτορική διατριβής από το Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής Ανθρώπου
δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (N 5343/32, αρ. 202, παρ. 2)

Δημοσιεύσεις

Δημοσιεύσεις που σχετίζονται με την παρούσα διδακτορική διατριβή

Διεθνή Περιοδικά

1. **Kyraleou, M.**; Kotseridis, Y.; Koundouras S.; Chira, K.; Teissedrec, P.L.; Kallithraka S. (2016). Effect of irrigation regime on perceived astringency and proanthocyanidin composition of skins and seeds of *Vitis vinifera* L. cv. Syrah grapes under semiarid conditions. *Food Chemistry*, 203, 293-300.
2. **Kyraleou, M.**; Koundouras, S.; Kallithraka, S.; Theodorou, N.; Proxenia, N.; Kotseridis, Y. (2016). Effect of irrigation regime on anthocyanin content and antioxidant activity of *Vitis vinifera* L. cv. Syrah grapes under semiarid conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(3), 988-996.
3. **Kyraleou, M.**; Kallithraka, S.; Koundouras, S.; Chira, K.; Haroutounian, S.; Spinthiropoulou, H.; Kotseridis Y. (2015). Effect of vine training system on the phenolic composition of red grapes (*Vitis Vinifera* L. CV. Xinomavro). *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 49, 71-84.
4. **Kyraleou, M.**; Papas, C.; Voskidi, E.; Kotseridis, Y.; Basalekou, M.; Tarantilis, A.P.; Kallithraka, S. (2015). Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy for simultaneous quantification of total phenolics and condensed tannins contained in grape seeds. *Industrial Crops and Products*, 74, 784-791.
5. Papas, C.; **Kyraleou, M.**; Voskidi, E.; Kotseridis, Y.; Tarantilis, P.; Kallithraka S. (2015). Direct and simultaneous quantification of tannin mean degree of polymerization and percentage of galloylation in grape seeds using diffuse reflectance Fourier Transform-Infrared Spectroscopy. *Journal of Food Science*, 80(2), 298-306.

Διεθνή Συνέδρια

1. **Kyraleou, M.**; Kallithraka, S.; Proxenia, N.; Koundouras, S.; Tsiboni, F.; Kotseridis, Y. Impact of irrigation level on berry tannin composition under Mediterranean island conditions. In *Proceedings of the 38th World Vine and Wine Congress of the International Organization of Vine and Wine (OIV)*. 5-10 July 2015, Mainz, Germany, pp. 352-353.
2. **Kyraleou, M.**; Basalekou, M.; Pappas, C.; Voskidi, E.; Kotseridis, Y.; Tarantilis, P. A.; Kallithraka, S. Simultaneous quantification of total phenolic and condensed tannin content in grape seeds using diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. In

Proceedings of the 38th World Vine and Wine Congress of the International Organization of Vine and Wine (OIV). 5-10 July 2015, Mainz, Germany, pp. 334 - 335.

3. **Kyraleou, M.**; Kallithraka, S.; Koundouras, S.; Haroutounian, S.; Spinthropoulou, H.; Kotseridis Y. Effect of trellising system on volatile compounds of red wines in Mediterranean climate. In Proceedings of the 10th International Symposium of Oenology "Œno 2015", 29 June - 1 July 2015, Bordeaux, France, pp. 1-5.
4. **Kyraleou, M.**; Koundouras, S.; Kallithraka, S.; Theodorou, N.; Proxenia, N.; Kotseridis, Y. Effect Of Water Availability on the phenolic content and tannin polymerization of *Vitis Vinifera* L. cv. Syrah berry skins under semiarid climate. In Proceedings of the 19th International GiESCO Symposium 2015, 31 May - 5 June 2015, Pech Rouge, Gruissan France, pp. 185-189.
5. **Kyraleou, M.**; Voskidi, E.; Pappas, C.; Kotseridis, Y.; Tarantilis, P.; Proxenia, N.; Kallithraka, S.; Differentiation development of a simple method to analyze structural characteristics of grape seed tannins. The 37th World Vine and Wine Congress of the International Organization of Vine and Wine (OIV), 9-14 November 2014, Mendoza, Argentina.
6. **Kyraleou, M.**; Koundouras, S.; Kallithraka, S.; Theodorou, N.; Kafentzi, A.; Proxenia, N.; Kotseridis Y. Effect of irrigation on the polyphenol content and mean polymerization degree of *V. vinifera* cv. Syrah berries during ripening. In Proceedings of the 3rd edition of the International Conference Series on Wine Active Compounds, 26-28 March 2014, Beaune, France, Ed. Regis Gougeon, Univesite de Bourgogne, pp. 335-337.
7. **Kyraleou, M.**; Kallithraka, S.; Chira, K.; Spinthropoulou, H.; Proxenia, N.; Kotseridis, Y. Mean polymerization degree of tannins of grape seeds and skins from *Vitis vinifera* var. Xinomavro: Effect of trellising system. In Proceedings of the 3rd Int. Symposium Ampelos 2013, 30-31 May 2013, Santorini, Greece.
8. **Kyraleou, M.**; Kallithraka, S.; Proxenia, N.; Koundouras, S.; Tsiboni, F.; Kotseridis, Y. Study of the effect of irrigation on wines from Mavrotragano grapes in Santorini. In Proceedings of the 3rd International Symposium Ampelos 2013, 30-31 May 2013, Santorini, Greece.
9. **Kyraleou, M.**, Kallithraka, S.; Proxenia, N.; Koundouras, S.; Kotseridis, Y. The influence of trellising system on phenolic composition of grapes and wines from Greek variety Xinomavro. In Proceedings of the International Scientific Symposium Horticulture-Science, Quality, Diversity, Harmony. 23-25 May 2012. Ed. Ion Ionescu de la Brad, Iasi, Romania, 55 (1) 333-340.

Άλλες Δημοσιεύσεις

Διεθνή Περιοδικά

1. **Kyraleou, M.**; Kallithraka, S.; Chira, K.; Tzanakouli, E.; Ligas, I.; Kotseridis, Y. (2015). Differentiation of wines treated with wood chips based on their phenolic content, volatile composition and sensory parameters. *Journal of Food Science*, 80(12), 2701–2710.
2. Kallithraka, S.; Kotseridis, Y.; **Kyraleou, M.**; Proxenia, N.; Tsakiris, A.; Karapetrou, G. (2015). Analytical phenolic composition and sensory assessment of selected rare Greek cultivars after extended bottle ageing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(8), 1638-1647.

Διεθνή Συνέδρια

1. **Kyraleou, M.**; Garde-Cerdán, T.; Kallithraka, S.; Tarantilis, P.; Kotseridis, Y. Effect of ageing and variety on dimethyl sulfide levels. In Proceedings of the 10th International Symposium of Oenology "CEno 2015", 29 June - 1 July 2015, Bordeaux, France.
2. Kotseridis, Y.; Kallithraka, S.; **Kyraleou, M.**; Balafoutis, A.; Anastasiou, E.; Fountas, S.; Koundouras, S. Micro-vinification for assessment of the effect of field spatial variability to wine quality. In Proceedings of the 10th International Symposium of Oenology "CEno 2015", 29 June - 1 July 2015, Bordeaux, France, pp. II-3.
3. Fountas, S.; Balafoutis, A.; Anastasiou, E.; Koundouras, S.; Kotseridis, Y.; Kallithraka, S.; **Kyraleou, M.** Site-Specific Variability Of Grape Composition And Wine Quality. In Proceedings of the 12th International Conference on Precision Agriculture, 20-23 July 2014, Sacramento, California USA.
4. **Kyraleou, M.**; Boviatsi, E.; Proxenia, N.; Kotseridis, Y.; Kallithraka, S. Addition of carbon dioxide and ascorbic acid in white wines: effects on browning development and antioxidant activity. In Proceedings of the 56th Int. Scientific Conference "Romanian Agriculture and the common Agricultural policy" 24-25 October 2013, Iași, Romania.
5. Kallithraka, S.; Kotseridis, Y.; **Kyraleou, M.**; Tsakiris, A.; Karapetrou, G. Ageing potential of selected rare native Greek cultivars. In Proceedings of the 3rd International Symposium Ampelos 2013, 30-31 May 2013, Santorini, Greece.
6. Kallithraka, S.; Kotseridis, Y.; **Kyraleou, M.**; Proxenia, N.; Makris, DP. Browning rate of white wines: Dependence on antioxidant activity kinetics and changes in phenolic composition. In Proceedings of the 3rd International Symposium Ampelos 2013, 30-31 May 2013, Santorini, Greece.

7. **Kyraleou, M.**; Garde-Cerdán, T.; Tarantilis, P.; Komaitis, M.; Kotseridis, Y. Dimethyl sulfide: an enhancer or an important compound of varietal aroma? In Proceedings of the International Scientific Symposium Horticulture-Science, Quality, Diversity, Harmony. 23-25 May 2012. Ed. Ion Ionescu de la Brad, Iasi, Romania, 55 (1) 357-360.
8. Kallithraka, S.; Kim, D.; Tsakiris, A.; Paraskevopoulos, I.; Kotseridis, Y.; **Kyraleou, M.**; Soleas, G. Correlations of sensory data with the analytical polyphenolic composition of Greek wines. In Proceedings of the International Scientific Symposium Horticulture-Science, Quality, Diversity, Harmony. 23-25 May 2012. Ed. Ion Ionescu de la Brad, Iasi, Romania, 55 (1) 389-394.
9. Pavlidis, M.; **Kyraleou, M.**; Kallithraka, S.; Proxenia, N.; Koundouras, S.; Kotseridis, Y. Influence of some viticultural practices on the polyphenolic content of grapes and wines produced from cv. Agiorgitiko (*Vitis vinifera*). In Proceedings of the International Scientific Symposium Horticulture-Science, Quality, Diversity, Harmony. 23-25 May 2012. Ed. Ion Ionescu de la Brad, Iasi, Romania, 55 (1) 307-312.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	IV
Περίληψη	IV
Abstract	VI
Δημοσιεύσεις.....	I
Περιεχόμενα	V
Εικόνες	X
Σχήματα.....	XI
Πίνακες.....	XIV
Συνοτομογραφίες	XVII
Κεφάλαιο 1ο	
Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 2ο	
Θεωρητικό υπόβαθρο	5
2.1 Φαινολικά συστατικά των σταφυλιών και οίνων	6
2.1.1 Φλαβανόλες	9
2.1.2 Ανθοκυάνες.....	14
2.1.3 Αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών ενώσεων.....	18
2.2 Πτητικά συστατικά που συμμετέχουν στο άρωμα των σταφυλιών και των οίνων	21
2.2.1 Προέλευση πτητικών ενώσεων.....	23
2.2.2 Ομάδες πτητικών ενώσεων	24
2.3 Αμπελουργικοί παράγοντες και επίδραση τους στη σύσταση των σταφυλιών και των οίνων	28
2.3.1 Σύστημα διαμόρφωσης	28
2.3.2 Άρδευση.....	30
Κεφάλαιο 3ο	
Πειραματικές τεχνικές και μέθοδοι αναλύσεων	35
3.1 Εργαστηριακός εξοπλισμός.....	36

3.1.1 Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης	36
3.1.2 Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High-performance liquid chromatography – HPLC)	36
3.1.3 Σύστημα υγρής χρωματογραφίας - φασματομετρίας μαζών (Liquid Chromatography Mass Spectrometry – LCMS).....	36
3.1.4 Σύστημα αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μαζών (Gas Chromatography Mass Spectrometry – GCMS).....	36
3.2 Συλλογή, επεξεργασία και ανάλυση των σταφυλιών	36
3.2.1 Χαρακτηρισμός της σύστασης της ράγας	37
3.2.2 Προσδιορισμός των ανθοκυανών και των ταννινών σε ολόκληρες ράγες	37
3.2.3 Προσδιορισμός των μονομερών ανθοκυανών με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης	39
3.2.4 Φαινολική σύσταση των φλοιών και των γιγάρτων	41
3.3 Εκτίμηση της στυπτικότητας από ομάδα δοκιμαστών	45
3.4 Οινοποίηση των σταφυλιών	46
3.5 Αναλύσεις των οίνων.....	47
3.5.1 Χρωματικά χαρακτηριστικά (ένταση και απόχρωση)	47
3.5.2 Ολικές ανθοκυάνες	47
3.5.3 Δείκτης ιονισμού	48
3.5.4 Δείκτης ολικών φαινολών	48
3.5.5 Ολικά φαινολικά με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu	49
3.5.6 Προσδιορισμός των ολικών ταννινών του οίνου με τη μέθοδο του βρασμού.....	49
3.5.7 Χημική εκτίμηση της στυπτικότητας του οίνου με τη μέθοδο BSA	49
3.5.8 Δείκτης υδροχλωρικού οξέος (%HCl)	50
3.5.9 Αντιοξειδωτική ικανότητα του οίνου με το αντιδραστήριο DPPH.....	51
3.5.10 Δομή των προανθοκυανιδινών του οίνου	51
3.5.11 Προσδιορισμός των μονομερών και του προφίλ των ανθοκυανών του οίνου με HPLC	52
3.5.12 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών του οίνου	52
3.6. Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων	53

Κεφάλαιο 4ο

Συστήματα διαμόρφωσης

55

4.1 Πειραματικές συνθήκες

56

4.2 Χαρακτηριστικά της ανάπτυξης και της απόδοσης των πρέμνων	57
4.3 Ανθοκυανική σύσταση των ραγών.....	59
4.4 Φαινολική σύσταση των ραγών.....	61
4.4.1 Ολικά φαινολικά και χημική στυπτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων	62
4.4.2 Σύσταση των φλοιών και των γιγάρτων σε φλαβαν-3-όλες	63
4.5 Χαρακτηρισμός της δομής των προανθοκυανιδινών των ραγών.....	64
4.5.1 Μέσος βαθμός πολυμερισμού και ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων	64
4.5.2 Τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων	66
4.6 Χαρακτηρισμός της σύστασης των οίνων των τριών συστημάτων διαμόρφωσης	69
4.6.1 Φαινολική σύσταση και χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων.....	70
4.6.2 Πτητικά συστατικά των οίνων.....	72
4.7 Συμπεράσματα κεφαλαίου	76

Κεφάλαιο 5ο

Άρδευση σε μεσογειακές κλιματικές συνθήκες	79
5.1 Πειραματικές συνθήκες	80
5.2 Υδατική κατάσταση, ευρωστία και χαρακτηριστικά της παραγωγής των πρέμνων.....	81
5.3 Ανθοκυανική σύσταση των ραγών.....	85
5.3.1 Προφίλ των ανθοκυανών στους φλοιούς.....	85
5.3.2 Περιεκτικότητα των ανθοκυανών στους φλοιούς και δυνατότητα εκχύλισης τους κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης	87
5.3.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων των ανθοκυανών	90
5.4 Φαινολική σύσταση των ραγών.....	91
5.4.1 Ολικά φαινολικά και χημική στυπτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων	91
5.4.2 Σύσταση των φλοιών και των γιγάρτων σε φλαβαν-3-όλες	94
5.4.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα των φλοιών και των γιγάρτων.....	98
5.5 Δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων	99
5.5.1 Μέσος βαθμός πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων	100

5.5.2 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ και ποσοστό προδελφινιδινών των φλοιών και των γιγάρτων.....	102
5.5.3 Τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων	104
5.6 Οργανοληπτικός έλεγχος της στυπτικότητας των φλοιών και των γιγάρτων.....	109
5.6.1 Αξιολόγηση της στυπτικότητας.....	109
5.6.2 Συσχέτιση της στυπτικότητας με τη χημική σύσταση των ραγών	110
5.7 Συμπεράσματα κεφαλαίου.....	113

Κεφάλαιο 6ο

Άρδευση σε νησιωτικές κλιματικές συνθήκες 117

6.1 Πειραματικές συνθήκες 118

6.2 Υδατική κατάσταση, ευρωστία και χαρακτηριστικά της παραγωγής των πρέμνων 119

6.3. Ανθοκυανική σύσταση των ραγών στο στάδιο της συγκομιδής..... 121

6.3.1 Προφίλ ανθοκυανών στους φλοιούς

6.3.2 Περιεκτικότητα των ανθοκυανών στις ράγες και δυνατότητα εκχύλισης τους.....

6.4 Φαινολική σύσταση των ραγών στο στάδιο της συγκομιδής..... 126

6.4.1 Ολικά φαινολικά και χημική στυπτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων.....

6.4.2 Περιεκτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων σε φλαβαν-3-όλες

6.4.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα των φλοιών και των γιγάρτων

6.5 Δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων στο στάδιο της συγκομιδής..... 131

6.5.1 Μέσος βαθμός πολυμερισμού των φλοιών και των γιγάρτων.....

6.5.2 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ και ποσοστό προδελφινιδινών των φλοιών και των γιγάρτων.....

6.5.3 Τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων

6.6 Χαρακτηρισμός της σύστασης των οίνων 140

6.6.1 Κλασσικές αναλύσεις οίνων.....

6.6.2 Χρωματικά χαρακτηριστικά και προφίλ των ανθοκυανών των οίνων

6.6.3 Φαινολική σύσταση των οίνων.....

6.6 Επίδραση της άρδευσης και του χρόνου παλαίωσης στους οίνους	149
6.7 Συσχέτιση των χημικών αναλύσεων των ραγών με τις χημικές αναλύσεις των οίνων	151
6.8 Συμπεράσματα κεφαλαίου	153

Κεφάλαιο 7ο

Γενικά συμπεράσματα – Προτάσεις	159
Βιβλιογραφία	165

Εικόνες

Εικόνα 2.1 Φαινολικά συστατικά που εντοπίζονται στα διάφορα μέρη της ράγας. (Πηγή : Teixeira et al., 2013).....	7
Εικόνα 2.2 Δομή φλαβονοειδούς δακτυλίου και αρίθμησή του (Teixeira et al., 2013)	8
Εικόνα 2.3 Τερματική και επεκτατική υπομονάδα της δομής των προανθοκυανιδίων (Πηγή: Downey et al., 2003).....	9
Εικόνα 2.4 Σχηματικός τρόπος αντίδρασης μίας προανθοκυανιδίνης με τη φλωρογλουκινόλη. Όπου R'=H, R''=OH προκυανιδίνη και όπου R'=OH, R''=OH προδελφινιδίνη (Πηγή: Drinkine et al., 2007)	11
Εικόνα 2.5 Γενική μορφή ανθοκυανών και οι σημαντικότερες ανθοκυάνες που συναντώνται στα σταφύλια και τους οίνους (Πηγή: Castañeda-Ovando et al., 2009)	15
Εικόνα 2.6 Διαφορετικές μορφές ανθοκυανών ανάλογα με το pH του διαλύματος. Όπου R1=H ή σάκχαρο και R2=Me ή H (Πηγή : Castañeda-Ovando et al., 2009).....	16
Εικόνα 2.7 Διαφορετικές μορφές των ανθοκυανών στο pH του οίνου (Πηγή: Ribereau-Gayón et al., 1999)	17
Εικόνα 2.8 Αντιοξειδωτική ικανότητα γιγάρτων και φλοιών που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο DPPH κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης για δύο ερυθρές ποικιλίες (O) Tinta Roriz και (□) Touriga Nacional (Πηγή: Jordão and Correia, 2012)	19
Εικόνα 2.9 Χρωματογράφημα εκχυλίσματος παλαιωμένου οίνου από ερυθρή Ισπανική ποικιλία σε GC-FID, στήλη DB-20. Ταυτοποίηση ορισμένων κορυφών 1, ακεταλδεΐδη; 2, οξικός αιθυλεστέρας; 3, ισοβουτηρικός αιθυλεστέρας; 4, διακετύλιο; 5, 2-βουτανόλη (εσωτερικό πρότυπο); 6, βουτυρικός αιθυλεστέρας; 7, 1-προπανόλη; 8, 3-μεθυλο βουτυρικός αιθυλεστέρας; 9, ισοβουτανόλη; 10, ισοαμυλικός αιθυλεστέρας; 11, 1-βουτανόλη; 12, 4-μεθυλ 2 πεντανόλη (εσωτερικό πρότυπο); 13, ισοαμυλική αλκοόλη; 14, εξανοϊκός αιθυλεστέρας;; 18, 1-εξανόλη; 21, 2-οκτανόλη (εσωτερικό πρότυπο) 22, οκτανοϊκός αιθυλεστέρας; 23, οξικό οξύ; 24, φουρφουράλη; 26, προπανοϊκό οξύ; 27, ισοβουτυρικό οξύ; 28, βουτυρικό οξύ; 29, 31, ισοβαλερικό οξύ; 33, μεθιονόλη; 35, εξανοϊκό οξύ. (Πηγή: Ortega et al., 2001)	22
Εικόνα 3.1 Χρωματογράφημα που απεικονίζει τις ανθοκυάνες σε φλοιούς στο στάδιο της ωρίμανσης. 3-O-μονογλυκοζίτες της δελφινιδίνης (Dlp), της κυανιδίνης (Cy), της πετουινιδίνης (Pt), της παιονιδίνης (Pn), της μαλβιδίνης (Mlv), ο οξικός εστέρας της μαλβιδίνης (MlvAc) και οι κουμαρικοί εστέρες της παιονιδίνης (PnCoum) και της μαλβιδίνης (MlvCoum).....	40
Εικόνα 3.2 Χρωματογράφημα που απεικονίζει τα μονομερή και ολιγομερή των προανθοκυανιδίων σε γίγαρτα στο στάδιο της ωρίμανσης. Γαλλικό οξύ, GA; (-)-επιγαλλοκατεχίνη, EGC; προανθοκυανιδίνη B1, B1; (+)-κατεχίνη, C; Προανθοκυανιδίνη B2, B2; γαλλικός εστέρας της επιγαλλοκατεχίνης; EGCG; (-)-επικατεχίνη, EC; προανθοκυανιδίνη C1, C1; γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης, ECG; προανθοκυανιδίνη A2, A2	43
Εικόνα 3.3 Χρωματογράφημα με τους χρόνους έκλουσης των επεκτατικών υπομονάδων (-)-επιγαλλοκατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, EGCE; (+)-κατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, Ce; (-)-επικατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, ECE, (-)-γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης - φλωρογλουκινόλη, ECGE; και των τερματικών υπομονάδων (+)-κατεχίνη, Ct; (-)-επικατεχίνη, ECT; (-)-επιγαλλοκατεχίνη EGCt και (-)-γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης, ECGt για τον προσδιορισμό της δομής των προανθοκυανιδίων	45
Εικόνα 6.1 Χρωματογράφημα ανθοκυανών των φλοιών από δείγμα της ποικιλίας Μαυροτράγανο, όπου απεικονίζεται η συγκέντρωση της παιονιδίνης (Pn) ως μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση της μαλβιδίνης (Mlv)	122

Σχήματα

- Σχήμα 4.1** Συσχέτιση των ολικών ανθοκυανών (mg g^{-1} ξ.β.) με την αντιοξειδωτική ικανότητα ($\text{mmol Trolox g}^{-1}$ ξ.β.) των εκχυλισμάτων των φλοιών 61
- Σχήμα 4.2** Α. Μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP) και Β. Ποσοστό εστεροποίησης (%G) των ταννινών των ολιγομερών και πολυμερών κλασμάτων των φλοιών και γιγάρτων της ποικιλίας Ξινόμαυρο για τα τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat). Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για κάθε κλάσμα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 65
- Σχήμα 4.3** Τερματικές και επεκτατικές μονάδες των προανθοκυανιδών στα Α. πολυμερή και Β. ολιγομερή κλάσματα των γιγάρτων της ποικιλίας Ξινόμαυρο για τα τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat). Ποσοστά (%) των τερματικών μονάδων: %Ct, (+)-κατεχίνη; %ECt, (-)-επικατεχίνη; %ECGt, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης; και ποσοστά(%) των επεκτατικών μονάδων: %Ce, (+)-κατεχίνη; %ECe, (-)-επικατεχίνη; %ECGe, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης.). Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε υπομονάδα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 66
- Σχήμα 4.4** Τερματικές και επεκτατικές μονάδες των προανθοκυανιδών στα Α. πολυμερή και Β. ολιγομερή κλάσματα των φλοιών της ποικιλίας Ξινόμαυρο για τα τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat). Ποσοστά (%) των τερματικών μονάδων: %Ct, (+)-κατεχίνη; %ECt, (-)-επικατεχίνη; %ECGt, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης; και ποσοστά(%) των επεκτατικών μονάδων: %Ce, (+)-κατεχίνη; %ECe, (-)-επικατεχίνη; %ECGe, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε υπομονάδα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 67
- Σχήμα 4.5** Συνολικό ποσοστό συμμετοχής της Α. κατεχίνης (C) και Β. επικατεχίνης (EC) στις τερματικές και επεκτατικές μονάδες των προανθοκυανιδών των γιγάρτων και φλοιών της ποικιλίας Ξινόμαυρο για τα τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat). Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το κάθε κλάσμα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 69
- Σχήμα 5.1** Μέτρηση πρωινού υδατικού δυναμικού (Ψ_{dawn}) των πρέμνων της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη Α.2011 και Β.2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών 81
- Σχήμα 5.2** Θερμοκρασία στα σταφύλια (T) των πρέμνων της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη Α.2011 και Β.2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών 83
- Σχήμα 5.3** Ολική οξύτητα (TA) σε gl^{-1} και Β. διαλυτά στερεά συστατικά (TSS) σε brix των σταφυλιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη Α.2011 και Β.2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 84
- Σχήμα 5.4** Α. Ολικές ανθοκυάνες (TAnth) σε mg g^{-1} ράγας Β. Δείκτης εκχυλισματικότητας (%AE) C. Εκχυλίσιμες ανθοκυάνες (EAnth) σε mg L^{-1} των σταφυλιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη Α.2011 και Β.2012. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 87
- Σχήμα 5.5** Εξέλιξη της συγκέντρωσης των Α. γλυκοζυλιωμένων (mg g^{-1} v.β. φλοιών) ανθοκυανών, Β. των οξικών εστέρων των ανθοκυανών (mg g^{-1} v.β. φλοιών) και C. των κουμαρικών εστέρων των ανθοκυανών (mg g^{-1} v.β. φλοιών) των φλοιών των ραγών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη 2011 και 2012. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 89

Σχήμα 5.6 Ολικά φαινολικά (TP) των φλοιών (A&B) και των γιγάρτων (C&D) για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 92

Σχήμα 5.7 Χημική στυπτικότητα (ChA) των φλοιών (A&B) και των γιγάρτων (C&D) για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 93

Σχήμα 5.8 Μέσος βαθμός πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών (mDP) των ολιγομερών κλασμάτων (A&B) και των πολυμερών κλασμάτων (C&D) των φλοιών για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 100

Σχήμα 5.9 Μέσος βαθμός πολυμερισμού των ταννινών (mDP) των ολιγομερών κλασμάτων (A&B) και των πολυμερών κλασμάτων (C&D) των γιγάρτων για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 101

Σχήμα 5.10 Ποσοστό εστεροποίησης των ταννινών (%G) των ολιγομερών κλασμάτων (A&B) και των πολυμερών κλασμάτων (C&D) των φλοιών για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 102

Σχήμα 5.11 Ποσοστό εστεροποίησης των ταννινών (%G) των ολιγομερών κλασμάτων (A&B) και των πολυμερών κλασμάτων (C&D) των γιγάρτων για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 103

Σχήμα 5.12 Ποσοστό προδελφινιδινών (%P) των πολυμερών κλασμάτων των φλοιών για τα έτη 2011 (A) και 2012 (B) της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 104

Σχήμα 5.13 Ένταση της στυπτικότητας των φλοιών και γιγάρτων για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah στο στάδιο της ωρίμανσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 109

Σχήμα 6.1 Υδατικό δυναμικό του βλαστού (Ψ_{midday}) των πρέμων της ποικιλίας Μαυροτράγανο στα οποία εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών 119

Σχήμα 6.2 Συγκεντρώσεις των επιμέρους ανθοκυανών ($mg\ g^{-1}$ v.β. φλοιών) της ποικιλίας Μαυροτράγανο, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη A.2010, B.2011 και C.2012. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του

μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την ίδια ανθοκυάνη διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 123

Σχήμα 6.3 Α. Δείκτης εκχυλισματικότητας ανθοκυανών (%AE); Β. Ολικές ανθοκυάνες (TAnth mg L^{-1} γλεύκους), και C. Εκχυλίσιμες ανθοκυάνες (EAnth mg L^{-1} γλεύκους) των ραγών της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI, ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 125

Σχήμα 6.4 Ολικά φαινολικά (TP) και χημική στυπτικότητα (ChA) των γιγάρτων (A, C) και των φλοιών (B, D) σε mg g^{-1} ν.β. της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI, ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 126

Σχήμα 6.5 Αντιοξειδωτική ικανότητα (AI) των γιγάρτων (A) και των φλοιών (B) της ποικιλίας Μαυροτράγανο, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI, ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 130

Σχήμα 6.6 Μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP) των πολυμερών και ολιγομερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων (A, C) και των φλοιών (B, D) της ποικιλίας Μαυροτράγανο, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 132

Σχήμα 6.7 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G) και ποσοστό προδελφινιδινών (%P) των πολυμερών και ολιγομερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων (A, C) και των φλοιών (B, D, E, F) της ποικιλίας Μαυροτράγανο, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 134

Σχήμα 6.8 Συγκέντρωση των ανθοκυανών (mg L^{-1}) σε οίνους της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη A.2010, B.2011 και C.2012. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την ίδια ανθοκυάνη διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$) 143

Σχήμα 6.9 Μεταβολή των χαρακτηριστικών του χρώματος των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο κατά τη διάρκεια τριών ετών όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη και MNI, απουσία άρδευσης). Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 149

Σχήμα 6.10 Μεταβολή των χαρακτηριστικών της γεύσης των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο κατά τη διάρκεια τριών ετών όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη και MNI, απουσία άρδευσης). Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)..... 150

Σχήμα 6.11 Συσχέτιση των ολικών ανθοκυανών (mg g^{-1} ξ.β.) με την αντιοξειδωτική ικανότητα (mmol Trolox g^{-1} ξ.β.) των εκχυλισμάτων των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο..... 151

Πίνακες

Πίνακας 2.1 Παραγωγή των φαινολικών συστατικών στα διάφορα μέρη της ράγας και στάδιο σύνθεσής τους κατά την ανάπτυξη της (Πηγή: Teixeira et al., 2013)	6
Πίνακας 2.2 Όρια υδατικού δυναμικού (Ψ) του φύλλου και του βλαστού σε σχέση με την ελλειμματική άρδευση των πρέμνων (Πηγή: van Leeuwen et al., 2008)	31
Πίνακας 3.1 Μέθοδος προσδιορισμού των μονομερών ανθοκυανών με HPLC.....	39
Πίνακας 3.2 Στοιχεία της μεθόδου προσδιορισμού των μονομερών και ολιγομερών ταννινών σε φλοιούς, γιγάρτα και οίνο με HPLC	42
Πίνακας 3.3 Στοιχεία της μεθόδου προσδιορισμού της δομής των προανθοκυανιδινών σε φλοιούς, γιγάρτα και οίνο με HPLC	44
Πίνακας 3.4 Στοιχεία της μεθόδου προσδιορισμού πτητικών συστατικών σε οίνους	53
Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά της βλαστικής ανάπτυξης και της παραγωγής των πρέμνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο των τριών συστημάτων διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat) στο στάδιο της συγκομιδής	58
Πίνακας 4.2 Ανθοκυανική σύσταση των ραγών και αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων ανθοκυανών των φλοιών της ποικιλίας Ξινόμαυρο όπου εφαρμόστηκαν τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat) στο στάδιο της συγκομιδής	60
Πίνακας 4.3 Συγκέντρωση ανθοκυανών (mg g^{-1} ξ.β. φλοιών) των ραγών της ποικιλίας Ξινόμαυρο όπου εφαρμόστηκαν τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat) στο στάδιο της συγκομιδής.....	60
Πίνακας 4.4 Χαρακτηρισμός της φαινολικής σύστασης των φλοιών και των γιγάρτων της ποικιλίας Ξινόμαυρο όπου εφαρμόστηκαν τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat) στο στάδιο της συγκομιδής	62
Πίνακας 4.5 Συγκεντρώσεις των φλαβαν-3-ολών των φλοιών και των γιγάρτων της ποικιλίας Ξινόμαυρο όπου εφαρμόστηκαν τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat), στο στάδιο της συγκομιδής ...	63
Πίνακας 4.6 Αναλυτικές παράμετροι και μονομερείς ανθοκυάνες των οίνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο που προήλθαν από τρία διαφορετικά συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat).....	71
Πίνακας 4.7 Περιγραφή της οσμής και το κατώφλι αντίληψης ($\mu\text{g L}^{-1}$) των πτητικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στους οίνους	72
Πίνακας 4.8 Συγκεντρώσεις ($\mu\text{g L}^{-1}$) των πτητικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν ως συστατικά των οίνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο από τρία διαφορετικά συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat)	73
Πίνακας 4.9 Τιμές δραστηκότητας της οσμής (OAV) που υπολογίστηκαν στους οίνους της ποικιλίας Ξινόμαυρο από τρία διαφορετικά συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat).....	75
Πίνακας 5.1 Χαρακτηριστικά της βλαστικής ανάπτυξης και της παραγωγής των πρέμνων και των ραγών της ποικιλίας Syrah στο στάδιο της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη 2011 και 2012	82
Πίνακας 5.2 Προφίλ των ανθοκυανών (100% συγκέντρωση κάθε ανθοκυάνης στις ολικές μονομερείς ανθοκυάνες) που προσδιορίστηκε στα εκχυλίσματα φλοιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για το έτος 2011	85
Πίνακας 5.3 Προφίλ των ανθοκυανών (100% συγκέντρωση κάθε ανθοκυάνης στις ολικές μονομερείς ανθοκυάνες) που προσδιορίστηκε στα εκχυλίσματα φλοιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για το έτος 2012	86

Πίνακας 5.4 Αντιοξειδωτική ικανότητα ($\text{mmol Trolox g}^{-1}$ ξ.β. φλοιών) σε εκχυλίσματα φλοιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη 2011 και 2012	90
Πίνακας 5.5 Συσχετίσεις της αντιοξειδωτικής ικανότητας (AI) των εκχυλισμάτων ανθοκυανών των φλοιών ($\mu\text{mol trolox g}^{-1}$ ξ.β. εκχυλίσματος) με τα Sgl, Sac, Scoum	91
Πίνακας 5.6 Συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων (mg g^{-1} v.β.) σε φλοιούς της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης για τα έτη 2011 και 2012, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα)	95
Πίνακας 5.7 Συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων (mg g^{-1} v.β.) σε γίγαρτα της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης για τα έτη 2011 και 2012, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα)	97
Πίνακας 5.8 Αντιοξειδωτική ικανότητα ($\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ ξ.β.) σε γίγαρτα και φλοιούς της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης για τα έτη 2011 και 2012, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα)	98
Πίνακας 5.9 Σύνολο τερματικών και επεκτατικών υπομονάδων (%) των ολιγομερών και πολυμερών προανθοκυανιδίων των γιγάρτων και φλοιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης για τα έτη 2011 και 2012, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα)	99
Πίνακας 5.10 Τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες (%) των ολιγομερών και πολυμερών προανθοκυανιδίων των φλοιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης για τα έτη 2011 και 2012, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα)	106
Πίνακας 5.11 Τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες (%) των ολιγομερών και πολυμερών προανθοκυανιδίων των γιγάρτων της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης για τα έτη 2011 και 2012, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα)	108
Πίνακας 5.12 Συσχετίσεις των χημικών παραμέτρων των φλοιών και των γιγάρτων με την εκτίμηση της στυπτικότητας με οργανοληπτικό έλεγχο από ομάδα δοκιμαστών	111
Πίνακας 6.1 Κλιματικές συνθήκες της βλαστικής περιόδου (Απριλίου-Σεπτεμβρίου) για τα έτη του πειράματος 2010, 2011 και 2012	118
Πίνακας 6.2 Βάρος ράγας, ποσοστά συμμετοχής των γιγάρτων και φλοιών στο βάρος της ράγας, ολικά διαλυτά στερεά (brlx), pH και ολική οξύτητα (g L^{-1}) στα δείγματα της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012	120
Πίνακας 6.3 Προφίλ των ανθοκυανών (% συγκέντρωση κάθε ανθοκυανής στις ολικές μονομερείς ανθοκυανές) των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012	122
Πίνακας 6.4 Ολικές ανθοκυανές εκφρασμένες ανα g φλοιών και ανα ράγα των δειγμάτων της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012	124
Πίνακας 6.5 Συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων (mg g^{-1} v.β.) σε γίγαρτα της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI, ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012	128
Πίνακας 6.6 Συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων (mg g^{-1} v.β.) σε φλοιούς της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI, ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012	129

Πίνακας 6.7 Περιεκτικότητα (%) σε πολυμερείς και ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες στα γίγαρτα και στους φλοιούς της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012	131
Πίνακας 6.8 Επιμέρους τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες (%) των πολυμερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων και των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012	137
Πίνακας 6.9 Επιμέρους τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες (%) των ολιγομερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων και των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012	139
Πίνακας 6.10 Συνολικά ποσοστά συμμετοχής των φλαβαν-3-ολών ως υπομονάδες στις προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων και των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012.....	140
Πίνακας 6.11 Αλκοολικός τίτλος (%vol), pH και ολική οξύτητα (g L^{-1}) στα δείγματα της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012.....	141
Πίνακας 6.12 Χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Τιμές με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$).....	142
Πίνακας 6.13 Προφίλ των ανθοκυανών (% συγκέντρωση κάθε ανθοκυάνης στις ολικές μονομερείς ανθοκυάνες) και ολικές μονομερείς ανθοκυάνες (mg L^{-1}) σε οίνους της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012.....	144
Πίνακας 6.14 Φαινολική σύσταση των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012.....	145
Πίνακας 6.15 Συγκέντρωση προανθοκυανιδινών (PAs) και δομικά χαρακτηριστικά τους: μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP), ποσοστό εστεροποίησης (%G), ποσοστό προδελφινιδινών (%P) και ποσοστά τερματικών και επεκτατικών υπομονάδων των προανθοκυανιδινών των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012	146
Πίνακας 6.16 Τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012.	148
Πίνακας 6.17 Συσχετίσεις μεταξύ των χημικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν στους φλοιούς και τα γίγαρτα.	151
Πίνακας 6.18 Συσχετίσεις μεταξύ των χημικών παραμέτρων των οίνων με αυτές που προσδιορίστηκαν στους φλοιούς και τα γίγαρτα.....	152

Συντομογραφίες

%G	Ποσοστό εστεροποίησης
%HCl	Δείκτης υδροχλωρίου
%P	Ποσοστό προδελφινιδινών
%vol	Αλκοολικός τίτλος
%AE	Δείκτης εκχυλισματικότητας των ανθοκυανών,
%I	Δείκτης ιονισμού
A2	Προανθοκυανιδίνη A2
AI	Αντιοξειδωτική ικανότητα
B1	Προανθοκυανιδίνη B1
B2	Προανθοκυανιδίνη B2
C	(+)-κατεχίνη
C1	Προανθοκυανιδίνη C1
Ce	(+)-κατεχίνη ως επεκτατική υπομονάδα
ChA	Χημική συυπτικότητα
Ct	(+)-κατεχίνη ως τερματική υπομονάδα
Cy	3-O-μονογλυκοζίτης της κυανιδίνης
CyAc	Οξικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της κυανιδίνης
CyCoum	Κουμαρικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της κυανιδίνης
Dlp	3-O-μονογλυκοζίτης της δελφινιδίνης
DlpAc	Οξικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της δελφινιδίνης
DlpCoum	Κουμαρικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της δελφινιδίνης
DOY	Μέρα του έτους
EAnth	Εκχυλίσιμες ανθοκυάνες
EC	(-)-επικατεχίνη
ECe	(-)-επικατεχίνη ως επεκτατική υπομονάδα
ECG	Γαλλικός εστέρας της (-)- επικατεχίνης
ECGe	Γαλλικός εστέρας της (-)- επικατεχίνης ως επεκτατική υπομονάδα
ECGt	Γαλλικός εστέρας της (-)- επικατεχίνης ως τερματική υπομονάδα
ECt	(-)-επικατεχίνη ως τερματική υπομονάδα
EGC	(-)-επιγαλλοκατεχίνη
EGCe	(-)-επιγαλλοκατεχίνη ως επεκτατική υπομονάδα
EGCG	Γαλλικός εστέρα της επιγαλλοκατεχίνης
EGCt	(-)-επιγαλλοκατεχίνη ως τερματική υπομονάδα

ETc	Εξατμισοδιαπνοή της καλλιέργειας
H	Απόχρωση χρώματος
I	Ένταση χρώματος
MDI	Ελλειμματική άρδευση των πρέμνων στην ποικιλία Μαυροτράγανο
MFI	Πλήρης άρδευση των πρέμνων στην ποικιλία Μαυροτράγανο
Mlv	3-O-μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνη
MlvAc	Οξικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης
MlvCoum	Κουμαρικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης
MNI	Απουσία άρδευσης των πρέμνων στην ποικιλία Μαυροτράγανο
Pn	3-O-μονογλυκοζίτης της παιονιδίνη
PnAc	Οξικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της παιονιδίνης
PnCoum	Κουμαρικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της παιονιδίνης
Pt	3-O-μονογλυκοζίτης της πετουνιδίνη
PtAc	Οξικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της πετουνιδίνης
PtCoum	Κουμαρικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της πετουνιδίνης
SDI	Άρδευση των πρέμνων στο 50% της ETc της ποικιλίας Syrah
SFI	Άρδευση των πρέμνων στο 100% της ETc της ποικιλίας Syrah
SNI	Μη αρδευόμενα πρέμνα της ποικιλίας Syrah
Sgl	Σύνολο των γλυκοζυλιωμένων ανθοκυανών
Sac	Σύνολο των οξικών εστέρων των ανθοκυανών
Scoum	Σύνολο των κουμαρικών εστέρων των ανθοκυανών
T	Θερμοκρασία
TA	Ολική οξύτητα
TAnth	Ολικές ανθοκυάνες
TP	Ολικά φαινολικά
TT	Ολικές ταννίνες
TSS	Ολικά διαλυτά στερεά
mDP	Μέσος βαθμός πολυμερισμού
Ψ_{dawn}	Υδατικό δυναμικό του φύλλου πριν την αυγή
Ψ_{midday}	Υδατικό δυναμικό του φύλλου τις μεσημεριανές ώρες
HPLC	Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης
LCMS	Σύστημα υγρής χρωματογραφίας φασματομετρίας μαζών
GCMS	Σύστημα αέριας χρωματογραφίας φασματομετρίας μαζών

Κεφάλαιο 1ο

Εισαγωγή

Η παρούσα διδακτορική μελέτη με θέμα 'Επίδραση αμπελουργικών τεχνικών στα συστατικά που διαμορφώνουν τον οργανοληπτικό χαρακτήρα των ερυθρών οίνων' έχει ως αντικείμενο την αξιολόγηση των καλλιεργητικών τεχνικών – σύστημα διαμόρφωσης και άρδευση των πρέμνων – στη σύσταση των ραγών και των αντίστοιχων οίνων διαφόρων ερυθρών ποικιλιών *Vitis vinifera* καλλιεργούμενων στον Ελλαδικό χώρο.

Το περιεχόμενο σε ανθοκυάνες και σε φαινολικά συστατικά έχει μελετηθεί εκτεταμένα σε πολλά φυτά αλλά και στο σταφύλι. Ωστόσο, υπάρχουν ελάχιστες μελέτες που αφορούν το φαινολικό δυναμικό των Ελληνικών ποικιλιών ενώ δεν έχει πραγματοποιηθεί καμία έρευνα που να αφορά τη δομή των προανθοκυανιδινών των ποικιλιών αυτών και πως επηρεάζονται από τις καλλιεργητικές τεχνικές. Επιπλέον, είναι περιορισμένη η έρευνα των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών στις ξενικές ποικιλίες που καλλιεργούνται στον Ελλαδικό χώρο.

Η δομή των προανθοκυανιδινών των ραγών είναι μεγάλης τεχνολογικής σημασίας για την παραγωγή των ερυθρών οίνων καθώς συμβάλλουν σημαντικά στον οργανοληπτικό τους χαρακτήρα. Ειδικά για τις ποικιλίες που καλλιεργούνται στην Ελλάδα και τους οίνους που παράγονται ο μέσος βαθμός πολυμερισμού, ο βαθμός εστεροποίησης με γαλλικό οξύ καθώς και οι τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών δεν έχουν εξεταστεί, αν και ορισμένες έρευνες έχουν δείξει ότι η ποικιλία του σταφυλιού επηρεάζει σημαντικά τη δομή των προανθοκυανιδινών στους φλοιούς και τα γίγαρτα.

Ο κύριος στόχος της μελέτης είναι η αξιολόγηση της επίδρασης των αμπελουργικών τεχνικών στις σημαντικότερες ομάδες των συστατικών των ραγών, τα οποία επηρεάζουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων που παράγονται από αυτές. Για να αξιολογηθούν οι τυχόν μεταβολές στη σύσταση των ραγών έγινε προσδιορισμός των ολικών ανθοκυανών, των μονομερών ανθοκυανών, των ολικών φαινολικών, των επιμέρους φλαβαν-3-ολών και των χαρακτηριστικών της δομής των προανθοκυανιδινών καθώς και ορισμένων πτητικών συστατικών που συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν δείγματα ραγών κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης αλλά και στο στάδιο της συγκομιδής καθώς και οι παραχθέντες οίνοι από τρεις διαφορετικές ποικιλίες, Ξινόμαυρο, Μαυροτράγανο και Syrah. Βασισμένα σε έναν κοινό σκοπό που αφορά τη μελέτη επίδρασης των αμπελουργικών παραμέτρων στην ποιότητα των οίνων, εφαρμόστηκαν τρία πειράματα σε τρία διαφορετικά αμπελοτόπια/terroirs. Τα πειράματα αυτά αφορούν την «Επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης στην ποιότητα των ερυθρών σταφυλιών και οίνων», την «Επίδραση της άρδευσης στη φαινολική σύσταση των ραγών κατά την πορεία ωρίμανσης σε μεσογειακές (ημίξηρες) κλιματικές συνθήκες» και την «Επίδραση της άρδευσης στη φαινολική σύσταση των ραγών και των οίνων σε νησιωτικές (ξηροθερμικές) κλιματικές συνθήκες».



Στα κεφάλαια που ακολουθούν παρουσιάζεται αρχικά (Κεφάλαιο 2) το θεωρητικό υπόβαθρο και η αποκτημένη έως τώρα γνώση γύρω από τα συστατικά που προσδιορίστηκαν στις ράγες και τους οίνους κατά την διάρκεια της παρούσας μελέτης και πως διαμορφώνουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων. Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού αναφέρεται η βιβλιογραφική έρευνα των αμπελουργικών παραμέτρων που μελετήθηκαν και πως επηρεάζουν τα συστατικά των ραγών. Στο 3ο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι χημικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των υπό μελέτη συστατικών. Στα κεφάλαια 4, 5 και 6 γίνεται η ανάλυση και συζήτηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για κάθε ένα από τα τρία πειράματα που εφαρμόστηκαν. Η παρούσα μελέτη ολοκληρώνεται με τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα της έρευνας.

Συνολικά, στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η αξιολόγηση επίδρασης των διαφόρων επεμβάσεων στο αμπέλι, δημιουργώντας ένα καινούργιο ερευνητικό πεδίο όπου μελετάται εμπεριστατωμένα η σύσταση και η δομή του φαινολικού δυναμικού ποικιλιών που καλλιεργούνται στον Ελλαδικό χώρο έχοντας ως απώτερο σκοπό την δυνατότητα διαμόρφωσης των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υπό παραγωγή οίνων βάσει των επεμβάσεων στο αμπέλι.



Κεφάλαιο 2ο

Θεωρητικό υπόβαθρο

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι ομάδες των χημικών ενώσεων που αναλύθηκαν, καθώς και οι αμπελουργικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας μελέτης. Αρχικά, περιγράφεται η δομή των φαινολικών συστατικών, ενώ ταυτόχρονα τονίζεται η συνεισφορά τους στον οργανοληπτικό χαρακτήρα, στην ποιότητα και στην αντιοξειδωτική ικανότητα των σταφυλιών και οίνων. Επιπλέον, περιγράφονται οι πτητικές ενώσεις που συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων. Εν συνεχεία, γίνεται αναφορά στις αμπελουργικές τεχνικές που εφαρμόζονται στον αμπελώνα και στις έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα και αφορούν την επίδραση των συστημάτων διαμόρφωσης και άρδευσης στις συγκεντρώσεις των φαινολικών και πτητικών συστατικών των σταφυλιών και οίνων.

2.1 Φαινολικά συστατικά των σταφυλιών και οίνων

Τα φαινολικά συστατικά είναι μία από τις πιο σημαντικές ομάδες ενώσεων των σταφυλιών και κατ' επέκταση των οίνων. Εδώ και πολλά έτη αποτελούν πρωτεύον αντικείμενο μελέτης των οίνων καθώς επηρεάζουν τις οργανοληπτικές τους ιδιότητες, το χρώμα τους, την αντιοξειδωτική και αντιβακτηριακή τους ικανότητα αλλά και τη δυνατότητα παλαίωσής τους. Οι φαινολικές ενώσεις διαθέτουν έναν βενζολικό δακτύλιο στον οποίο συνδέονται μία ή περισσότερες ομάδες υδροξυλίου και βρίσκονται κυρίως στον φλοιό και στα γίγαρτα των σταφυλιών. Κατά την οινοποίηση εκχυλίζονται στο γλεύκος και είναι υπεύθυνα για τη σταθεροποίηση του χρώματος και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων καθώς συμμετέχουν στην στυπτικότητα και την πικράδα αυτών (Chira et al., 2009; Kallithraka et al., 1998; Ribereau-Gayón et al., 1999 Sun et al., 2013). Κατά τη διαδικασία της εκχύλισης τα φαινολικά που εκχυλίζονται αρχικά προέρχονται από τους φλοιούς, καθώς αυτά των γιγάρτων εκχυλίζονται με πιο αργό ρυθμό και κυρίως κατά τη μακρά εκχύλιση που εφαρμόζεται μετά την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης (Casassa et al., 2013a; Casassa et al., 2013b; Harbertson et al., 2009).

Πίνακας 2.1 Παραγωγή των φαινολικών συστατικών στα διάφορα μέρη της ράγας και στάδιο σύνθεσής τους κατά την ανάπτυξή της (Πηγή: Teixeira et al., 2013)

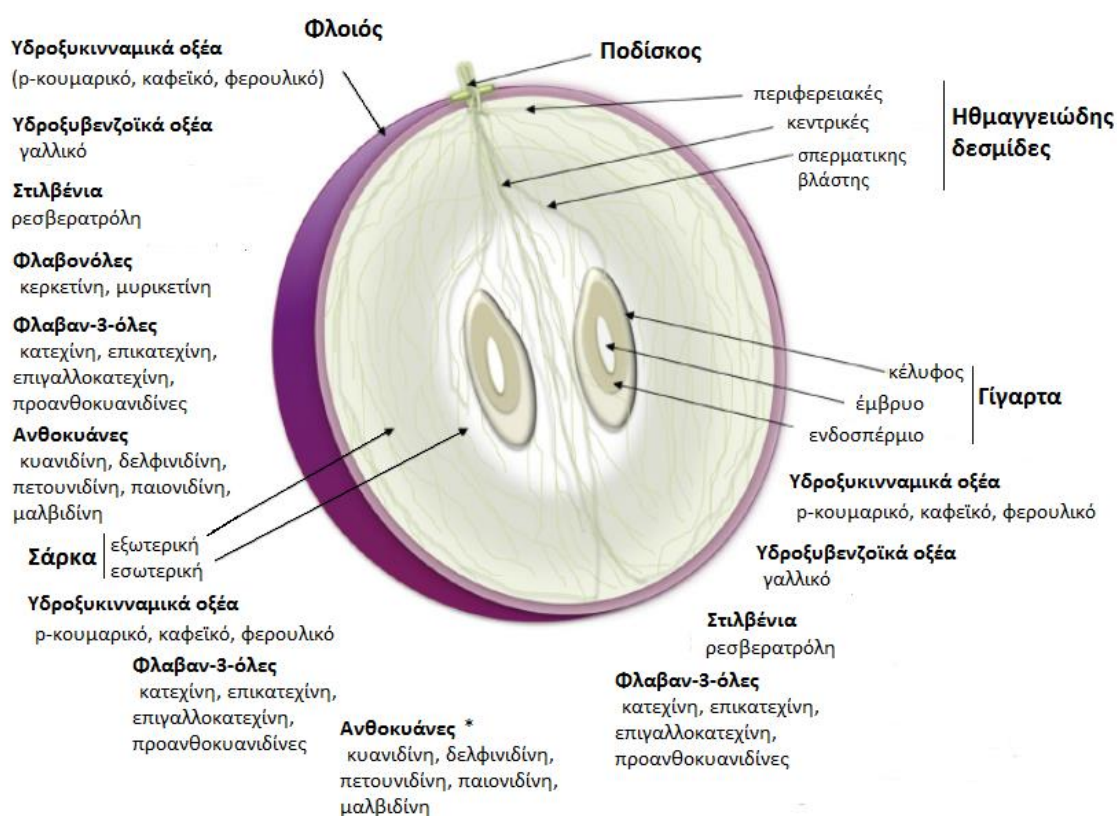
ΕΝΩΣΗ*	ΜΕΡΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ			ΣΤΑΔΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΗΣ ΡΑΓΑΣ			
	Φλοιός	Σάρκα	Γίγαρτα	Άνθιση	Πράσινη ράγα	Περκασμός	Ορίμανση
ΜΗ ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ							
ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΝΑΜΩΜΙΚΑ ΟΞΕΑ	++	+++	++	+++	+++	+	+
ΥΔΡΟΞΥΒΕΝΖΟΪΚΑ ΟΞΕΑ	+	-	++				
ΣΤΙΛΒΕΝΙΑ	+++	+	++	-	+	++	+++
ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ							
ΦΛΑΒΟΝΟΛΕΣ	++	-	-	++	+	+++	++
ΦΛΑΒΑΝ-3-ΟΛΕΣ	++	+	+++	+	++	+++	++
ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ**	+++	-	-	-	-	+	+++

*διακύμανση συγκέντρωσης από μεγάλη (+++) έως απουσία (-).

**οι βαφικές ποικιλίες έχουν και στη σάρκα.

Τα φαινολικά που συναντώνται στα σταφύλια και στους οίνους μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες ομάδες τα μη φλαβονοειδή (φαινολικά οξέα και στιλβένια) και τα φλαβονοειδή (φλαβονόλες, φλαβονονόλες, φλαβόνες, φλαβανόλες, ανθοκυάνες) (Cheynier, 2005; Ribereau-Gayón et al., 1999; Teixeira et al., 2013). Η συσσώρευσή των φαινολικών ενώσεων στα διάφορα φαινολογικά στάδια της ράγας φαίνεται στον Πίνακα 2.1. ενώ η σχηματική δομή μίας ώριμης ράγας σταφυλιού και ο τρόπος κατανομής τους στους ιστούς απεικονίζεται στην Εικόνα 2.1.

Στα μη φλαβονοειδή συστατικά των σταφυλιών και των οίνων περιλαμβάνονται τα στυλβένια και τα παράγωγα του βενζοϊκού και κινναμωμικού οξέος των οποίων τα περισσότερα υδρογόνα των ατόμων άνθρακα του δακτυλίου έχουν υποκατασταθεί με υδροξυλομάδες (-OH) και μεθοξυ ομάδες (-OCH₃) (Cheynier., 2005; Ribereau-Gayón et al., 1999). Τα συστατικά αυτά βρίσκονται κυρίως στους φλοιούς και τα γίγαρτα των σταφυλιών. Οι κυριότερες ενώσεις είναι τα C6-C1 υδροξυβενζοϊκά οξέα όπως το γαλλικό και το ελλαγικό οξύ, τα C6-C3 υδροξυκινναμωμικά όπως το καφεϊκό, το κουμαρικό και το φερουλικό οξύ, τα C6-C2-C6 στυλβένια όπως η trans-ρεσβερατρόλη, η cis-ρεσβερατρόλη, καθώς και ο γλυκοζίτης της trans-ρεσβερατρόλη (Jordão & Correira, 2012; Teixeira et al., 2013).

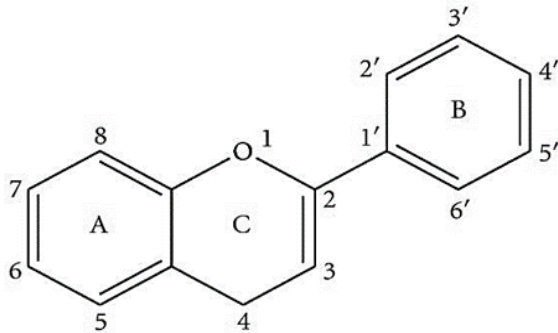


Εικόνα 2.1 Φαινολικά συστατικά που εντοπίζονται στα διάφορα μέρη της ράγας. Όπου * υπάρχουν μόνο στις βαφικές ποικιλίες (Πηγή : Teixeira et al., 2013)

Τα υδροξυβενζοϊκά οξέα με κυριότερο το γαλλικό οξύ, το οποίο συναντάται και υπό τη μορφή εστέρων των φλαβαν-3-ολών, βρίσκονται σε όλα τα μέρη της ράγας (Adams, 2006; Teixeira et al. 2013). Τα υδροξυκινναμωμικά οξέα βρίσκονται κυρίως στη σάρκα. Η σύνθεσή τους ξεκινάει πριν τον περκασμό και μειώνεται κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης της ράγας λόγω της αύξησης του μεγέθους της ή της αραιώσής τους (Πίνακας 2.1). Εάν οξειδωθούν μπορούν να προκαλέσουν αμαύρωση του χρώματος των λευκών οίνων (Adams, 2006), ενώ έχουν την ικανότητα να ενώνονται με ανθοκυάνες (Castañeda-Ovando et al., 2009). Στους οίνους συναντώνται κυρίως με την trans

μορφή τους ή ως εστέρες του τρυγικού οξέως (κουταρικό οξύ, καφταρικό οξύ, φερταρικό οξύ) (Ribereau-Gayón et al., 1999). Τέλος, τα στυλβένια βρίσκονται κυρίως στους φλοιούς των ραγών και δεν συμμετέχουν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων. Ωστόσο, λόγω της αντιοξειδωτικής και της αντικαρκινικής τους δράσης, θεωρείται ότι συμβάλλουν σημαντικά στην υγεία του ανθρώπου (Gris et al., 2011).

Τα *φλαβονοειδή* χαρακτηρίζονται από ένα βασικό σκελετό με 15 άτομα άνθρακα με βασικό τύπο



Εικόνα 2.2 Δομή φλαβονοειδούς δακτυλίου και αρίθμηση του (Teixeira et al., 2013)

C₆-C₃-C₆. Οι δύο υδροξυλιωμένοι βενζολικοί δακτύλιοι, A και B, ενώνονται με μια αλυσίδα τριών ατόμων άνθρακα που είναι μέρος ενός ετεροκυκλικού δακτυλίου C (Εικόνα 2.2). Τα φλαβονοειδή εντοπίζονται στο φλοιό, στη σάρκα και στα γίγαρτα των ραγών (Εικόνα 2.1). Χωρίζονται σε υποομάδες, ανάλογα με το βαθμό οξείδωσης του πυρανικού δακτυλίου, που ονομάζονται φλαβονόλες, φλαβανόνες, φλαβανονόλες, φλαβανόλες και ανθοκυάνες (Ribereau-Gayón et al., 1999; Teixeira et al.,

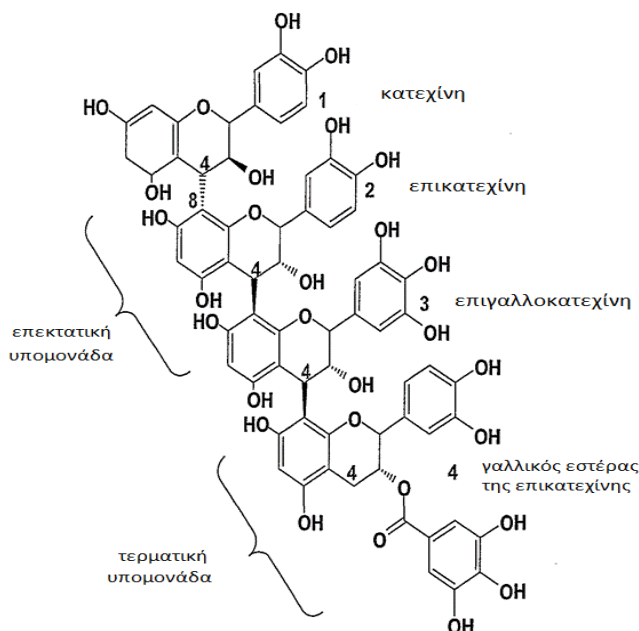
2013). Από αυτές, οι φλαβανόλες και οι ανθοκυάνες βρίσκονται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο σταφύλι και στον οίνο. Θεωρούνται δε πολύ σημαντικές καθώς επηρεάζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό την ποιότητα των οίνων και για το λόγο αυτό θα αναπτυχθούν σε ξεχωριστές παραγράφους (παράγραφοι 2.1.1 και 2.1.2).

Οι φλαβονόλες βρίσκονται κυρίως στους φλοιούς των ραγών στη στιβάδα του υποδέρματος, αλλά έχουν ανιχνευτεί και στη σάρκα (Makris et al., 2006b; Teixeira et al., 2013). Η σύνθεσή τους ξεκινάει από τα πολύ αρχικά στάδια ανάπτυξης της ράγας και σταματάει κοντά στον περκασμό (Downey et al., 2003). Στα σταφύλια και στον οίνο συναντάται κυρίως η γλυκοζυλιωμένη μορφή των τεσσάρων άγλυκων φλαβονολών κερκετίνη, μυρικετίνη, καμφερόλη και ισοραμετόλη (Jordão & Correia, 2012; Makris et al., 2006b). Οι φλαβανόνες παρουσιάζουν παρόμοια δομή με τις φλαβονόλες, ενώ τα παράγωγά τους ανήκουν στα φαινολικά συστατικά του ξύλου της δρυός οπότε η παρουσία τους διαπιστώνεται μόνο σε οίνους που παλαιώσαν σε δρύινα βαρέλια. (Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Οι φλαβανονόλες ανιχνεύονται κυρίως ως γλυκοζίτες με κυριότερες την αστυλβίνη που έχει εντοπιστεί σε οίνους (Trousdale & Singleton, 1983; Vitrac et al., 2001) και γλεύκος λευκών ποικιλιών και στους βόστρυχες λευκών και ερυθρών ποικιλιών (Souquet et al., 2000; Trousdale & Singleton, 1983) και την ενγελετίνη που έχει ανιχνευτεί σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στους βοστρύχους λευκών και ερυθρών ποικιλιών (Souquet et al., 2000).

2.1.1 Φλαβανόλες

Οι φλαβαν-3-όλες είναι φλαβονοειδή και αποτελούν την κατηγορία των φαινολικών ενώσεων που υπάρχει σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στη ράγα. Βρίσκονται κυρίως στα γίγαρτα, δευτερευόντως στους φλοιούς και σε ακόμα μικρότερες συγκεντρώσεις στη σάρκα (Chira et al., 2008; Prieur et al., 1994; Sun et al., 2001; Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Παίζουν σημαντικό ρόλο στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων και χωρίζονται σε μονομερείς, ολιγομερείς και πολυμερείς ανάλογα με τη δομή τους (Monagas et al., 2003; Prieur et al., 1994; Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Τα μονομερή χαρακτηρίζονται από την παρουσία ομάδας υδροξυλίου στη θέση 3 του δακτυλίου C. Στις ράγες, τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των φλαβαν-3-ολών έχουν τα μονομερή όπως η (+)-κατεχίνη και το ισομερές της η (-)-επικατεχίνη, ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις συναντώνται ο γαλλικός εστέρας της (-)-επικατεχίνης και η (-)-επιγαλλοκατεχίνη (Chira et al., 2009; Čurko et al., 2014; Monagas et al., 2003). Η κατεχίνη και επικατεχίνη έχουν κυρίως πικρή γεύση όταν συναντώνται ως μονομερή (Dixon et al., 2005). Ωστόσο, οι μονομερείς φλαβαν-3-όλες κατά την ωρίμανση αντιπροσωπεύουν μόνο ένα μικρό ποσοστό, καθώς το μεγαλύτερο μέρος των φλαβαν-3-ολών είναι σε ολιγομερή και πολυμερή μορφή (Kennedy et al., 2001; Monagas et al., 2003; Obreque-Slier et al., 2010; Prieur et al., 1994).

Οι ολιγομερείς και πολυμερείς φλαβαν-3-όλες είναι γνωστές ως προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες ταννίνες που αποτελούνται από τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες (Εικόνα 2.3), όπως η κατεχίνη, η επικατεχίνη, ο γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης και η επιγαλλοκατεχίνη (Downey et al., 2003; Kennedy & Jones 2001). Ποικίλουν σε μέγεθος, που κυμαίνεται από διμερή έως πολυμερή με περισσότερες από 40 μονάδες (Downey et al., 2003; Kennedy et al., 2001; Teixeira et al., 2013). Ονομάζονται ως προανθοκυανιδίνες επειδή με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον απελευθερώνουν ανθοκυανιδίνες.



Εικόνα 2.3 Τερματική και επεκτατική υπομονάδα της δομής των προανθοκυανιδίων (Πηγή: Downey et al., 2003)

Συγκεκριμένα, οι προανθοκυανιδίνες που

υδρολύονται προς κυανιδίνη είναι γνωστές και ως προκυανιδίνες και αποτελούνται από (+)-κατεχίνη και (-)-επικατεχίνη ενώ στην περίπτωση που τα πολυμερή αποτελούνται από μονάδες (+)-

γαλλοκατεχίνης και / ή (-)επιγαλλοκατεχίνης, η όξινη υδρόλυση οδηγεί σε δελφινιδίνη και ως εκ τούτου ορίζονται ως προδελφινιδίνες (Porter et al., 1986). Οι προανθοκυανιδίνες βρίσκονται στο φλοιό και στα γίγαρτα των σταφυλιών και είναι υπεύθυνες για τη σταθεροποίηση του χρώματος και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων καθώς συμμετέχουν στην στυπτικότητα και την πικράδα αυτών (Chira et al., 2009; Kallithraka et al., 1998 Lorrain et al., 2011; Sun et al., 2013)

Η γνώση των προανθοκυανιδινών των ραγών είναι πολύ σημαντική για την ποιότητα του σταφυλιού και τη φαινολική ωριμότητα, οπότε θα μπορούσε να αποτελέσει εργαλείο για τη συγκομιδή και την οινοποίηση της κάθε ποικιλίας. Η σύνθεση των προανθοκυανιδινών λαμβάνει χώρα πριν από τον περκασμό και η εξέλιξή τους κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης εξαρτάται από τον τύπο και τη δομή τους (Downey et al., 2003; Ollé et al., 2011). Οι Downey et al. (2003) παρατήρησαν στα γίγαρτα μεγαλύτερη συγκέντρωση φλαβαν-3-ολών μία εβδομάδα μετά τον περκασμό την οποία ακολούθησε πτώση μέχρι τη συγκομιδή, ενώ στους φλοιούς η υψηλότερη συγκέντρωση παρατηρήθηκε πριν από περκασμού η οποία επίσης μειώθηκε μέχρι τη συγκομιδή.

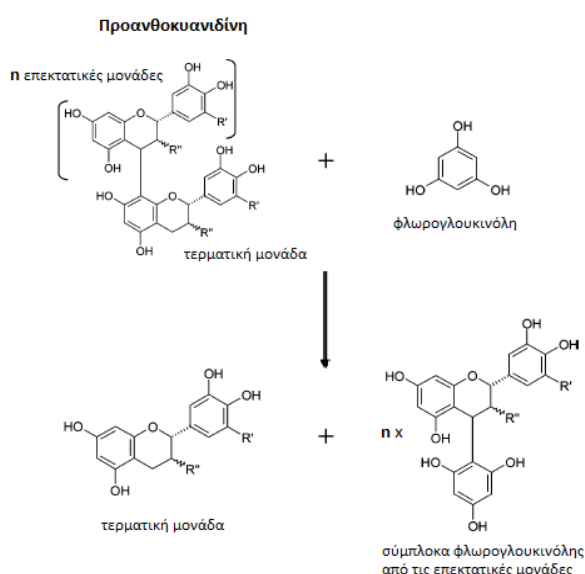
2.1.1.1 Προσδιορισμός της δομής των προανθοκυανιδινών

Για να χαρακτηριστεί η δομή των προανθοκυανιδινών, απαιτείται η εκχύλισή τους από τις ράγες με τη χρήση συγκεκριμένων διαλυτών και στη συνέχεια ο διαχωρισμός τους ανάλογα με το μοριακό τους μέγεθος. Η απομόνωση και ταυτοποίηση του κάθε μορίου είναι δύσκολη και επίπονη διαδικασία, για το λόγο αυτό γίνεται έμμεσα ο χαρακτηρισμός τους μετά από διάσπαση των μορίων. Η επεξεργασία των συμπυκνωμένων ταννινών με οξύ, υπό την παρουσία ενός πυρηνόφιλου αντιδραστήριου, όπως η φλωρογλουκινόλη (Chira et al., 2009; Ćurko et al., 2014; Drinkine et al., 2007; Kennedy & Jones, 2001; Monagas et al., 2003; Prieur et al., 1994; Souquet et al., 1996; Sun et al., 2013), επιτρέπει τον προσδιορισμό του προφίλ των υπομονάδων, τερματικών και επεκτατικών, που συμμετέχουν στη δομή των πολυμερών προανθοκυανιδινών (Εικόνα 2.4.). Ο μέσος αριθμός των φλαβαν-3-ολών μονομερών στη δομή μιας προανθοκυανιδίνης, των οποίων ο δεσμός μεταξύ των μορίων είναι C4→C8 (ή λιγότερο συχνά C4→C6) αναφέρεται ως μέσος βαθμός πολυμερισμού. Με την ανάλυση των επεξεργασμένων δειγμάτων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του μέσου όρου της μοριακής μάζας των πολυμερισμένων φαινολικών ενώσεων του οίνου, ο οποίος εκφράζεται ως μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP).

Σύμφωνα με προηγούμενη έρευνα σε οίνους πέντε ποικιλιών *V. Vinifera*, το κλάσμα που εμπεριέχει πολυμερή με mDP ≥ 5 προσδιορίστηκε ότι αποτελεί το 77– 95% των ολικών προανθοκυανιδινών (Cosme et al., 2009). Επιπλέον, σε έρευνα στην οποία χρησιμοποιήθηκε διαφορετικός τρόπος διαχωρισμού των κλασμάτων, τα πολυμερή των οποίων ο mDP κυμαίνεται από 6,3 έως 13,0

αντιπροσώπευαν το 77–84% των ολικών προανθοκυανιδινών (Monagas et al., 2003). Οι Kennedy et al. (2001) αναφέρουν ότι ο mDP των προανθοκυανιδινών των φλοιών αυξάνεται κατά την ωρίμανση της ράγας, ωστόσο οι Bordiga et al. (2011) παρατήρησαν μια μικρή μείωση στην ωρίμανση. Οι Obreque-Slier et al. (2010) παρατήρησαν επίδραση της ποικιλίας στις τιμές του mDP και στη δομή των προανθοκυανιδινών. Συγκεκριμένα, αναφέρουν μείωση του mDP των φλοιών και των γιγάρτων κατά την ωρίμανση στην ποικιλία Cabernet Sauvignon και περαιτέρω αύξησή του στην υπερωρίμανση, ενώ στην ποικιλία Carménère παρατήρησαν αύξηση στον mDP των φλοιών κατά την ωρίμανση, ο οποίος εν συνεχεία μειώθηκε.

Εκτεταμένη έρευνα έχει διεξαχθεί με σκοπό να διερευνηθεί η σύνθεση και η δομή των ταννινών με την μέθοδο που προαναφέρθηκε η οποία επιτρέπει τον έμμεσο χαρακτηρισμό τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ταννίνες των σταφυλιών που προέρχονται από τους φλοιούς και τα γιγάρτα διαφέρουν στο μήκος της αλυσίδας, στον τρόπο σύνθεσης των υπομονάδων τους και στις οργανοληπτικές τους ιδιότητες (Brossaud et al., 2001; Chira et al., 2009; Lorrain et al., 2011; Peleg et al., 1999; Sun et al., 2013). Οι ταννίνες των γιγάρτων είναι μικρότερες, με χαμηλότερο mDP και υψηλότερο ποσοστό των υπομονάδων που



Εικόνα 2.4 Σχηματικός τρόπος αντίδρασης μίας προανθοκυανιδίνης με τη φλωρογλουκινόλη. Όπου $R' = H$, $R'' = OH$ προκυανιδίνη και όπου $R' = OH$, $R'' = OH$ προδελφινιδίνη (Πηγή: Drinkine et al., 2007)

φέρουν εστέρες του γαλλικού οξέος, και το οποίο εκφράζεται ως βαθμός εστεροποίησης (% G), ενώ οι ταννίνες των φλοιών είναι γενικά μεγαλύτερες με υψηλότερο mDP (Chira et al., 2009; Kennedy & Jones, 2001; Lorrain et al., 2011; Prieur et al., 1994; Souquet et al., 1996).

Οι τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων και κατά συνέπεια η δομή τους, διαφέρουν μεταξύ τους και βρίσκονται σε διαφορετικά ποσοστά. Ορισμένοι ερευνητές έχουν προσδιορίσει την κατεχίνη ως την κύρια τερματική υπομονάδα των προανθοκυανιδινών των φλοιών στις ποικιλίες Merlot, Syrah, Cabernet Sauvignon (Bordiga et al. 2011; Cohen et al. 2008; Hanlin & Downey, 2009; Monagas et al., 2003) ενώ οι Matinvi et al. (2008) για τις ίδιες ποικιλίες αναφέρουν ως κύρια τερματική μονάδα την επικατεχίνη. Η επιγαλλοκατεχίνη έχει ανιχνευτεί στους φλοιούς ως τερματική μονάδα σε ορισμένες ποικιλίες (Gagne et al., 2006) ή

απουσιάζει εντελώς (Hanlin & Downey, 2009). Οι Hanlin & Downey (2009) έχουν προσδιορίσει την επικατεχίνη και την επιγαλλοκατεχίνη ως κύριες επεκτατικές μονάδες, ενώ οι Li et al. (2014) αναφέρουν την επιγαλλοκατεχίνη στις ποικιλίες που μελέτησαν.

Στα γίγαρτα ως κύρια τερματική μονάδα έχει προσδιοριστεί από πολλούς ερευνητές η κατεχίνη και ως κύρια επεκτατική μονάδα η επικατεχίνη (Bordiga et al., 2011; Cohen et al., 2008; Prieur et al., 1994). Ωστόσο, οι Downey et al. (2003) αναφέρουν της επικατεχίνη ως κύρια τερματική και επεκτατική υπομονάδα στο στάδιο της ωρίμανσης. Οι Obreque-Slier et al. (2010) προσδιόρισαν στο στάδιο της ωρίμανσης στις ποικιλίες Cabernet Sauvignon και Carménère ως κύρια επεκτατική μονάδα των γιγάρτων την επικατεχίνη, ενώ ως κύρια τερματική μονάδα την επικατεχίνη για την ποικιλία Carménère και την κατεχίνη για την ποικιλία Cabernet Sauvignon. Οι παραλλαγές στη σύσταση της δομής των προανθοκυανιδινών θα μπορούσαν να οφείλονται στον διαφορετικό γενότυπο των ποικιλιών, στον τρόπο προσδιορισμού της δομής αλλά ακόμα και στις περιβαλλοντικές και κλιματολογικές διαφορές κάθε περιοχής όταν εξετάζεται η ίδια ποικιλία (Hanlin & Downey, 2009; Li et al., 2014; Mativvi et al. 2008).

2.1.1.2 Οργανοληπτικές ιδιότητες των προανθοκυανιδινών

Οι προανθοκυανιδίνες είναι υπεύθυνες για τη στυπτικότητα και την πικράδα των σταφυλιών και των οίνων. Η αίσθηση της στυπτικότητας αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των ερυθρών οίνων. Χημικά μπορεί να συσχετιστεί με την ικανότητα των προανθοκυανιδινών να ενώνονται με τις πρωτεΐνες του ανθρώπινου σιέλου (Kallithraka, et al. 1996). Παράλληλα, η πικρή γεύση των οίνων μπορεί να οφείλεται σε ένα ευρύ φάσμα χημικών ενώσεων, όπως τα άλατα των βαρέων μετάλλων, η αιθανόλη, τα αμινοξέα, τα πεπτίδια, κυρίως όμως οφείλεται στις φαινολικές ενώσεις και συγκεκριμένα στις μονομερείς και ολιγομερείς προκυανιδίνες. Η στυπτικότητα γίνεται αντιληπτή με πιο αργό ρυθμό σε σχέση με την πικράδα, αλλά και οι δύο έχουν μακρά διάρκεια κατά τη γευστική δοκιμή ενός οίνου (Brossaud et al., 2001; Kallithraka et al., 1996; Sun et al., 2013; Sun et al., 2011).

Αρκετές μελέτες έχουν αναφερθεί στη σχέση μεταξύ στυπτικότητας και μονομερών ή ολιγομερών φαινολικών ενώσεων. Οι Chira et al. (2011) βρήκαν σημαντικές συσχετίσεις με τις κατεχίνη, επικατεχίνη, προανθοκυανιδίνες B2, B3, B4 στους οίνους και με την προανθοκυανιδίνη B3 στους φλοιούς (Chira et al., 2009). Επιπλέον, οι Li et al., 2014 έχουν συσχετίσει τη συγκέντρωση της επιγαλλοκατεχίνης αρνητικά με τη στυπτικότητα των οίνων. Αντιθέτως, άλλες μελέτες δεν αναφέρουν σημαντικές συσχετίσεις με τις μονομερείς και ολιγομερείς φλαβαν-3-όλες των ραγών και των οίνων (Kallithraka et al, 2011; Quijada-Morin et al, 2012).



Η στυπτικότητα σύμφωνα με παλαιότερες έρευνες που έχουν γίνει επηρεάζεται από τη συγκέντρωση, το μοριακό μέγεθος, το βαθμό εστεροποίησης των προανθοκυανιδινών με γαλλικό οξύ και τη δομή των προανθοκυανιδινών (Brossaud et al., 2001; Chira et al., 2015; Cosme et al., 2009; Curko et al., 2014; Quijada-Morin et al., 2012; Vidal et al., 2003). Η εστεροποίηση των προανθοκυανιδινών έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει τις αλληλεπιδράσεις τους με διάφορες πρωτεΐνες, γεγονός που υποδηλώνει ότι θα μπορούσε να είναι υπεύθυνη για την αυξημένη αίσθηση της στυπτικότητας (Ricardo-da Silva et al., 1991). Επιπλέον, ο πολυμερισμός των προανθοκυανιδινών προάγει τη δημιουργία μορίων με μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης από τις πρωτεΐνες και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του στυπτικού τους χαρακτήρα (Chira et al., 2009; Vidal et al., 2003).

Σύμφωνα με μελέτες, η ένταση της στυπτικότητας σχετίζεται με τον βαθμό πολυμερισμού τους και αυξάνει με το μοριακό μέγεθος τουλάχιστον έως ένα βαθμό ($DP = 6$) και στη συνέχεια μειώνεται (Brossaud et al., 2001; Chira et al., 2009; Lea, 1992; Sun et al., 2013). Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται είτε επειδή τα μόρια δεν είναι πλέον διαλυτά, είτε γιατί είναι υπερβολικά ογκώδη και παρεμποδίζεται στερεοχημικά η δέσμευσή τους από τις πρωτεΐνες (Ribereau-Gayón et al., 1999; Sun et al., 2013). Ωστόσο, η τελευταία αυτή υπόθεση αμφισβητήθηκε από μελετητές, οι οποίοι παρατήρησαν ότι οι μεγάλοι μοριακού βάρους προανθοκυανιδίνες ήταν διαλυτές σε πρότυπο διάλυμα οίνου και εν συνεχεία ενώθηκαν με τις πρωτεΐνες του σιέλου (Vidal et al., 2003). Πρόσφατα, οι Sun et al (2013) παρατήρησαν ότι η στυπτικότητα των προανθοκυανιδινών αυξάνεται με την αύξηση του mDP (έως 70) και το ποσοστό εστεροποίησης (%G) με γαλλικό οξύ (έως 22%).

Τα ποσοστά συμμετοχής των τερματικών και επεκτατικών υπομονάδων των προανθοκυανιδινών στη δομή τους έχουν συσχετιστεί έντονα από πολλούς ερευνητές με τη στυπτικότητα. Η δομή είναι σημαντική καθώς επηρεάζει τη σύνδεση μεταξύ των πρωτεϊνών και των δραστικών θέσεων των προανθοκυανιδινών (Haslam, 1974; Rinaldi et al., 2014). Η παρουσία της επιγαλλοκατεχίνης ως τερματική ή επεκτατική υπομονάδα έχει συσχετιστεί αρνητικά με τη στυπτικότητα (Quijada-Morin et al., 2012; Rinaldi et al., 2014, Vidal et al., 2003). Αντιθέτως η επικατεχίνη και ο γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης έχουν σημαντική συμβολή στην στυπτικότητα των φλοιών, των γιγάρτων και των οίνων, καθώς η παρουσία τους αυξάνει τη στυπτικότητα (Quijada-Morin et al., 2012).

Το μοριακό μέγεθος των προανθοκυανιδινών επηρεάζει και την πικράδα τους, δεδομένου ότι τα μονομερή είναι πιο πικρά από τα πολυμερή (Chira et al., 2009; Peleg et al., 1999). Ταυτόχρονα, έχει αναφερθεί σε έρευνα ότι η μέγιστη ένταση της πικράδας αντιστοιχεί στις τετραμερείς προανθοκυανιδίνες (Sun et al., 2011).

Σύμφωνα με μελέτες, οι ταννίνες των ραγών ανάλογα με την προέλευσή τους – φλοιών ή γιγάρτων – ποικίλουν σε μήκος, σύνθεση των υπομονάδων τους και οργανοληπτικές ιδιότητες (Brossaud et

al., 2001; Chira et al., 2009; Peleg et al., 1999; Sun et al., 2013). Τα γίγαρτα είναι πλούσια σε προανθοκυανιδίνες, οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά την πικράδα και τη στυπτικότητα των οίνων, ανάλογα πάντα με τον τρόπο οινοποίησης (Casassa et al., 2013b). Οι ταννίνες των γιγάρτων είναι μικρότερες, με χαμηλότερο μέσο βαθμό πολυμερισμού (mDP). Οι ταννίνες των φλοιών είναι γενικά μεγαλύτερες με υψηλότερο mDP (Bordiga et al., 2011; Chira et al., 2009; Curko et al., 2014; Lorrain et al., 2011; Vidal et al., 2004), ενώ οι αντιδράσεις εστεροποίησης λαμβάνουν χώρα σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τα γίγαρτα (Lorrain et al., 2011; Monagas et al., 2003).

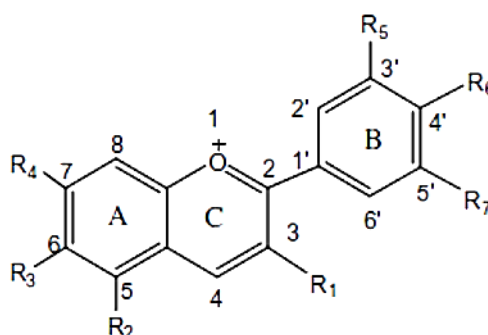
Ωστόσο, οι οργανοληπτικές ιδιότητες της συνολικής συγκέντρωσης των ταννινών φαίνεται να είναι ανεξάρτητες της προέλευσής τους από τα διάφορα μέρη της ράγας. Οι προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων και των φλοιών όταν δοκιμάσθηκαν βρέθηκαν να είναι εξίσου στυπτικές στην ίδια συγκέντρωση σε οίνο ή ρυθμιστικό μέσο, παρά τις μεγάλες διαφορές στη δομή τους, συμπεραίνοντας ότι οι μικρού μοριακού βάρους ταννίνες των γιγάρτων είναι το ίδιο στυπτικές με τις πολυμερείς ταννίνες των φλοιών. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να οφείλεται στον αυξημένο βαθμό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των ταννινών των γιγάρτων, ο οποίος αυξάνει την στυπτικότητα όπως εξάλλου και ο μεγαλύτερος βαθμός πολυμερισμού των φλοιών. Στην ίδια μελέτη όταν δοκιμάστηκαν σε πιο όξινο διάλυμα οι προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων εμφάνισαν μεγαλύτερη πικράδα σε σχέση με των φλοιών. Παράλληλα, τα εκχυλίσματα των οίνων που χαρακτηρίζονται από μέσες τιμές mDP ήταν λιγότερο στυπτικά σε σχέση με τα εκχυλίσματα γιγάρτων και φλοιών (Brossaud et al., 2001).

Η στυπτικότητα και η πικράδα των προανθοκυανιδινών σχετίζεται όχι μόνο με τη χημική δομή και τη συγκέντρωσή τους, αλλά και με άλλες παραμέτρους. Η περιεκτικότητα σε αιθανόλη και το pH του οίνου επηρεάζουν τη στυπτικότητα και συγκεκριμένα η αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη και του pH μειώνουν την αίσθηση της στυφής γεύσης (Fontoin et al., 2008). Επίσης, η παρουσία των ανθοκυανών φαίνεται να επηρεάζει τη στυπτικότητα και συγκεκριμένα οι Brossaud et al. (2001) παρατήρησαν ότι η προσθήκη εκχυλίσματος ανθοκυανών σε διάλυμα προανθοκυανιδινών των φλοιών αύξησαν την αίσθηση της στυπτικότητας. Αντιθέτως, η πικρή γεύση δεν επηρεάζεται εμφανώς από την συγκέντρωση των ανθοκυανών, αλλά επηρεάζεται από την οξύτητα του οίνου (Brossaud et al., 2001).

2.1.2 Ανθοκυάνες

Οι ανθοκυάνες είναι φυσικές χρωστικές ενώσεις και ταυτόχρονα οι πιο σημαντικές χρωστικές των φυτών. Στη φύση υπάρχει μία τεράστια ποικιλία των ανθοκυανών, καθώς αυτές συναντώνται σε 27 οικογένειες φυτών ενώ υπάρχουν αναφορές για περισσότερες από 500 διαφορετικές ανθοκυάνες και 23 ανθοκυανιδίνες (Castañeda-Ovando et al., 2009; Kong et al., 2003).

Η βασική δομή των ανθοκυανών είναι η ανθοκυανιδίνη. Οι ανθοκυανιδίνες (ή άγλυκα) αποτελούνται από έναν αρωματικό δακτύλιο [A] συνδεδεμένο με έναν ετεροκυκλικό δακτύλιο [C] που περιέχει οξυγόνο, το οποίο είναι επίσης συνδεδεμένο με ένα δεσμό C-C σε ένα τρίτο αρωματικό δακτύλιο [B] (Castañeda- Ovando et al., 2009; Ribereau-Gayón et al., 1999; Teixeira et al., 2013). Όταν οι ανθοκυανιδίνες είναι στη γλυκοζυλιωμένη μορφή (σύνδεση με ένα μόριο σακχάρου), τότε ονομάζονται ανθοκυάνες (Εικόνα 2.5) και είναι πιο σταθερές σε σχέση με τα άγλυκα μόρια. Στα σάκχαρα με τα οποία σχηματίζουν δεσμούς συμπεριλαμβάνονται η γλυκόζη, η γαλακτόζη, η ξυλόζη, η ραμνόζη και η αραβινόζη (Ribereau-Gayón et al., 1999). Τα πιο κοινά παράγωγα που συναντώνται στις ποικιλίες *V. Vinifera* είναι οι μονογλυκοζίτες των ανθοκυανιδινών και συγκεκριμένα της κυανιδίνης (Cy), της δελφινιδίνης (Dlp), της πετουνιδίνης (Pt), της παιονιδίνης



ΟΝΟΜΑ	ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ	ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ							ΧΡΩΜΑ
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	
ΚΥΑΝΙΔΙΝΗ	Cy	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	πορτοκαλί-κόκκινο
ΔΕΛΦΙΝΙΔΙΝΗ	Dlp	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	μπλε-κόκκινο
ΠΕΤΟΥΝΙΔΙΝΗ	Pt	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OH	μπλε-κόκκινο
ΠΑΙΟΝΙΔΙΝΗ	Pn	OH	OH	H	OH	OMe	OH	H	πορτοκαλί
ΜΑΛΒΙΔΙΝΗ	Mlv	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OMe	μπλε-κόκκινο

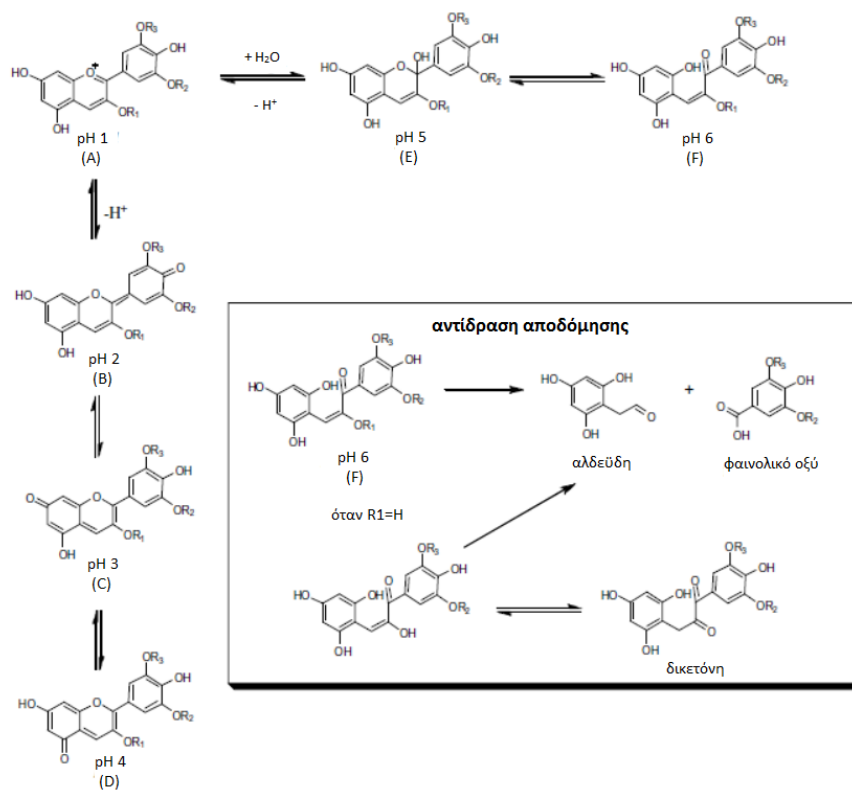
Εικόνα 2.5 Γενική μορφή ανθοκυανών και οι σημαντικότερες ανθοκυάνες που συναντώνται στα σταφύλια και τους οίνους (Πηγή: Castañeda-Ovando et al., 2009)

(Pn) και της μαλβιδίνης (Mlv) (Castañeda-Ovando et al., 2009; Kallithraka et al., 2005; Ribereau-Gayón et al., 1999).

Το προφίλ των ανθοκυανών στα σταφύλια είναι χαρακτηριστικό για κάθε ποικιλία και έχει χρησιμοποιηθεί από ορισμένους συγγραφείς για την ταξινόμηση των ποικιλιών της αμπέλου (Gómez-Ariza et al., 2006; Makris et al., 2006; Zhao et al., 2010). Οι ποικιλίες *V. vinifera* περιέχουν μόνο τους μονογλυκοζίτες των ανθοκυανιδινών (Dlp, Cy, Pt, Pn και Mlv). Οι ποικιλίες που ανήκουν στη *V. labrusca* και στη *V. rotundifolia* εκτός από μονογλυκοζίτες έχουν ανιχνευτεί και διγλυκοζίτες των ανθοκυανών. Η ανθοκυάνη που συναντάται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στις ποικιλίες *V. vinifera* είναι η Mlv (Castañeda - Ovando et al, 2009; Kallithraka et al., 2006; Ribereau-Gayón et al.,

1999), ενώ για τις ποικιλίες *V. amurensis* (γηγενείς στην βορειοανατολική Κίνα) είναι ο διγλυκοζίτης της Mlv (Zhao et al., 2010).

Το είδος και οι συγκεντρώσεις των διάφορων ανθοκυανών στους φλοιούς των σταφυλιών καθορίζουν το χρώμα και την ποιότητα των παραγόμενων οίνων. Στις ανθοκυάνες οφείλονται οι αποχρώσεις μπλε, μοβ, κόκκινο και τα ενδιάμεσα χρώματα που υφίστανται ριζικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης του οίνου. Το περιεχόμενο των ελεύθερων ανθοκυανών μειώνεται σταδιακά με την ωρίμανση του οίνου, κυρίως λόγω της συνένωσης με άλλα μόρια και τη δημιουργία πιο σταθερών χρωστικών (συγχρωματισμός) (Boulton, 2001; Castañeda - Ovando et al, 2009; Davies et al., 1993; Ribereau-Gayón et al., 1999; Teixeira et al., 2013).

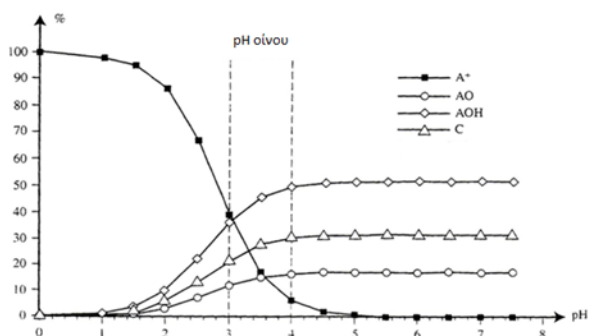


Εικόνα 2.6 Διαφορετικές μορφές ανθοκυανών ανάλογα με το pH του διαλύματος. Όπου R1=H ή σάκχαρο και R2=Me ή H (πηγή : Castañeda-Ovando et al., 2009)

Ο συγχρωματισμός είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο οι χρωστικές ουσίες και οι υπόλοιπες άχρωμες οργανικές ενώσεις ή μεταλλικά ιόντα, σχηματίζουν μόρια ή σύνθετες ενώσεις, προκαλώντας αλλαγή ή αύξηση στην ένταση του χρώματος (Boulton, 2001). Στην επιστήμη των τροφίμων, το φαινόμενο αυτό θεωρείται μεγάλης σημασίας, καθώς το χρώμα είναι ένας από τους κύριους παράγοντες ποιότητας (Eiro & Heinonen, 2002). Έρευνες δείχνουν ότι ο συγχρωματισμός των ανθοκυανών με άλλες ενώσεις είναι ο κύριος μηχανισμός της σταθεροποίησης του χρώματος στα φυτά αλλά και στους οίνους (Castañeda - Ovando et al., 2009; Teixeira et al., 2013)

Οι ανθοκυάνες μπορούν να βρεθούν σε διαφορετικές χημικές μορφές μέσα σε ένα διάλυμα που εξαρτώνται από το pH του (Castañeda-Ovando et al., 2009; Kennedy & Waterhouse, 2000; Ribereau-Gayón et al., 1999). Στην Εικόνα 2.6

απεικονίζονται οι διάφορες μορφές των ανθοκυανών. Σε pH <2, το κατιόν του φλαβυλίου (Εικόνα 2.6A) με ερυθρό χρώμα είναι η κυρίαρχη μορφή και συμβάλλει στις μωβ και ερυθρές αποχρώσεις του οίνου. Σε τιμές pH μεταξύ 2 και 4, η άνυδρη βάση της κινόνης με μπλε χρώμα είναι η κυρίαρχη μορφή (Εικόνα 2.6B - D). Σε τιμές pH μεταξύ 5 και



Εικόνα 2.7 Διαφορετικές μορφές των ανθοκυανών στο pH του οίνου (Πηγή: Ribereau-Gayón et al., 1999)

6 εμφανίζεται η ψευδοβάση της καρβινόλης (άχρωμη) (Εικόνα 2.6E) και η χαλκόνη (ανοιχτό κίτρινο χρώμα) (Εικόνα 2.6F), αντιστοίχως. Σε τιμές pH υψηλότερες από 7, οι ανθοκυάνες αποικοδομούνται ανάλογα με τους υποκαταστάτες του Β δακτυλίου τους.

Στο pH του οίνου υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ των διαφόρων μορφών και οι τέσσερις δομικές μορφές των ανθοκυανών συνυπάρχουν : κατιόντα του φλαβυλίου με ερυθρό χρώμα (A+), άνυδρες βάσεις, χρώματος ιώδους (AO), άχρωμες ψευδοβάσεις (AOH), χαλκόνες, πολύ ανοιχτού κίτρινου χρώματος (C) (Εικόνα 2.7)

2.1.2.1 Συσσώρευση ανθοκυανών στη ράγα και δυνατότητα εκχύλισης

Στις ερυθρές οινοποιήσιμες ποικιλίες (*Vitis vinifera* L.) οι ανθοκυάνες βρίσκονται στους ιστούς των φλοιών και η βιοσύνθεσή τους αρχίζει την περίοδο του περκασμού (Ribereau-Gayón et al., 1999). Η συσσώρευση των ανθοκυανών παρουσιάζει μέγιστη τιμή κοντά στην περίοδο συγκομιδής (Cacho et al., 1992; Castellarin et al., 2007; Esteban et al., 2001; Ojeda et al., 2002; Zarrouk et al., 2012), ωστόσο ορισμένοι συγγραφείς έχουν παρατηρήσει μικρή πτώση λίγο πριν τη συγκομιδή ή κατά τη διάρκεια της υπερωρίμανσης των σταφυλιών (Bucchetti et al., 2011; Hernández-Hierro et al., 2012). Κατά τα τελευταία στάδια ωρίμανσης της σταφυλής, σχηματίζονται και οι εστεροποιημένες μορφές των ανθοκυανών, που είναι αρκετά διαδεδομένες στη φύση. Σε αυτές τις χρωστικές, το -OH της θέσης 6 του σακχάρου (Εικόνα 2.5), είναι εστεροποιημένο με ένα οργανικό οξύ της αλειφατικής σειράς (π.χ. οξικό οξύ) ή της αρωματικής (π.χ. π-κουμαρικό οξύ) (Castañeda-Ovando et al., 2009; Ribereau-Gayón et al., 1999).

Εκτός από τη συγκέντρωση των ανθοκυανών που υπάρχει στις ράγες κατά την ωρίμανση, το χρώμα του οίνου εξαρτάται σημαντικά και από την ικανότητα εκχύλισης των ανθοκυανών από τους ιστούς

των φλοιών κατά την οινοποίηση (Romero-Cascales et al., 2005a). Η ικανότητα αυτή επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία (Río Segade et al., 2008; Romero-Cascales et al., 2005b) και το επίπεδο ωρίμανσης των σταφυλιών (Hernández-Hierro et al., 2012). Η εκχυλισματικότητα των ανθοκυανών αυξάνεται κατά την ωρίμανση των ραγών, ως απόρροια της αποικοδόμησης των κυτταρικών τοιχωμάτων με τη βοήθεια των πηκτινολυτικών ενζύμων (Ribéreau-Gayón et al., 1999) αλλά και την μείωση της ελαστικότητας του φλοιού τους (González-Neves et al., 2004; Romero-Cascales et al., 2005b). Οι λιγότερο ελαστικοί φλοιοί χαρακτηρίζονται από πιο εύθραυστα κυτταρικά τοιχώματα και έχουν ως συνέπεια την ευκολότερη εκχύλιση των ανθοκυανών (Rolle et al., 2009). Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι η εκχύλιση των ανθοκυανών εξαρτάται από τη χημική τους δομή. Οι Fournand et al. (2006) ανέφεραν χαμηλότερη ικανότητα εκχύλισης για τους κουμαρικούς εστέρες των ανθοκυανών, ενώ οι Hernández-Hierro et al. (2012) παρατήρησαν ότι οι μη εστεροποιημένες ανθοκυάνες ήταν περισσότερο εκχυλίσσιμες σε σχέση με τις εστεροποιημένες.

2.1.3 Αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών ενώσεων

Η αντιοξειδωτική δράση των ερυθρών οίνων έχει πλέον τεκμηριωθεί ότι οφείλεται στις φαινολικές ενώσεις που εμπεριέχουν, οι οποίες θεωρούνται έως ισχυρά αντιοξειδωτικά. Μελέτες έχουν καταλήξει στη θετική συσχέτιση της περιεκτικότητας των οίνων και των σταφυλιών σε ολικά φαινολικά και της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας (Arnous et al., 2002b; Coletta et al., 2014; Monagas et al., 2005; Psarra et al., 2002; Rockenbach et al., 2011; Van Leeuw et al., 2014).

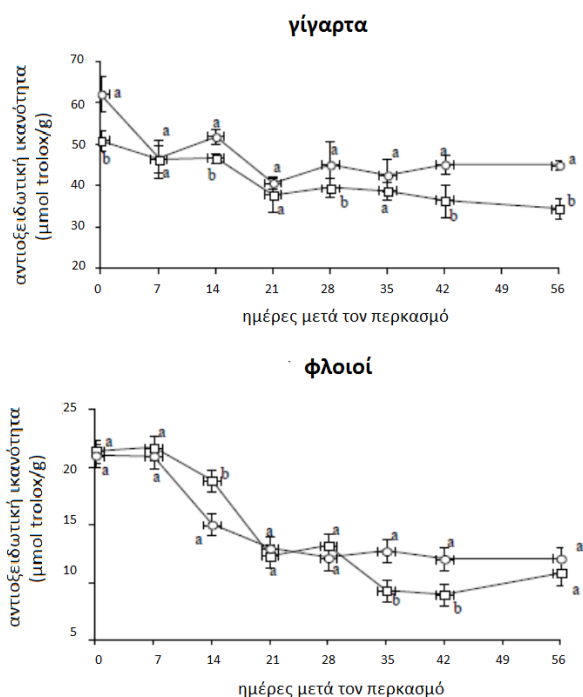
Ο φυσιολογικός ρόλος των αντιοξειδωτικών, είναι η αποφυγή της βλάβης των κυτταρικών συστατικών. Τα αντιοξειδωτικά είναι ενώσεις που μπορούν να καθυστερήσουν ή να αναστείλουν την οξείδωση των λιπιδίων ή άλλων μορίων με αναστολή της έναρξης ή εξάπλωσης αλυσιδωτών οξειδωτικών αντιδράσεων. Η αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών ενώσεων οφείλεται κυρίως στις οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες και μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην δέσμευση και εξουδετέρωση των ελεύθερων ριζών. Η ικανότητα ορισμένων φαινολικών ενώσεων να δρουν ως αντιοξειδωτικά έχει αποδειχθεί βάσει των πολυάριθμων αναφορών της βιβλιογραφίας. Αρκετοί ερευνητές έχουν διερευνήσει την αντιοξειδωτική δράση των φλαβονοειδών ενώσεων και έχουν προσπαθήσει να καθορίσουν τα δομικά τους χαρακτηριστικά που συμβάλλουν στην ικανότητα αυτή (Ricardo da Silva et al., 1991; Velioglu et al., 1998).

Η αντιοξειδωτική δράση των φλαβονοειδών οφείλεται περισσότερο στο είδος και τον αριθμό των υποκατάστατων τους παρά στο βασικό σκελετό τους. Η πιο σημαντική παράμετρος αντιοξειδωτικής δράσης είναι ο αριθμός των ελεύθερων υδροξυλίων. Ειδικά τα υδροξύλια του Β δακτυλίου (Εικόνα 2.2) είναι αυτά που μετέχουν κυρίως στη δράση των φλαβονοειδών (Pannala et al., 2001; Rice - Evans et al., 1996) γιατί μπορούν να λειτουργήσουν ως δότες κατιόντων υδρογόνου σε ελεύθερες

ρίζες. Ο Α δακτύλιος δεν παίζει σημαντικό ρόλο στη συνολική αντιοξειδωτική δράση. Όσον αφορά το δακτύλιο C, η παρουσία υδροξυλίου στην 3-θέση αυξάνει σημαντικά την αντιοξειδωτική δράση. Μεθυλίωση ή γλυκοζυλίωση του υδροξυλίου στην 3-θέση αναστέλλει την αντιοξειδωτική δράση που οφείλεται σε αυτό (Burda & Oleszek, 2001; Velioglu et al., 1998; Rice - Evans et al., 1996). Αν ο C δακτύλιος είναι ανοικτός ή κλειστός δεν επηρεάζει τη συνολική δράση γιατί και οι χαλκόνες που έχουν ανοικτό C δακτύλιο έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση, ενώ η ύπαρξη διπλού δεσμού την αυξάνει (Rice- Evans et al., 1996; Ratty & Das, 1988). Στη χημική τους δομή οφείλεται ότι είναι πιο αποτελεσματικά αντιοξειδωτικά (in vitro μελέτες) από τις βιταμίνες E και C (Rice- Evans et al., 1996).

Ο ρόλος των φλαβονοειδών στον τομέα της υγείας και της αντιγήρανσης (Fontana et al., 2013) έχει προκαλέσει ενδιαφέρον για αυτές τις ενώσεις. Ένα ευρύ φάσμα των μελετών έχουν δείξει αντιβακτηριακές, αντιφλεγμονώδεις και αντιθρομβωτικές ιδιότητες (Velioglu et al., 1998). Η δομή και ο μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP) επηρεάζει την αντιοξειδωτική ικανότητα των φλαβαν-3-ολών (Monagas et al., 2005; Ricardo da Silva et al., 1991). Εκτός από τις θεραπευτικές ιδιότητες που έχουν στα καρδιολογικά νοσήματα οι φλαβαν-3-όλες των γιγάρτων έχουν δείξει αντικρκινικές ιδιότητες, βοηθάνε κατά του έλκους και αναστέλλουν ορισμένα ανεπιθύμητα ένζυμα (Monagas et al., 2005).

Για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας σε σταφύλια και οίνους έχουν αναφερθεί διαφορετικές εκφράσεις αποτελεσμάτων και διαφορετικό αντιδραστήριο αναφοράς ανάλογα με τη μέθοδο που εφαρμόστηκε (Antoniolli et al., 2015; Fontana et al., 2013). Έχουν χρησιμοποιηθεί οι μέθοδοι ORAC (oxygen radical absorbance capacity (Antoniolli et al., 2015; Monagas et al., 2005; Van Leeuw et al., 2014), BRAI (Briggs-Rauscher Antioxidant Index) και TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) (Coletta et al., 2014), με έκφραση των αποτελεσμάτων με το αντιδραστήριο DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) (Van Leeuw et al., 2014; Coletta et al., 2014) και με το αντιδραστήριο ABTS (2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (Jordão & Correia, 2012).



Εικόνα 2.8 Αντιοξειδωτική ικανότητα γιγάρτων και φλοιών που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο DPPH κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης για δύο ερυθρές ποικιλίες (O) Tinta Roriz και (□) Touriga Nacional (Πηγή: Jordão and Correia, 2012)

Σε μελέτες που έχουν γίνει έχει αποδειχτεί η επίδραση της ποικιλίας και του συστήματος διαμόρφωσης στην αντιοξειδωτική ικανότητα των οίνων (Coletta et al., 2014; Palliotti, 2012). Παράλληλα, έχει παρατηρηθεί συσχέτιση της αντιοξειδωτικής ικανότητας με τα ολικά φαινολικά, κυρίως αυτών που προσδιορίζονται με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu (Kefalas et al., 2003; Rockenbach et al., 2011) και τις συγκεντρώσεις των φλαβαν-3-όλων (Coletta et al., 2014; Jordão & Correia, 2012). Επιπλέον, έχει προσδιοριστεί η μεταβολή της αντιοξειδωτικής ικανότητας σε φλοιούς και γίγαρτα κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης χωρίς ωστόσο να έχει παρατηρηθεί συγκεκριμένο μοτίβο αλλά αναφέρονται διαφορές ανάλογα με την ποικιλία (Jordão & Correia, 2012). Ενδεικτικά στην Εικόνα 2.8 εμφανίζεται η πορεία αυτή με τη μέθοδο DPPH για τις ποικιλίες Tinta Roriz και Touriga Nacional (Jordão & Correia, 2012). Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί τιμές αντιοξειδωτικής ικανότητας των φλαβανοειδών εκφρασμένες ως ισοδύναμα Trolox (TEAC), ενδεικτικά αναφέρονται ότι σε ισομοριακές ποσότητες για την κερκετίνη ήταν 4,7 mM, για την κατεχίνη 2,4 mM και για τη ρουτίνη 2,4 mM (Rice- Evans et al., 1996).

Τα καλύτερα αντιοξειδωτικά είναι τα μόρια τα οποία μπορούν να δώσουν ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο ή άτομο υδρογόνου ώστε να αντιδράσουν με ελεύθερες ρίζες. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι οι ανθοκυάνες των φυτών και η αντιοξειδωτική τους ικανότητα, συμβάλλουν στην προστασία τους από προσβολές (Castañeda - Ovando et al., 2009). Έχει αναφερθεί γραμμική συσχέτιση μεταξύ των τιμών της αντιοξειδωτικής ικανότητας και της περιεκτικότητας σε ανθοκυάνες σε βατόμουρα, σμέουρα και φράουλες (Wang & Lin, 2000; Heinonen et al., 1998). Παράλληλα, έχει αποδειχτεί ότι οι ερυθροί οίνοι εμφανίζουν προστατευτική επίδραση επί της LDL (λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας) που αποτρέπουν την οξείδωση της (Rice-Evans et al., 1996).

Οι Bagchi et al. (1998) αναφέρουν ότι οι ανθοκυανιδίνες έχουν δείξει υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση από τις βιταμίνες C και E, ενώ αρκετές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην θετική επίδραση των ανθοκυανών για την πρόληψη του καρκίνου και τις θεραπευτικές ιδιότητες λόγω της βιολογικής τους δραστηριότητας (Castañeda - Ovando et al., 2009). Η αντιοξειδωτική τους ιδιότητα έχει αποδοθεί στο άγλυκο μέρος του μορίου τους, κι αυτό έχει διαπιστωθεί για την κυανιδίνη αλλά και για κάποιους γλυκοζίτες της (Wang et al., 1999). Σε προηγούμενες μελέτες, η αντιοξειδωτική δράση των μεμονωμένων ανθοκυανιδινών (αγλυκόνες) εκφρασμένη ως ισοδύναμα Trolox (TEAC) έχει αναφερθεί να κυμαίνεται από 2,1 και 2,2 mM για τη μαλβιδίνη και την παιονιδίνη αντίστοιχα και σε 4,4 mM για την κυανιδίνη. Ο αριθμός των υποκατάστατων στην θέση 3 του μορίου (Εικόνα 2.5), ο βαθμός οξείδωσης του C δακτυλίου, ο βαθμός υδροξυλίωσης και η εστεροποίηση με φαινολικά οξέα, θεωρούνται καθοριστικοί παράγοντες για την εκδήλωση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των ανθοκυανών (Kähkönen & Heinonen, 2003; Lapidot et al., 1999; Wang et al., 1999).



Ωστόσο, αναφέρεται ότι η γλυκοζυλίωση της θέσης 3 των ανθοκυανιδινών μειώνει την αντιοξειδωτική δράση του μορίου (Rice- Evans et al., 1996).

Οι Jordão & Correira (2012) μελέτησαν τη συσχέτιση μεταξύ των επιμέρους ανθοκυανών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας των φλοιών κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης σταφυλιών. Παρατήρησαν ότι υπήρχε αρνητική σχέση μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν ανεξάρτητα της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας και των ποικιλιών που μελετήθηκαν, υποδηλώνοντας ότι οι ανθοκυάνες δεν είναι ο πιο ισχυρός αμυντικός μηχανισμός που αναπτύσσεται στους φλοιούς των σταφυλιών κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ωρίμανσης. Παράλληλα υποστήριξαν ότι οι τιμές της αντιοξειδωτικής ικανότητας που προσδιορίστηκαν στους φλοιούς οφείλονται κυρίως σε άλλες ενώσεις όπως προανθοκυανιδίνες, φλαβονόλες και φαινολικά οξέα που έχουν πιο ισχυρή αντιοξειδωτική δράση (Burda & Oleszek, 2001; Rice- Evans et al., 1996). Οι Meyer et al. (1997) κατέληξαν στο ότι οι ανθοκυάνες των εκχυλισμάτων των σταφυλιών έχουν μέτρια συσχέτιση με την αναστολή της οξείδωσης της LDL, η οποία έχει αποδοθεί κυρίως στην συνολική περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις. Οι Kallithraka et al. (2005) παρατήρησαν σε δείγματα ελληνικών ποικιλιών κατά τη συγκομιδή, χαμηλή συσχέτιση της συνολικής περιεκτικότητας των ανθοκυανών των φλοιών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων τους. Τέλος, σύμφωνα με τον Orak (2007), η αντιοξειδωτική ικανότητα των ερυθρών σταφυλιών δεν έχει πάντα σχέση με την περιεκτικότητά τους σε ανθοκυάνες.

Μολονότι οι αναλυτικές μέθοδοι *in vitro* απέδειξαν την αντικαρκινική δραστηριότητα των ανθοκυανιδινών, οι επιδημιολογικές μελέτες δεν έχουν καταλήξει σε παρόμοια δράση των ενώσεων αυτών και έτσι ο *in vivo* ρόλος τους παραμένει αμφίβολος (Wang et al., 2008) και απαιτείται περαιτέρω έρευνα.

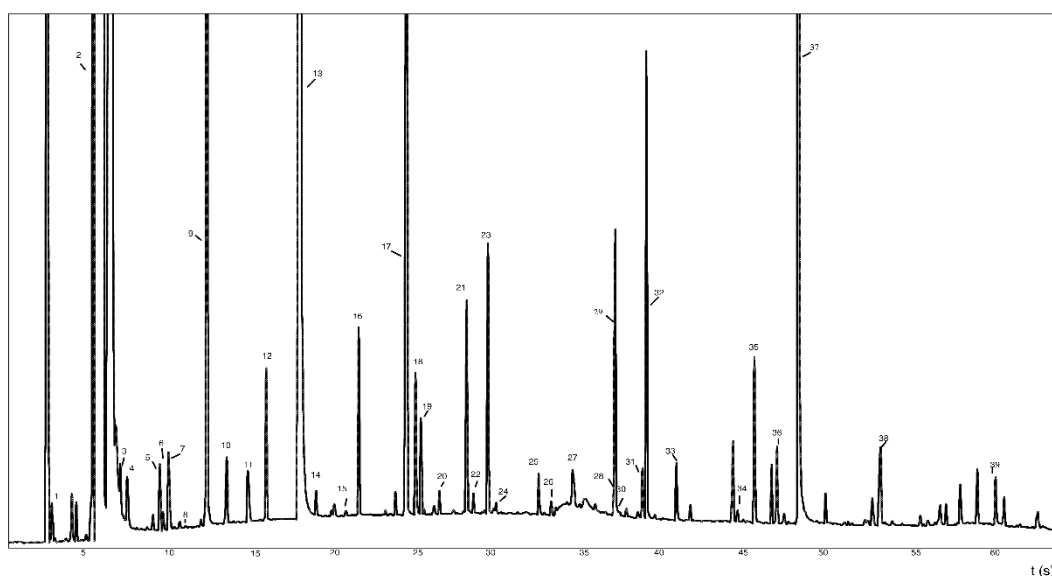
2.2 Πτητικά συστατικά που συμμετέχουν στο άρωμα των σταφυλιών και των οίνων

Το άρωμα του οίνου αποτελεί τον πιο σημαντικό λόγο για να γίνει ένα κρασί αποδεκτό ή όχι από τον καταναλωτή, καθώς από το άρωμά του μπορεί να καταλάβει αν έχει κάποιο ελάττωμα ή πολύ απλά αν ταιριάζει στο γούστο και στην προσωπικότητά του.

Το άρωμα του οίνου οφείλεται στις διάφορες πτητικές χημικές ενώσεις που περιέχονται σε αυτόν και το καθιστά ιδιαίτερα πολύπλοκο. Δεν υπάρχει μεγάλη σαφήνεια για το τι καθιστά ένα συστατικό οσμηρό καθώς υπάρχουν εκατοντάδες αρωματικές ουσίες από διάφορες κατηγορίες χημικών ενώσεων. Απαραίτητη ιδιότητα ενός αρωματικού είναι η πτητικότητά του η οποία επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες του οίνου, όπως η περιεκτικότητά του μέσου σε σάκχαρα, ο αλκοολικός τίτλος και η θερμοκρασία. Σημαντικό ρόλο παίζουν και τα μη πτητικά συστατικά, για παράδειγμα οι μαννοπρωτεΐνες οι οποίες δεσμεύουν σημαντικά αρωματικά συστατικά όπως β-

ιονόνη και εξανοϊκός αιθυλεστέρας, ενώ αυξάνουν την πτητικότητα άλλων όπως οκτανοϊκός αιθυλεστέρας και δεκανοϊκός αιθυλεστέρας (Jackson, 2002).

Έχουν εντοπιστεί πάνω από 800 πτητικά συστατικά που συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων και αρκετά από αυτά έχουν προσδιοριστεί ποσοτικά σε μεγάλο αριθμό οίνων, ενώ οι συγκεντρώσεις τους μπορεί να εμπεριέχονται από ng L^{-1} έως mg L^{-1} (Ferreira et al., 2000; Ferreira et al., 2002). Στην Εικόνα 2.9 παρουσιάζεται ένα χρωματογράφημα οίνου μετά από ανάλυση με αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography – Flame Ionization Detector, GC-FID) όπου έχει ταυτοποιηθεί μεγάλος αριθμός πτητικών ενώσεων.



Εικόνα 2.9 Χρωματογράφημα εκχυλίσματος παλαιωμένου οίνου από ερυθρή Ισπανική ποικιλία σε GC-FID, στήλη DB-20. Ταυτοποίηση ορισμένων κορυφών 1, ακεταλδεϋδη; 2, οξικός αιθυλεστέρας; 3, ισοβουτηρικός αιθυλεστέρας; 4, διακετύλιο; 5, 2-βουτανόλη (εσωτερικό πρότυπο); 6, βουτυρικός αιθυλεστέρας; 7, 1-προπανόλη; 8, 3-μεθυλο βουτυρικός αιθυλεστέρας; 9, ισοβουτανόλη; 10, ισοαμυλικός αιθυλεστέρας; 11, 1-βουτανόλη; 12, 4-μεθυλ 2 πεντανόλη (εσωτερικό πρότυπο); 13, ισοαμυλική αλκοόλη; 14, εξανοϊκός αιθυλεστέρας;; 18, 1-εξανόλη; 21, 2-οκτανόλη (εσωτερικό πρότυπο) 22, οκτανοϊκός αιθυλεστέρας; 23, οξικό οξύ; 24, φουρφουράλη; 26, προπανοϊκό οξύ; 27, ισοβουτυρικό οξύ; 28, βουτυρικό οξύ; 29, 31, ισοβαλερικό οξύ; 33, μεθιονόλη; 35, εξανοϊκό οξύ. (Πηγή: Ortega et al., 2001)

Είναι αποδεκτό ότι το άρωμα των οίνων δεν είναι αποτέλεσμα μιας μόνο κυρίαρχης ένωση, που προσδίδει ένα χαρακτηριστικό άρωμα σε έναν οίνο ή σε έναν τύπο του οίνου, αλλά σε ένα πλήθος πτητικών που συνεισφέρουν στον αρωματικό χαρακτήρα (Francis et al., 2005). Σε ορισμένους τύπους οίνου, μπορεί να υπάρχουν κάποιες πτητικές ενώσεις σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις που μπορεί να έχουν μεγάλη επίδραση στο αρωματικό δυναμικό (Segurel et al., 2004), ενώ άλλες σε μεγαλύτερες να έχουν μικρή συμβολή σε αυτό (Ferreira et al., 2000). Ακόμα και αν ορισμένοι οίνοι χαρακτηρίζονται από κάποια οσμή, στο τελικό αποτέλεσμα εμπλέκονται συστατικά τα οποία δεν γίνονται άμεσα αντιληπτά. Η δυνατότητα αυτή οφείλεται στο κατώφλι αντίληψης το οποίο είναι η



μικρότερη συγκέντρωση στην οποία μπορεί να γίνει αντιληπτή μία πτητική ένωση (Jackson, 2002; Ribereau-Gayon et al., 1999).

Οι πτητικές-αρωματικές ενώσεις που συναντώνται στους οίνους μπορεί να προέρχονται από το σταφύλι ή να εμφανίζονται κατά την αλκοολική ζύμωση και την παλαίωση (Forde et al., 2011). Συνεπώς το αρωματικό δυναμικό του οίνου εξαρτάται από την ποικιλία (Ferreira et al., 2002; Forde et al., 2011; Segurel et al., 2004), το έδαφος, το κλίμα και τις διάφορες τεχνικές καλλιέργειας (Bindon et al., 2007; dos Santos et al., 2007; Koundouras et al., 2009), τα διάφορα βιοχημικά φαινόμενα, τις οξειδώσεις και τις υδρολύσεις που γίνονται πριν και κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (Garde-Cerdán et al., 2006a), τον τρόπο οινοποίησης (εκχύλιση, συμπαραμονή γλεύκους με τα στέμφυλα), αλλά και τις χημικές και ενζυμικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη συντήρηση και παλαίωση του οίνου στο βαρέλι ή στη φιάλη (Garde-Cerdán et al., 2004; Garde-Cerdán et al., 2006b).

2.2.1 Προέλευση πτητικών ενώσεων

Οι πτητικές ενώσεις του οίνου, ανάλογα με το ποια είναι η προέλευσή τους, χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Έτσι χαρακτηρίζονται ως πρωτογενή ή ποικιλιακά τα αρώματα που προέρχονται από το σταφύλι και διατηρούνται στον οίνο, ως δευτερογενή αυτά που αναπτύσσονται κατά την αλκοολική ζύμωση και ως τριτογενή αυτά που εμφανίζονται στην παλαίωση τόσο στο βαρέλι όσο και στη φιάλη. Ο συνδυασμός του δευτερογενούς και τριτογενούς αρώματος είναι αυτός που κάνει τον οίνο τόσο διαφορετικό σε σχέση με την πρώτη ύλη παραγωγής του, το γλεύκος. Ωστόσο, το πρωτογενές άρωμα είναι αυτό που δίνει ταυτότητα σε έναν οίνο, καθώς τα αρωματικά συστατικά του σταφυλιού παίζουν τον κύριο ρόλο στην ποιότητα και στον τύπο του οίνου που θα παραχθεί.

Τα αρώματα που χαρακτηρίζουν έναν οίνο διαφέρουν από το αρωματικό δυναμικό που παρουσιάζει το γλεύκος πριν την οινοποίηση. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην ύπαρξη πρόδρομων συστατικών στο σταφύλι (Forde et al., 2011), ακόμα και σε άοσμη μορφή, που μετατρέπονται σε αρωματικά κατά την οινοποίηση και μαζί με τα υπόλοιπα αρωματικά του σταφυλιού προσδίδουν το ποικιλιακό άρωμα στους οίνους (Clarke, 2004; Jackson, 2002). Το ιδιαίτερο ποικιλιακό άρωμα ενός οίνου αποτελεί πρωτεύον χαρακτηριστικό της ποιότητάς του, ενώ το χαρακτηριστικό άρωμα της κάθε ποικιλίας δεν εκφράζεται πάντα και όταν εκφράζεται δεν έχει την ίδια ένταση. Ο βαθμός που παρουσιάζεται εξαρτάται από τον κλώνο της ποικιλίας, τις περιβαλλοντικές και καλλιεργητικές συνθήκες (Fragasso et al., 2012; Kotseridis et al., 1999a; Kotseridis et al., 1998; Qian et al., 2009; Song et al., 2012) καθώς και τον τρόπο οινοποίησης (Jackson, 2002; Ribereau-Gayon et al., 1999). Σε πολλές ποικιλίες υπάρχει κάποιο συγκεκριμένο άρωμα που τείνει να αποτελέσει γνώρισμά της. Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό συνδέεται με την παρουσία ενός συστατικού, σε άλλες οφείλεται σε

περισσότερα συστατικά, ενώ σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να μην οφείλεται σε κάποια συγκεκριμένη ομάδα χημικών ενώσεων αλλά σε ποσοτικές διαφορές (Clarke, 2004; Jackson, 2002).

Τα συστατικά που συμβάλλουν στο πρωτογενές άρωμα του οίνου μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ενώσεις με εξέχουσα σημασία στο άρωμα του οίνου που αυξάνουν το χαρακτηριστικό και ποικιλιακό άρωμα, όπως η 2-μεθόξυ-3-ισοβουτυλική-πυραζίνη που δίνει χορτώδη αρώματα, όπως της πιπεριάς, στις ποικιλίες Sauvignon blanc, Cabernet sauvignon και Merlot (Kotseridis et al., 1998; Kotseridis et al., 1999b). Ωστόσο, ο όρος ποικιλιακό άρωμα δεν συνεπάγεται ότι κάθε ποικιλία σταφυλιού έχει συγκεκριμένες πτητικές ενώσεις και μπορεί να οφείλεται στις διαφορετικές συγκεντρώσεις ορισμένων πτητικών συστατικών. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι ενώσεις που συνεισφέρουν στην πολυπλοκότητα, αλλά δεν είναι μοναδικές και χαρακτηριστικές για την ποικιλία, όπως οι οξικοί εστέρες των ανώτερων αλκοολών που προσδίδουν φρουτώδες άρωμα. Οι πτητικές αυτές ενώσεις μπορεί να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από το κατώφλι αντίληψης και δεν επηρεάζουν άμεσα το άρωμα ή το μπουκέτο του οίνου αλλά μπορεί να συνεισφέρουν έμμεσα στο αρωματικό προφίλ (Clarke, 2004; Jackson, 2002; Ribereau-Gayon et al., 1999).

Κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης έχουμε τη δημιουργία των δευτερογενών αρωμάτων που αποτελούν ποιοτικά και ποσοτικά το σημαντικότερο μέρος των πτητικών του οίνου. Αρκετοί εστέρες παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση. Συναντώνται συχνά στους νέους οίνους και δίνουν αρώματα φρούτων κυρίως αχλαδιού και μπανάνας, όπως ο εξανοϊκός και ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας (Ferreira et al., 2000; Garde-Cerdán et al., 2006a). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα αρώματα που προκύπτουν κατά τη μηλογαλακτική ζύμωση (Clarke & Bakker 2004; Grainger, 2009).

Μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης και κατά τη διαδικασία της παλαίωσης-ωρίμανσης των οίνων πραγματοποιούνται διάφορες χημικές αντιδράσεις οξειδωσης. Παρατηρείται μείωση των τερπενίων και των εστέρων ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται παρουσία νέων πτητικών ενώσεων που εκχυλίζονται από το βαρέλι (Garde-Cerdán et al., 2004; Garde-Cerdán et al., 2006b) και όλα μαζί θα αποτελέσουν το τριτογενές άρωμα του οίνου. Συνηθίζεται να χρησιμοποιείται ο όρος 'μπουκέτο' για την περιγραφή του αρώματος των παλαιωμένων οίνων, ωστόσο η θετική εξέλιξη των αρωμάτων κατά την ωρίμανση των οίνων μειώνεται μετά από κάποια χρόνια ενώ επηρεάζεται από τις συνθήκες συντήρησής τους (θερμοκρασία, υγρασία, φως) στη φιάλη (Ribereau-Gayon et al., 1999).

2.2.2 Ομάδες πτητικών ενώσεων

Οι πτητικές ενώσεις που συναντώνται στους οίνους είναι οργανικές ενώσεις και ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες οι οποίες περιγράφονται στη συνέχεια.



Τα πτητικά οργανικά οξέα συμμετέχουν σε μεγάλο βαθμό στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων διαμορφώνοντας το άρωμα τους. Το πιο σημαντικό πτητικό οξύ που συναντάμε στους οίνους είναι το οξικό οξύ το οποίο έχει τη μυρωδιά ξιδιού και συνδέεται κυρίως με άσχημες οσμές, ελαττώματα και προσβολή του οίνου από οξικά βακτήρια. Είναι υποπροϊόν του μεταβολισμού των ζυμών και των βακτηρίων, αλλά μπορεί να αυξηθεί και κατά την παλαίωση σε βαρέλι από την υδρόλυση των ημικυτταρινών (Jackson, 2008). Σε μικρές συγκεντρώσεις συμβάλλει στην πολυπλοκότητα του μπουκέτου αλλά σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα 300 mg L⁻¹ θεωρείται ως πολύ σημαντικό ελάττωμα του οίνου (Jackson, 2002).

Από τις αλκοόλες, η αιθανόλη αποτελεί κύριο συστατικό των οίνων και συμβάλλει τόσο στη γεύση όσο και στο άρωμα τους. Ωστόσο, οι αλκοόλες που επηρεάζουν σημαντικά το άρωμα των οίνων είναι οι ανώτερες αλκοόλες που έχουν 3 με 6 άτομα άνθρακα και εμφανίζουν έντονο άρωμα. Κυριότερες από αυτές είναι 2-μεθυλο-1-προπανόλη (ισοβουτυρική αλκοόλη), 2-μεθυλο-1-βουτανόλη και 3-μεθυλο-1-βουτανόλη (ισοαμυλική αλκοόλη) με αρώματα καμένου και ζυμέλαιου, ποικίλες εξανόλες με χορτώδες άρωμα και η 2-φαινυλαιθανόλη με άρωμα τριαντάφυλλου (Escudero et al., 2007; Ferreira et al., 2002; Jackson, 2002; Jackson, 2008; Kotseridis & Baumes 2000). Οι περισσότερες αποτελούν δευτερογενείς μεταβολίτες των ζυμών αλλά και των βακτηρίων. Κατά κανόνα έχουν άσχημη οσμή και σε μεγάλες συγκεντρώσεις καταστρέφουν το άρωμα του οίνου, σε χαμηλές όμως συγκεντρώσεις προσφέρουν πολυπλοκότητα στο μπουκέτο (Jackson, 2002).

Η ακεταλδεΐδη είναι η κύρια αλδεΐδη των οίνων και είναι προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης. Παρότι η παρουσία της πάνω από κάποια συγκέντρωση θεωρείται ως ελάττωμα, σε συνδυασμό με άλλα οξειδωμένα συστατικά συμμετέχει στο μπουκέτο των οίνων sherry και άλλων οξειδωμένων οίνων. Οι αλδεΐδες υπάρχουν στο σταφύλι, αλλά οξειδώνονται κατά τη διαδικασία οινοποίησης στις αντίστοιχες αλκοόλες (Clarke, 2004). Στη διάρκεια της ζύμωσης παράγονται και κάποιες κετόνες αλλά ελάχιστες παίζουν ρόλο στο αρωματικό προφίλ. Για παράδειγμα το διακετύλιο σε χαμηλή συγκέντρωση δίνει αρώματα βουτύρου, φιστικιού και ψημένου, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις δίνει άσχημη οσμή βουτύρου και γάλακτος και συνδέεται με την προσβολή από γαλακτικά βακτήρια (Jackson, 2002). Οι κετόνες β-δαμασκηνόνη και β-ιονόνη με αρώματα τριαντάφυλλου και βιολέτας αντίστοιχα προέρχονται από το σταφύλι και έχουν προσδιοριστεί σε ερυθρές (Kotseridis et al., 1999c; Kotseridis et al., 1999d) και λευκές ποικιλίες (González-Barreiro et al., 2014), ενώ οι συγκεντρώσεις τους μπορεί να επηρεαστούν από τις καλλιεργητικές τεχνικές που εφαρμόζονται στα πρέμνα (Bindon et al., 2007).

Οι εστέρες είναι η μεγαλύτερη ομάδα πτητικών ενώσεων που συναντώνται στους οίνους, καθώς πάνω από 160 έχουν απομονωθεί και ταυτοποιηθεί σε αυτούς. Οι περισσότεροι είναι σε ίχνη και έχουν είτε χαμηλή πτητικότητα είτε ήπια οσμή. Ωστόσο, οι πιο κοινοί βρίσκονται πάνω από το

κατώφλι αντίληψης, έχουν φρουτώδες άρωμα και συμβάλλουν στο άρωμα των νέων οίνων (Escudero et al., 2007; Ferreira et al., 2002). Οι εστέρες δημιουργούνται μεταξύ της αιθανόλης και οξέων, τα οποία μπορεί να είναι μη πτητικές ενώσεις. Εμφανίζονται κυρίως κατά την αλκοολική ζύμωση και αποτελούν το δευτερογενές άρωμα του οίνου, μπορεί όμως να δημιουργηθούν κατά την παλαίωση. Κατά την αλκοολική ζύμωση η συγκέντρωση των αιθυλεστέρων μπορεί να επηρεαστεί από διάφορες παραμέτρους όπως η συγκέντρωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων και η θερμοκρασία της ζύμωσης (Saerens et al., 2008) Οι μικρού μοριακού βάρους εστέρες έχουν φρουτώδη αρώματα (ανανά, μπανάνα, μήλο), ενώ όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα το άρωμα αλλάζει σε σαπούνι, κεριά και λάδι (Jackson, 2002). Οι διακλαδισμένοι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων είναι λιγότερο πτητικές ενώσεις από τους αντίστοιχους με ευθεία αλυσίδα, ωστόσο, συμβάλλουν σημαντικά στο άρωμα του οίνου και αυξάνονται κατά την παλαίωσή του (Sumbly et al., 2010).

Στα τερπένια οφείλεται η χαρακτηριστική μυρωδιά των αρωμάτων λουλουδιών και φρούτων, κυρίως εσπεριδοειδών, που αναδύονται κυρίως από τους λευκούς οίνους (González-Barreiro et al., 2014; Ribereau-Gayon et al., 1999). Στα σταφύλια βρίσκονται σε διάφορα ποσοστά, διατηρούνται κατά την οινοποίηση και συμβάλλουν στο πρωτογενές και ποικιλιακό άρωμα του οίνου (Clarke, 2004; Jackson, 2002; Ribereau-Gayon et al., 1999). Είναι χαρακτηριστικές ενώσεις της οικογένειας των Μοσχάτων σταφυλιών και οίνων, καθώς και των ποικιλιών Gewürztraminer, Pinot Gris, Riesling. Μέχρι σήμερα έχουν ταυτοποιηθεί στους οίνους περίπου 40 τερπένια, αλλά μόνο τα 6 θεωρούνται ότι συμβάλλουν στο άρωμα αυτών (González-Barreiro et al., 2014; Ribereau-Gayon et al., 1999). Χημικά, αποτελούνται από δύο ή περισσότερα τμήματα και είναι παράγωγα του ισοπρενίου (5 άτομα C). Από αυτά σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μονοτερπένια (10 άτομα C) και σесκιτερπένια (15 άτομα C). Τα μονοτερπένια απαντώνται σε διάφορες μορφές, ως απλοί υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, αλκοόλες, οξέα ή εστέρες. Οι αλκοόλες των μονοτερπενίων όπως η λιναλόλη, α-τερπινεόλη, γερανιόλη και κιτρονελόλη παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον από άποψη συνεισφοράς στο άρωμα των οίνων καθώς σε αυτές οφείλονται οι οσμές εσπεριδοειδών και λουλουδιών (Jackson, 2002; Ribereau-Gayon et al., 1999).

Οι λακτόνες είναι κυκλικοί εστέρες που προέρχονται από ενδομοριακή εστεροποίηση μεταξύ των ομάδων του καρβοξυλίου και του υδροξυλίου. Προκύπτουν από πολλές πηγές κυρίως όμως εκχυλίζονται από το ξύλο του βαρελιού και ονομάζονται δρύινες λακτόνες. Τέτοιες είναι η trans-ουίσκι λακτόνη και η cis-ουίσκι λακτόνη που έχουν αρώματα ξύλου και καρύδας (Garde-Cerdán et al., 2004; Garde-Cerdán et al., 2006b).

Ακόμα μία κατηγορία ενώσεων που συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων είναι οι πτητικές φαινόλες. Βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις στο γλεύκος, αλλά αυξάνονται στη διάρκεια της ζύμωσης και



της ωρίμανσης στο βαρέλι. Οι πιο σημαντικές είναι οι βινυλο-φαινόλες και οι αιθυλο-φαινόλες, καθώς προσδίδουν αρνητικές οσμές στους οίνους και συγκεκριμένα φαρμακείου και στάβλου αντίστοιχα (Ribereau-Gayon et al., 1999). Η χρήση των δρύινων βαρελιών για την παλαίωση των οίνων είναι υπεύθυνη για την παρουσία και άλλων πτητικών φαινολών, όπως είναι η ευγενόλη σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις και οι κρεσόλες σε μικρότερες. Η παρουσία των φαινολών αυτών εξαρτάται από το βαθμό καψίματος του βαρελιού, δηλαδή αν το ξύλο δεν έχει υποστεί κάψιμο ή εαν το κάψιμο είναι μέτριο ή υψηλό (Clarke, 2004). Υπάρχουν ενώσεις που αυξάνονται με το βαθμό καύσης του βαρελιού, όπως η φουρφουράλη, ενώ στην ίδια ομάδα των φαινολικών αλδευδών ανήκουν η βανιλίνη και η συριγκαλδεΰδη με άρωμα βανίλιας, και η βενζαλδεΰδη με άρωμα αμυγδάλου.

Οι θειούχες ενώσεις θεωρούνται υπεύθυνες για πολλές δυσσομίες, ωστόσο ορισμένες συμβάλλουν στην περιπλοκότητα του μπουκέτου των οίνων (Jackson, 2000). Τα σουλφίδια είναι ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους θείο μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Κάποια από αυτά είναι το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS, αρώματα σπαραγγιού, λάχανου, βρασμένου καλαμποκιού), διαιθυλοσουλφίδιο (άρωμα σκόρδου), διμεθυλοδισουλφίδιο (αρώματα λάχανου, κρεμμυδιού), διαιθυλοδισουλφίδιο (άσχημη μυρωδιά κρεμμυδιού) (Anocibar Beloqui et al., 1996; Fedrizzi et al., 2007; Mestres et al., 2000; Moreno-Arribas et al., 2009). Οι θειούχες ενώσεις παράγονται κυρίως κατά τον μεταβολισμό των ζυμών και εξαρτώνται από την περιεκτικότητα του γλεύκους σε αζωτούχες ενώσεις (Moreira et al., 2002).

Οι συγκεντρώσεις τους στους οίνους επηρεάζονται από το χρόνο παλαίωσης, ιδιαίτερα στη φιάλη, και συνήθως αυξάνονται με την αναγωγική παλαίωση (Fedrizzi et al., 2007; Jackson, 2008). Επίσης, η έκθεση στο φως μπορεί να ενεργοποιήσει την παραγωγή θειούχων ενώσεων, όπως το *goût de l'umière* στη σαμπάνια που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του διμεθυλοσουλφιδίου δίνοντας την οσμή βρασμένου λάχανου και γαρίδας (Jackson, 2002; Jackson, 2008). Οι περισσότερες θειούχες ενώσεις δεν επηρεάζονται από την ποικιλία. Εξίαιρεση αποτελούν οι μερκαπτάνες αιθανικός-2-θειο-αιθυλεστέρας και αιθανικός-3-θειο-προπυλεστέρας οι οποίες έχουν ανιχνευτεί σε οίνους της ποικιλίας Sauvignon blanc και Sémillon και είναι υπεύθυνες για την οσμή καμένου και ψημένου κρέατος, καθώς και το διμεθυλοσουλφίδιο που συμμετέχει στο ποικιλιακό άρωμα ορισμένων οίνων όπως Syrah και Grenache noir, Merlot, Ξινόμαυρο (Anocibar Beloqui et al., 1996; Fedrizzi et al., 2007; Kyraleou et al., 2012; Segurel et al., 2004)

2.3 Αμπελουργικοί παράγοντες και επίδραση τους στη σύσταση των σταφυλιών και των οίνων

Οι αμπελουργικές τεχνικές επηρεάζουν άμεσα αλλά και έμμεσα την ποιότητα των σταφυλιών και των οίνων. Οι περισσότερες αμπελουργικές πρακτικές που εφαρμόζονται όπως η άρδευση, η λίπανση, τα συστήματα διαμόρφωσης και η διαχείριση του φυλλώματος επιδρούν στην αναλογία βλάστησης/παραγωγής. Σε ορισμένες περιπτώσεις η μεταβολή αυτή μπορεί να έχει θετική και σε άλλες αρνητική επίδραση στη ποιότητα των σταφυλιών και κατά επέκταση των παραγόμενων οίνων.

Η περιεκτικότητα των ραγών σε φαινολικά και αρωματικά συστατικά εξαρτάται από ένα πλήθος περιβαλλοντικών (Cacho et al., 1992; Jackson et al., 1993; Monagas et al., 2003; Rodríguez Montealegre et al., 2006) και αμπελουργικών (Bergqvist et al., 2001; González - Neves et al., 2004; Koundouras et al., 2006; Mota et al., 2011; Ojeda et al., 2002; Pérez Lamela et al., 2007; Río Segade et al., 2009; Vian et al., 2006) παραγόντων. Επιπλέον, η ποικιλία θεωρείται καθοριστική για τη σύσταση των ραγών σε φαινολικές και πτητικές ενώσεις και κατά συνέπεια των οίνων που παράγονται (Bordiga et al., 2011; Obreque-Slier et al., 2010; Mattivi et al., 2008; Kallithraka et al., 2005; Romero - Cascales et al., 2005b; Ferreira et al., 2000, Cacho et al., 1992). Στη συνέχεια αναπτύσσονται οι παράγοντες που ελέγχθηκαν κατά την διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, οι οποίες είναι το σύστημα διαμόρφωσης και οι συνθήκες άρδευσης των πρέμνων που εφαρμόστηκαν στα αμπελοτεμάχια που μελετήθηκαν.

2.3.1 Σύστημα διαμόρφωσης

Τα συστήματα διαμόρφωσης των πρέμνων αφορούν τον τρόπο με τον οποίο είναι διευθετημένα στο χώρο τα υπέργεια τμήματα του πρέμνου και επιτυγχάνεται κυρίως με τα κατάλληλα κλαδέματα και την υποστήριξη της βλάστησης. Με τον όρο αυτό περιγράφονται οι τεχνικές και οι διαδικασίες που εφαρμόζονται σε ένα πρέμνο ώστε να αξιοποιηθούν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο οι ιδιότητες μιας ποικιλίας και τα εδαφοκλιματικά χαρακτηριστικά μιας περιοχής.

Τα συστήματα διαμόρφωσης που χρησιμοποιούνται ποικίλουν από απλά γραμμικά (Guyot, Royat) και κυπελλοειδή μέχρι τα πλέον εξελιγμένα διαιρούμενα συστήματα (Διπλή Κουρτίνα Γενεύης (GDC), Lyre). Τα τελευταία δημιουργήθηκαν με σκοπό την αύξηση της παραγωγής και παράλληλα την παραλαβή προϊόντων ποιότητας σε συνθήκες ηψυχής ζωηρότητας. Κοινό χαρακτηριστικό τους είναι η διαίρεση του φυλλώματος σε δύο τμήματα, είτε οριζόντια είτε κάθετα. Με τον τρόπο αυτό γίνεται καλύτερη εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας που οδηγεί στη δημιουργία ευνοϊκότερου μικροκλίματος στη συνολική κόμη του πρέμνου με παράλληλη εκτόνωση της πλεονάζουσας ευρωστίας.



Η τροποποίηση του συστήματος διαμόρφωσης της αμπέλου είναι μία από τις τεχνικές που εφαρμόζονται για τη μεταβολή της ποιότητας των σταφυλιών και των οίνων. Κάθε σύστημα διαμόρφωσης του πρέμνου προσδίδει ειδικές συνθήκες καλλιέργειας, συμπεριλαμβανομένης της έκθεσης των ραγών στην ηλιακή ακτινοβολία, τον προσανατολισμό του φυλλώματος, την πυκνότητα και το μέγεθος των πρέμνων (Howell et al., 1991; Fragasso et al., 2012; Nan et al., 2013; Reynolds et al., 2009; Reynolds et al., 2004; Zoecklein et al., 2008). Επηρεάζει επίσης τη σχέση της φυλλικής επιφάνειας με την παραγωγή, το μικροκλίμα της ζώνης καρποφορίας, την ωριμότητα των σταφυλιών και κατά συνέπεια επηρεάζει τη σύσταση των ραγών και του παραγόμενου οίνου συμπεριλαμβανομένων των πτητικών ενώσεων και των οργανοληπτικών παραμέτρων (Downey et al., 2004; González - Neves et al., 2004; Fragasso et al., 2012; Mota et al., 2011; Río Segade et al., 2009; Pérez Lamela et al., 2007).

Σε προηγούμενες μελέτες παρατηρήθηκαν διαφορές σχετικά με τη φαινολική σύνθεση των σταφυλιών και των οίνων μεταξύ γραμμικών συστημάτων και οριζόντια διαιρούμενου συστήματος (González - Neves et al., 2004; Mota et al., 2011) και μεταξύ γραμμικών συστημάτων (Coletta et al., 2014; Río Segade et al., 2009). Η επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης στη συγκέντρωση των ανθοκυανών και των επιμέρους μονομερών ανθοκυανών των φλοιών έχει αναφερθεί σε προηγούμενες έρευνες (González - Neves et al., 2004; Río Segade et al., 2009). Επιπλέον, οι González-Neves et al. (2004) παρατήρησαν ότι το σύστημα διαμόρφωσης επηρεάζει τη δυνατότητα εκχύλισης των ανθοκυανών από τους φλοιούς, ενώ παρατηρήθηκε διαφορά και στο προφίλ των ανθοκυανών των οίνων που παράχθηκαν από τα αντίστοιχα συστήματα που μελετήθηκαν. Η επίδραση στο προφίλ των ανθοκυανών έχει αναφερθεί σε διαφορετικές ποικιλίες και από άλλους ερευνητές (Río Segade et al, 2009) αλλά όχι με τον ίδιο τρόπο.

Η επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης στην αρωματική σύσταση των σταφυλιών και των οίνων δεν έχει εκτενώς μελετηθεί, ωστόσο υπάρχουν μελέτες που αναφέρουν την πιθανή επίδραση ως το αποτέλεσμα του διαφορετικού μικροκλίματος της καρποφόρας ζώνης που δημιουργείται σε κάθε σύστημα (González-Barreiro et al., 2015). Σύμφωνα με τους Fragasso et al. (2012) το σύστημα διαμόρφωσης μπορεί να επηρεάσει τη συσσώρευση των πρόδρομων αρωματικών ενώσεων στις ράγες και συνεπώς την αρωματική σύσταση των οίνων. Οι Zoecklein et al. (2008) ανέφεραν επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης σε γλεύκη και οίνους της ποικιλίας Viognier. Συγκεκριμένα, σε πρέμνα που εφαρμόστηκε το διαιρούμενο σύστημα διαμόρφωσης Smart-Dyson προσδιορίστηκαν υψηλότερα επίπεδα πτητικών ενώσεων όπως λιναλοόλη, α-τερπινεόλη, β-δαμασκηνόνη και εξανόλη όταν συγκρίθηκαν με συστήματα με απλά γραμμικά σχήματα (vertical shoot-positioning - VSP) ή με διπλή κουρτίνα Γενεύης (Geneva double Curtain - GDC). Επίσης, οίνοι που προήλθαν από το σύστημα διαμόρφωσης GDC είχαν πιο έντονο άρωμα φρούτων και

λουλουδιών σε σχέση με τα άλλα συστήματα πιθανώς λόγω της εκτεταμένης έκθεση της καρποφόρας ζώνης στην ηλιακή ακτινοβολία. Αντίθετα, άλλοι ερευνητές αναφέρουν υψηλότερα επίπεδα γερανιόλης και γενικά μονοτερπενίων σε γλεύκος Traminette όταν το σύστημα που εφαρμόστηκε ήταν VSP σε σχέση με τα συστήματα Scott Henry, Smart-Dyson ή GDC. Επιπλέον, ο συνδυασμός του λεπτού φυλλώματος με την αφαίρεση των ταχυφυών βλαστών στη ζώνη καρποφορίας, έχει βρεθεί ότι ενίσχυσε το αρωματικό δυναμικό στις ποικιλίες Cabernet Sauvignon και Sauvignon Blanc (González-Barreiro et al., 2015; Ribéreau-Gayón et al., 2006).

2.3.2 Άρδευση

Η άμπελος είναι καλά προσαρμοσμένη στα ημίξηρα κλίματα, όπως αυτό της Μεσογείου, καθώς αναπτύσσει μεγάλο και βαθύ ριζικό σύστημα αλλά και φυσιολογικούς μηχανισμούς για τον έλεγχο της ξηρασίας όπως τον αποτελεσματικό έλεγχο των στομάτων κατά τη διαπνοή. Η άρδευση των οινοποιήσιμων ποικιλιών απαγορευόταν σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες καθώς παραδοσιακά πίστευαν ότι μειώνει την ποιότητα του οίνου. Ωστόσο, ο συνδυασμός της αυξημένης ξηρασίας με την υψηλή θερμοκρασία του αέρα και την υψηλή εξάτμιση κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού σε περιοχές με υψηλές θερμοκρασίες κατά την παραγωγική περίοδο, μειώνουν την παραγωγή των πρέμνων και υποβαθμίζουν την ποιότητα των σταφυλιών και των οίνων (Chaves et al., 2010; Chaves et al., 2007). Τα παραπάνω φαινόμενα είναι εντονότερα λόγω της κλιματικής αλλαγής. Η χρήση της άρδευσης σε αυτές τις συνθήκες προκύπτει ως λύση για την αντιμετώπιση της αυξημένης θερμοκρασίας στην κόμη των πρέμνων και τη διατήρηση της ποιότητας της παραγωγής των σταφυλιών και των οίνων.

Σε συνδυασμό της ανάγκης αυτής με την εισαγωγή της στάγδην άρδευσης κατά τις τελευταίες δεκαετίες ως τρόπος εφαρμογής της, ο έλεγχος της υδατικής κατάστασης των πρέμνων έχει γίνει απαραίτητο εργαλείο για τη βελτίωση της ποιότητας των οίνων. Η στάγδην άρδευση άρχισε να αποτελεί απαραίτητη εργασία στην εγκατάσταση ενός αμπελώνα, προκειμένου να διατηρηθεί η απόδοση και η σταθερότητα της ποιότητας του οίνου από έτος σε έτος (Zarrouk et al., 2012). Η άρδευση ενός αμπελώνα δίνει τη δυνατότητα στον παραγωγό να ελέγχει τη διαθεσιμότητα του νερού του εδάφους και ως εκ τούτου το υδατικό δυναμικό του αμπελιού στα διάφορα στάδια ανάπτυξης. Επίσης, επηρεάζει το μικροκλίμα και φαίνεται να επηρεάζει τη βλαστική και αναπαραγωγική αύξηση καθώς και τη φαινολική σύσταση των σταφυλιών και των οίνων (Kennedy et al., 2000; Koundouras et al., 2006; Ojeda et al., 2002; Roby et al., 2004).

Η διαχείριση της άρδευσης κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου είναι κρίσιμη για τον έλεγχο της ζωηρότητας της αμπέλου καθώς και για το μέγεθος και την ποιότητα των ραγών. Υπερβολική άρδευση μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερη ποιότητα των σταφυλιών και



περισσότερες προσβολές από ασθένειες (Crippen & Morrison, 1986), ενώ η ξηρασία θα μπορούσε να οδηγήσει σε κακή ποιότητα και μειωμένη απόδοση (dos Santos et al., 2007). Αντίθετα, οι επεμβάσεις ελλειμματικής άρδευσης έχουν αναφερθεί ότι επηρεάζουν θετικά το ρυθμό συσσώρευσης των φαινολικών ενώσεων κατά την ωρίμανση (Esteban et al., 2001; Ojeda et al., 2002; Ollé et al. 2011) και μπορούν να έχουν θετική επίδραση στην ποιότητα των σταφυλιών και των παραγόμενων οίνων (Koundouras et al., 2006). Η ελλειμματική άρδευση αφορά την παροχή νερού σε επίπεδα μικρότερα της εξατμισοδιαπνοής (ET_c) της καλλιέργειας σε όλη την καλλιεργητική περίοδο ή σε συγκεκριμένα φαινολογικά στάδια, κυρίως πριν ή μετά τον περκασμό (Casassa et al., 2015; Ojeda et al., 2002; Ollé et al., 2011).

Η αξιολόγηση της υδατικής κατάστασης των πρέμνων γίνεται με τη μέτρηση του υδατικού δυναμικού (Ψ) του βλαστού ή του φύλλου τις πρωινές ή μεσημεριανές ώρες. Οι τιμές του υδατικού δυναμικού είναι αρνητικές και όσο μικρότερες είναι τόσο μεγαλύτερη η υδατική καταπόνηση των πρέμνων. Στον Πίνακα 2.2 αναφέρεται η κατάσταση των πρέμνων ανάλογα με τις τιμές του Ψ και την ώρα μέτρησης.

Πίνακας 2.2 Όρια υδατικού δυναμικού (Ψ) του φύλλου και του βλαστού σε σχέση με την ελλειμματική άρδευση των πρέμνων (Πηγή: van Leeuwen et al., 2008)

	Ψ_{dawn} Υδατικό δυναμικό φύλλου πριν την αυγή (MPa)	Ψ_{midday} Υδατικό δυναμικό φύλλου το μεσημέρι	Ψ_{midday_stem} Υδατικό δυναμικό βλαστού το μεσημέρι
πλήρης άρδευση	> -0.2	> -0.9	> -0.6
μικρή ελλειμματική άρδευση	-0.2 έως -0.3	-0.9 έως -1.1	-0.6 έως -0.9
μικρή έως μέτρια ελλειμματική άρδευση	-0.3 έως -0.5	-1.1 έως -1.3	-0.9 έως -1.1
μέτρια έως αυξημένη ελλειμματική άρδευση	-0.5 έως -0.8	-1.3 έως -1.4	-1.1 έως -1.4
αυξημένη ελλειμματική άρδευση	< -0.8	< -1.4	< -1.4

Η υδατική κατάσταση των πρέμνων έχει αντίκτυπο στη βιοσύνθεση των φαινολικών στη ράγα και εξαρτάται από το βαθμό άρδευσης (Basile et al., 2011; Koundouras et al., 2009), το στάδιο της ανάπτυξης των ραγών κατά το οποίο εφαρμόστηκε η άρδευση (Kennedy et al., 2002; Ojeda et al., 2002; Ollé et al., 2011) και τις κλιματολογικές συνθήκες (Chacón et al., 2009; Shellie et al., 2011)

Οι Roby et al. (2004b), σε μελέτη κατά την οποία η ελλειμματική άρδευση εφαρμόστηκε μετά τον περκασμό, παρατήρησαν επίδραση στη συγκέντρωση των ταννινών των φλοιών, αλλά όχι των γιγάρτων, των οποίων η φαινολική σύσταση συσχετίστηκε κυρίως με το μέγεθος της ράγας. Οι Ollé et al. (2011) μελέτησαν την επίδραση του χρόνου εφαρμογής της υδατικής καταπόνησης των πρέμνων σε διάφορες παραμέτρους και κατέληξαν ότι όταν η έλλειψη νερού επέρχεται πριν τον περκασμό δεν έχει καμία επίδραση στη συσσώρευση των ολικών φαινολικών, ενώ οι ανθοκυάνες επηρεάζονται ανεξάρτητα από χρόνο εφαρμογής (Casassa et al., 2015). Οι Kennedy et al. (2002)

κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ελλειμματική άρδευση πριν τον περκασμό ανέστειλε μόνο την αύξηση των ραγών και δεν επηρέασε στη φαινολική τους σύσταση. Ερευνητές αναφέρουν την επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των φλαβονολών (Mattivi et al., 2006; Zarrouk et al., 2011) ειδικά όταν η ελλειμματική άρδευση εφαρμοστεί μεταξύ άνθησης και περκασμού, αλλά όχι όταν η υδατική έλλειψη είναι πολύ έντονη (Ojeda et al., 2002).

Ορισμένες έρευνες αναφέρουν ότι το μέγεθος της ράγας παίζει ρόλο στη δημιουργία οίνων ποιότητας καθώς επηρεάζει τη σχέση φλοιού/σάρκας και ως αποτέλεσμα βελτιώνει την εκχύλιση των ανθοκυανών και των φαινολικών των φλοιών στον οίνο (Basile et al. 2011; Kennedy et al., 2002). Συνεπώς επηρεάζει θετικά τις οργανοληπτικές ιδιότητες των οίνων μέσω της μείωσης του βάρους της ράγας (Basile et al., 2011; Kennedy et al., 2002; Ojeda et al., 2002) αλλά και του βάρους των φλοιών ειδικά όταν εφαρμοστεί πριν τον περκασμό (Ojeda et al., 2002). Ωστόσο, άλλοι ερευνητές αναφέρουν ότι παρόλο που η ελλειμματική άρδευση μπορεί να αυξήσει την αναλογία φλοιού ανά ράγα, δεν επιδρά απαραίτητα στη συγκέντρωση των ανθοκυανών και των ταννινών (Bucchetti et al., 2011; Koundouras et al., 2009). Αντιθέτως, ερευνητές οι οποίοι δεν βρήκαν διαφορά στο βάρος των γιγάρτων κάτω από συνθήκες ελλειμματικής άρδευσης, αναφέρουν αύξηση στην αναλογία του βάρους των γιγάρτων ανα ράγα (Chacón et al., 2009), λόγω μείωσης του βάρους της και άρα μεγαλύτερη εκχύλιση φαινολικών των γιγάρτων κατά τη διαδικασία της οινοποίησης.

Οι Castellarin et al. (2007) παρατήρησαν αύξηση της ποσότητας των ανθοκυανών ανα γραμμάριο ράγας αλλά όχι ανα ράγα σε σχέση με το μάρτυρα, ανεξάρτητα από το χρόνο εφαρμογής της ελλειμματικής άρδευσης και σε συγκεκριμένες τιμές υδατικού δυναμικού του φύλλου Ψ_{midday} ($-0,9 \text{ MPa} < \Psi_{\text{midday}} < -1,2 \text{ MPa}$). Πολλοί ερευνητές αναφέρουν ότι η συγκέντρωση των ανθοκυανών στους φλοιούς των ραγών είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος της ράγας (Ojeda et al., 2002; Roby & Matthews, 2004, Roby et al., 2004) και αυξάνεται μέσω της υδατικής καταπόνησης λόγω της αυξημένης βιοσύνθεσης των ανθοκυανών (Castellarin et al., 2007). Όταν η υδατική καταπόνηση στα πρέμνα εφαρμόστηκε μετά τον περκασμό, τότε η μείωση της ράγας ήταν μικρότερη αλλά παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αύξηση στις συγκεντρώσεις των φλαβονολών (Ojeda et al., 2002).

Σε πολλές μελέτες έχει αποδειχτεί ότι η εφαρμογή της ελλειμματικής άρδευσης (<70 ETc) μετά των περκασμό, οδηγεί στην αύξηση των προανθοκυανιδινών και ανθοκυανών (Basile et al., 2012; Romero et al., 2010; Castellarin et al., 2007; Ojeda et al., 2002) και συγκεκριμένα του μονογλυκοζιτη της μαλβιδίνης (Casassa et al., 2015; Koundouras et al., 2009). Ωστόσο, υπάρχουν αναφορές ότι το επίπεδο της άρδευσης που εφαρμόζεται μπορεί να επιδράσει διαφορετικά, ανάλογα με την ποικιλία. Στην ποικιλία Tempranillo η συγκέντρωση των ανθοκυανών στο χυμό επηρεάστηκε θετικά μόνο όταν εφαρμόστηκε ήπια έως μέτρια υδατική καταπόνηση στα πρέμνα και η αυξημένη υδατική



καταπόνηση οδήγησε σε μείωση των ανθοκυανών (Girona et al., 2009), ενώ στο Cabernet Sauvignon η συγκέντρωση των ανθοκυανών αυξήθηκε κάτω από οποιοδήποτε επίπεδο ελλειμματικής άρδευσης (Basile et al., 2011) όταν αυτή εφαρμόστηκε μετά τον περκασμό. Επιπλέον, θετική επίδραση της ελλειμματικής άρδευσης στη συγκέντρωση των ανθοκυανών αναφέρεται στις ποικιλίες Syrah (Ojeda et al., 2002), Cabernet Sauvignon (Castellarin et al., 2007) και Merlot (Bucchetti et al. 2011; Chacón et al., 2009).

Οι Chacón et al. (2009) μελέτησαν για 4 έτη στην ποικιλία Merlot τις ράγες και τους οίνους σε περιοχή με ξηρό κλίμα και εντόπισαν επίδραση της άρδευσης μετά τον δεύτερο χρόνο, ενώ αναφέρουν αύξηση των ταννινών του οίνου με την ελλειμματική άρδευση. Οι Shellie (2011), για την ίδια ποικιλία σε ξηρό κλίμα δεν παρατήρησαν επίδραση της ελλειμματικής άρδευσης στις ανθοκυανές των ραγών, παρά μόνο στη συγκέντρωση των ταννινών των φλοιών όταν αυτές εκφράστηκαν ανα ράγα. Οι Bucchetti et al. (2011) που μελέτησαν την ποικιλία Merlot για τέσσερα έτη, χωρίς ωστόσο να είναι συνεχόμενα, δεν παρατήρησαν το ίδιο μοτίβο για όλα τα έτη παρά μόνο στην αύξηση των ανθοκυανών των ραγών με την ελλειμματική άρδευση. Η αύξηση των ταννινών παρατηρήθηκε σε κάποιες χρονιές, ενώ σε άλλες δεν παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές στις συγκεντρώσεις τους, συμπεραίνοντας ότι η ελλειμματική άρδευση μετά τον περκασμό δεν επηρεάζει σημαντικά την ολική συγκέντρωση των ταννινών (Bucchetti et al., 2011; Koundouras et al., 2009). Οι διαφορές αυτές μπορεί να οφείλονται στο συνδυασμό της άρδευσης που εφαρμόζεται με τις συνθήκες που επικρατούν κάθε έτος αλλά και την περιοχή που καλλιεργείται κάθε ποικιλία, ενώ ρόλο φαίνεται να παίζουν και οι συνθήκες της προηγούμενης χρονιάς.

Πολλοί ερευνητές αναφέρουν επίδραση της άρδευσης των πρέμνων στα φαινολικά συστατικά των ραγών και οίνων ανάλογα με το βαθμό υδατικής καταπόνησης αυτών. Οι Basile et al. (2011) μελέτησαν στην ποικιλία Cabernet Sauvignon την επίδραση άρδευσης στα φαινολικά συστατικά της ράγας ανάλογα με το στάδιο της ράγας που εφαρμόστηκε από την άνθηση μέχρι την ωρίμανση και το επίπεδο της άρδευσης και αναφέρουν ότι για το στάδιο της ράγας από την άνθηση μέχρι την καρπόδεση τη θετικότερη επίδραση στα φαινολικά έχει η πλήρης άρδευση (100% εξατμισοδιαπνοής – ETc). Οι Esteban et al. (2001) αναφέρουν ότι οι ράγες των μη αρδευόμενων πρέμνων έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικών φαινολικών σε σχέση με τα αρδευόμενα, όταν οι τιμές εκφράζονται ανα γραμμάριο ράγας ενώ προκύπτει το αντίστροφο όταν εκφράζονται ανα ράγα. Επίσης, αύξηση των μονομερών φλαβον-3-ολών παρατηρήθηκε με αύξηση της άρδευσης των πρέμνων (Koundouras et al., 2009). Οι Zarrouk et al. (2011) αναφέρουν μεγαλύτερη συγκέντρωση ανθοκυανών μετά τον περκασμό σε φλοιούς από μη αρδευόμενα πρέμνα (0% ETc) σε σχέση με πρέμνα στα οποία εφαρμόστηκε ελλειμματική άρδευση (60% και 30% ETc), ωστόσο στην ωρίμανση τα μη αρδευόμενα είχαν τη μικρότερη συγκέντρωση.

Η επίδραση της άρδευσης στο άρωμα των σταφυλιών δεν έχει μελετηθεί στον ίδιο βαθμό που έχουν ερευνηθεί τα φαινορικά του συστατικά. Ωστόσο, υπάρχουν ερευνητές που αναφέρουν την επίδραση της άρδευσης στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων (Bindon et al., 2007; Charman et al., 2005). Οι Charman et al. (2005) στην ποικιλία Cabernet Sauvignon ανέφεραν ότι η ελλειμματική άρδευση οδήγησε σε πιο φρουτώδεις οίνους με λιγότερο φυτικά αρώματα σε σχέση με τα πλήρως αρδευόμενα αμπέλια. Επίδραση της άρδευσης παρατηρήθηκε στις πρόδρομες ενώσεις των ραγών (Bindon et al., 2007; dos Santos et al., 2007; Koundouras et al., 2009) και συγκεκριμένα αύξηση των γλυκοζυλιωμένων πρόδρομων ενώσεων των σταφυλιών σε μη αρδευόμενα πρέμνα σε σχέση με τις επεμβάσεις όπου εφαρμόστηκε μερική ή πλήρης άρδευση. Οι Song et al. (2012) αναφέρουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε εξανάλη, trans-2-εξανάλη και 1-εξανόλη, σε σταφύλια της ποικιλίας Merlot στα οποία εφαρμόστηκε πλήρης άρδευση. Αντίστοιχα, οι αλδεΐδες και οι αλκοόλες με άτομα άνθρακα 8-10 καθώς και τα ελεύθερης μορφής τερπενοειδή δεν φαίνεται να επηρεάστηκαν από τις συνθήκες άρδευσης. Έρευνες σε σταφύλια και οίνους της ποικιλίας Merlot αναφέρουν μεγαλύτερη συγκέντρωση της β-δαμασκηνόνης και των πρόδρομων ενώσεων αυτής όταν εφαρμόστηκε ελλειμματική άρδευση σε σχέση με την πλήρη άρδευση των πρέμνων (Qian et al., 2009; Song et al., 2012). Η υδατική καταπόνηση μειώνει τη φυλλική επιφάνεια των πρέμνων και συνεπώς αυξάνει την ηλιακή ακτινοβολία στην καρποφόρα ζώνη αυξάνοντας έτσι τον μεταβολισμό των καροτενοειδών και άρα τις πρόδρομες των C₁₃ – νορισοπρενοειδών (Bindon et al., 2007). Κάποιοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η επίδραση στις πρόδρομες ενώσεις των σταφυλιών οφείλονται σε μεταβολές του μεγέθους της ράγας, ωστόσο κάποιοι υποστηρίζουν το αντίθετο (Bindon et al., 2007).

Κεφάλαιο 3ο

Πειραματικές τεχνικές και μέθοδοι αναλύσεων

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό της φαινολικής και σύστασης των πτητικών των δειγμάτων σταφυλιών και οίνων. Συνοπτικά προσδιορίστηκαν στις ράγες ο δείκτης εκχυλισματικότητας των ανθοκυανών των φλοιών, οι συγκεντρώσεις των ανθοκυανών και των φαινολικών, το προφίλ των ανθοκυανών και η δομή των προανθοκυανιδινών σε φλοιούς και γίγαρτα. Στους οίνους προσδιορίστηκαν τα χρωματικά χαρακτηριστικά, η ανθοκυανική και φαινολική σύσταση, η αντιοξειδωτική τους ικανότητα, η δομή των προανθοκυανιδινών και ορισμένες πτητικές ενώσεις που συμμετέχουν στην διαμόρφωση του αρώματος των οίνων. Όλες οι χημικές μέθοδοι εφαρμόστηκαν στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών ενώ οι οινοποιήσεις των οίνων που μελετήθηκαν πραγματοποιήθηκαν στους χώρους των συνεργαζόμενων οινοποιείων.

3.1 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Για την διεξαγωγή των αναλύσεων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε μεγάλος αριθμός αναλυτικών συσκευών. Στη συνέχεια αναφέρονται τα χαρακτηριστικά των αναλυτικών συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των δειγμάτων.

3.1.1 Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των απορροφήσεων στα διάφορα μήκη κύματος ήταν διπλής δέσμης Jasco V-530 UV/VIS και υποστηριζόταν από το λογισμικό Jasco Spectra Manager for Windows 95/NT.

3.1.2 Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High-performance liquid chromatography – HPLC)

Ο εξοπλισμός της HPLC αποτελείται από έναν αυτόματο δειγματολήπτη Jasco AS-1555 Intelligent Sampler, αντλία Jasco PU 2089 Plus Quaternary Gradient Pump, ανιχνευτή Jasco MD-910 Multiwavelength Detector, αντάπτορα Jasco LC-Net II / ADC, το Software του υπολογιστή Jasco ChromPass Chromatography Data System Version 1.7.403.1. Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαφορετικές ανάλογα με τη μέθοδο που εφαρμόστηκε.

3.1.3 Σύστημα υγρής χρωματογραφίας - φασματομετρίας μαζών (Liquid Chromatography Mass Spectrometry – LCMS)

Το LC-MS που χρησιμοποιήθηκε ήταν Shimadzu LC/MS 2010A με δυαδική αντλία (LC-10ADvp), σύστημα απαέρωσης DGU-14A, αυτόματο δειγματολήπτη SIL-10ADvp, ανιχνευτή σειράς φωτοδιόδων SPD-M10Avp, εκλεκτικό τετράπολο αναλυτή μαζών (MSD) και πηγή ηλεκτροψεκασμού για τον ιονισμό των αναλυόμενων μορίων. Οι συνθήκες του ανιχνευτή ήταν στη λειτουργία θετικών ιόντων προκειμένου να ευνοείται ο σχηματισμός $[M-H]^+$.

3.1.4 Σύστημα αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μαζών (Gas Chromatography Mass Spectrometry – GCMS)

Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν Agilent 7890A, συνδεδεμένος με ανιχνευτή μάζας Agilent 5873C. Η στήλη ήταν HP-5 τριχοειδής με χαρακτηριστικά: μήκος 30m, εσωτερική διάμετρος 0,25mm και πάχος εσωτερικής στιβάδας 0,25 μ m (30m x 0,25mm i.d, 0,25 μ m film thickness).

3.2 Συλλογή, επεξεργασία και ανάλυση των σταφυλιών

Τα δείγματα των ραγών προήλθαν από τα πειραματικά αμπελοτεμάχια που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο των αμπελοργικών τεχνικών, από συγκεκριμένα πρέμνα κάθε έτος. Δείγματα από 1000



ράγες συλλέχθηκαν τυχαία σε κάθε επέμβαση και διατηρήθηκαν στην κατάψυξη στους -20°C μέχρι τις αναλύσεις. Οι συνθήκες κάθε πειράματος περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια.

3.2.1 Χαρακτηρισμός της σύστασης της ράγας

Για τον χαρακτηρισμό της ράγας συλλέχθηκαν 100 ράγες οι οποίες ζυγίστηκαν και συμπιέστηκαν. Στο γλεύκος που προέκυψε μετά από ήπια (1500 grm) φυγοκέντρηση, μετρήθηκαν τα ολικά διαλυτά στερεά με διαθλασιμετρία (TSS - °Brix) και η ολική οξύτητα (TA) (επίσημη μέθοδος της ΕΕ). Προσδιορίστηκαν επίσης το μέσο βάρος της ράγας (g), τα ποσοστά συμμετοχής του φλοιού ($100 \cdot \text{βάρος φλοιών} / \text{βάρος ράγας}$) και των γιγάρτων ($100 \cdot \text{βάρος γιγάρτων} / \text{βάρος ράγα}$) και η αναλογία φλοιού/σάρκα. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν σε δείγματα που συλλέχθηκαν από την περίοδο του περκασμού έως και την ωρίμανση των ραγών, ανάλογα με την πειραματική διαδικασία.

3.2.2 Προσδιορισμός των ανθοκυανών και των ταννινών σε ολόκληρες ράγες

Για τον χαρακτηρισμό της ανθοκυανικής σύστασης, της φαινολικής σύστασης και της εκχυλισματικότητας των ανθοκυανών των ραγών εφαρμόστηκαν τα πρωτόκολλα των Hland et al. (2004) και Glories et al. (1993) με κάποιες τροποποιήσεις.

Δείγμα 50 ραγών ζυγίζεται και ομογενοποιείται στις 24000 grm, για 30 δευτερόλεπτα με Ultra Turrax T25-basic (IKA Werke). Το ομογενοποιημένο δείγμα χρησιμοποιείται στην εφαρμογή των μεθόδων που αναφέρθηκαν.

Η μέθοδος που αναφέρεται από τους Hland et al. (2004) δίνει γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα, γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για χρήση σε ένα οιοποιείο.

Σε πλαστικό σωλήνα φυγοκέντρου μεταφέρεται 1g ομογενοποιημένων ραγών και 10mL διαλύματος 50% αιθανόλης, $\text{pH}=2$ ($\times 3$). Οι σωλήνες πωματίζονται και μένουν για εκχύλιση υπό ανάδευση για 1 ώρα. Στη συνέχεια γίνεται φυγοκέντρηση των δειγμάτων για 10 λεπτά στις 4000grm. Λαμβάνονται 0.5mL του κάθε υπερκείμενου σε δοκιμαστικό σωλήνα, προστίθενται 10mL διαλύματος 1N HCl και παραμένουν για 3 ώρες στο σκοτάδι. Ακολουθεί μέτρηση των απορροφήσεων στο φασματοφωτόμετρο στα 280, στα 520 και στα 700nm. Η μέτρηση στα 700nm δείχνει αν οι επόμενες μετρήσεις είναι αποδεκτές ή εμπεριέχουν κάποιο λάθος. Πρέπει η τιμή $A_{700} < 0.01$.

Οι τιμές των απορροφήσεων στα 520 και 280nm χρησιμοποιούνται για να υπολογιστούν οι ανθοκυάνες (mg) ανά ράγα ($\text{ANTH}_{\text{berry}}$), οι ανθοκυάνες (mg) ανά γραμμάριο ράγας ($\text{ANTH}_{\text{gberry}}$), τα ολικά φαινολικά συστατικά ανά ράγα σε μονάδες απορρόφησης (AU) (TP_{berry}) και τα ολικά φαινολικά συστατικά ανά γραμμάριο ράγας σε μονάδες απορρόφησης (AU) ($\text{TP}_{\text{gberry}}$). Οι τύποι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό τους παρατίθενται στη συνέχεια.



$$ANTH_{berry} = \left(\frac{OD_{520}}{500} \right) * A * \left[\frac{V_T}{100} \right] * \left[\frac{W_{50}}{W_{EXT}} \right] * \left(\frac{1000}{50} \right)$$

$$ANTH_{gberry} = \frac{ANTH_{berry}}{W_{50}} * 50$$

$$TP_{berry} = OD_{280} * A * \left[\frac{V_T}{100} \right] * \left[\frac{W_{50}}{W_{EXT}} \right] * \left(\frac{1}{50} \right)$$

$$TP_{gberry} = \frac{TP_{berry}}{W_{50}} * 50$$

Όπου:

OD_{280} : απορρόφηση δείγματος στα 280

OD_{520} : απορρόφηση δείγματος στα 520

A : συντελεστής αραίωσης

V_T : τελικός όγκος εκχύλισης (mL)

W_{50} : βάρος 50 ραγών (g)

W_{EXT} : βάρος δείγματος που εκχυλίστηκε (g)

Για την μέτρηση της εκχυλισματικότητας των ανθοκυανών και των ολικών φαινολικών χρησιμοποιήθηκε το ομογενοποιημένο μίγμα των ραγών (όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο), καθώς έδειξε καλύτερη επαναληψιμότητα σε σχέση με την αρχική μέθοδο (Glories et al., 1993).

Σε 2 κωνικές φιάλες τοποθετούνται από 20g ομογενοποιημένων σταφυλιών. Στην πρώτη προστίθενται 20mL διαλύματος HCl 0,1N με pH 1 ενώ στη δεύτερη προστίθενται 20mL διαλύματος τρυγικού οξέος $5g L^{-1}$ pH 3,6 (η ρύθμιση του pH έγινε με NaOH 1N). Οι φιάλες παραμένουν σε σκοτεινό μέρος για 4 ώρες. Κατόπιν γίνεται φυγοκέντρηση για 10 λεπτά στις 4000rpm και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ανθοκυανών με τη μέθοδο αποχρωματισμού με SO₂ (Ribereau-Gayon et al., 1999) στα εκχυλίσματα pH 1,0 και pH 3,6. Στη συνέχεια το εκχύλισμα από το pH 3,6 αραιώνεται 1:100 με απιονισμένο H₂O και γίνεται μέτρηση της απορρόφησης του διαλύματος σε μήκος κύματος 280nm.

Από τις μετρήσεις προκύπτουν:

$$\text{Ολικές Ανθοκυάνες : } T_{ANTH}(g L^{-1}) = \frac{885,3}{100} * (OD_{H2OpH1} - OD_{SO2pH1})$$

$$\text{Εκχυλίσιμες Ανθοκυάνες : } E_{ANTH}(g L^{-1}) = \frac{885,3}{100} * (OD_{H2OpH3,6} - OD_{SO2pH3,6})$$

$$\text{Εκχυλισματικότητα των ανθοκυανών στον οίνο : } AE\% = 100 * \frac{T_{ANTH} - E_{ANTH}}{T_{ANTH}}$$



Συνεισφορά των ταννινών των γιγάρτων: $MP\% = 100 * \frac{0,001 * 40 * T_{ANTH}}{TPI}$

Συγκέντρωση ταννινών που προέρχονται από τους φλοιούς: $dpell = \frac{40 * E_{ANTH}}{1000}$

Συνεισφορά των ταννινών των φλοιών: $dpell\% = 100 * \frac{dpell}{TPI}$

Συγκέντρωση των ταννινών που προέρχονται από τα γιγάρτα: $dTrep = TPI - dpell$

όπου για κάθε εκχύλισμα pH1 και pH3,6 αντίστοιχα

OD_{502} = η απορρόφηση του αποχρωματισμένου δείγματος στα 520nm

OD_{H2O} = η απορρόφηση του δείγματος στο οποίο προστέθηκε το νερό στα 520nm

$TPI = 100 * OD_{280pH3,6}$

Όσο χαμηλότερη είναι η τιμή AE% τόσο πιο εύκολα εκχυλίζονται οι ανθοκυάνες στον οίνο ενώ όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή MP% τόσο μεγαλύτερη αρνητική επίδραση έχουν τα φαινολικά συστατικά των γιγάρτων στα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά

3.2.3 Προσδιορισμός των μονομερών ανθοκυανών με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ανθοκυανών βασίστηκε σε προηγούμενες μελέτες (Kallithraka et al., 2005), με μικρές παραλλαγές στον τρόπο εκχύλισης μετά από εφαρμογή δοκιμαστικών μετρήσεων και έλεγχο της επαναληψιμότητας της μεθοδολογίας που επιλέχθηκε.

Πίνακας 3.1 Μέθοδος προσδιορισμού των μονομερών ανθοκυανών με HPLC

Μέθοδος	Προσδιορισμός ανθοκυανών				
Στήλη	Restek Pinnacle II C18 (250 x 4.0 mm x 5 μm)				
Ρυθμός ροής των διαλυτών	1 mL min ⁻¹				
Ανιχνευτής	UV-Vis				
Μήκος κύματος ανίχνευσης	520nm				
Ποσότητα ένεσης (injection)	φλοιοί : 5μL	οίνος : 10μL			
Διαλύτες	A: 10% φορμικό οξύ σε νερό καθαρότητας HPLC B: μεθανόλη καθαρότητας HPLC				
Πρόγραμμα HPLC	Χρόνος σε λεπτά	0	22	30	35
	% διαλύτης A	95	50	5	95
	% διαλύτης B	5	50	95	5
Καμπύλη αναφοράς	Μαλβιδίνη (Mln) mg L ⁻¹	y=0.0103x+0.0075 Mln			
Εκφραση αποτελεσμάτων	όπου x= το εμβαδον κάθε κορυφής που προσδιορίστηκε				
	mg g ⁻¹ Mln σε ξηρό ή νωπό βάρος φλοιών				
	% συγκέντρωση της κάθε ένωσης στο συνολικό άθροισμα				
	mg L ⁻¹ Mln σε οίνο				

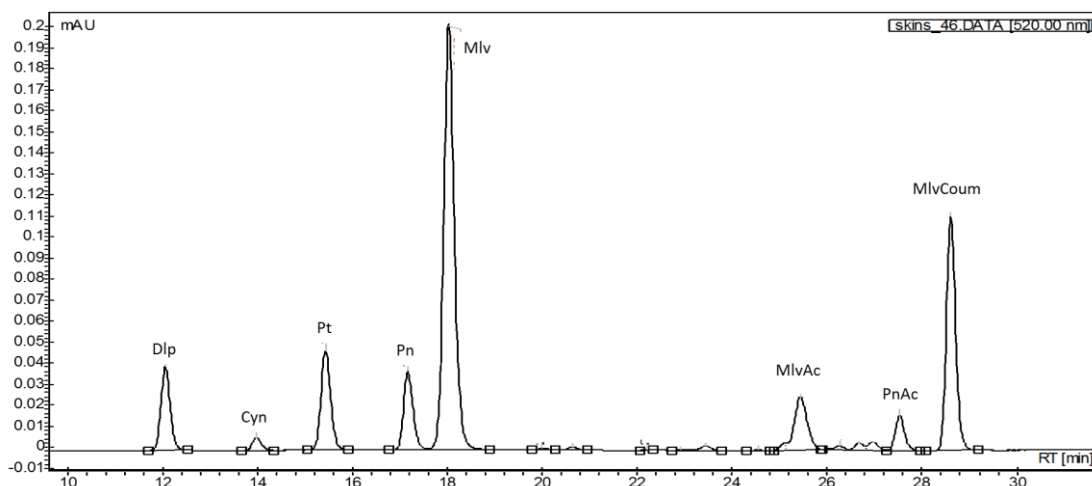
Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ανθοκυανών των ραγών έγινε σε φλοιούς οι οποίοι διαχωρίστηκαν από τις ράγες, παρέμειναν στην κατάψυξη και μετά από λυοφιλίωση για 24 ώρες μετατράπηκαν σε σκόνη με τη βοήθεια μύλου. Η εκχύλιση πραγματοποιείται στη σκόνη φλοιών με διαλύτη οξινισμένη μεθανόλη 0,1% HCl και τρεις διαδοχικές εκχυλίσεις ανά δείγμα.

Σκόνη φλοιών 0,5g μεταφέρεται σε σωλήνα φυγοκέντρου με καπάκι και προστίθενται 20mL μεθανόλης οξινισμένης με 0,1% (v/v) 0.1% HCl. Ο σωλήνας, αφού καλυφτεί με αλουμινόχαρτο για να προστατεύεται από το φως, μεταφέρεται σε ανακινούμενο επωαστικό θάλαμο, στους 20°C, όπου παραμένει για εκχύλιση για 4 ώρες με ταχύτητα ανακίνησης 60rpm. Στη συνέχεια φυγοκεντρείται για 15 λεπτά, στις 9000rpm, στους 20°C. Το υπερκείμενο συλλέγεται σε περιέκτη.

Το ίζημα διασπείρεται σε 10mL του ίδιου διαλύτη και ακολουθεί δεύτερη εκχύλιση για 18 ώρες στις παραπάνω συνθήκες. Ακολουθεί δεύτερη φυγοκέντρηση. Το υπερκείμενο συλλέγεται και στο ίζημα που προκύπτει προστίθενται 10mL του ίδιου διαλύτη και ακολουθεί τρίτη εκχύλιση στις ίδιες συνθήκες για 24 ώρες. Στο τέλος του χρόνου το μείγμα φυγοκεντρείται για 15 λεπτά στις 9000rpm στους 20°C. Όλα τα υπερκείμενα ενώνονται.

Μικρή ποσότητα από το εκχύλισμα φιλτράρεται με φίλτρο σύριγγας πορότητας 0,2μm και ακολουθεί η ανάλυση των δειγμάτων με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC). Τα χαρακτηριστικά του προγράμματος έκλουσης που εφαρμόστηκε εμφανίζονται στον Πίνακα 3.1 και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε περιγράφεται στην παράγραφο 3.1.2.

Ένα τυπικό χρωματογράφημα έκλουσης των ανθοκυανών παρουσιάζεται στη Εικόνα 3.1. Η ποσοτική έκφραση των 3-Ο-μονογλυκοζιτών της δελφινιδίνης, κυανιδίνης, πετουινιδίνης,



Εικόνα 3.1 Χρωματογράφημα που απεικονίζει τις ανθοκυάνες σε φλοιούς στο στάδιο της ωρίμανσης. 3-Ο-μονογλυκοζίτες της δελφινιδίνης (Dlp), της κυανιδίνης (Cy), της πετουινιδίνης (Pt), της παιονιδίνης (Pn), της μαλβιδίνης (Mlv), ο οξικός εστέρας της μαλβιδίνης (MlvAc) και οι κουμαρικοί εστέρες της παιονιδίνης (PnCoum) και της μαλβιδίνης (MlvCoum)



παιονιδίνης, και μαλβιδίνης, καθώς και των οξικών και κουμαρικών εστέρων των ανθοκυανιδίων έγινε σε ισοδύναμα μαλβιδίνης. Μετά την επεξεργασία των χρωματογραφημάτων υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των ανθοκυανών εκφρασμένες σε mg g^{-1} ξηρού ή νωπού βάρους φλοιών και το ποσοστό της κάθε ένωσης στο συνολικό άθροισμα των μονομερών.

3.2.4 Φαινολική σύσταση των φλοιών και των γιγάρτων

Η μέθοδος εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των φαινολικών συστατικών σε φλοιούς και γίγαρτα βασίστηκε σε προηγούμενες μελέτες (Lorrain et al. 2011; Chira et al. 2009).

Από αντιπροσωπευτικό δείγμα 100 ραγών διαχωρίζονται οι φλοιοί και τα γίγαρτα, λυοφιλιώνονται και μετατρέπονται σε σκόνη με τη βοήθεια μύλου. Σε σωλήνα φυγοκέντρου μεταφέρονται 3g σκόνης γιγάρτων ή φλοιών και 25ml υδατικού διαλύματος ακετόνης 80%. Το μείγμα παραμένει 3 ώρες για εκχύλιση σε αναδευτήρα στις 70rpm στους 25°C. Στη συνέχεια γίνεται φυγοκέντρηση για 15 λεπτά στις 8000 στροφές και το υπερκείμενο συλλέγεται σε περιέκτη. Στο ίζημα γίνεται διαδοχική εκχύλιση με 10ml υδατικού διαλύματος 60% μεθανόλης και το μείγμα παραμένει για 2 ώρες σε αναδευτήρα στις 70rpm στους 25 °C. Ακολουθεί φυγοκέντρηση στις παραπάνω συνθήκες και το υπερκείμενο συλλέγεται στον ίδιο περιέκτη. Μετά την ανάμιξη το εκχύλισμα που συγκεντρώθηκε συμπυκνώνεται υπό κενό μέχρι να απομακρυνθούν οι διαλύτες. Στη συνέχεια παραμένει στην κατάψυξη για μια μέρα και λυοφιλιώνεται για 48ώρες.

3.2.4.1 Προσδιορισμός φαινολικών συστατικών με φασματομετρικές μεθόδους

Από τη σκόνη που προκύπτει δημιουργούνται διαλύματα σε πρότυπο διάλυμα οίνου (υδατικό διάλυμα 10% αιθανόλη, 5g L^{-1} τρυγικό οξύ και διόρθωση του pH σε 3,5 με NaOH 1N). Συγκεκριμένα δημιουργούνται τα εξής διαλύματα: 2g L^{-1} σκόνης γιγάρτων και 5g L^{-1} σκόνης φλοιών. Στα εκχυλίσματα αυτά προσδιορίστηκαν τα ολικά φαινολικά με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu (Waterman & Mole, 1994), έγινε εκτίμηση της χημικής στυπτικότητας όπου προσδιορίστηκαν οι ταννίνες που έχουν τη δυνατότητα να ενωθούν με πρωτεΐνες (Harbertson et al., 2003) και η αντιοξειδωτική ικανότητα με το αντιδραστήριο DPPH (Brand-Williams et al., 1994). Οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν αναπτύσσονται στις επόμενες παραγράφους 3.4.5; 3.4.7; 3.4.9.

3.2.4.2 Προσδιορισμός μονομερών και ολιγομερών προανθοκυανιδίων

Για την προετοιμασία και εκχύλιση των ταννινών των δειγμάτων, αρχικά δημιουργούνται διαλύματα 400g L^{-1} σκόνης γιγάρτων ή 500g L^{-1} σκόνης φλοιών σε υδατικό διάλυμα με 5% αιθανόλη.

Στα διαλύματα αυτά πραγματοποιούνται διαδοχικές εκχυλίσεις αρχικά με 10mL χλωροφόρμιο για την απομάκρυνση της χλωροφύλλης και των καροτενοειδών. Το μίγμα αναμιγνύεται έντονα για 1 λεπτό και στη συνέχεια φυγοκεντρείται για 10 λεπτά στις 4000 στροφές. Η φάση του

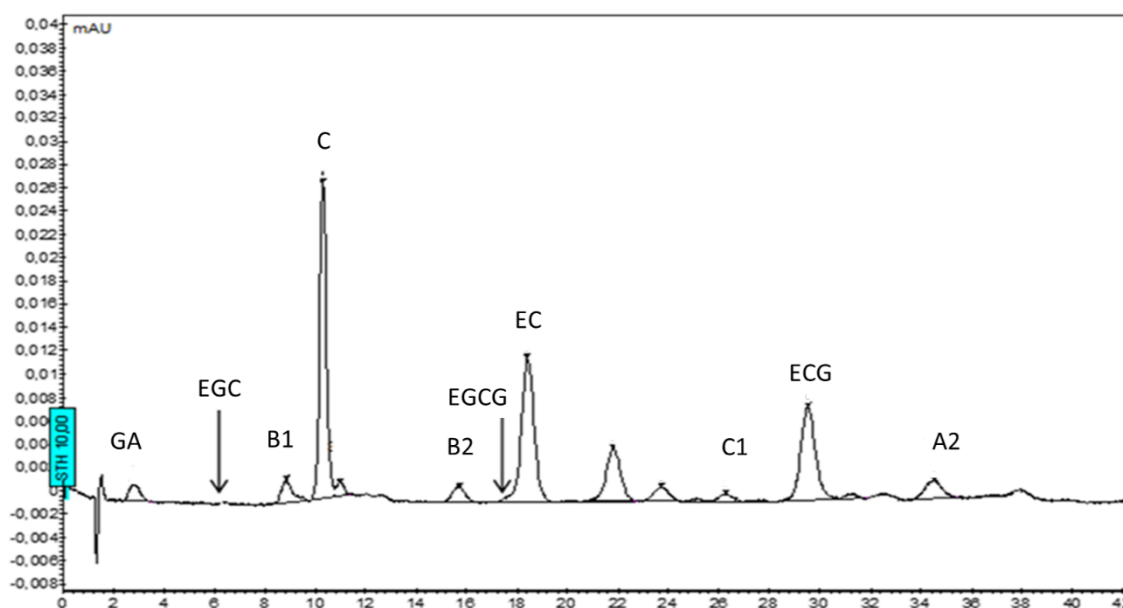
χλωροφορμίου απορρίπτεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για άλλες 2 φορές. Η υδατική φάση που απομένει εκχυλίζεται με οξικό αιθυλεστέρα 3 φορές με 10mL κάθε φορά. Συλλέγονται οι φάσεις του οξικού αιθυλεστέρα (3 x 10mL) και συμπυκνώνονται υπό κενό στους 40°C. Επειδή ο οξικός αιθυλεστέρας εκχυλίζει τις μονομερείς και ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες (Chira et al., 2009; Monagas et al., 2003), στη συνέχεια θα αναφέρεται ως κλάσμα ολιγομερών. Η υδατική φάση που απομένει, μετά την επεξεργασία του διαλύματος με οξικό αιθυλεστέρα και την απομάκρυνση των μονομερών και των ολιγομερών, περιέχει τα πολυμερή και στη συνέχεια θα αναφέρεται ως κλάσμα πολυμερών. Τα δύο κλάσματα λυοφιλιώνονται για 48 ώρες και στη συνέχεια αναλύονται με HPLC.

Πίνακας 3.2 Στοιχεία της μεθόδου προσδιορισμού των μονομερών και ολιγομερών ταννινών σε φλοιούς, γίγαρτα και οίνο με HPLC

Μέθοδος	Προσδιορισμός μονομερών και ολιγομερών ταννινών									
Στήλη	Nova - Pak C-18 150 x 3.9mm, 4 μm									
Ρυθμός ροής των διαλυτών	1 mL min ⁻¹									
Ανιχνευτής	UV-Vis									
Μήκος κύματος ανίχνευσης	280nm									
Ποσότητα ένεσης (injection)	φλοιοί : 20μL	γίγαρτα : 10μL	οίνος : 20μL							
Διαλύτες	A: 0.1% υπερχλωρικό οξύ σε νερό καθαρότητας HPLC B: μεθανόλη καθαρότητας HPLC									
Πρόγραμμα	Χρονος σε λεπτά	0	5	15	25	45	60	70	80	85
	% διαλύτης A	100	90	87.5	82.5	75	40	0	0	100
	% διαλύτης B	0	10	12.5	17.5	25	60	100	100	0
Καμπύλες αναφοράς	γαλλικό οξύ (GA)_mg L ⁻¹	y=1.3073*x-0.5946								
	προανθοκυανιδίνη B1 (prB1)_mg L ⁻¹	y=5.566*x								
	κατεχίνη (C)_mg L ⁻¹	y=5.0373*x-0.8557								
	προανθοκυανιδίνη B2 (prB2)_mg L ⁻¹	y=5.1891*x-0.3914								
	γαλλικός εστέρας της επιγαλλοκατεχίνης (EGCG)_mg L ⁻¹	y=4.9662*x+1.7005								
	επικατεχίνη (EC)_mg L ⁻¹	y=4.9662*x-0.9288								
	προανθοκυανιδίνη C1 (prC1)_mg L ⁻¹	y=5.2566*x								
	γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης (ECG)_mg L ⁻¹	y=0.1984*x+0.2182								
προανθοκυανιδίνη A2 (prA2)_mg L ⁻¹	y=5.0373*x-0.8557									
	όπου x=εμβαδον κάθε κορυφής που ποσοτικοποιείται									
Εκφραση αποτελεσμάτων	mg g ⁻¹ φαινολικής ένωσης σε ξηρό ή νωπό βάρος φλοιών ή γιγάρτων mg L ⁻¹ φαινολικής ένωσης σε οίνο									

Το κλάσμα των ολιγομερών αναλύεται για τον προσδιορισμό των μονομερών και ολιγομερών προανθοκυανιδινών και για τον χαρακτηρισμό της δομής τους, ενώ το κλάσμα πολυμερών για τον προσδιορισμό της δομής των πολυμερών προανθοκυανιδινών που απαντούν στους φλοιούς και τα γίγαρτα.

Ο προσδιορισμός των μονομερών και ολιγομερών προανθοκυανιδινών έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο των Kallithraka et al. (2006) με χρήση HPLC και ανίχνευση στα 280 nm. Συγκεκριμένα δημιουργούνται διαλύματα σκόνης γιγάρτων ή φλοιών με συγκέντρωση 10gL^{-1} σε μεθανόλη. Τα γιγάρτα αραιώνονται επιπλέον 10 φορές. Κατόπιν φιλτράρονται με φίλτρο σύριγγας $0.2\mu\text{m}$ και αναλύονται στην HPLC. Τα στοιχεία της μεθόδου εμφανίζονται στον Πίνακα 3.2 και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε περιγράφεται στην παράγραφο 3.1.2.



Εικόνα 3.2 Χρωματογράφημα που απεικονίζει τα μονομερή και ολιγομερή των προανθοκυανιδινών σε γιγάρτα στο στάδιο της ωρίμανσης. Γαλλικό οξύ, GA; (-)-επιγαλλοκατεχίνη, EGC; προανθοκυανιδίνη B1, B1; (+)-κατεχίνη, C; Προανθοκυανιδίνη B2, B2; γαλλικός εστέρας της επιγαλλοκατεχίνης, EGCG; (-)-επικατεχίνη, EC; προανθοκυανιδίνη C1, C1; γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης, ECG; προανθοκυανιδίνη A2, A2

Ενδεικτικά στην Εικόνα 3.2 εμφανίζεται χρωματογράφημα των μονομερών και ολιγομερών φαινολικών των γιγάρτων. Ο υπολογισμός των αποτελεσμάτων γίνεται σύμφωνα με τις καμπύλες αναφοράς που προσδιορίστηκαν για κάθε ουσία και εκφράζονται ως mg g^{-1} ξηρού ή νωπού βάρους φλοιών ή γιγάρτων. Οι καμπύλες αναφοράς και τρόπος έκφρασης των αποτελεσμάτων αναγράφονται στον Πίνακα 3.2.

3.2.4.3 Προσδιορισμός της δομής των προανθοκυανιδινών

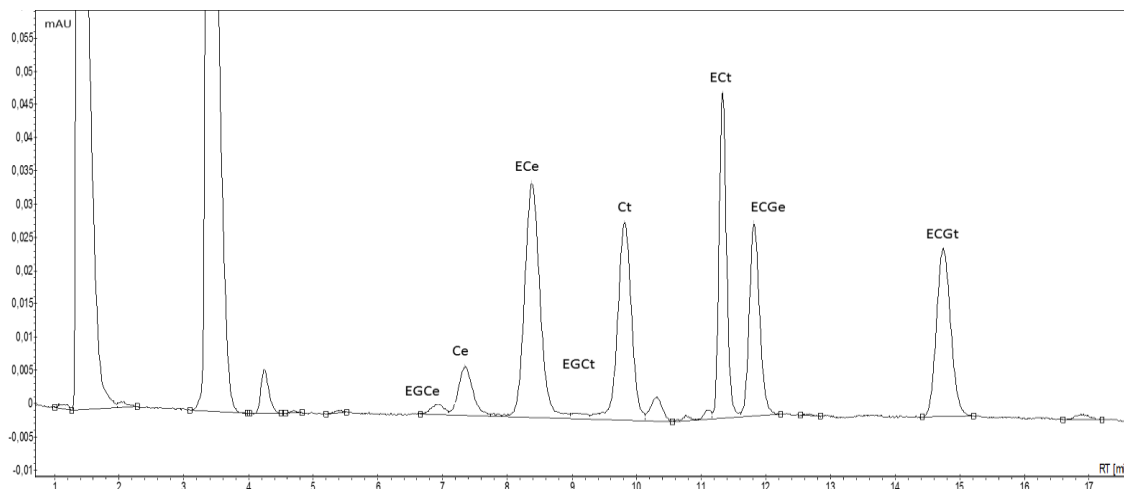
Για τον χαρακτηρισμό της δομής των προανθοκυανιδινών με τη μέθοδο της φλωρογλουκινόλης εφαρμόστηκε η μέθοδος που περιγράφεται σε προηγούμενες μελέτες (Lorrain et al., 2011; Chira et al., 2009; Drinkine et al., 2007; Kennedy et al., 2001; Kennedy & Jones, 2001). Για τον προσδιορισμό της δομής των προανθοκυανιδινών χρησιμοποιήθηκαν τα κλάσματα των ολιγομερών και των πολυμερών που προέκυψαν από την εκχύλιση των φλοιών και γιγάρτων και περιγράφονται στην παράγραφο 3.2.4.2.

Συγκεκριμένα στα κλάσματα των ολιγομερών και των πολυμερών ακολουθήθηκε η ακόλουθη διαδικασία. Σε 100mL του εκχυλίσματος των γιγάρτων ή των φλοιών ($10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) από το κλάσμα των ολιγομερών ή των πολυμερών προστίθενται 100mL διαλύματος φλωρογλουκινόλης (20mL μεθανόλη, 1g φλωρογλουκινόλη, 0,2g ασκορβικό οξύ, 0,17mL HCl 37% - διατηρείται για δύο εβδομάδες στην κατάψυξη) και παραμένουν για 30 λεπτά σε επωαστικό θάλαμο ή υδατόλουτρο στους 50°C. Με το πέρας των 30 λεπτών προστίθεται 1mL CH_3COONa 40mmol L^{-1} (0,164g CH_3COONa σε 50mL νερό), ώστε να σταματήσει η αντίδραση. Πριν την έγχυση στην HPLC, τα δείγματα διηθούνται με φίλτρο 0,2μm και στη συνέχεια αναλύονται ώστε να προσδιοριστούν οι επεκτατικές και τερματικές μονάδες των προανθοκυανιδινών. Συγκεκριμένα οι επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών που προσδιορίστηκαν ήταν: (-)-επιγαλλοκατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, EG_{Ce}-P; (+)-κατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, Ce-P; (-)-επικατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, EC_{Ce}-P, (-)-γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης - φλωρογλουκινόλη, ECG_e ενώ ως τερματικές μονάδες των προανθοκυανιδινών ήταν οι (+)-κατεχίνη, Ct; (-)-επικατεχίνη, ECt; και (-)-γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης, ECGt.

Πίνακας 3.3 Στοιχεία της μεθόδου προσδιορισμού της δομής των προανθοκυανιδινών σε φλοιούς, γίγαρτα και οίνο με HPLC

Μέθοδος	Προσδιορισμός της δομής των προανθοκυανιδινών								
Στήλη	Xterra RP 18 (100 x 4.6mm, 3.5μm)								
Ρυθμός ροής των διαλυτών	1mL min ⁻¹								
Ανιχνευτής	UV-Vis								
Μήκος κύματος ανίχνευσης	280nm								
Ποσότητα ένεσης (injection)	φλοιοί : 25μL	γίγαρτα : 10μL	οίνος : 20μL						
Διαλύτες	(A): 0.1% οξικό οξύ σε νερό καθαρότητας HPLC (B): μεθανόλη καθαρότητας HPLC								
Πρόγραμμα	Χρόνος σε λεπτά	0	1	7	8	15	16	19	23
	% διαλύτη A	95	84	78	65	58	0	0	95
	% διαλύτη B	5	16	22	35	42	100	100	5
Καμπύλες αναφοράς	Ce_ μmol	y=0.0027x							
	ECe_ μmol	y=0.0047x							
	EGCe_ μmol	y=0.0239x							
	ECGe_ μmol	y=0.00017x							
	Ct_ μmol	y=0.0026x							
	ECt_ μmol	y=0.0045x							
	EGCt_ μmol	y=0.0235x							
	ECGt_ μmol	y=0.0017x							
	<i>όπου x=εμβαδον κάθε κορυφής που ποσοτικοποιείται</i>								
Εκφραση αποτελεσμάτων	<i>mDP= Σ (επεκτατικές+τερματικές υπομονάδες) / Σ(τερματικές υπομονάδες), σε mol</i>								
	<i>%G=100*(ECGe+ECGt)/Σ(τερματικές υπομονάδες), σε mol</i>								
	<i>%P=100*(EGCe+EGCt)/Σ(τερματικές υπομονάδες), σε mol</i>								
	<i>% συνεισφορά των τερματικών και επεκτατικών υπομονάδων σε κάθε κλάσμα</i>								

Στον Πίνακα 3.3 εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά της μεθόδου που εφαρμόστηκε και ο τρόπος έκφρασης των διάφορων παραμέτρων. Στην Εικόνα 3.3 παρουσιάζεται ένα χρωματογράφημα δείγματος γιγάρτων στο στάδιο της συγκομιδής.



Εικόνα 3.3 Χρωματογράφημα με τους χρόνους έκλουσης των επεκτατικών υπομονάδων (-)επιγαλλοκατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, EGGe; (+)κατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, Ce; (-)επικατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, ECe, (-)γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης - φλωρογλουκινόλη, ECGe; και των τερματικών υπομονάδων (+)κατεχίνη, Ct; (-)επικατεχίνη, ECT; (-)επιγαλλοκατεχίνη EGCT και (-)γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης, ECGt για τον προσδιορισμό της δομής των προανθοκυανιδίων

Για να προσδιοριστούν οι χρόνοι έκλουσης των επεκτατικών αλλά και των τερματικών μονάδων, η μέθοδος αναπτύχθηκε καταρχήν σε HPLC με ανιχνευτή μάζας (Liquid Chromatography Mass Spectrometry). Οι μάζες των ιόντων που χρησιμοποιήθηκαν $[M-H]^+$ ήταν (-)επιγαλλοκατεχίνη, 307, (-)επιγαλλοκατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, 567; (+)κατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, 415; (-)επικατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, 415; (+)κατεχίνη, 291; (-)επικατεχίνη, 291; (-)γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης-φλωρογλουκινόλη, 567; (-)γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης, 443.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε περιγράφεται στις παραγράφους 3.1.2 & 3.1.3.

3.3 Εκτίμηση της συτυπικότητας από ομάδα δοκιμαστών

Για την οργανοληπτική εκτίμηση των φλοιών και γιγάρτων συμμετείχαν δεκατρία υγιή άτομα από τμήμα της Οινολογίας του Πανεπιστήμιο του Μπορντώ. Όλοι οι γευσιγνώστες ήταν έμπειροι στον τρόπο αξιολόγησης και βαθμολόγηση των δειγμάτων καθώς εκ των προτέρων είχαν εκπαιδευτεί στην εκτίμηση της συτυπικότητας (ISO 8586 - 1) (Chira et al., 2011; Chira et al., 2015). Η εκπαίδευση των δοκιμαστών έγινε σε 16 συνεδρίες στη διάρκεια δύο μηνών. Κατά τη διάρκεια της πρώτης συνεδρίας, υδατικά διαλύματα θεικού αργιλίου (3gL^{-1}) δόθηκαν ως πρότυπα αναφοράς της συτυπικότητας. Κατά τη διάρκεια των επόμενων οκτώ συνεδριών οι γευσιγνώστες εκπαιδεύτηκαν

στην κατάταξη των διαλυμάτων ανάλογα με τις συγκεντρώσεις της στυπτικότητας, ενώ οι επόμενες επτά διατέθηκαν για την εξοικείωσή τους με την κλίμακα της έντασης (0-7) που χρησιμοποιήθηκε. Δημιουργήθηκαν έξι ομάδες δειγμάτων (τρεις επαναλήψεις) και η διαδικασία της μελέτης διήρκεσε τρεις εβδομάδες. Οι δοκιμές διεξήχθησαν από τις 11:00 π.μ. έως 13:00 π.μ. σε ατομικούς θαλάμους. Σε κάθε συνεδρία αξιολογήθηκαν έξι δείγματα. Για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκε σκόνη φλοιών ή γιγάρτων για τη δημιουργία συγκέντρωσης 15gL^{-1} σε πρότυπο διάλυμα οίνου (υδατικό διάλυμα 10% αιθανόλη με 5gL^{-1} τρυγικό οξύ και προσαρμογή του pH 3,2 με NaOH), στη συνέχεια το διάλυμα αναδεύτηκε για 30 λεπτά με τη βοήθεια μαγνητικής πλάκας και στη συνέχεια διηθήθηκε. Η παρασκευή των διαλυμάτων λάμβανε χώρα το πρωί πριν από κάθε συνεδρία. Η σκόνη των φλοιών και των γιγάρτων προέκυψε με λυοφιλίωση μετά τον διαχωρισμό των φλοιών και γιγάρτων από τη ράγα.

Τα δείγματα δόθηκαν με τέτοιο τρόπο προκειμένου να αποφευχθεί η συσσωρευτική δράση της στυπτικότητας και η αλληλεπίδραση των δειγμάτων κατά τη σειρά παρουσίασής τους. Σε κάθε εξεταστή δόθηκαν δείγματα των 10mL, σε θερμοκρασία δωματίου και του ζητήθηκε να βαθμολογήσουν την ένταση της στυπτικότητας χρησιμοποιώντας μία κλίμακα από το 0 έως το 7. Τα δείγματα δοκιμάστηκαν από τους εξεταστές με κενό 5 λεπτών το ένα από το άλλο, κατά την διάρκεια του οποίου τους ζητήθηκε να πλένουν το στόμα τους με νερό. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται η αλληλεπίδραση μεταξύ των δειγμάτων και επιτρέπει στους γευστικούς κάλυκες του στόματος να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την οργανοληπτική εκτίμηση των ραγών συσχετίστηκαν (Pearson's correlation) με τις χημικές αναλύσεις των ραγών.

3.4 Οινοποίηση των σταφυλιών

Τα δείγματα των οίνων προήλθαν από τα εξεταζόμενα αμπελοτεμάχια και η παραγωγή τους έγινε με πειραματική μικροοινοποίηση στον χώρο των οινοποιείων την περίοδο του τρύγου.

Η συγκομιδή των σταφυλιών έγινε πρωινές ώρες, ανά επέμβαση, σε προσημειωμένα τελάρα των 20kg, ώστε να αποφευχθεί η καταστροφή των σταφυλιών. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν, ζυγίστηκαν και οινοποιήθηκαν στο χώρο του οινοποιείου. Αρχικά, μέσω της ταινίας διαλογής απομακρυνθήκαν οι σάπιες ή χτυπημένες ράγες, ακολούθησε αποβοστρύχωση και ο σταφυλοπολτός συλλέχθηκε σε ανοξείδωτες δεξαμενές των 50L και 75L. Ακολούθησε προσθήκη ενζύμων εκχύλισης (3gL^{-1}) και οι δεξαμενές παρέμειναν για τρεις μέρες σε ψυγείο, στους 7°C , για κρυσταλλοποίηση. Μετά τις τρεις μέρες αυξήθηκε σταδιακά η θερμοκρασία στους 18°C και έγινε προσθήκη ζυμών (Vitilevure Syrah) 20g hL^{-1} και ενεργοποιητή ζυμών (preferm) 35g hL^{-1} για την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης. Η παρακολούθηση της πορείας της αλκοολικής ζύμωσης έγινε με καθημερινές μετρήσεις των βαθμών



Baumé (Βέ) και της θερμοκρασίας (T) ενώ παράλληλα έγιναν οι απαραίτητες προσθήκες τροφών (Actiferm 1 - θειαμίνη, αφομοιώσιμο άζωτο (αμμωνιακό και αμινικό),κυτταρίνη, κύτταρα σακχαρομυκήτων και Actiferm 2 - αμμωνιακό άζωτο (φωσφορικό και θειικό), κύτταρα σακχαρομυκήτων) για την ομαλή ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης. Όταν οι βαθμοί Βέ έφτασαν σε τιμές μικρότερες του 2, έγινε διαχωρισμός των στεμφύλων με ξύλινη, χειροκίνητη στροφιλιά και ο οίνος πίεσης ενοποιήθηκε με τον οίνο εκροής. Στη συνέχεια οι οίνοι παρέμειναν για αποζύμωση και φυσική διαύγαση σε γυάλινα δοχεία μικρότερου όγκου μέχρι την εμφιάλωσή τους.

3.5 Αναλύσεις των οίνων

Τα δείγματα μετά την εμφιάλωσή τους μεταφέρθηκαν στο χώρο του πανεπιστημίου όπου παρέμειναν στους 18°C μέχρι τη διεξαγωγή των αναλύσεων. Στη συνέχεια περιγράφονται οι μέθοδοι που επιλέχθηκαν για τον προσδιορισμό των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (χρώμα, γεύση, άρωμα) και της αντιοξειδωτικής δράσης των οίνων.

3.5.1 Χρωματικά χαρακτηριστικά (ένταση και απόχρωση)

Η ένταση και απόχρωση είναι σημαντικά χαρακτηριστικά του χρώματος των οίνων, ο δε προσδιορισμός τους αποτελεί μια απλή φασματοσκοπική μέθοδο (Ribéreau- Gayon et al, 1999). Σε φασματοφωτόμετρο, όπως αναφέρεται στην παράγραφο 3.1.1, λαμβάνονται απορροφήσεις στα 420, 520 και 620 nm με κυψελίδες 1 mm. Η ένταση και η απόχρωση υπολογίζονται με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\text{Ένταση: } I = OD420 + OD520 + OD620$$

$$\text{Απόχρωση: } Hue = \frac{OD420}{OD520}$$

όπου OD420, OD520 και OD620 οι απορροφήσεις στα 420,520 και 620 nm αντίστοιχα.

3.5.2 Ολικές ανθοκυάνες

Για τον προσδιορισμό των ολικών ανθοκυανών στους οίνους χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος αποχρωματισμού με SO₂ (Ribéreau- Gayon et al, 1999). Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ιδιότητα των ανθοκυανών να δίνουν άχρωμες ενώσεις με το ιόν HSO₃.

Αρχικά με την ανάμιξη 1mL οίνου, 1mL αλκοολικού διαλύματος HCl 0,1% και 20mL υδατικού διαλύματος HCl 2% δημιουργείται ένα κύριο διάλυμα. Σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθετούνται από 5mL (x2) στον καθένα από το κύριο διάλυμα. Στον πρώτο σωλήνα προστίθενται 2mL απιονισμένο H₂O και στον δεύτερο σωλήνα 2mL Na₂SO₃ 15%. Μετά από 20 λεπτά μετريούνται

οι απορροφήσεις των δυο δειγμάτων στα 520nm. Ως τυφλό χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό. Από τις απορροφήσεις γίνεται ο υπολογισμός των ολικών ανθοκυανών:

$$\text{Ολικές ανθοκυάνες (mg L}^{-1}\text{): } T_{ANTH} = (OD_{SO_2} - OD_{H_2O}) * 885,3$$

όπου OD_{SO_2} = η απορρόφηση του αποχρωματισμένου δείγματος και

OD_{H_2O} = η απορρόφηση του δείγματος στο οποίο προστέθηκε το νερό.

3.5.3 Δείκτης ιονισμού

Ο δείκτης ιονισμού (I%) μας δείχνει το ποσοστό των ανθοκυανών που βρίσκονται στην έγχρωμη μορφή μέσα στον οίνο και βασίζεται στην ιδιότητά τους να μετατρέπονται στην έγχρωμη μορφή του φλαβυλίου σε ισχυρά όξινο περιβάλλον (Ribéreau- Gayon et al, 1999). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, σε τέσσερις δοκιμαστικούς σωλήνες προετοιμάζονται τα εξής διαλύματα: **(d1)** 5mL οίνου και 1mL H₂O, **(d2)** 5mL οίνου και 1mL υδατικού διαλύματος Na₂SO₃ 15% - παραμένει για 5 λεπτά - και μετριοούνται οι απορροφήσεις τους με κυψελίδες υάλου πάχους 1mm. **(d3)** 0,5mL οίνου, 1mL H₂O και 3,5mL διαλύματος HCl 0,1N, **(d4)** 0,5mL οίνου, 1mL υδατικού διαλύματος Na₂SO₃ 15% και 3,5mL διαλύματος HCl 0,1N - παραμένει για 5 λεπτά - και μετριοούνται οι απορροφήσεις τους με κυψελίδες πλαστικές πάχους 10mm. Λαμβάνονται οι απορροφήσεις στα 520nm έχοντας ως τυφλό απιονισμένο νερό.

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω απορροφήσεις υπολογίζονται:

$$\text{Δείκτης ιονισμού των ανθοκυανών: } I\% = \frac{\Delta d\alpha}{\Delta d\gamma} * 100$$

$$\text{Συμμετοχή των χρωματισμένων ανθοκυανών : } \Delta d\alpha = (OD_{d1} - OD_{d2}) * \frac{12}{10}$$

$$\text{Σύνολο των μορίων των ανθοκυανών : } \Delta d\gamma = (OD_{d3} - OD_{d4}) * \frac{100}{95}$$

όπου OD_{d1} , OD_{d2} , OD_{d3} , OD_{d4} οι απορροφήσεις των διαλυμάτων d1, d2, d3, d3 στα 520nm

3.3.4 Δείκτης ολικών φαινολών

Ο δείκτης ολικών φαινολών (Δ.Φ.Ο.) αποτελεί μια γρήγορη και εύκολη μέτρηση των ολικών φαινολικών συστατικών που βρίσκονται στον οίνο (Ribéreau- Gayon et al, 1999).

Ο οίνος αραιώνεται 100 φορές με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια λαμβάνεται η απορρόφηση του διαλύματος σε μήκος κύματος 280nm με κυψελίδα χαλαζία 10mm.

$$\text{Δείκτης ολικών φαινολών (ΔΦΟ): } TPI = OD_{280} * 100$$

Όπου OD_{280} η απορρόφηση στα 280nm



3.5.5 Ολικά φαινολικά με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu

Με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu, που αναφέρεται από τους Waterman & Mole (1994), προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενός δείγματος οίνου (TP). Βασίζεται στην οξείδωση των φαινολών σε αλκαλικό περιβάλλον, παρουσία φωσφοροβολφραμικού και φωσφορομολυβδαινικού οξέος.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, σε ογκομετρική φιάλη των 10mL τοποθετούνται 10μL οίνου, 0,5 mL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu και 1.5mL Na₂CO₃ 20%. Ακολουθεί ανάδευση και η φιάλη συμπληρώνεται με νερό. Παράλληλα δημιουργείται ένα τυφλό δείγμα όπου αντί για οίνο περιέχει νερό. Μετά από παραμονή 30 λεπτών για την ανάπτυξη του χρώματος, μετριοούνται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων σε φασματοφωτόμετρο στα 765nm. Ο μηδενισμός γίνεται με το τυφλό δείγμα. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών γίνεται μέσω πρότυπης καμπύλης γαλλικού οξέος. Για την πρότυπη καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις 50, 100, 250, 500 mg L⁻¹ γαλλικού οξέος.

Συγκέντρωση ολικών φαινολικών (mg L⁻¹ γαλλικού οξέος): $TP = C \cdot 10$

όπου C είναι η συγκέντρωση που αντιστοιχεί στην απορρόφηση από τη καμπύλη αναφοράς.

3.5.6 Προσδιορισμός των ολικών ταννινών του οίνου με τη μέθοδο του βρασμού

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ιδιότητα των προανθοκυανιδινών να μετατρέπονται σε ανθοκυανιδίνες σε όξινο περιβάλλον με θέρμανση στους 100° C (Ribeureau-Gayon & Stone-street, 1966).

Ο οίνος αραιώνεται 50 φορές και τοποθετούνται σε δύο γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες στον πρώτο (d1) 2mL αραιωμένου οίνου, 1mL H₂O και 3mL πυκνού HCl 37% και στον δεύτερο (d2) που είναι εφοδιασμένος με πώμα οι ίδιες ποσότητες. Ο σωλήνας d2 μεταφέρεται σε υδατόλουτρο 100°C για 45 λεπτά. Στο τέλος του χρόνου ψύχεται και προστίθενται και στους δύο σωλήνες 500μL αιθανόλης 95% για τη σταθεροποίηση του χρώματος. Λαμβάνονται οι απορροφήσεις των δύο δειγμάτων σε μήκος κύματος 550 nm. Ως τυφλό δείγμα χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό. Η συγκέντρωση των ταννινών δίνεται από τη σχέση:

Ολικές ταννίνες (g L⁻¹): $TT = (ODd2 - ODd1) \times 19,35$

3.5.7 Χημική εκτίμηση της στυπτικότητας του οίνου με τη μέθοδο BSA

Η περιεκτικότητα των οίνων σε ταννίνες (mg_{κατεχίνης} L⁻¹) προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της καταβύθισης με αλβουμίνη (BSA). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Harbertson & Downey, 2009; Seddon & Downey, Kennedy et al., 2006), τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής συσχετίζονται ισχυρά με τη στυπτικότητα καθώς καταβυθίζονται κυρίως προανθοκυανιδίνες με βαθμό

πολυμερισμού που κυμαίνεται από 4 έως 8. Ως εκ τούτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χημική εκτίμηση της στυπτικότητας των οίνων (Mercurio et al. 2008).

Σύμφωνα με τη μέθοδο που αναφέρεται από τους Harbertson et al, (2003) ο οίνος αραιώνεται 10 φορές με πρότυπο διάλυμα οίνου. Σε σωλήνες erpendorf τοποθετούνται 500μL αραιωμένου δείγματος με 1mL πρωτεϊνικού διαλύματος BSA (fraction V, 1gL⁻¹ στο διάλυμα A). Γίνεται ήπια ανάδευση για 15 λεπτά και το δείγμα φυγοκεντρείται για 10 λεπτά στις 12000rpm. Απομακρύνεται το υπερκείμενο και στο ίζημα προστίθενται 250μL μη πρωτεϊνικού διαλύματος (διάλυμα A: 200mM οξικό οξύ, 170mM NaCl και ρύθμιση του pH στο 4,9 με NaOH 1N). Γίνεται πάλι φυγοκέντρηση για 5 λεπτά στις 12000rpm, απομακρύνεται το υπερκείμενο και στο ίζημα προστίθενται 875μL διαλύματος TEA-SDS (5% Triethanolamine (v/v) και 10% Sodium Dodecyl Sulfate (w/v)). Μετά από 10 λεπτά το μίγμα αναδεύεται ώστε να διαλυθεί το ίζημα. Μετά την ανάδευση το διάλυμα παραμένει για 10 λεπτά σε ηρεμία και μετριέται η απορρόφηση (OD1) στα 510nm. Ο μηδενισμός γίνεται με TEA-SDS. Στη συνέχεια προστίθενται 125μL διαλύματος FeCl₃ (10mM FeCl₃ σε 0.01N HCl) και μετά από 10 λεπτά μετριέται η απορρόφηση (OD2) στα 510nm. Υπολογίζεται τη διαφορά A=(OD2) - (OD1). Η περιεκτικότητα σε ταννίνες υπολογίζεται από πρότυπη καμπύλη κατεχίνης. Αν C1 η συγκέντρωση που αντιστοιχεί στη διαφορά των απορροφήσεων και 10 η αραιώση του οίνου, η τελική συγκέντρωση ταννινών υπολογίζεται από τη σχέση:

Εκτίμηση στυπτικότητας (mg_{κατεχίνης} L⁻¹): $ChA=C1*10$

3.5.8 Δείκτης υδροχλωρικού οξέος (%HCl)

Ο δείκτης του υδροχλωρικού οξέος εκφράζει το ποσοστό των πολυμερισμένων ταννινών που υπάρχουν στον οίνο και αποτελεί δείκτη ικανότητας παλαίωσης του οίνου. Ο προσδιορισμός του %HCl στηρίζεται στην ιδιότητα των πολυμερισμένων ταννινών να καταβυθίζονται σε ισχυρά όξινο με υδροχλωρικό οξύ περιβάλλον. Η ταχύτητα καταβύθισης εξαρτάται από τον βαθμό πολυμερισμού των ταννινών και όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του δείκτη τόσο μεγαλύτερο το ποσοστό πολυμερισμένων ταννινών στο δείγμα.

Για τη μέθοδο αυτή σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται 2mL οίνου, 3mL πυκνού HCl 37% και 1mL H₂O. Αμέσως από το διάλυμα που έχει δημιουργηθεί (χρόνος t=0) λαμβάνεται 1mL, αραιώνεται 1:30 με H₂O και λαμβάνεται η απορρόφηση OD_{t=0} στα 280nm. Το υπόλοιπο παραμένει σε ηρεμία για 7 ώρες για την δημιουργία των συμπλόκων. Με το πέρας των 7 ωρών το διάλυμα φυγοκεντρείται, λαμβάνεται 1mL στο οποίο γίνεται αραιώση 1:30 με H₂O και μετριέται η απορρόφηση OD_{t=7} στα 280 nm. Ο δείκτης υδροχλωρικού οξέος δίνεται από τον τύπο:

$$\text{Δείκτης υδροχλωρικού οξέος: } HCl \% = \frac{OD_{t=0} - OD_{t=7}}{OD_{t=0}} * 100$$



3.5.9 Αντιοξειδωτική ικανότητα του οίνου με το αντιδραστήριο DPPH

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε χρησιμοποιεί την ελεύθερη ρίζα 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH), η οποία έχει χαρακτηριστικό φάσμα UV-vis με μέγιστη απορρόφηση στα 515 nm (Makris et al., 2008; Brand-Williams et al., 1994). Είναι σταθερή, εμπορικά διαθέσιμη και ευρέως χρησιμοποιούμενη για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας στον ευρύτερο τομέα των τροφίμων. Σύμφωνα με τη διαδικασία που ακολουθήθηκε, 25μL αραιωμένου δείγματος οίνου (από 10 έως 20 φορές αραιώση με απιονισμένο H₂O ανάλογα με την συγκέντρωση των φαινολικών) μεταφέρονται σε erpendorf και προστίθενται 975μL μεθανολικού διαλύματος DPPH (23,6mg L⁻¹). Μετά από ανάδευση για 30 δευτερόλεπτα μετρείται η απορρόφηση OD_{t=0} σε μήκος κύματος 515nm (t=0). Μετά από 30 λεπτά μετρείται ξανά η απορρόφηση OD_{t=30} (t=30). Ο μηδενισμός του φασματοφωτομέτρου γίνεται με μεθανόλη.

Αντιοξειδωτική ικανότητα (mM trolox): $AI = C * D$

όπου C η αντιοξειδωτική ικανότητα σε mM trolox (υπολογίζεται από καμπύλη αναφοράς) που αντιστοιχεί στο % ΔΑ (515) = $\frac{OD_{t=0} - OD_{t=30}}{OD_{t=0}} * 100$ και D η αραιώση.

3.5.10 Δομή των προανθοκυανιδινών του οίνου

Ο μέσος βαθμός πολυμερισμού προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που αναφέρεται από αρκετούς ερευνητές (Chira et al., 2009; Drinkine et al., 2007; Kennedy et al., 2006; Peyrot des Gachons & Kennedy, 2003; Kennedy et al., 2001). Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην διάσπαση των προανθοκυανιδινών σε όξινο περιβάλλον υπό την παρουσία ενός πυρηνόφιλου αντιδραστήριου της φλωρογλουκινόλης και επιτρέπει τον προσδιορισμό των υπομονάδων που αποτελούν τις προανθοκυανιδίνες, το μέσο βαθμό πολυμερισμού (mDP), το βαθμό εστεροποίησης με το γαλλικό οξύ (%G) και το ποσοστό των προδελφινιδινών (%P).

Κατά τη διαδικασία προσδιορισμού, 10mL οίνου εξατμίζονται υπό κενό ώστε να απομακρυνθεί η αιθανόλη και στη συνέχεια αραιώνονται σε τελικό όγκο 20mL με νερό. Στη συνέχεια γίνεται απομόνωση των προανθοκυανιδινών με εκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Extraction - SPE) με στήλη C₁₈ (LiChrolut C18) των 5g και όγκου 25mL. Η ενεργοποίηση της στήλης γίνεται με 25mL μεθανόλη, ξεπλένεται με 25mL H₂O και κατόπιν φορτώνονται τα 20mL δείγματος. Αφού περάσει το δείγμα ξεπλένεται η στήλη με 50mL H₂O και παραμένει για να στεγνώσει το υλικό πλήρωσης για 15 λεπτά. Η έκλυση των προανθοκυανιδινών γίνεται με 50mL μεθανόλη. Στο έκλουσμα προστίθενται 2mL H₂O και ακολουθεί εξάτμιση υπό κενό μέχρι την πλήρη απομάκρυνση της μεθανόλης. Το δείγμα λυοφιλιώνεται και η σκόνη που προκύπτει ζυγίζεται. Από την σκόνη αυτή δημιουργείται διάλυμα 20gL⁻¹ σε μεθανόλη το οποίο χρησιμοποιείται για την αντίδραση με φλωρογλουκινόλη

σύμφωνα με τη διαδικασία και τον τρόπο προσδιορισμού που περιγράφεται στην Παράγραφο 3.2.5.3. Τα στοιχεία της μεθόδου και ο τρόπος υπολογισμού των αποτελεσμάτων δίνονται στον Πίνακα 3.3.

3.5.11 Προσδιορισμός των μονομερών και του προφίλ των ανθοκυανών του οίνου με HPLC

Τα δείγματα οίνου αφού διηθηθούν με φίλτρο 0,2μm αναλύονται με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC). Τα χαρακτηριστικά του προγράμματος και ο τρόπος έκφρασης εμφανίζονται στον Πίνακα 3.1 που αναφέρεται στην παράγραφο 3.2.4 και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε περιγράφεται στην παράγραφο 3.1.2.

3.5.12 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών του οίνου

Τα αρωματικά συστατικά των οίνων αναλύθηκαν με Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρίας Μαζών (Gas Chromatography – Mass Spectrometry_GC-MS) με τη τεχνική της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction – SPME) μετά από την απελευθέρωση των πτητικών στην υπερκείμενη αέρια φάση (Head-Space Solid Phase Micro Extraction_HS-SPME) (Segurel et al., 2004; Ferreira et al. 2000). Τα χαρακτηριστικά του GC-MS που χρησιμοποιήθηκε περιγράφονται στην παράγραφο 3.1.4.

Για την ανάλυση αυτή, σε φιαλίδιο των 40mL, μεταφέρθηκαν 25mL οίνου και προστέθηκαν δύο εσωτερικά πρότυπα, 2,5μg [²H]₆-DMS (25μL από μητρικό διάλυμα του [²H]₆-DMS συγκέντρωσης 100mg L⁻¹ σε καθαρή αλκοόλη), 25μg 3-οκτανόλη (25μL από μητρικό διάλυμα 3-οκτανόλη συγκέντρωσης 10mg L⁻¹ σε καθαρή αλκοόλη), 3g άλατος (NaCl) και μαγνητάκι ανάδευσης. Το φιαλίδιο πωματίζεται με καπάκι που φέρει διάφραγμα σιλικόνης και τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα στις 750rpm στροφές για 5 λεπτά. Για να διατηρείται η θερμοκρασία σταθερή, το φιαλίδιο τοποθετείται σε υδατόλουτρο, στους 35°C. Στο τέλος του χρόνου, η βελόνα της ειδικής χειροκίνητης βάσης (SPME holder), μέσω του διαφράγματος από το καπάκι, τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε η ίνα τύπου Carboxen Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS 75 μm – SPME fiber) να εκτεθεί στον υπερκείμενο κενό χώρο του φιαλιδίου. Εκεί παραμένει υπό ανάδευση για άλλα 30 λεπτά.

Αφού η ίνα επανέλθει στην αρχική της θέση απομακρύνεται από το φιαλίδιο και αμέσως εισέρχεται στον εισαγωγέα (injector) του GCMS, όπου η ίνα εκτίθεται στο φέρον αέριο για 10 λεπτά. Η ένωση [²H]₆-DMS χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο για την ποσοτικοποίηση του DMS (Segurel et al., 2004) και η 3-οκτανόλη ως εσωτερικό πρότυπο για τις υπόλοιπες ενώσεις που προσδιορίστηκαν. Τα χαρακτηριστικά της μεθόδου και οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν αναφέρονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4 Στοιχεία της μεθόδου προσδιορισμού πτητικών συστατικών σε οίνους

Μέθοδος		Προσδιορισμός πτητικών συστατικών σε οίνους				
Στήλη	HP5 (30m x 0.25mm i.d, 0.25µm film thickness).					
Φέρον αέριο	Ήλιο (He)					
Ρυθμός ροής αερίου	1mL min ⁻¹					
Μέθοδος εκχύλισης	Head Space - Solid Phase Microextraction (SPME)					
Μέθοδος προσδιορισμού	εκλεκτική παρακολούθηση ιόντων (selective ion monitoring – SIM)					
Ινα SPME	Carboxen Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS 75 µm – SPME fiber)					
Θερμοκρασία Εισαγωγέα	250 °C					
Θερμοκρασία Ανιχνευτή	260 °C					
Πρόγραμμα	Χρόνος σε λεπτά (min)	0	5	37.5	41.5	51.5
	Θερμοκρασία Φουρνου (°C)	30	30	160	240	240
	Ρυθμος αυξησης Θερμοκρασίας (°C min ⁻¹)	0	4	20	0	0
				ιον (m/z)	χρόνος έκλουσης	
Εσωτερικά πρότυπα	[² H] ₆ -DMS			68	1.79	
	3-οκτανόλη			59	14.11	
Καμπύλες αναφοράς	DMS	$y = 40.584x + 13.48$		62	1.81	
	ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας	$y = 3187x - 1.3858$		43	4.62	
	βουτυρικός αιθυλεστέρας	$y = 682.59x + 8.1234$		71	5.83	
	2 μεθυλο βουτυρικός αιθυλεστέρας	$y = 219.57x - 0.8866$		102	7.57	
	οξικός ισοαμυλεστέρας	$y = 183.67x - 35.967$		43	8.70	
	εξανοϊκός αιθυλεστέρας	$y = 43.147x - 174.27$		88	14.48	
	οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	$y = 20.462x - 13.76$		88	24.39	
	2 οξικός φαινυλαιθυλεστέρας	$y = 55.517x + 29.121$		104	26.65	
<i>όπου x=ο λόγος του εμβαδον κάθε κορυφής που αντιστοιχεί στο ιον ποσοτικοποίησης της ένωσης προς το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στο ιον ποσοτικοποίησης του εσωτερικού προτύπου</i>						
Εκφραση αποτελεσμάτων	$\mu\text{g L}^{-1}$ της κάθε ένωσης					

3.6. Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων

Η στατιστική ανάλυση των δεδομένων έγινε με την ανάλυση της διακύμανσης (analysis of variance-ANOVA) του προγράμματος Statistica V.7 (Statsoft Inc., Tulsa, OK). Το Tukey's HSD (honest significant difference) test χρησιμοποιήθηκε για την σύγκριση των δειγμάτων, όταν παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές μετά τη εφαρμογή ANOVA ($p < 0.05$) στα αποτελέσματα των αναλύσεων. Στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια αναγράφεται η τυπική απόκλιση των τριών επαναλήψεων ως \pm του μέσου όρου αυτών ή ως μπάρες όταν τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε γράφημα. Με a, b, c χαρακτηρίζεται η στατιστική διαφορά των δειγμάτων (σε επίπεδο 0.05%), ενώ δείγματα με ίδιο γράμμα δεν παρουσιάζουν σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους.



Κεφάλαιο 4ο

Συστήματα διαμόρφωσης

Το σύστημα διαμόρφωσης αναφέρεται στον τρόπο με τον οποίο είναι διευθετημένα στο χώρο τα υπέργεια τμήματα του πρέμνου, ώστε να αξιοποιηθούν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο οι ιδιότητες μιας ποικιλίας και τα εδαφοκλιματικά χαρακτηριστικά μιας περιοχής. Το σύστημα διαμόρφωσης επηρεάζει τη σχέση της φυλλικής επιφάνειας με την παραγωγή, το μικροκλίμα της ζώνης καρποφορίας, την ωρίμανση των σταφυλιών και κατ' επέκταση τη σύστασή τους. Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης των πρέμνων στα συστατικά που επηρεάζουν την ποιότητα των σταφυλιών και των οίνων. Για τον λόγο αυτό σε αμπελώνα σε περιοχή της Βόρειας Ελλάδας, φυτεμένο με την ελληνική ποικιλία *Vitis vinifera* var. Ξινόμαυρο εφαρμόστηκαν το οριζόντιο διαιρούμενο σύστημα Lyre και τα δύο γραμμικά συστήματα Royal και Guyot. Για την αξιολόγηση της ποιότητας των σταφυλιών και των οίνων προσδιορίστηκαν στους φλοιούς και τα γίγαρτα των ραγών η φαινολική τους σύσταση, η δομή των προανθοκυανιδινών τους και στους οίνους τα φαινολικά και πτητικά συστατικά τους. Αναλυτικά αναφέρονται στη συνέχεια οι πειραματικές συνθήκες και τα αποτελέσματα των μεταχειρήσεων που εφαρμόστηκαν στα πρέμνα.

4.1 Πειραματικές συνθήκες

Η μελέτη διεξήχθη σε εμπορικό αμπελώνα της Νάουσας, στη Βόρεια Ελλάδα ($40^{\circ} 39'32''\text{N}$ $22^{\circ}4'21''\text{E}$, 250 m). Τα πρέμνα της ποικιλίας *Vitis vinifera* L. cv. Ξινόμαυρο (κλώνος V6) ήταν ηλικίας 7 ετών εμβολιασμένα σε υποκείμενο 110R. Το αμπελοτεμάχιο είχε Ανατολικό-Δυτικό προσανατολισμό και το έδαφος χαρακτηρίστηκε ως αργιλοπηλώδες (pH 7,8).

Η σύγκριση έγινε μεταξύ του οριζόντια διαιρούμενου συστήματος Lyre και των οριζόντιων γραμμικών συστημάτων διαμόρφωσης Royat και Guyot (Εικόνα 4.1). Ο αριθμός των πρέμνων και η πυκνότητα φύτευσης σε κάθε σύστημα ήταν 2970 ($2,30 \times 1,45$ m), 3970 ($2,30 \times 1,10$ m) και 3970 ($2,30 \times 1,10$ m) φυτά / ha για Lyre , Royat και Guyot αντίστοιχα.

Το διαιρούμενο σύστημα Lyre αποτελούνταν από δύο κάθετα τείχη φυλλώματος τα οποία απείχαν 45cm στη βάση του συστήματος και 80cm στο ανώτερο άνοιγμα. Το χαμηλότερο σύρμα καρποφορίας βρισκόταν στα 55cm από το έδαφος, και τα διπλά σύρματα φυλλώματος στα 80, 110 και 145cm.



Εικόνα 4.1 Συστήματα διαμόρφωσης που εφαρμόστηκαν στην ποικιλία Ξινόμαυρο, A.Guyot, B. Lyre και C.Royat

Τα γραμμικά συστήματα που εφαρμόστηκαν ήταν το αμφίπλευρο Royat και το μονόπλευρο Guyot στα οποία το σύρμα καρποφορίας βρισκόταν στα 55 cm από το έδαφος και τα σύρματα του φυλλώματος στα 85, 110 και 135cm. Το σύστημα Royat αποτελούνταν από δύο μόνιμους βραχίονες οι οποίοι είχαν 5 κεφαλές των 2 οφθαλμών, ενώ το σύστημα Guyot από μία αμολητή των 10 οφθαλμών και μία κεφαλή με 2 οφθαλμούς.

Για τη διαχείριση της φυλλικής επιφάνειας κατά την βλαστική περίοδο εφαρμόστηκαν οι ίδιες πρακτικές σε όλες τις επεμβάσεις οι οποίες είναι διευθέτηση των κληματίδων και κορυφολόγημα βλαστών. Δεν εφαρμόστηκε ξεφύλλισμα σε καμία από τις τρεις επεμβάσεις που μελετήθηκαν. Η άρδευση που εφαρμόστηκε κατά τη διάρκεια του έτους ήταν ίδια για όλα τα συστήματα με 42L ανά πρέμνο. Η ευρωστία του πρέμνου αξιολογήθηκε από την εκτίμηση της φυλλικής επιφάνειας των



πρέμνων κατά τη συγκομιδή, σύμφωνα με την μέθοδο των Lopes & Pinto (2005). Η συγκομιδή πραγματοποιήθηκε στις 28/08/2010, σύμφωνα με την τεχνολογική ωρίμανση των ραγών (μέτρηση βαθμών °brix του γλεύκους) και την εκτίμηση της παραγωγικότητας των πρέμνων.

Για την ανάλυση των ραγών συλλέχθηκαν δείγματα των 500 ραγών από τα πρέμνα για τα τρία διαφορετικά συστήματα διαμόρφωσης και διατηρήθηκαν στην κατάψυξη στους -20 °C μέχρι την επεξεργασία τους. Οι τρεις δειγματοληψίες επαναλήφθηκαν 3 φορές από τυχαία τμήματα, με 20 φυτά ανά επανάληψη. Στη συνέχεια έγινε η συγκομιδή της κάθε επέμβασης και πραγματοποιήθηκαν τρεις ερυθρές οινοποιήσεις για κάθε επέμβαση.

4.2 Χαρακτηριστικά της ανάπτυξης και της απόδοσης των πρέμνων

Στο σύστημα Lyre η αύξηση του αριθμού των οφθαλμών οδήγησε σε μεγαλύτερο αριθμό βλαστών και αύξηση της φυλλικής επιφάνειας σε σύγκριση με τα γραμμικά συστήματα διαμόρφωσης, είτε αυτή εκφράστηκε ανά πρέμνο, είτε ανά μέτρο γραμμής ή ανά εκτάριο (Πίνακας 4.1). Σε προηγούμενες μελέτες (Smart, 1985) έχει αναφερθεί ότι η διαίρεση του φυλλώματος μπορεί να αυξήσει τον φυλλικό όγκο και την φυλλική επιφάνεια του πρέμνου σε σύγκριση με τα οριζόντια μη διαιρούμενα συστήματα. Όσον αφορά τα γραμμικά συστήματα που μελετήθηκαν, Royat και Guyot, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στα βλαστικά τους χαρακτηριστικά.

Η γονιμότητα των οφθαλμών αξιολογήθηκε με τον αριθμό των σταφυλιών ανά οφθαλμό και βρέθηκε υψηλότερη στο Royat και χαμηλότερη στη Lyre (Πίνακας 4.1). Τα μεγαλύτερα συστήματα, όπως είναι η Lyre, τείνουν να έχουν αυξημένη γονιμότητα οφθαλμών καθώς παρατηρείται αύξηση του αριθμού των σταφυλιών ανά βλαστό, λόγω του βελτιωμένου μικροκλίματος στη ζώνη καρποφορίας (Swaneroel et al., 1990). Παράλληλα, η καρποφορία επηρεάζεται από την αναλογία των βλαστών με τους καρπούς, η οποία ελέγχεται κυρίως από τα χειμερινά κλαδέματα ώστε να διατηρηθεί ένας συγκεκριμένος αριθμός οφθαλμών ανά βλαστό ανάλογα με την ευρωστία του πρέμνου.

Στην παρούσα μελέτη η χαμηλή καρποφορία του συστήματος Lyre σε σύγκριση με το Royat μπορεί να σχετίζεται με τον αυξημένο αριθμό οφθαλμών που είχαν παραμείνει στη Lyre κατά το κλάδεμα καρποφορίας, ο οποίος ήταν διπλάσιος σε σχέση με τα δύο γραμμικά σχήματα. Ο αυξημένος αριθμός οφθαλμών κατά το χειμερινό κλάδεμα μπορεί να επηρεάσει τη σχέση των οργάνων παραγωγών προς οργάνων καταναλωτών του πρέμνου και να οδηγήσει στην έκπτυξη κοιμώμενων οφθαλμών. Ανάλογη περίπτωση όπου παρατηρήθηκε μείωση της καρποφορίας ύστερα από αυξημένο εναπομείναντα αριθμό οφθαλμών κατά το χειμερινό κλάδεμα έχει αναφερθεί από τους Archer & Fouché (1987).

Τα πρέμνα με το σύστημα Lyre είχαν υψηλότερη παραγωγή ανά πρέμνο, ανά μέτρο σειράς και ανά εκτάριο από τα Royat και Guyot, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες (Reynolds et al., 2004) (Πίνακας 4.1). Οι διαφορές στην παραγωγή μπορεί να οφείλονται σε έναν συνδυασμό των χαρακτηριστικών των πρέμνων όπως ο αριθμός των σταφυλιών ανά πρέμνο και το βάρος του σταφυλιού.

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά της βλαστικής ανάπτυξης και της παραγωγής των πρέμνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο των τριών συστημάτων διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat) στο στάδιο της συγκομιδής

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΕΜΝΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΦΥΛΙΩΝ	ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ		
	Lyre	Guyot	Royat
Βλαστοί / οφθαλμό	0.94 ab*	0.84 b	1.06 a
Βλαστοί / πρέμνο	18.7 a	10.1 b	10.6 b
Βλαστοί / μέτρο σειράς	12.9 a	9.2 b	9.6 b
Βλαστοί / εκτάριο (ha)	55658 a	39899 b	41884 b
Φυλλική επιφάνεια (m ²) / πρέμνο	8.80 a	4.80 b	4.90 b
Φυλλική επιφάνεια (m ²) / μέτρο σειράς	6.07 a	4.36 b	4.53 b
Φυλλική επιφάνεια (m ²) / εκτάριο (ha)	26136 a	19056 b	19453 b
Σταφύλια / οφθαλμό	1.06 b	1.36 ab	1.58 a
Σταφύλια / πρέμνο	21.1 a	16.33 b	15.78 b
Σταφύλια / μέτρο σειράς	14.6 a	14.8 a	14.3 a
Σταφύλια / εκτάριο (ha)	62667 a	64830 a	62646 a
Βάρος σταφυλιού (g)	217.1 a	168.4 b	188.2 ab
Παραγωγή (kg) / πρέμνο	4.58 a	2.75 b	2.97 b
Παραγωγή (kg) / μέτρο σειράς	3.15 a	2.50 b	2.70 b
Παραγωγή (kg) / εκτάριο (ha)	13603 a	10918 b	11791 b
Φυλλική επιφάνεια (m ²)/ παραγωγή (kg)	1.93 a	1.75 ab	1.64 b
Βάρος ράγας (g)	1.62 a	1.58 a	1.68 a
Βάρος φλοιών (g) / ράγα	0.161 a	0.172 a	0.167 a
Βάρος γιγάρτων (g) / ράγα	0.041 a	0.042 a	0.047 a
Αναλογία φλοιού / σάρκα	0.11 b	0.13 a	0.11 b
Ολικά διαλυτά στερεά (TSS, brix)	24.5a	25.1a	24.5a
Ολική οξύτητα (TA, g τρυγικού οξέος L ⁻¹)	7.0b	7.5a	7.4a
pH	3.17a	3.15a	3.14a

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα σε μια σειρά διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05)

Στην μελέτη αυτή, ο αριθμός των σταφυλιών ανά μέτρο σειράς και ανά εκτάριο δεν επηρεάστηκαν από το σύστημα που εφαρμόστηκε, ενώ το βάρος του σταφυλιού ήταν μεγαλύτερο στο σύστημα Lyre. Το αυξημένο βάρος των σταφυλιών της Lyre θα μπορούσε να είναι ο κύριος λόγος της υψηλής απόδοσης που παρατηρήθηκε στο συγκεκριμένο σύστημα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα υπάρχει πιθανή επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης στα παραγωγικά χαρακτηριστικά των πρέμνων.

Το βάρος και τα χαρακτηριστικά της ράγας δεν παρουσίασαν διαφοροποίηση μεταξύ των τριών επεμβάσεων (Πίνακας 4.1). Εν αντιθέσει με προηγούμενες μελέτες οι οποίες αναφέρουν μεγαλύτερη ράγα στο σύστημα Lyre σε σχέση με το γραμμικό σύστημα (González - Neves et al., 2004). Ωστόσο, παρατηρήθηκε διαφορά στην αναλογία φλοιού/σάρκα η οποία πιθανόν να



επηρεάσει την εκχύλιση των φαινολικών στο γλεύκος, με το σύστημα Guyot να έχει τη μεγαλύτερη τιμή (Πίνακας 4.1). Το βάρος της ράγας κυμάνθηκε από 1,58 g έως 1,68 g ενώ οι φλοιοί και τα γίγαρτα αντιπροσωπεύουν το 10,26% και 2,66% του συνολικού βάρους της ράγας αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι το αυξημένο βάρος του σταφυλιού πιθανόν να είναι αποτέλεσμα του αριθμού των ραγών ανα σταφύλι. Όπως έχει αναφερθεί και από τους Bennett et al. (2005) η διαφορά του βάρους του σταφυλιού οφείλεται κυρίως στον αριθμό των ραγών και όχι στο βάρος της κάθε ράγας.

Παρά την αυξημένη μέση απόδοση για τη Lyre, η αναλογία της φυλλικής επιφάνειας με την παραγωγή, ήταν υψηλότερη σε σύγκριση με το Royat κατά 18% και με το Guyot κατά 10% (Πίνακας 4.1). Έχει διαπιστωθεί επιστημονικά ότι για την πλήρη ωρίμανση των σταφυλιών απαιτείται φυλλική επιφάνεια με έκταση από 0,7 έως 1,4 m² ανά kg σταφυλιών (Howell, 2001), με τις υψηλότερες τιμές να είναι απαραίτητες για ποικιλίες όψιμης ωρίμανσης (van Leeuwen et al., 2008) όπως είναι το Ξινόμαυρο. Παρόλο που στη συγκεκριμένη μελέτη υπολογίστηκε μόνο η συνολική φυλλική επιφάνεια ανά πρέμνο για κάθε σύστημα, είναι αναμενόμενο ότι η διαίρεση του φυλλώματος στο σύστημα Lyre έχει ως αποτέλεσμα το υψηλότερο ποσοστό εκτιθέμενης φυλλικής επιφάνειας σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα (Reynolds & Vanden Heuvel, 2009). Συνεπώς, η αναλογία της φυλλικής επιφάνειας ανα καρπό θα μπορούσε να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα οριζόντια γραμμικά συστήματα Royat και Guyot.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1 τα ολικά διαλυτά στερεά του γλεύκους (TSS) που προσδιορίστηκαν στα τρία συστήματα δεν διέφεραν στατιστικά μεταξύ τους. Ενδιαφέρον αποτελεί η διαφορετική ολική οξύτητα του γλεύκους μεταξύ των συστημάτων, με μικρότερη τιμή στο σύστημα Lyre, ενώ στις τιμές των γραμμικών συστημάτων δεν παρατηρήθηκε στατιστική διαφορά. Επιπλέον, το pH δεν επηρεάστηκε από την διαφορετική διαμόρφωση των πρέμνων. Αντιθέτως, άλλοι ερευνητές αναφέρουν ότι η οξύτητα των σταφυλιών είναι χαμηλότερη στα γραμμικά συστήματα σε σχέση με τα διαιρούμενα (González - Neves et al., 2004; Reynolds, 1988)

4.3 Ανθοκυανική σύσταση των ραγών

Οι ράγες που προήλθαν από το διαιρούμενο σύστημα Lyre περιείχαν σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητες ολικών και εκχυλίσμων ανθοκυανών σε σύγκριση με τα άλλα δύο συστήματα (Πίνακας 4.2). Ωστόσο, καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στην εκχυλισματικότητα των ανθοκυανών, που εκφράζεται με τον δείκτη %AE, ο οποίος δείχνει τη φαινολική ωριμότητα των σταφυλιών των ερυθρών ποικιλιών (Saint-Cricq de Gaulejac et al., 1998). Τα σταφύλια που προέρχονται από το σύστημα Lyre περιέχουν σημαντικά υψηλότερες τιμές των ολικών ανθοκυανών (252,7mg L⁻¹ χυμού) και των εκχυλίσμων ανθοκυανών (143,7mg L⁻¹ χυμού) (Πίνακας 4.2).

Σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν στις επιμέρους ανθοκυάνες των εκχυλισμάτων των φλοιών, με υψηλότερες τιμές σε αυτές που προσδιορίστηκαν στη Lyre, με εξαίρεση τον οξικό εστέρα της μαλβιδίνης (MlvAc) (Πίνακας 4.3).

Πίνακας 4.2 Ανθοκυανική σύσταση των ραγών και αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων ανθοκυανών των φλοιών της ποικιλίας Ξινόμαυρο όπου εφαρμόστηκαν τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat) στο στάδιο της συγκομιδής

	ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ		
	Lyre	Guyot	Royat
ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ (mg / ράγα)	0.883 ± 0.016 a*	0.626 ± 0.032 b	0.647 ± 0.032 b
ΟΛΙΚΕΣ ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ (mg L⁻¹ γλεύκου)	252.75 ± 4.85 a	201.01 ± 4.14 b	217.99 ± 5.83 b
ΕΚΧΥΛΙΣΙΜΕΣ ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ (mg L⁻¹ γλεύκου)	143.70 ± 4.05 a	121.85 ± 6.52 b	123.69 ± 6.38 b
ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΝΘΟΚΥΑΝΩΝ (ΑΕ%)	43.09 ± 2.00 a	39.46 ± 1.97 a	43.30 ± 1.97 a
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (mmol trolox g⁻¹ ξ.β.)	0.090 ± 0.001 a	0.095 ± 0.001 a	0.092 ± 0.001 a

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα σε μια σειρά διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05)

Ο μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης (Mlv), που είναι η κύρια ανθοκυάνη στα σταφύλια και στους οίνους της ποικιλίας Ξινόμαυρο, καθώς και ο κουμαρικός εστέρας του γλυκοζίτη της μαλβιδίνης (MlvCoum), ήταν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στις ράγες που προήλθαν από το σύστημα Lyre. Το σύνολο των ανθοκυανών 3- μονογλυκοζιτών της Lyre ήταν 9,1mg g⁻¹ ξηρού βάρους (ξ.β.) φλοιών ενώ για τα Royat και Guyot υπολογίστηκε στα 6,4mg g⁻¹ ξ.β. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με προηγούμενη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην ποικιλία Tannat (González - Neves et al., 2004). Οι αυξημένες τιμές του διαιρούμενου συστήματος σε σχέση με τα γραμμικά πιθανόν να οφείλονται στη μεγαλύτερη έκθεση της καρποφόρας ζώνης στην ηλιακή ακτινοβολία. Οι Bergqvist

et al. (2001) έδειξαν ότι η συγκέντρωση των ανθοκυανών αυξάνεται αναλογικά μέχρι ένα βαθμό με την έκθεση των ραγών στο ηλιακό φως και τη θερμοκρασία τους, όπως φαίνεται να γίνεται στην περίπτωση της Lyre.

Σε προηγούμενες μελέτες, έχει αναφερθεί ότι το προφίλ των ανθοκυανών, δηλαδή το ποσοστό συμβολής κάθε ένωσης στο συνολικό ποσό των ανθοκυανών, μπορεί να επηρεαστεί από την

Πίνακας 4.3 Συγκέντρωση ανθοκυανών (mg g⁻¹ ξ.β. φλοιών) των ραγών της ποικιλίας Ξινόμαυρο όπου εφαρμόστηκαν τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat) στο στάδιο της συγκομιδής

	ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ		
	Lyre	Guyot	Royat
ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ** (mg g ⁻¹ ξ.β.)			
Dlp	0.197 a*	0.214 a	0.114 b
Cy	0.152 a	0.108 b	0.101 b
Pt	0.521 a	0.476 ab	0.416 b
Pn	0.945 a	0.746 ab	0.543 b
Mlv	7.096 a	5.327 b	5.101 b
MlvAc	0.379 b	0.441 a	0.470 a
MlvCoum	3.406 a	3.002 b	3.201 ab

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα σε μια σειρά διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05)

** Dlp, 3-O-μονογλυκοζίτης της δελφινιδίνης; Cy, 3-O-μονογλυκοζίτης της κυανιδίνης; Pt, 3-O-μονογλυκοζίτης της πετουνιδίνης; Pn, 3-O-μονογλυκοζίτης της παιονιδίνης; Mlv, 3-O-μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης; MlvAc, οξικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης; MlvCoum, κουμαρικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης

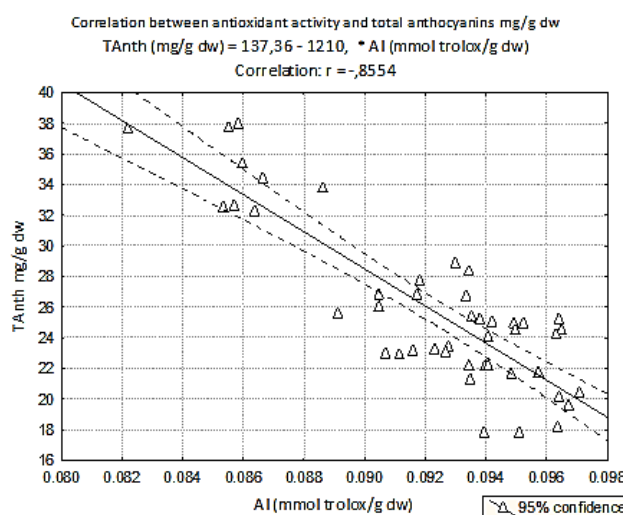
καλλιεργούμενη ποικιλία αμπέλου (González-Neves et al., 2004). Για την ποικιλία Ξινόμαυρο, τα ποσοστά της Mlv και της MlvCoum ήταν οι σημαντικότερες ανθοκυάνες των φλοιών σε όλα τα συστήματα διαμόρφωσης που μελετήθηκαν. Η περιεκτικότητα σε Mlv ήταν το 67%, 61% και 64% του συνόλου των ανθοκυανινών-3-O-μονογλυκοζιτών στη Lyre, στο Royat και στο Guyot, αντίστοιχα, ενώ η MlvCoum το 32%, 38% και 36%, αντίστοιχα. Οι υπόλοιποι γλυκοζίτες είχαν μικρή συμβολή στο προφίλ των ανθοκυανών με τη χαμηλότερη συνεισφορά του μονογλυκοζιτις της κυανιδίνης (Cy) σε ποσοστό 1,6%, η οποία σε προηγούμενη μελέτη δεν ανιχνεύτηκε για την ίδια ποικιλία (Kallithraka et al., 2005). Τα αποτελέσματα αυτά δεν επιβεβαιώνουν προηγούμενες μελέτες ότι το σύστημα διαμόρφωσης του πρέμνου και ο τρόπος κλαδέματος μπορεί να επηρεάσει και να τροποποιήσει το προφίλ των ανθοκυανών (González-Neves et al., 2004).

Η αντιοξειδωτική ικανότητα (AI) προσδιορίστηκε στα εκχυλίσματα ανθοκυανών των φλοιών και εκφράστηκαν ως mmol Trolox g⁻¹ ξηρού βάρους φλοιών (Πίνακας 4.2). Η AI των εκχυλισμάτων των ανθοκυανών της Lyre ήταν χαμηλότερη σε σχέση με τα γραμμικά συστήματα (Royat & Guyot), χωρίς όμως στατιστική διαφορά μεταξύ των τιμών. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε το σύστημα Lyre είχε την υψηλότερη συγκέντρωση ανθοκυανών των φλοιών. Προηγούμενες μελέτες αναφέρουν ότι οι

τιμές της AI δεν συσχετίζονται με τη συνολική περιεκτικότητα ανθοκυανών (Kallithraka et al., 2004). Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση της παρούσας μελέτης ήταν η αρνητική συσχέτιση που παρατηρήθηκε μεταξύ του συνόλου των ανθοκυανών και της AI ($r = -0,86$, $p < 0,01$) και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1.

4.4 Φαινολική σύσταση των ραγών

Ο χαρακτηρισμός της φαινολικής σύστασης των ραγών της ποικιλίας Ξινόμαυρο στο στάδιο της συγκομιδής των τριών συστημάτων που μελετήθηκαν (Lyre, Guyot, Royat) έγινε μέσω του προσδιορισμού των ολικών φαινολικών (TP) και των ταννινών (ChA) που είναι υπεύθυνες για τη στυφή γεύση των φλοιών και γιγάρτων (Πίνακας 4.4). Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι μονομερείς και



Σχήμα 4.1 Συσχέτιση των ολικών ανθοκυανών (mg g⁻¹ ξ.β.) με την αντιοξειδωτική ικανότητα (mmol Trolox g⁻¹ ξ.β.) των εκχυλισμάτων των φλοιών

ολιγομερείς ταννίνες στους φλοιούς και στα γιγάρτα (Πίνακας 4.5) καθώς και η αντιοξειδωτική τους ικανότητα.

4.4.1 Ολικά φαινολικά και χημική στυπτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων

Τα εκχυλίσματα των γιγάρτων ήταν πλουσιότερα σε φαινολικές ενώσεις σε σχέση με τα εκχυλίσματα των φλοιών (Πίνακας 4.4). Τα TP των φλοιών και των γιγάρτων του συστήματος Lyre που προσδιορίστηκαν, 77,5mg γαλλικού οξέος g^{-1} ξ.β. και 130,05mg γαλλικού οξέος g^{-1} ξ.β. αντίστοιχα, ήταν αυξημένα σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των Royat και Guyot. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα ευρήματα παλαιότερης μελέτης στην οποία προσδιορίστηκαν υψηλότερα επίπεδα των TP σε σταφύλια της ποικιλίας Sangiovese τα οποία προέρχονταν από τροποποιημένο ανοιχτό σύστημα διαμόρφωσης, σε σύγκριση με ένα παραδοσιακό γραμμικό σύστημα (Pallioti, 2012).

Πίνακας 4.4 Χαρακτηρισμός της φαινολικής σύστασης των φλοιών και των γιγάρτων της ποικιλίας Ξινόμαυρο όπου εφαρμόστηκαν τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat) στο στάδιο της συγκομιδής

	ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ		
	Lyre	Guyot	Royat
ΦΛΟΙΟΙ			
ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ (mg γαλλικού οξέος g^{-1} ξ.β φλοιών)	77.5 a*	66.7 a	69.75 a
ΟΛΙΚΕΣ ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ (mg g^{-1} ξ.β φλοιών)	27.1 a	23.3 b	22.6 b
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (mmol trolox g^{-1} ξ.β φλοιών)	0.134 a	0.119 b	0.118 b
ΧΗΜΙΚΗ ΣΤΥΠΤΙΚΟΤΗΤΑ (mg κατεχίνης g^{-1} ξ.β. φλοιών)	95.19 a	87.05 a	95.5 a
ΓΙΓΑΡΤΑ			
ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ (mg γαλλικού οξέος g^{-1} ξ.β γιγάρτων)	130.1 a	122.9 a	121.5 a
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (mmol trolox g^{-1} ξ.β. γιγάρτων)	0.234 a	0.213 a	0.185 a
ΧΗΜΙΚΗ ΣΤΥΠΤΙΚΟΤΗΤΑ (mg κατεχίνης g^{-1} ξ.β. γιγάρτων)	78.19 a	69.13 b	65.22 b

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα σε μια σειρά διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Τα γραμμικά συστήματα διαμόρφωσης δεν παρουσίασαν στατιστικές διαφορές των συγκεντρώσεων των ολικών φαινολικών. Επιπλέον, η επίδραση των συστημάτων διαμόρφωσης παρατηρήθηκε στην AI των εκχυλισμάτων των φλοιών με μεγαλύτερη τιμή στα δείγματα του συστήματος Lyre. Όσον αφορά την αίσθηση της στυπτικότητας, τα γιγάρτα των ραγών του συστήματος Lyre περιείχαν σημαντικά υψηλότερες περιεκτικότητες ChA (78,19 mg κατεχίνη g^{-1} ξ.β.) παρουσιάζοντας μεγαλύτερη στυπτικότητα σε σχέση αυτά των υπολοίπων συστημάτων διαμόρφωσης, ενώ οι τιμές της ChA στα συστήματα Royat και Guyot δεν διέφεραν στατιστικά μεταξύ τους (Πίνακας 4.4).

4.4.2 Σύσταση των φλοιών και των γιγάρτων σε φλαβαν-3-όλες

Οι τιμές των φλαβαν-3-ολών που προσδιορίστηκαν στα δείγματα δείχνουν ότι τα συστήματα διαμόρφωσης που μελετήθηκαν επιδρούν σημαντικά στις συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών για την ποικιλία Ξινόμαυρο (Πίνακας 4.5).

Οι φλοιοί της ποικιλίας Ξινόμαυρο είχαν πολύ χαμηλές περιεκτικότητες των φλαβαν-3-ολών σε σχέση με τα γίγαρτα (Πίνακας 4.5). Οι μονομερείς ενώσεις ευθύνονται κυρίως για την πικρή γεύση και η παρουσία τους στις ράγες

επηρεάζει τη σύσταση των παραγόμενων οίνων. Η κύρια φλαβαν-3-όλη που προσδιορίστηκε στην ποικιλία Ξινόμαυρο ήταν η C, με αμέσως επόμενη την EC. Στους φλοιούς τη χαμηλότερη συγκέντρωση είχε η προανθοκυανιδίνη C1, ενώ στα γίγαρτα η ECG. Επιπλέον, στα εκχυλίσματα των φλοιών δεν προσδιορίστηκαν εστέρες του γαλλικού οξέος (ECG, EGCG). Οι συνολικές τιμές των φλαβαν-3-ολών για τους φλοιούς και τα γίγαρτα κυμάνθηκαν από 0,099 έως 0,253 και από 13,64 έως 17,05 αντίστοιχα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα με τις χαμηλότερες τιμές φλαβαν-3-ολών στους φλοιούς είχαν υψηλότερες τιμές στα γίγαρτα και το αντίστροφο.

Πίνακας 4.5 Συγκεντρώσεις των φλαβαν-3-ολών των φλοιών και των γιγάρτων της ποικιλίας Ξινόμαυρο όπου εφαρμόστηκαν τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat), στο στάδιο της συγκομιδής

	ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ		
	Lyre	Guyot	Royat
ΦΛΟΙΟΙ (mg g⁻¹ ξ.β.)			
C*	0.051 b**	0.041 b	0.117 a
EC	0.030 a	0.008 b	0.056 a
B1	0.012 a	0.042 a	0.034 a
B2	0.022 a	0.010 b	0.037 a
C1	0.006 a	0.004 a	0.009 a
ECG	nd***	nd	nd
EGCG	nd	nd	nd
Σύνολο φλαβαν-3-ολών	0.099b	0.105b	0.253a
ΠΙΓΑΡΤΑ** (mg g⁻¹ ξ.β.)			
C	6.93 ab	7.29 a	5.30 b
EC	4.56 a	4.95 a	4.06 a
B1	1.18 ab	1.26 a	0.98 b
B2	1.28 a	1.33 a	1.21 a
C1	1.25 a	1.08 a	0.99 a
ECG	0.09 a	0.08 a	0.07 b
EGCG	0.76 b	1.06 a	1.03 a
Σύνολο φλαβαν-3-ολών	16.05a	17.05a	13.64b

* C, (+)-κατεχίνη; EC, (-)-επικατεχίνη; ECG, γαλλικός εστερας της επικατεχίνης; EGCG, γαλλικός εστέρα της επιγαλλοκατεχίνης; GA, γαλλικό οξύ; προανθοκυανιδίνη B1, B2 και C1

** Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα σε μια σειρά διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

*** nd, δεν ανιχνεύτηκε

Οι φλοιοί των ραγών του συστήματος Royat, ήταν πλουσιότεροι σε μονομερείς φλαβανόλες (C, EC), σε σύγκριση με τα άλλα δύο συστήματα που εξετάστηκαν, ενώ στα γίγαρτα παρατηρήθηκε διαφορετικό μοτίβο, με το Guyot να παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε C. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των ολιγομερών προανθοκυανιδινών (B1, C1) των φλοιών μεταξύ των δειγμάτων. Η προανθοκυανιδίνη B2 ήταν η κυρίαρχη ολιγομερής προανθοκυανιδίνη στα εκχυλίσματα των φλοιών από το Royat, ενώ η προανθοκυανιδίνη B1 κυριάρχησε στα εκχυλίσματα των άλλων δύο συστημάτων Lyre και Guyot.

Αναφορικά με τα εκχυλίσματα των γιγάρτων η Lyge χαρακτηρίζεται από τη χαμηλότερη συγκέντρωση γαλλικών εστέρων (EGCG), ενώ τα γίγαρτα του Guyot ήταν στατιστικά πλουσιότερα σε προανθοκυανιδίνη B1. Παρατηρήθηκε επίσης ότι τα γίγαρτα ήταν περίπου 100 φορές πιο πλούσια σε ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες σε σύγκριση με τους φλοιούς. Οι μονομερείς φλαβανόλες χαρακτηρίζονται πιο πικρές σε σχέση με τις πολυμερείς και οι μετρήσεις αυτές δείχνουν πως οι οίνοι που προκύπτουν από το σύστημα Royat μπορεί να είναι πιο πικροί στην περίπτωση σύντομης συμπαράμονής στεμφύλων με γλεύκος. Τα στέμφυλα παραμένουν κατά την αλκοολική ζύμωση οπότε όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των μονομερών των φλοιών τόσο μεγαλύτερη και η εκχύλιση τους, καθώς τα κύτταρά τους διασπώνται και οι ταννίνες εκχυλίζονται στο γλεύκος. Ωστόσο, σε περίπτωση μακράς εκχύλισης οι ταννίνες των γιγάρτων συνεισφέρουν σε μεγαλύτερο ποσοστό στις ταννίνες του οίνου.

4.5 Χαρακτηρισμός της δομής των προανθοκυανιδινών των ραγών

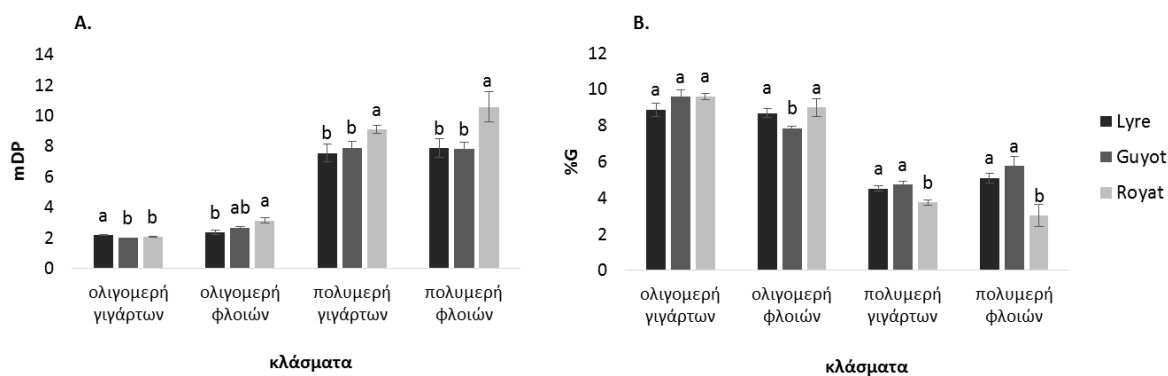
Η διαφορά του μεγέθους των μορίων των ταννινών που εμπεριέχονται στα γίγαρτα και στους φλοιούς δικαιολογεί τη διαφορά που παρατηρείται στη στυπτικότητα και στην πικράδα τους. Στους φλοιούς και στα γίγαρτα η στυπτικότητα και η πικράδα αυξάνονται μέχρι τον mDP 7, ωστόσο στους φλοιούς παρατηρούνται μεγαλύτερες προανθοκυανιδίνες οι οποίες χαρακτηρίζονται από μειωμένη πικράδα (Mirabel, 2000). Η γνώση του μεγέθους αλλά και της δομής των μορίων των ταννινών των σταφυλιών μπορεί να αποτελέσει εργαλείο για τον τρόπο επεξεργασίας του σταφυλιού και για τη μέθοδο οινοποίησης που θα μπορούσε να εφαρμοστεί στην κάθε ποικιλία.

4.5.1 Μέσος βαθμός πολυμερισμού και ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων

Στα δείγματα της ποικιλίας Ξινόμαυρο που εξετάστηκαν, οι πολυμερείς προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων κυμάνθηκαν μεταξύ 77-81% και οι ολιγομερείς μεταξύ 19-23% του συνόλου των ταννινών, ενώ στους φλοιούς τα ποσοστά των πολυμερών έφτασαν έως το 98% και των ολιγομερών το 2%. Συνεπώς, η αυξημένη πικράδα των γιγάρτων πιθανόν να οφείλεται και στην ύπαρξη περισσότερων ολιγομερών σε αντίθεση με τους φλοιούς. Τα κλάσματα των ολιγομερών χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές του mDP (Σχήμα 4.2) και υψηλές τιμές του ποσοστού της εστεροποίησης (%G) με σχετικά παρόμοια διακύμανση για τους φλοιούς και τα γίγαρτα. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε αντίθεση με τα ευρήματα άλλων ερευνητών (Ćurko et al., 2014; Prieur et al., 1994; Sun et al., 2013) οι οποίοι αναφέρουν ότι χαμηλές τιμές του mDP αντιστοιχούν σε χαμηλές τιμές του %G.

Οι τιμές του mDP διαφέρουν μεταξύ των ποικιλιών, αλλά οι διαφορές αυτές που παρατηρήθηκαν σε σχέση με άλλες ποικιλίες μπορεί να οφείλονται και στη διαφορετική μέθοδο υπολογισμού που χρησιμοποιείται σε κάθε μελέτη. Στους φλοιούς της ποικιλίας Ξινόμαυρο ο mDP των πολυμερών

(Σχήμα 4.2 A) βρέθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα σε σύγκριση με τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν για άλλες ποικιλίες. Τα δεδομένα που δημοσιεύονται από άλλους συγγραφείς (Bordiga et al., 2011; Chira et al., 2009; Ćurko et al., 2014; Lorrain et al., 2011) αναφέρουν τιμές του mDP των φλοιών για το Merlot από 16 έως 35,7, για το Cabernet Sauvignon 21,9 έως 36,6, στο Nebbiolo 50,2 και σε γηγενείς ποικιλίες της Κροατίας ένα μέσο όρο τιμών 30 για το Plavac mali και 40 στην Babić. Επιπλέον, στα γίγαρτα της ποικιλίας Ξινόμαυρο οι τιμές του mDP που υπολογίστηκαν στα ολιγομερή και πολυμερή κλάσματα (Σχήμα 4.2A), ήταν χαμηλότερες σε σχέση με εκείνες του Merlot και του Cabernet Sauvignon (Bordiga et al., 2011; Chira et al., 2009; Lorrain et al., 2011), αλλά παρόμοιες με εκείνες που μετρήθηκαν για τις κροατικές ποικιλίες Plavac mali και Babić (Ćurko et al., 2014). Οι μελέτες των Bordiga et al. (2011), Chira et al. (2009), Ćurko et al. (2014), Lorrain et al. (2011) επιλέχθηκαν για τη σύγκριση του mDP καθώς η διαδικασία διαχωρισμού και προσδιορισμού που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίδια με αυτή της παρούσας έρευνας.



Σχήμα 4.2 A. Μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP) και B. Ποσοστό εστεροποίησης (%G) των ταννινών των ολιγομερών και πολυμερών κλασμάτων των φλοιών και γιγάρτων της ποικιλίας Ξινόμαυρο για τα τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat). Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για κάθε κλάσμα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

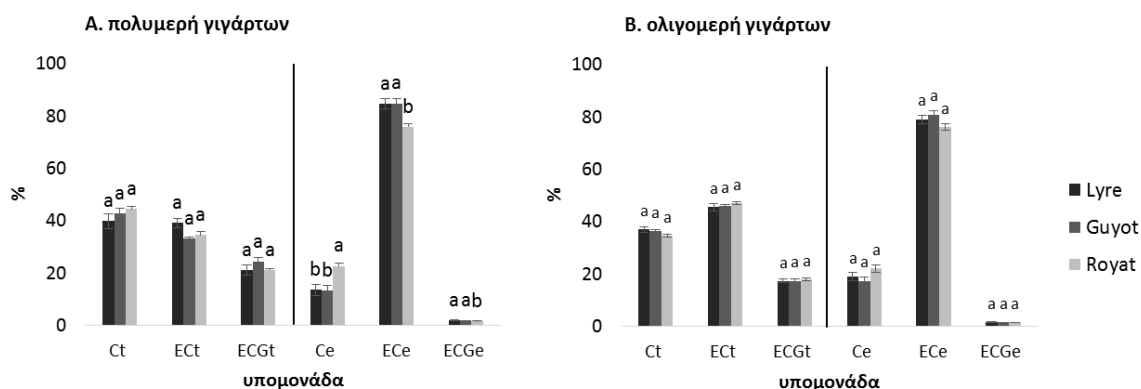
Αναφορικά με την επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης παρατηρήθηκαν διαφορές στις τιμές του mDP και του %G των γιγάρτων και των φλοιών της ποικιλίας Ξινόμαυρο. Το %G έχει συσχετιστεί σε προηγούμενες έρευνες με τη στυπτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων (Chira et al., 2009; Quijada-Morín et al. 2012; Rinaldi et al., 2014; Vidal et al., 2003). Στο κλάσμα των πολυμερών που προήλθαν από τα σταφύλια του συστήματος Royat υπολογίστηκε η υψηλότερη τιμή του mDP και η χαμηλότερη του %G, τόσο στους φλοιούς όσο και στα γίγαρτα. Οι τιμές του ο mDP και του %G που υπολογίστηκαν στα δείγματα Royat ήταν για τα γίγαρτα 9,1 και 3,76 και για τους φλοιούς 10,57 και 3,05 αντίστοιχα (Σχήμα 4.2). Σχετικά με τα ολιγομερή κλάσματα, το Royat είχε σημαντικά υψηλότερη τιμή του mDP στους φλοιούς, ενώ στα γίγαρτα είχε η Lyre. Ο mDP των ολιγομερών των γιγάρτων που προήλθαν από τα δύο γραμμικά συστήματα δεν διέφερε μεταξύ τους. Επιπλέον, δεν

παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές του %G των ολιγομερών κλάσμάτων των γιγάρτων ανάμεσα στα τρία συστήματα που μελετήθηκαν (Σχήμα 4.2).

4.5.2 Τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων

Η δομή των ταννινών, όπως και το μέγεθος, επηρεάζει τις οργανοληπτικές τους ιδιότητες (Chira et al., 2009; Peleg et al., 1999) και κατά συνέπεια επιδρά στη γεύση των ραγών και των οίνων που παράγονται από αυτές. Για την κατανόηση της δομής, τα ποσοστά των τερματικών και επεκτατικών υπομονάδων των προανθοκυανιδινών προσδιορίστηκαν στα κλάσματα των πολυμερών και ολιγομερών των γιγάρτων και των φλοιών στα δείγματα του πειράματος (Σχήματα 4.3 και 4.4).

Ως κυρίαρχη τερματική υπομονάδα των πολυμερών (Σχήμα 4.3A) προανθοκυανιδινών των γιγάρτων του Ξινόμαυρου προσδιορίστηκε η Ct (40%), όπως έχει αναφερθεί και για άλλες ποικιλίες

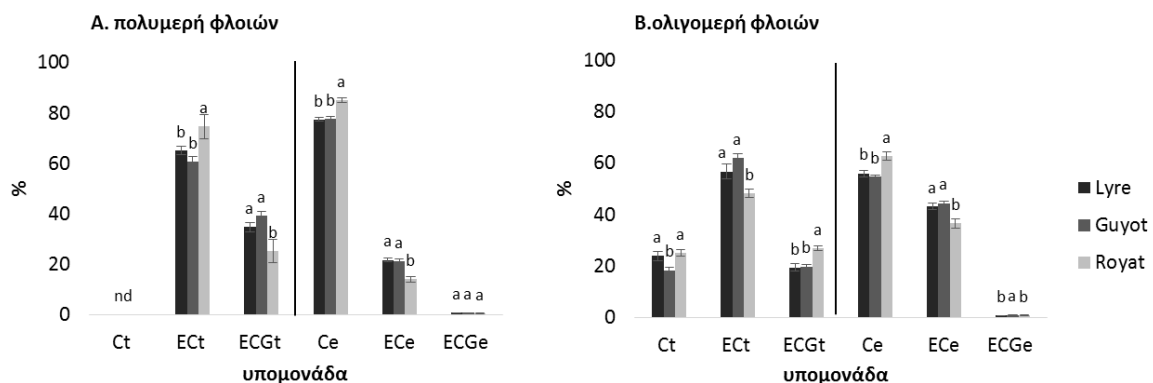


Σχήμα 4.3 Τερματικές και επεκτατικές μονάδες των προανθοκυανιδινών στα Α. πολυμερή και Β. ολιγομερή κλάσματα των γιγάρτων της ποικιλίας Ξινόμαυρο για τα τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat). Ποσοστά (%) των τερματικών μονάδων: %Ct, (+)-κατεχίνη; %ECT, (-)-επικατεχίνη; %ECGt, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης; και ποσοστά(%) των επεκτατικών μονάδων: %Ce, (+)-κατεχίνη; %ECe, (-)-επικατεχίνη; %ECGe, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης.). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε υπομονάδα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

(Bordiga et al., 2011; Cohen et al., 2008; Kennedy et al., 2000; Prieur et al., 1994), ενώ των ολιγομερών κλάσμάτων η ECT σε ποσοστά 45-47% (Σχήμα 4.3B). Η κυρίαρχη επεκτατική υπομονάδα των προανθοκυανιδινών των γιγάρτων είναι η ECe τόσο στα ολιγομερή (76-78%) όσο και στα πολυμερή (>75%) κλάσματα. Μελέτες αναφέρουν ότι η στυπτικότητα συσχετίζεται θετικά με την %ECe και αρνητικά με την %EGCe (Quijada-Morín et al. 2012). Η μεγάλη συμμετοχή της %ECe και η απουσία της %EGCe από τα ολιγομερή και πολυμερή κλάσματα δείχνουν την πολύ έντονη στυπτικότητα των γιγάρτων της ποικιλίας Ξινόμαυρο.

Το χαμηλότερο ποσοστό συμμετοχής στη δομή των προανθοκυανιδινών των γιγάρτων είχε η ECG τόσο ως τερματική (%ECGt) όσο και ως επεκτατική (% ECGe) υπομονάδα. Ενώ δεν είναι ξεκάθαρη η επίδραση της %ECG ως επεκτατική ή τερματική υπομονάδα στην στυπτικότητα καθώς στη

βιβλιογραφία υπάρχουν αντικρουόμενες έρευνες (Quijada-Morín et al. 2012), ωστόσο έχει αναφερθεί ότι η παρουσία της ECG ως τερματική υπομονάδα επηρεάζει την συυπτικότητα των φλοιών και γιγάρτων (Rinaldi et al., 2014). Παρόμοια αποτελέσματα σχετικά με τις επεκτατικές υπομονάδες των γιγάρτων έχουν αναφερθεί και σε άλλες ποικιλίες (Bordiga et al., 2011; Cohen et al., 2008; Kennedy et al., 2000; Prieur et al., 1994). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η δομή των προανθοκυανιδινών επηρεάζεται από την ποικιλία και από τις κλιματικές συνθήκες. Οι Mattivi et al. (2008) στην Ιταλία προσδιόρισαν ως κυρίαρχη τερματική υπομονάδα των γιγάρτων στην ποικιλία Pinot Noir την Ct, αλλά στις ποικιλίες Merlot, Cabernet Sauvignon Syrah την ECT και ως επεκτατική μονάδα την ECE, ενώ οι Obreque-Slier et al. (2010) στη Χιλή προσδιόρισαν ως επεκτατική μονάδα του Cabernet Sauvignon την Ct.



Σχήμα 4.4 Τερματικές και επεκτατικές μονάδες των προανθοκυανιδινών στα Α. πολυμερή και Β. ολιγομερή κλάσματα των φλοιών της ποικιλίας Ξινόμαυρο για τα τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat). Ποσοστά (%) των τερματικών μονάδων: %Ct, (+)-κατεχίνη; %ECT, (-)-επικατεχίνη; %ECTg, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης; και ποσοστά (%) των επεκτατικών μονάδων: %Ce, (+)-κατεχίνη; %ECE, (-)-επικατεχίνη; %ECTg, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε υπομονάδα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Οι προανθοκυανιδίνες των φλοιών παρουσιάζουν διαφορές σε σχέση με τα γίγαρτα. Στους φλοιούς η κύρια τερματική υπομονάδα που προσδιορίστηκε ήταν η (-)-επικατεχίνη (% ECT) τόσο στις πολυμερείς (60-74%) (Σχήμα 4.4A) όσο και στις ολιγομερείς (48-61%) προανθοκυανιδίνες (Σχήμα 4.4B), ενώ η κύρια επεκτατική υπομονάδα ήταν η (+) - κατεχίνη (% Ce). Ωστόσο, τα στοιχεία αυτά έρχονται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από άλλες μελέτες που αναφέρουν ότι η % Ct ήταν η κύρια τερματική και η %ECE η κύρια επεκτατική υπομονάδα των φλοιών διαφόρων ποικιλιών όπως Merlot Cabernet Sauvignon, Syrah, Pinot Noir (Cohen et al., 2008; Mattivi et al., 2008; Souquet et al., 1996). Οι διαφορές αυτές θα μπορούσαν να αποδοθούν στο διαφορετικό γενότυπο της ποικιλίας που μελετήθηκε αλλά και στη διαφορετική μέθοδο εκχύλισης ή διάσπασης των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκε, καθώς η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε σε κάποιες μελέτες ήταν διαφορετική από αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ταννινών του Ξινόμαυρου.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως για τη σύσταση των γιγάρτων έτσι και στη δομή των ταννινών των φλοιών μπορούν να επιδράσουν οι κλιματικοί παράγοντες. Συγκεκριμένα στην ποικιλία Cabernet Sauvignon προσδιορίστηκαν ως κυρίαρχες υπομονάδες τερματική και επεκτατική στη Χιλή οι ECt και ECe (Obreque-Slier et al., 2010), στην Ιταλία οι ECt και Ce (Mattivi et al., 2008) ενώ στη Κίνα η Ct και η EGCe (Li et al., 2014). Ενδιαφέρον εύρημα για την ποικιλία Ξινόμαυρο αποτελεί η απουσία Ct από τα κλάσματα των πολυμερών των φλοιών που συνοδεύεται από υψηλή περιεκτικότητα ECGt σε ποσοστό 24-29%, ενώ η %ECGe παρουσίασε τη χαμηλότερη συνεισφορά στη δομή των προανθοκυανιδινών. Με βάση τις υψηλές τιμές της ECG ως τερματική υπομονάδα και την απουσία της EGC ως επεκτατική και τερματική υπομονάδα των φλοιών οι προανθοκυανιδίνες των φλοιών της ποικιλίας Ξινόμαυρο θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως υψηλής στυπτικότητας.

Όσον αφορά την επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης στη δομή των προανθοκυανιδινών, στο σύστημα Royat στα πολυμερή κλάσματα των φλοιών προσδιορίστηκαν υψηλές τιμές %ECt σε συνδυασμό με χαμηλή τιμή %ECGt, ενώ το αντίθετο παρατηρήθηκε στα ολιγομερή κλάσματα των φλοιών (Σχήμα 4.4).

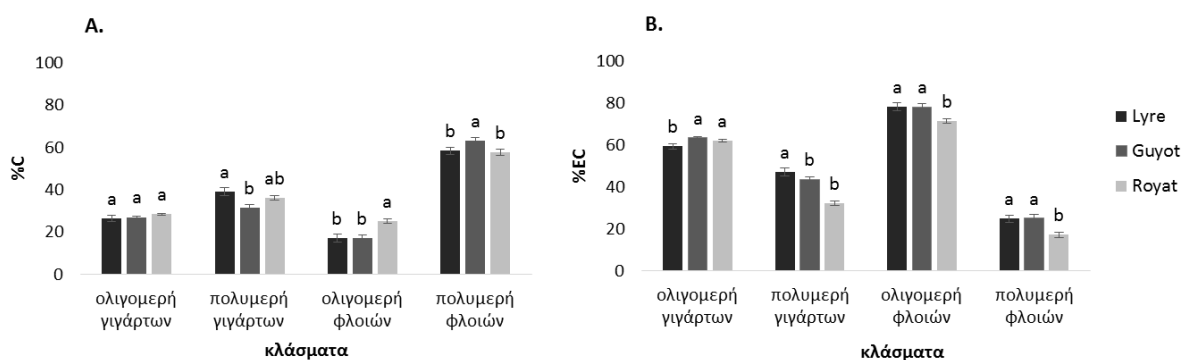
Οι επεκτατικές υπομονάδες στα πολυμερή και ολιγομερή κλάσματα των φλοιών του Royat είχαν υψηλότερες τιμές %Ce και χαμηλότερες τιμές %ECe σε σχέση με τα συστήματα Lyre και Guyot (Σχήμα 4.4). Στα γίγαρτα δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές στις τερματικές υπομονάδες των πολυμερών και των ολιγομερών κλασμάτων ανάμεσα στα τρία συστήματα διαμόρφωσης (Σχήμα 4.3). Ωστόσο, διαφορές παρατηρήθηκαν στις επεκτατικές υπομονάδες των γιγάρτων. Τα πολυμερή κλάσματα των γιγάρτων των σταφυλιών Royat περιείχαν υψηλότερες τιμές %Ce και χαμηλότερες %ECe, με δομή παρόμοια με αυτή των φλοιών. Όπως προαναφέρθηκε η στυπτικότητα έχει συσχετιστεί θετικά με την %ECe (Quijada-Morín et al. 2012), με αποτέλεσμα τα σταφύλια από το Royat να είναι λιγότερα στυφά σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα.

Στο Σχήμα 4.5 εμφανίζονται τα συνολικά ποσοστά των υπομονάδων (τερματικών και επεκτατικών) που αποτελούν τη δομή των προανθοκυανιδινών. Οι σημαντικότερες υπομονάδες των φλαβονολών ήταν η κατεχίνη και η επικατεχίνη. Η κατεχίνη παρόλο που δεν προσδιορίστηκε σαν τερματική υπομονάδα στους φλοιούς των δειγμάτων, βρίσκεται σε πολύ μεγάλο ποσοστό ως επεκτατική υπομονάδα στα ίδια δείγματα (Σχήμα 4.5).

Η επικατεχίνη είναι η κύρια υπομονάδα στα περισσότερα κλάσματα εκτός από τα πολυμερή των φλοιών. Συνολικά, παρατηρούνται διαφορές μεταξύ των δειγμάτων και η Lyre έχει τα μεγαλύτερα ποσοστά EC σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα και ακολουθεί το Guyot. Το Royat έχει τα μεγαλύτερα ποσοστά κατεχίνης στα ολιγομερή των φλοιών και έχει τα χαμηλότερα ποσοστά EC στα πολυμερή των γιγάρτων και των φλοιών.

Η ανάλυση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μονομερών και ολιγομερών φλαβαν-3-ολών έχουν δείξει ότι η στυπτικότητα συσχετίζεται και αυξάνεται με την αύξηση του mDP (Clifford, 1986; Robichaud & Noble, 1990). Έχει επίσης αναφερθεί ότι η στυπτικότητα αυξάνει με την αύξηση του %G και το μοριακό βάρος των ενώσεων (Ricardo-da-Silva et al., 1991).

Επιπλέον, τα δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδινών θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη στυφάδα τους. Όπως έχει αναφερθεί από τους Kallithraka et al. (1997) και Thorngate & Noble (1995) η (-)-επικατεχίνη είναι περισσότερο στυφή από την (+)-κατεχίνη, όταν αυτές δοκιμάστηκαν σε διάλυμα προσομοίωσης οίνου. Ωστόσο, είναι δύσκολο να συσχετιστούν η στυπτικότητα και η πικράδα των εκχυλισμάτων των φλοιών και των γιγάρτων με τις διαφορές που παρατηρούνται στη φαινολική τους σύσταση.



Σχήμα 4.5 Συνολικό ποσοστό συμμετοχής της Α. κατεχίνης (C) και Β. επικατεχίνης (EC) στις τερματικές και επεκτατικές μονάδες των προανθοκυανιδινών των γιγάρτων και φλοιών της ποικιλίας Ξινόμαυρο για τα τρία συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat). Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το κάθε κλάσμα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στην παρούσα μελέτη, οι υψηλότερες τιμές του mDP των ταννινών που προσδιορίστηκαν στα γιγάρτα και στους φλοιούς του συστήματος Royat μπορεί να είναι δείκτης ότι τα σταφύλια των πρέμνων αυτών θα οδηγήσουν σε πιο στυφούς οίνους, αλλά η χαμηλές τιμές του %G θα μπορούσαν να αντισταθμίσουν αυτό το αποτέλεσμα. Επιπλέον, η χαμηλή συμμετοχή της (-)-επικατεχίνης και η υψηλή της (+)-κατεχίνης ως επεκτατικές υπομονάδες στους φλοιούς και στα γιγάρτα των σταφυλιών από το σύστημα Royat μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε χαμηλή στυπτικότητα των οίνων σε σύγκριση με τα άλλα δύο συστήματα Lyre και Guyot (Kallithraka et al., 1997). Η υψηλή στυπτικότητα που προσδιορίστηκε στα εκχυλίσματα των ταννινών των γιγάρτων στα σταφύλια από τη Lyre (Πίνακας 4.2) ενισχύουν το συμπέρασμα αυτό.

4.6 Χαρακτηρισμός της σύστασης των οίνων των τριών συστημάτων διαμόρφωσης

Οι οίνοι που προήλθαν από τα τρία συστήματα διαμόρφωσης οινοποιήθηκαν στο χώρο του συνεργαζόμενου οινοποιείου και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν για αναλύσεις στο Εργαστήριο

Οινολογίας του Πανεπιστημίου. Για την αξιολόγησή τους πραγματοποιήθηκαν κλασσικές αναλύσεις (%νοι, ολική οξύτητα, pH), προσδιορισμός των χρωματικών χαρακτηριστικών (ένταση χρώματος, απόχρωση χρώματος, βαθμός ιονισμού, ολικές ανθοκυάνες, μονομερείς ανθοκυάνες), της φαινολικής σύστασης (ολικά φαινολικά, ολικές ταννίνες, ΔΦΟ, χημική στυπτικότητα), της αντιοξειδωτικής ικανότητας και επιλεγμένων πτητικών συστατικών που συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στη συνέχεια.

4.6.1 Φαινολική σύσταση και χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων

Τα σταφύλια που προήλθαν από τα διάφορα συστήματα διαμόρφωσης έδωσαν οίνους με παρόμοιο αλκοολικό τίτλο (Πίνακας 4.6). Όσον αφορά τα γευστικά χαρακτηριστικά, οι οίνοι της Lyge ήταν λιγότερο όξινοι καθώς προσδιορίστηκε η χαμηλότερη ογκομετρούμενη οξύτητα και το υψηλότερο pH σε σύγκριση με τους οίνους των Royat και Guyot. Αυτή η παράμετρος είναι υψηλής τεχνολογικής σημασίας για τη συγκεκριμένη ποικιλία, δεδομένου ότι οι οίνοι από Ξινόμαυρο χαρακτηρίζονται από υψηλή οξύτητα. Ωστόσο, σύμφωνα με προηγούμενη μελέτη στην ποικιλία Riesling η οξύτητα των σταφυλιών βρέθηκε χαμηλότερη στο γραμμικό σύστημα σε σχέση με το διαιρούμενο (Reynolds, 1988). Μεταξύ των Royat και Guyot δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, το οποίο είναι σε αντίθεση με προηγούμενη μελέτη των Río Segade et al. (2009), οι οποίοι βρήκαν τον υψηλότερο αλκοολικό τίτλο και τη χαμηλότερη οξύτητα στους οίνους του συστήματος Royat σε σχέση με τους οίνους του συστήματος Guyot.

Αρκετοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης στα χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων. Οι Mota et al. (2011) ανέλυσαν την ποικιλία Syrah, και βρήκαν ότι οι οίνοι από το διαιρούμενο σύστημα διαμόρφωσης Geneva Double Curtain (GDC) σε σχέση με αυτούς των οριζόντιων γραμμικών συστημάτων είχαν υψηλότερο ποσοστό ανθοκυανών και μεγαλύτερη ένταση χρώματος. Οι Río Segade et al. (2009) αναφέρουν διαφορές στα χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων των δύο γραμμικών συστημάτων (Royat και Guyot), τα οποία εφάρμοσαν στις ποικιλίες Souson και Brancellao χωρίς όμως ωστόσο να υπάρχει συνέπεια στις παραμέτρους που επηρεάζονται. Όσον αφορά την ποικιλία Ξινόμαυρο, οι οίνοι από το σύστημα Lyge είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ανθοκυάνες και μεγαλύτερη ένταση χρώματος σε σχέση με τα οριζόντια γραμμικά συστήματα. Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 4.3 παρατηρήθηκαν αυξημένα επίπεδα ανθοκυανών στους φλοιούς των ραγών της Lyge και κατά συνέπεια οι οίνοι από το συγκεκριμένο σύστημα είχαν υψηλές συγκεντρώσεις σε ολικές αλλά και μονομερείς ανθοκυάνες (εκτός της MInAc) σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα (Πίνακας 4.6). Η αυξημένη συγκέντρωση των ανθοκυανών οδήγησε σε οίνους με αυξημένη ένταση του χρώματος, παρά τη χαμηλότερη οξύτητά τους και το δείκτη ιονισμού. Αντιθέτως, οι οίνοι με τη χαμηλότερη ένταση χρώματος ήταν εκείνοι που προήλθαν από σταφύλια του συστήματος Guyot μολονότι ο δείκτης ιονισμού ήταν υψηλός.

Πίνακας 4.6 Αναλυτικές παράμετροι και μονομερείς ανθοκυάνες των οίνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο που προήλθαν από τρία διαφορετικά συστήματα διαμόρφωσης (Lyge, Guyot, Royat)

	ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ		
	Lyge	Guyot	Royat
ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ			
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΑΛΚΟΟΛΗ(% vol)	15.5 a	15.5 a	15.6 a
pH	3.56 a	3.41 b	3.42 b
ΟΛΙΚΗ ΟΞΥΤΗΤΑ (g L ⁻¹)	6.2 b	6.7 a	6.9 a
ΕΝΤΑΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	4.77 a	4.02 b	4.26 b
ΑΠΟΧΡΩΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	0.68 a	0.68 a	0.7 a
ΔΕΙΚΤΗΣ ΙΟΝΙΣΜΟΥ (%)	66.00 c	87.70 a	71.28 b
ΟΛΙΚΕΣ ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ (mg L ⁻¹)	51.13 a	42.54 b	46.52 b
ΟΛΙΚΕΣ ΤΑΝΝΙΝΕΣ (g L ⁻¹)	2.42 a	2.04 a	2.37 a
Δ.Φ.Ο.	44 a	40 a	45 a
ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ(mg γαλλικού οξέος L ⁻¹)	2.38 a	1.82 b	2.21 a
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (mM trolox)	1.59 a	1.62 a	1.56 a
ΧΗΜΙΚΗ ΣΤΥΠΤΙΚΟΤΗΤΑ (mg L ⁻¹ κατεχίνης)	238 a	251 a	247 a
ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ (mg L⁻¹)**			
Dp	0.61 a	0.35 b	0.48 b
Cy	nd***	nd	nd
Pt	1.48 a	0.99 b	1.04 b
Pn	2.34 a	0.97 b	1.19 b
Mlv	23.25 a	14.38 b	16.05 b
MlvAc	3.80 b	3.43 b	4.59 a
MlvCou	3.03 a	2.04 b	2.09 b

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα σε μια σειρά διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

** Dp, 3-O-μονογλυκοζιτής της δελφινιδίνης; Cy, 3-O-μονογλυκοζιτής της κυανιδίνης; Pt, 3-O-μονογλυκοζιτής της πετουινιδίνης; Pn, 3-O-μονογλυκοζιτής της παιονιδίνης; Mlv, 3-O-μονογλυκοζιτής της μαλβιδίνης; MlvAc, οξικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζιτή της μαλβιδίνης; MlvCoum, κουμαρικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζιτής της μαλβιδίνης

*** nd, δεν ανιχνεύτηκε

Συγκεκριμένα, οι περιεκτικότητες των οίνων σε Dp, Pt, Pn, Mlv και MlvCoum που προέρχονται από το σύστημα Lyge ήταν στατιστικά υψηλότερες σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα. Ωστόσο, στα δύο γραμμικά συστήματα διαμόρφωσης Royat και Guyot, υπολογίστηκαν οι υψηλότερες τιμές του οξικού εστέρα της μαλβιδίνης (MlvAc). Όσον αφορά το προφίλ των ανθοκυανών της ποικιλίας Ξινόμαυρο, η πιο σημαντική ανθοκυάνη στους οίνους ήταν η Mlv που αντιπροσωπεύει το 65% της συνολικής περιεκτικότητας των μονογλυκοζιτών ανθοκυανών, ενώ η Cy δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα δείγματα.

Σε προηγούμενη μελέτη σε αμπέλια της ποικιλίας Cabernet Sauvignon έγινε σύγκριση μεταξύ του συστήματος Lyge και γραμμικών συστημάτων, με παρόμοια αποτελέσματα της παρούσας μελέτης όπου οι οίνοι με το σύστημα Lyge χαρακτηρίστηκαν από υψηλότερα επίπεδα ανθοκυανών (Katerji et al., 1994). Ομοίως με τα αποτελέσματα των ραγών, οι οίνοι από το σύστημα Lyge είχαν υψηλότερη συγκέντρωση ολικών φαινολικών, ενώ δεν καταγράφηκαν διαφορές του ΔΦΟ και της χημικής στυπτικότητας. Οι οίνοι του συστήματος Guyot είχαν στατιστικά τη χαμηλότερη συγκέντρωση των ολικών φαινολικών, ενώ οι ολικές ταννίνες είχαν τη χαμηλότερη τιμή χωρίς όμως

στατιστικές διαφορές από τα άλλα δύο συστήματα διαμόρφωσης. Τέλος, δεν παρατηρήθηκε στατιστική διαφορά των μετρήσεων της αντιοξειδωτικής ικανότητας η οποία κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα 1,56 έως 1,64.

4.6.2 Πτητικά συστατικά των οίνων

Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του οίνου έχουν οι πτητικές ενώσεις, οι οποίες διαμορφώνουν την οσμή και το άρωμά του. Για την αξιολόγηση της επίδρασης των διαφορετικών συστημάτων διαμόρφωσης στον αρωματικό χαρακτήρα της ποικιλίας Ξινόμαυρο προσδιορίστηκαν εστέρες που προσδίδουν αρώματα φρούτων και λουλουδιών και το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS), το οποίο έχει αναφερθεί ως χαρακτηριστικό της ποικιλίας (Anocibar Beloqui et al., 1996). Το άρωμα ενός οίνου προκύπτει από το συνδυασμό πτητικών ενώσεων και όχι ενός μόνο συστατικού, ενώ υποστηρίζεται ότι ο φρουτώδης χαρακτήρας του οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ διαφόρων πτητικών όπως οι εστέρες, η αιθανόλη, τα νορισοπρενοειδή και το διμεθυλο σουλφιδίο (Escudero et al., 2007).

Πίνακας 4.7 Περιγραφή της οσμής και το κατώφλι αντίληψης ($\mu\text{g L}^{-1}$) των πτητικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στους οίνους

ΠΤΗΤΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΟΣΜΗ	ΚΑΤΩΦΛΙ ΑΝΤΙΛΗΨΗΣ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΣΟΥΛΦΙΔΙΟ	καλαμπόκι, λάχανο	25
ΘΞΙΚΟΣ ΙΣΟΑΜΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	μπανάνα	30
ΘΞΙΚΟΣ 2-ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	τριαντάφυλλο, μέλι	250
2 ΜΕΘΥΛΟ ΒΟΥΤΥΡΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	μήλο	18
ΙΣΟΒΟΥΤΥΡΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	φράουλα	15
ΒΟΥΤΥΡΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	φρουτώδη	20
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	ανανάς, μήλο	14
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	αχλάδι, ανανάς	5

Οι εστέρες που προσδιορίστηκαν χωρίζονται σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα εμπεριέχει τους οξικούς εστέρες των αλκοολών (στους οποίους συμμετέχει το οξικό οξύ και ως ομάδα αλκοόλης είναι η αιθανόλη ή κάποια αλκοόλη που προέρχεται από τον μεταβολισμό των αμινοξέων) και σε αυτή ανήκουν ο οξικός

ισοαμυλεστέρας, και ο οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας. Η δεύτερη ομάδα είναι οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (στην οποία η ομάδα αλκοόλης είναι η αιθανόλη και συμμετέχει ένα λιπαρό οξύ μέτριας αλυσίδας) και σε αυτή ανήκουν ο βουτυρικός αιθυλεστέρας, ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας και ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας, τα αρώματα των οποίων αναγράφονται στον Πίνακα 4.7, ενώ ο ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας και ο 2 μεθυλο βουτυρικός αιθυλεστέρας ανήκουν στους διακλαδισμένους εστέρες των λιπαρών οξέων (Díaz-Maroto et al., 2005; Saerens et al., 2008). Οι διακλαδισμένοι εστέρες συμμετέχουν ενεργά στο άρωμα και οι συγκεντρώσεις τους μπορεί να αυξηθούν κατά την παλαίωση, εν αντιθέσει με τους αιθυλεστέρες με ευθεία αλυσίδα και οι οποίοι υδρολύονται (Díaz-Maroto et al., 2005).



Οι ενώσεις αυτές παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση και οι διαφορές που παρατηρούνται συνδέονται με τις συνθήκες ζύμωσης (θερμοκρασία, στελέχη ζυμών) και με τη σύσταση του γλεύκους (σάκχαρα, αναλογία C/N, πρόδρομες ενώσεις) (Saerens et al., 2008; Saerens et al., 2010; Sumbly et al., 2010). Επί παραδείγματι, η αύξηση της συγκέντρωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση των αιθυλεστέρων (εξανοϊκού και οκτανοϊκού αιθυλεστέρα) καθώς παρεμποδίζει τη δράση ενζύμων (Saerens et al., 2008; Sumbly et al., 2010; Xu et al., 2015; Yoshioka & Hashimoto, 1981), ενώ η αυξημένη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ζύμωσης έχει αναφερθεί ότι αυξάνει τη συγκέντρωση του οκτανοϊκού και του δεκανοϊκού αιθυλεστέρα (Saerens et al., 2008). Επιπλέον, οι Ferreira et al. (2000) αναφέρουν ότι η περιεκτικότητα των εστέρων που παράγονται κατά τη ζύμωση συνδέεται έντονα με την ποικιλία των σταφυλιών από τα οποία προήλθαν.

Πίνακας 4.8 Συγκεντρώσεις ($\mu\text{g L}^{-1}$) των πτητικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν ως συστατικά των οίνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο από τρία διαφορετικά συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat)

	ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ		
	Lyre	Guyot	Royat
ΠΤΗΤΙΚΗ ΕΝΩΣΗ			
ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΣΟΥΛΦΙΔΙΟ	28.27 \pm 1.5 a*	27.8 \pm 1.7 a	26.22 \pm 1.3 a
ΟΞΙΚΟΣ ΙΣΟΑΜΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	31.69 \pm 2.5 a	34.62 \pm 1.6 a	20.84 \pm 3.2 b
ΟΞΙΚΟΣ 2-ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	31.45 \pm 2.3 a	30.46 \pm 2.8 a	20.40 \pm 3.7 b
2 ΜΕΘΥΛΟ ΒΟΥΤΥΡΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	3.43 \pm 0.6 a	3.48 \pm 0.6 a	2.39 \pm 0.3 b
ΙΣΟΒΟΥΤΥΡΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	18.2 \pm 0.7 a	20.5 \pm 1.2 a	15.07 \pm 0.5 b
ΒΟΥΤΥΡΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	67.79 \pm 2.1 a	66.5 \pm 33.7 a	52.5 \pm 1.3 b
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	20.10 \pm 1.1 a	20.35 \pm 1.5 a	11.26 \pm 2.4 b
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	97.41 \pm 3.3 b	92.9 \pm 9.8 b	126.46 \pm 3.7 a
ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΕΣΤΕΡΩΝ	298.41 \pm 10.3 a	296.72 \pm 5.8 a	285.11 \pm 2.7 b

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα σε μια σειρά διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Οι συγκεντρώσεις των πτητικών ενώσεων στους οίνους για κάθε σύστημα διαμόρφωσης προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο που αναφέρεται στην Παράγραφο 3.4.12, όπου και περιγράφονται αναλυτικά τα ιόντα της κάθε ένωσης που χρησιμοποιήθηκαν για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναγράφονται στον Πίνακα 4.8 όπου και παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των περισσοτέρων ενώσεων όσον αφορά τα τρία συστήματα διαμόρφωσης που μελετήθηκαν. Οι οίνοι που προήλθαν από το σύστημα διαμόρφωσης Royat είχαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις των οξικών εστέρων και των αιθυλεστέρων, με εξαίρεση τον οκτανοϊκό αιθυλεστέρα ο οποίος προσδιορίστηκε στην υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα που μελετήθηκαν (Πίνακας 4.8).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Πίνακας 4.8) και τον αρωματικό χαρακτήρα των ενώσεων (Πίνακας 4.7) θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι οι οίνοι που προήλθαν από το σύστημα Royat είχαν χαμηλότερη ένταση στα αρώματα λουλουδιών και φρούτων σε σχέση με τα άλλα δύο συστήματα

που μελετήθηκαν. Επιπλέον, το συμπέρασμα αυτό στηρίζει το σύνολο των εστέρων που προσδιορίστηκαν στα συστήματα Lyre ($298,41\mu\text{g L}^{-1}$) και Guyot ($296,72\mu\text{g L}^{-1}$), καθώς οι τιμές είναι στατιστικά μεγαλύτερες από αυτή του Royat. Το σύστημα διαμόρφωσης διαφοροποιεί το μικροκλίμα των πρέμνων όπως την ακτινοβολία, τη θερμοκρασία και την υγρασία, παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική σύσταση των ραγών (Reynolds & Vanden Heuvel, 2009). Έχει αναφερθεί ότι οι οίνοι που προήλθαν από διαιρούμενα συστήματα διαμόρφωσης (Geneva double Curtain και Smart Dyson), παρόλο που είχαν μεγαλύτερη παραγωγή ανα πρέμνο, ήταν γευστικά και αρωματικά καλύτεροι από αυτούς που προήλθαν από οριζόντια μη διαιρούμενα συστήματα (Zoecklein et al., 2008). Στην παρούσα μελέτη το σύστημα Lyre δεν παρουσίασε διαφορές από το σύστημα Guyot, όσον αφορά τα πτητικά συστατικά που μελετήθηκαν, ωστόσο παρατηρήθηκαν διαφορές στα δύο γραμμικά συστήματα οι οποίες πιθανόν οφείλονται στη διαφορά της αναλογίας φλοιού/σάρκα, η οποία είναι μεγαλύτερη στο σύστημα Guyot αυξάνοντας έτσι το ποσοστό εκχύλισης των πρόδρομων αρωματικών από τη σάρκα.

Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα ευρήματα άλλων ερευνητών, όπου μελετήθηκε η επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης στον αρωματικό χαρακτήρα και στην περιεκτικότητα των οίνων σε εστέρες (Fragasso et al., 2012; Nan et al., 2013; Zoecklein et al., 2008). Παράλληλα, υποστηρίζουν ότι η επίδραση αυτή οφείλεται στην αλλαγή της σύστασης του γλεύκους και κυρίως στην περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα (Fragasso et al., 2012; Saerens et al., 2008; Xu et al., 2015). Σε προηγούμενη έρευνα έχει αναφερθεί ότι η συγκέντρωση των οξικών εστέρων δεν είναι ανάλογη με των αιθυλεστέρων και το σύστημα διαμόρφωσης μπορεί να επιδράσει διαφορετικά στην κάθε ομάδα (Fragasso et al., 2012), ενώ οι οίνοι που παράγονται από σταφύλια με μεγαλύτερη έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία, έχουν μεγαλύτερη παραγωγή εστέρων με έξι άτομα άνθρακα όπως ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας. Παρόλο που ακολουθούν το ίδιο μονοπάτι σύνθεσης, οι πρόδρομες ενώσεις είναι αυτές που επηρεάζουν την σύνθεσή των εστέρων (Fragasso et al., 2012; Saerens et al., 2008). Από τους μελετητές που έχουν ασχοληθεί με το συγκεκριμένο πεδίο έρευνας έχει παρατηρηθεί διαφορετική επίδραση των συστημάτων ανάλογα με την ποικιλία και την περιοχή εφαρμογής των πειραμάτων το οποίο οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες ανάπτυξης των πρέμνων (Fragasso et al., 2012; Nan et al., 2013; Xu et al., 2015; Zoecklein et al., 2008) χωρίς ωστόσο να είναι ιδιαίτερα γνωστός ο μηχανισμός της επίδρασης (Xu et al., 2015).

Όσον αφορά τη συγκέντρωση του διμεθυλοσουλφιδίου στους οίνους - το οποίο προσδίδει οσμή καλαμποκιού και τρούφας στους οίνους στις τιμές που προσδιορίστηκε (Segurel et al., 2004), ενισχύοντας ταυτόχρονα τα αρώματα των κόκκινων φρούτων - δεν παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ τους.



Για την αξιολόγηση της συμμετοχής μιας ένωσης στην οσμή του οίνου χρησιμοποιείται το κατώφλι αντίληψης της ουσίας που περιγράφεται ως η μικρότερη συγκέντρωση ενός συστατικού που μπορεί να αναγνωριστεί από το 50% των δοκιμαστών σε τριγωνικό τεστ για το οποίο οι δοκιμαστές δεν χρειάζεται απαραίτητα να είναι εκπαιδευμένοι. Το κατώφλι αντίληψης διαφέρει ανάλογα με το μέσο που έχει διαλυθεί η ουσία, δηλαδή αν είναι νερό, υδραλκοολικό διάλυμα, λευκός ή ερυθρός οίνος (Ribereau-Gayon et al. et al., 2006). Για την παρούσα μελέτη οι τιμές αναφοράς στο κατώφλι αντίληψης της κάθε ένωσης βασίστηκαν σε βιβλιογραφικές αναφορές (Ferreira et al., 2002; Segurel et al., 2004) ενώ οι περιγραφικοί όροι των αρωμάτων βασίστηκαν σε καθαρές πρότυπες ενώσεις σε συνδυασμό με αναφορές της βιβλιογραφίας (Ferreira et al., 2002) (Πίνακας 4.7).

Οι περισσότερες ενώσεις υπολογίστηκαν σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από το κατώφλι αντίληψης που τους αντιστοιχεί (Πίνακας 4.8). Για να αξιολογηθεί η συμβολή της κάθε ένωσης στο άρωμα των οίνων, υπολογίστηκε η τιμή της δραστηκότητας στο άρωμα (odour activity value - OAV) (Πίνακας 4.9). Οι τιμές αυτές υπολογίζονται σύμφωνα με τον τύπο $OA V = C_n / OTH$, όπου C_n είναι η συγκέντρωση της κάθε πτητικής ένωσης και το OTH είναι το κατώφλι αντίληψης της κάθε μίας (Ferreira et al., 2002; Nan et al., 2013). Πτητικές ενώσεις με $OA Vs > 1$ έχουν σημαντική συμβολή στο συνολικό άρωμα του οίνου (Ferreira et al., 2002; Louw et al, 2009; Nan et al., 2013).

Πίνακας 4.9 Τιμές δραστηκότητας της οσμής (OAV) που υπολογίστηκαν στους οίνους της ποικιλίας Ξινόμαυρο από τρία διαφορετικά συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat)

	ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ		
	Lyre	Guyot	Royat
ΠΗΤΗΚΗ ΕΝΩΣΗ		δείκτης OAV**	
ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΣΟΥΛΦΙΔΙΟ	1.13a*	1.11a	1.05b
ΟΞΙΚΟΣ ΙΣΟΑΜΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	1.06a	1.15a	0.69b
ΟΞΙΚΟΣ 2-ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	0.13a	0.12a	0.08b
2 ΜΕΘΥΛΟ ΒΟΥΤΥΡΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	0.19a	0.19a	0.13b
ΙΣΟΒΟΥΤΥΡΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	1.22a	1.37a	1.00b
ΒΟΥΤΥΡΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	3.39a	3.33a	2.62b
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	1.44a	1.45a	0.80b
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ	19.48b	18.58b	25.29a

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα σε μια σειρά διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

** Ο υπολογισμός έγινε σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν και το κατώφλι αντίληψης της κάθε ένωσης

Σύμφωνα με τις τιμές OAV, η πτητική ένωση που συμμετέχει περισσότερο στο άρωμα του Ξινόμαυρου είναι ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας ($OA V > 18$), ιδίως στους οίνους που προέρχονται από το σύστημα Royat ($OA V 25.29$). Αντιθέτως, ο 2-μεθυλοβουτυρικός αιθυλεστέρας, ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας και οι οξικοί εστέρες των αλκοολών

δεν φαίνεται να συμβάλλουν σημαντικά στο άρωμα του οίνου καθώς οι τιμές OAV ήταν χαμηλότερες από 1. Ωστόσο, έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες ότι οι ενώσεις με τιμές OAV < 1 μπορεί να συμμετέχουν στο άρωμα του οίνου έμμεσα, δηλαδή μέσω της συνέργειας με άλλες ενώσεις (López et al., 2003).

4.7 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, η διαμόρφωση των πρέμνων επηρέασε αρκετούς παράγοντες που συμβάλλουν στην ποιότητα της πρώτης ύλης και κατά συνέπεια στους οίνους. Το σύστημα Lyge επηρέασε θετικά τη σύνθεση των ανθοκυανών στους φλοιούς των ραγών της ποικιλίας Ξινόμαυρο σε σύγκριση με τα δύο γραμμικά συστήματα που μελετήθηκαν. Αυτή η επίδραση θα μπορούσε να αποδοθεί σε πολλαπλούς παράγοντες. Αρχικά, στη μεγαλύτερη αναλογία φυλλικής επιφάνειας ανά καρπό στα πρέμνα που διαμορφώθηκαν με το σύστημα Lyge, καθώς δημιουργείται καλύτερη αναλογία των οργάνων παραγωγών προς τα όργανα καταναλωτές του πρέμνου και καλύτερη κατανομή των προϊόντων της φωτοσύνθεσης ανά καρπό κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Επιπλέον, στα διαιρούμενα συστήματα, όπως η Lyge, επιτυγχάνεται καλύτερη αναλογία ωφέλιμης φυλλικής επιφάνειας σε σχέση με το φύλλωμα του πρέμνου, αυξάνοντας έτσι το ποσοστό της φωτοσυνθετικής επιφάνειας στην ηλιακή ακτινοβολία. Στο σύστημα Lyge έχει παρατηρηθεί 10% αύξηση της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από το φύλλωμα ανά μέρα, σε σχέση με τα μη διαιρούμενα συστήματα. Παράλληλα, λόγω της καλύτερης διευθέτησης των βλαστών υπάρχει βελτίωση του μικροκλίματος και μεγαλύτερη ένταση φωτός στο εσωτερικό του φυλλώματος όπου βρίσκονται στις επόμενες στοιβάδες εκτός από την εξωτερική. Η αύξηση που παρατηρήθηκε στη συγκέντρωση των ανθοκυανών στα σταφύλια οφείλεται στη χαμηλή πυκνότητα φυλλώματος στη ζώνη καρποφορίας σε σχέση με τα γραμμικά καθώς έχει αποδειχτεί ότι η μείωση της σκίασης επιδρά θετικά στη σύνθεσή τους.

Επιπλέον παρατηρήθηκε επίδραση του συστήματος στη φαινολική σύσταση των σταφυλιών και των οίνων. Το σύστημα Lyge είχε τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε ολικά φαινολικά και στην ολική συγκέντρωση φλαβαν-3-ολών, ενώ οι ράγες του Guyot ήταν φτωχότερες σε ολικά φαινολικά. Στο σύστημα Royal προσδιορίστηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μονομερών φαινολικών στους φλοιούς, αλλά οι μικρότερες στα γίγαρτα. Η σημαντικότητα των μονομερών φαινολικών οφείλεται στο γεγονός ότι χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη πικράδα, επηρεάζοντας τις οργανοληπτικές ιδιότητες του οίνου αν εκχυλιστούν σε μεγάλο ποσοστό από τις ράγες. Επιπλέον, δεν παρατηρήθηκε επίδραση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των σταφυλιών από τη διαφορετική διάταξη των πρέμνων.

Τα συστήματα διαμόρφωσης των πρέμνων που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη για την ποικιλία Ξινόμαυρο φαίνεται ότι επηρεάζουν τα δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδινών (mDP, %G, επεκτατικές και τερματικές υπομονάδες) των γιγάρτων και των φλοιών. Η επίδραση αυτή είναι πολύ σημαντική καθώς αρκετές μελέτες αναφέρονται στη σημασία της δομής των προανθοκυανιδινών στον οργανοληπτικό χαρακτήρα των σταφυλιών και των οίνων. Το σύστημα



Royal χαρακτηρίστηκε από σταφύλια με μεγαλύτερο mDP και μικρότερο %G των ολιγομερών και πολυμερών προανθοκυανιδινών των φλοιών, ενώ στα γίγαρτα δεν είναι ξεκάθαρη η επίδραση. Επιπλέον, οι ράγες από το σύστημα Royal είχαν τα χαμηλότερα ποσοστά στις επεκτατικές υπομονάδες της EC στους φλοιούς και στα γίγαρτα των ραγών. Το %ECe στη δομή των προανθοκυανιδινών έχει συσχετιστεί θετικά με τη στυπτικότητα και συνεπώς τα σταφύλια από το σύστημα Royal αξιολογείται ότι είναι λιγότερο στυφά σε σχέση με τα σταφύλια των άλλων δύο συστημάτων.

Οι οίνοι που προέκυψαν από τα τρία συστήματα διαμόρφωσης παρουσίασαν διαφορές σε πολλές παραμέτρους που μελετήθηκαν. Οι οίνοι από το σύστημα Lyge χαρακτηρίστηκαν από αυξημένη συγκέντρωση ανθοκυανών, ένταση χρώματος, τιμές pH και χαμηλότερη οξύτητα σε σχέση με τα γραμμικά συστήματα. Οι οίνοι από τα γραμμικά συστήματα δεν παρουσίασαν διαφορές στις περισσότερες παραμέτρους, ωστόσο αυτοί που προήλθαν από το σύστημα Guyot είχαν χαμηλότερη συγκέντρωση ολικών φαινολικών. Ωστόσο, δεν υπήρξε διαφοροποίηση των δειγμάτων στην περιεκτικότητα σε αλκοόλη, στην απόχρωση, στις ολικές ταννίνες, στην αντιοξειδωτική ικανότητα και στο προφίλ των μονομερών ανθοκυανών.

Τα πτητικά συστατικά των οίνων που μελετήθηκαν επηρεάστηκαν σημαντικά από το σύστημα διαμόρφωσης που εφαρμόστηκε. Συγκεκριμένα οι οίνοι του συστήματος Royal είχαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις των οξικών εστέρων των αλκοολών και των περισσότερων αιθυλεστέρων των λιπαρών οξέων, εκτός από τον οκτανοϊκό αιθυλεστέρα. Οι ενώσεις που μελετήθηκαν είναι σημαντικές για τον φρουτώδη χαρακτήρα των οίνων και οι οίνοι που προήλθαν από το σύστημα Lyge και Guyot θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν πιο φρουτώδεις. Τα διαιρούμενα συστήματα διαμόρφωσης, όπως η Lyge, έχουν αυξημένο φωτοσυνθετικό δυναμικό λόγω της μεγαλύτερης εκτεθειμένης φυλλικής επιφάνειας. Η διαφορά στο μικροκλίμα των ραγών πιθανά επηρεάζει την σύστασή τους και κατά συνέπεια την παρουσία πρόδρομων ενώσεων στον φλοιό, ενώ οι διαφορές που εντοπίστηκαν ανάμεσα στα δύο γραμμικά συστήματα πιθανόν να οφείλονται στη διαφορά της αναλογίας φλοιού/σάρκα στις ράγες, καθώς στο σύστημα Guyot είναι μεγαλύτερη. Τέλος, δεν παρατηρήθηκε επίδραση στη συγκέντρωση του διμεθυλοσουλφιδίου στους οίνους στο οποίο οφείλεται το τυπικό άρωμά της ποικιλίας, συνεπώς το σύστημα διαμόρφωσης επηρέασε σημαντικά τα πτητικά συστατικά των οίνων, διατηρώντας ωστόσο τα τυπικά χαρακτηριστικά της ποικιλίας.



Κεφάλαιο 5ο

Άρδευση σε μεσογειακές κλιματικές συνθήκες

Στην παρούσα μελέτη ελέγχθηκε η επίδραση τριών επεμβάσεων άρδευσης στη σύσταση των ραγών κατά τη διάρκεια της συγκομιδής τους για δύο συνεχόμενα έτη (2011 και 2012). Το πείραμα εφαρμόστηκε σε εμπορικό αμπελώνα της Βορείου Ελλάδος με την ποικιλία *Vitis vinifera* L. cv. Syrah όπου εφαρμόστηκαν τρεις συνθήκες άρδευσης πλήρης άρδευση, ελλειμματική άρδευση και απουσία άρδευση. Για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των σταφυλιών προσδιορίστηκαν στους φλοιούς και στα γίγαρτα των ραγών η φαινολική σύσταση και η αντιοξειδωτική τους δράση από την καρπόδεση μέχρι την ωρίμανση. Στη συνέχεια αναφέρονται αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες και τα αποτελέσματα των μεταχειρήσεων που εφαρμόστηκαν.

5.1 Πειραματικές συνθήκες

Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια δύο διαδοχικών ετών (2011 και 2012) σε εμπορικό αμπελώνα 15 ετών στην περιοχή της Επανομής, στη Βόρεια Ελλάδα (40° 45 'N, 22° 92' E, 150 m υψόμετρο). Ο αμπελώνας ήταν φυτεμένος με 4166 πρέμνα ha⁻¹ (1,0 m x 2,4 m) της ποικιλίας *V. vinifera* L. cv. Syrah εμβολιασμένα σε υποκείμενο 1103P. Η σύσταση του εδάφους (w/w) ήταν 43,3% άμμο, 20,0% ιλύ και 36,7% άργιλο, με pH 7,8. Τα πρέμνα ήταν διαμορφωμένα σε γραμμικό σύστημα με τρία σταθερά σύρματα και κλάδεμα μακρύ σε διπλό κορδόνι έως 12 γόνατα. Οι τρεις συνθήκες άρδευσης για τη διεξαγωγή του πειράματος εφαρμόστηκαν από την καρπόδεση μέχρι τη συγκομιδή και ήταν οι εξής: πλήρης άρδευση (SFI), όπου τα πρέμνα έλαβαν το 100% της εξατμισοδιαπνοής της καλλιέργειας (ETc); ελλειμματική άρδευσης (SDI), όπου τα πρέμνα έλαβαν το 50% της ETc και απουσία άρδευση (SNI), όπου δεν εφαρμόστηκε άρδευση.

Κάθε επέμβαση επαναλήφθηκε τρεις φορές σε τυχαιοποιημένα τμήματα των δέκα πρέμνων. Η ETc εκτιμήθηκε από τη δυνητική εξατμισοδιαπνοή (όπως υπολογίζεται με τη μέθοδο Penman-Monteith) που καταγράφηκε σε έναν αυτόματο μετεωρολογικό σταθμό METOS (Pessl Instruments GmbH, Weiz, Austria) ο οποίος ήταν τοποθετημένος μέσα στον αμπελώνα. Η άρδευση γινόταν εβδομαδιαία, με σύστημα στάγδην άρδευσης και παροχή σταλάκτη 4 Lh⁻¹. Η συνολική ποσότητα του νερού που εφαρμόστηκε στις επεμβάσεις ήταν 124 mm για την SDI και 375 mm για την SFI το έτος 2011, και 137 mm και 432 mm αντίστοιχα για το έτος 2012. Από τα δύο έτη εφαρμογής του πειράματος το 2012 ήταν θερμότερο, με μέση θερμοκρασία της περιόδου ανάπτυξης των πρέμνων (Απρίλιος-Σεπτέμβριος) τους 22,0°C, ενώ για το 2011 η μέση θερμοκρασία την ίδια περίοδο ήταν 20,5°C (τα στοιχεία συλλέχθηκαν από τον μετεωρολογικό σταθμό του αμπελώνα). Η συνολική βροχόπτωση για την περίοδο ανάπτυξης Απριλίου-Σεπτεμβρίου ήταν 159 mm το 2011, ενώ το 2012 ήταν πιο ξηρό έτος με μόλις 93 mm κατά την ίδια περίοδο. Η παρακολούθηση της υδατικής κατάστασης των πρέμνων έγινε με εβδομαδιαίες μετρήσεις του υδατικού δυναμικού (Ψ_{dawn}) πριν την αυγή χρησιμοποιώντας ένα θάλαμο πίεσης, όπως περιγράφεται από τους Koundouras et al. (2006). Για τη μέτρηση αυτή ελήφθησαν δείγματα τεσσάρων ώριμων φύλλων κατά μέσο όρο ανά πειραματική μονάδα.

Η ευρωστία του πρέμνου αξιολογήθηκε από την εκτίμηση της φυλλικής επιφάνειας ανά πρέμνο κατά τη συγκομιδή σύμφωνα με τη μέθοδο των Lopes & Pinto (2005). Η φυλλική επιφάνεια υπολογίστηκε από το μέσο όρο τεσσάρων κεντρικών πρέμνων κάθε πειραματικής μονάδας. Επιπλέον, η θερμοκρασία των σταφυλιών κατά τη διάρκεια της περιόδου εφαρμογής του πειράματος προσδιορίστηκε με μετρήσεις που έγιναν σε τέσσερις μέρες με μεγάλη ηλιοφάνεια. Οι μετρήσεις έγιναν μεσημεριανές ώρες σε δέκα σταφύλια ανα πειραματική μονάδα, με τη χρήση ενός

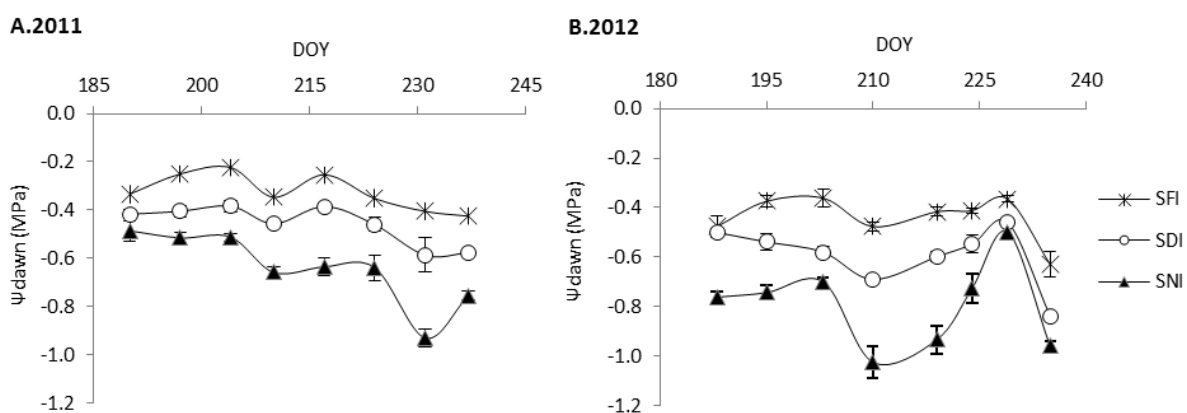
θερμόμετρου υπερύθρων HI 99551 (Hanna Instruments, Keysborough, Αυστραλία). Η συγκομιδή του αμπελώνα έγινε την 1η Σεπτεμβρίου για το 2011 και την 24η Αυγούστου το 2012.

Όταν ολοκληρώθηκε ο περκασμός πραγματοποιήθηκαν 5 δειγματοληψίες κατά τις ημέρες του έτους (Day Of the Year - DOY) 217, 224, 231, 237 και 244 για το 2011, και τέσσερις δειγματοληψίες στις 210, 217, 224 και 236 DOY για το 2012, το 50% περκασμού έγινε στις 207 DOY το 2011 και στις 206 DOY το 2012. Σε κάθε δειγματοληψία συλλέχθηκαν τυχαία 500 ράγες από 3 φορές για κάθε επέμβαση σε κάθε ημερομηνία. Ένα επιπλέον δείγμα των 300 ραγών συλλέχθηκε για να προσδιοριστεί η μάζα ραγών ανα τεμάχιο.

5.2 Υδατική κατάσταση, ευρωστία και χαρακτηριστικά της παραγωγής των πρέμνων

Οι ετήσιες διακυμάνσεις του κλίματος προκάλεσαν διαφορετική επίδραση στην υδατική καταπόνηση των πρέμνων μεταξύ των δύο ετών. Το 2012 ήταν πιο ξηρό έτος, και προκλήθηκε μεγαλύτερο υδατική καταπόνηση στα φυτά. Οι τιμές του Ψ_{dawn} που υπολογίστηκαν αναφέρονται στο Σχήμα 5.1., ο μέσος όρος του Ψ_{dawn} των επεμβάσεων και των δειγματοληψιών για κάθε έτος ήταν $-0,49$ MPa το 2011 και $-0,66$ MPa το 2012 ($P < 0,001$). Η άρδευση είχε σημαντική επίδραση στην υδατική κατάσταση των πρέμνων της ποικιλίας Syrah και τα δύο έτη της έρευνας. Αυτό είναι εμφανές από τις τιμές του Ψ_{dawn} που παρουσίασαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των τριών επεμβάσεων κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου (Σχήμα 5.1A), με τις μέσες τιμές να μειώνονται με τη μείωση της άρδευσης SFI>SDI>SNI. Συμπεριλαμβανομένων των στοιχείων από όλες τις δειγματοληψίες, στο Ψ_{dawn} για το 2011 σημειώθηκε μείωση από την επέμβαση SFI στην SNI κατά 47% και για το 2012 κατά 45%.

Σύμφωνα με το Ψ_{dawn} η τιμή του ετήσιου υδατικού ελλείματος για τα SNI πρέμνα ήταν μέτρια το 2011 (μέση τιμή $\Psi_{\text{dawn}} = -0,64$ MPa) και σημαντική το 2012 (μέση τιμή $\Psi_{\text{dawn}} = -0,86$ MPa).



Σχήμα 5.1 Μέτρηση πρωινού υδατικού δυναμικού (Ψ_{dawn}) των πρέμνων της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη A.2011 και B.2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών

Αντιθέτως, στα SFI, το υδατικό έλλειμμα ήταν μικρό το 2011 (μέση τιμή $\Psi_{\text{dawn}} = -0,34$ MPa) και ασθενές έως μέτριο το 2012 (μέση τιμή $\Psi_{\text{dawn}} = -0,47$ MPa). Τα SDI αμπέλια παρουσίασαν ενδιάμεσες τιμές του Ψ_{dawn} και για τις δύο χρονιές.

Παρατηρήθηκε αρνητική συσχέτιση της ευρωστίας των πρέμνων με την παραγωγή το 2011, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα τα πιο εύρωστα πρέμνα να έχουν χαμηλή παραγωγή ενώ το αντίθετο παρατηρήθηκε για το 2012 (Πίνακας 5.1). Επιπλέον παρατηρήθηκε σημαντική επίδραση της χρονιάς στο βάρος της ράγας, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη (Bucchetti et al., 2011). Το 2011, το βάρος της ράγας κατά τη συγκομιδή κυμάνθηκε από 1,75 έως 2,04 g, ενώ το 2012 οι τιμές ήταν χαμηλότερες και κυμαίνονται από 1,09 έως 1,46 g. Τα χαμηλότερα επίπεδα των χαρακτηριστικών απόδοσης των πρέμνων (Πίνακας 5.1) του 2012 πιθανώς σχετίζονται με την μεγαλύτερη υδατική τους καταπόνηση κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, καθώς το έτος αυτό ήταν πιο θερμό σε αντίθεση με το 2011. Η επίδραση αυτή παρατηρήθηκε και σε παλαιότερη έρευνα από τους Koundouras et al. (2009).

Πίνακας 5.1 Χαρακτηριστικά της βλαστικής ανάπτυξης και της παραγωγής των πρέμνων και των ραγών της ποικιλίας Syrah στο στάδιο της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη 2011 και 2012

	κύρια φυλλική επιφάνεια ανα πρέμνο(m ²)	δευτερεύουσα φυλλική επιφάνεια ανα πρέμνο(m ²)	ολική φυλλική επιφάνεια ανα πρέμνο(m ²)	παραγωγή ανα πρέμνο (kg)	αριθμός σταφυλών ανα πρέμνο	βάρος τσαμπιού	βάρος ράγας (g)	% βάρος φλοιών ανά ράγα	% βάρος γιγάρτων ανά ράγα
2011 M.O.	1.51 b*	1.53 b	3.04 b	2.83 a	10.20 a	275.6 a	1.28 b	12.08 a	4.45 a
2012 M.O.	2.02 a	2.76 a	4.78 a	1.90 b	8.20 b	232.5 b	1.89 a	12.93 a	4.72 a
2011									
SFI	1.80 a	1.70 a	3.50 a	3.22 a	10.00 a	322.6 a	2.04 a	10.66 b	4.45 a
SDI	1.44 ab	1.76 a	3.20 ab	2.77 a	9.60 a	288.7 a	1.89 a	12.92 ab	4.48 a
SNI	1.29 b	1.13 b	2.42 b	2.49 a	11.30 a	222.5 b	1.75 b	12.66 a	4.42 b
2012									
SFI	2.32 a	3.18 a	5.51 a	1.89 a	8.40 a	227.2 a	1.46 a	9.59 b	4.45 b
SDI	1.74 b	1.95 b	3.69 b	1.88 a	7.50 a	251.9 a	1.30 a	14.13 a	4.38 b
SNI	2.01 ab	1.65 b	3.66 b	1.92 a	8.80 a	218.6 a	1.09 b	15.07 a	5.35 a

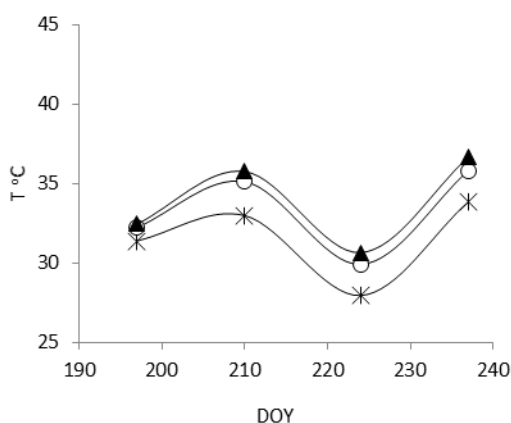
* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Η ελλειμματική άρδευση των πρέμνων οδήγησε σε σημαντική μείωση της φυλλικής επιφάνειας, το οποίο αντανακλάται στις μειωμένες τιμές της κύριας και της δευτερεύουσας φυλλικής επιφάνειας των SNI πρέμνων σε σχέση με τα SFI, και για τα δύο έτη (Πίνακας 5.1). Παρόμοια αποτελέσματα σχετικά με την ανάπτυξη του φυλλώματος των πρέμνων έχουν αναφερθεί σε παλαιότερες μελέτες (Koundouras et al., 2013). Επιπλέον, παρατηρήθηκε επίδραση του μικροκλίματος και συγκεκριμένα η θερμοκρασία του σταφυλιού που καταγράφηκε τις μεσημεριανές ώρες (Σχήμα 5.2) ήταν σταθερά υψηλότερη στα SNI πρέμνα, και για τα δύο έτη του πειράματος, σε σχέση με τα αρδευόμενα πρέμνα (SDI και SFI). Αυτό πιθανότατα να είναι αποτέλεσμα της υψηλότερης προσπίπτουσας ακτινοβολίας στη ζώνη καρποφορίας η οποία οφείλεται στην μειωμένη πυκνότητα του φυλλώματος και έρχεται σε συμφωνία με την έρευνα των Romero et al. (2010). Επίσης, η μέση θερμοκρασία του

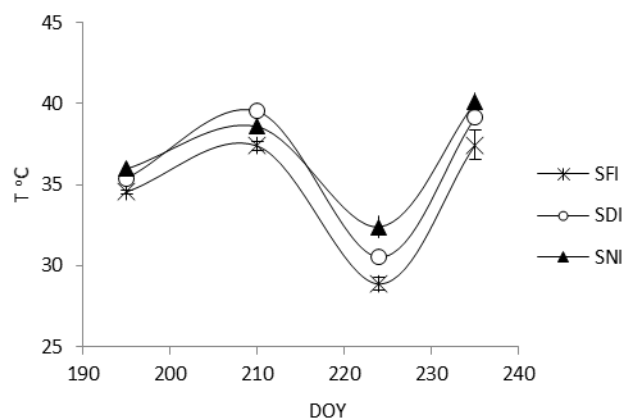
σταφυλιού κατά το έτος 2012 ήταν υψηλότερη από ό,τι το 2011, το οποίο συμπίπτει με την αυξημένη υδατική καταπόνηση των πρέμνων.

Η συνολική απόδοση και ο αριθμός των σταφυλιών ανά πρέμνο και για τα δύο έτη δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων άρδευσης, παρά την υψηλότερη διαθεσιμότητα του νερού στα SFI πρέμνα (Πίνακας 5.1). Ωστόσο, παρατηρήθηκε η τάση τα SNI να έχουν μικρότερες ράγες. Παρόμοια αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση της ελλειμματικής άρδευσης στην ανάπτυξη των ραγών έχουν αναφερθεί και για άλλες ποικιλίες όπως τα Shiraz (Ojeda et al., 2001), Cabernet Sauvignon, (Acevedo-Orpazo et al., 2010; Roby et al., 2004) Cabernet franc (Matthews et al., 1989) και Tempranillo (Santesteban et al., 2011). Η μείωση αυτή αποδίδεται στον μειωμένο όγκο των κυττάρων του φλοιού των ραγών από μη αρδευόμενα φυτά (Ojeda et al., 2001) που οδηγεί στη μείωση της ελαστικότητας του κυτταρικού τοιχώματος και ως εκ τούτου στη μείωση του μεγέθους της ράγας.

A.2011



B.2012

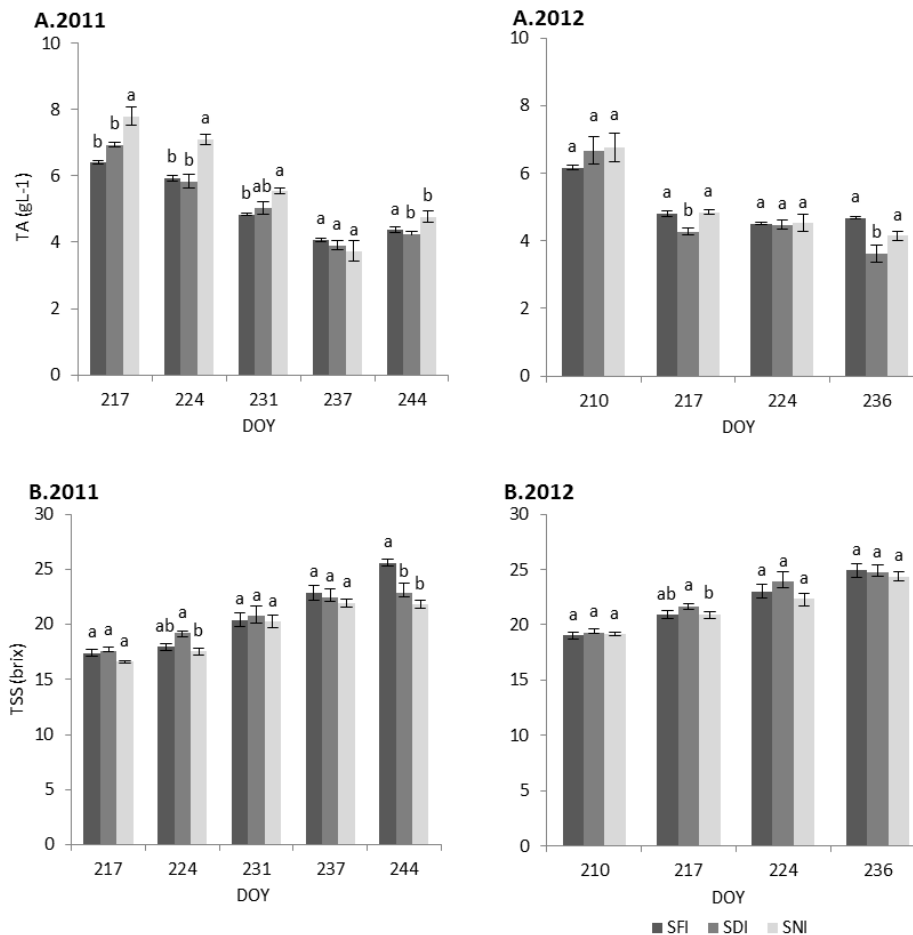


Σχήμα 5.2 Θερμοκρασία στα σταφύλια (T) των πρέμνων της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη A.2011 και B.2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών

Στις ώριμες ράγες οι φλοιοί αντιπροσωπεύουν το 12,5% και τα γίγαρτα το 4,5% του συνόλου της μάζας της ράγας, που προκύπτει από τον μέσο όρο όλων των μετρήσεων (Πίνακας 5.1). Η αναλογία βάρους του φλοιού/ράγα επηρεάστηκε από την άρδευση και στα δύο έτη, με αυξημένες τιμές για τις SNI ράγες σε σύγκριση με αυτές που προέρχονται από τα SDI και SFI (Πίνακας 5.1). Σε παλαιότερες μελέτες (Roby et al., 2004) έχει αναφερθεί η θετική επίδραση της μείωσης του μεγέθους της ράγας, καθώς προκαλείται αύξηση της αναλογίας φλοιού/σάρκα στις ράγες. Η αυξημένη αναλογία φλοιού/σάρκας θεωρείται ότι επιδρά θετικά στην ποιότητα του ερυθρού οίνου καθώς επηρεάζει την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των ανθοκυανών κατά την οινοποίηση (Bucchetti et al., 2011). Επίσης, αύξηση στο ποσοστό βάρους των γιγάρτων κατά τη συγκομιδή

παρατηρήθηκε στο SNI, αλλά μόνο το 2012, το οποίο χαρακτηρίστηκε πιο ξηρή χρονιά (Πίνακας 5.1).

Την περίοδο από τον περκασμό έως την ωρίμανση τα ολικά διαλυτά στερεά (TSS) αυξήθηκαν, ενώ η ολική οξύτητα (TA) της ράγας μειώθηκε σε όλες τις επεμβάσεις (Σχήμα 5.3). Οι τιμές της TA στα σταφύλια SNI ήταν υψηλότερες από εκείνες των SFI και SDI κατά την έναρξη της ωρίμανσης, ωστόσο, δεν ήταν ξεκάθαρη η επίδραση στο στάδιο της συγκομιδής (Σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.3 Ολική οξύτητα (TA) σε g L^{-1} και Β. διαλυτά στερεά συστατικά (TSS) σε brix των σταφυλιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη A.2011 και B.2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Σε αντίθεση, τα TSS στο στάδιο της συγκομιδής ήταν περισσότερα στις SFI ράγες και τα δύο έτη. Οι αυξημένες τιμές των TSS των αρδευόμενων πρέμνων σε σχέση με τα SNI μπορεί να σχετίζεται με την ευνοϊκότερη διεξαγωγή της φωτοσύνθεσης των ραγών, όπως αναφέρεται και από τους Ollat et al. (2002). Ειδικά προς τα τελευταία στάδια της ωρίμανσης όπου οι διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων είναι πιο ξεκάθαρες (Σχήμα 5.1), πιθανώς να είναι αποτέλεσμα του παρατεταμένου ρυθμού αφομοίωσης κάτω από πιο ευνοϊκές υδατικές συνθήκες.



5.3 Ανθοκυανική σύσταση των ραγών

Για την ανθοκυανική σύσταση των ραγών προσδιορίστηκαν οι μονομερείς ανθοκυάνες των φλοιών μετά από διαδοχικές εκχυλίσεις απομόνωσης και ανιχνεύτηκαν με τη βοήθεια της HPLC. Τα αποτελέσματα οδήγησαν στον ποσοτικό προσδιορισμό των μονομερών ανθοκυανών (Σχήμα 5.5) αλλά και στη σύνθεση του ανθοκυανικού προφίλ της ποικιλίας Syrah (Πίνακας 5.2 & 5.3). Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι ολικές ανθοκυάνες των ραγών και η δυνατότητα εκχύλισης τους κατά την περίοδο από τον περκασμό μέχρι το στάδιο της συγκομιδής (Σχήμα 5.4) για δύο συνεχόμενα έτη 2011 και 2012.

5.3.1 Προφίλ των ανθοκυανών στους φλοιούς

Οι Πίνακες 5.2 και 5.3 δείχνουν το προφίλ των ανθοκυανών στα εκχυλίσματα των φλοιών των ραγών της ποικιλίας Syrah, κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης το 2011 και το 2012 αντίστοιχα. Η έκφραση των αποτελεσμάτων έγινε με το % της συγκέντρωσης των ολικών ανθοκυανών που προσδιορίστηκαν. Μεταξύ των επιμέρους ανθοκυανών, η Mlv και ο κουμαρικός εστέρας της Mlv (MlvCoum) ήταν οι κυρίαρχες ανθοκυάνες σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν.

Πίνακας 5.2 Προφίλ των ανθοκυανών (100% συγκέντρωση κάθε ανθοκυάνης στις ολικές μονομερείς ανθοκυάνες) που προσδιορίστηκε στα εκχυλίσματα φλοιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETC; SDI, 50% της ETC και SNI, μη αρδευόμενα) για το έτος 2011

	217			224			DOY 231			237			244		
	SFI	SDI	SNI	SFI	SDI	SNI	SFI	SDI	SNI	SFI	SDI	SNI	SFI	SDI	SNI
ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ*															
Dlp	7.8b**	8.0b	8.3a	6.8b	6.8b	7.1a	5.5b	5.9a	6.2a	4.3b	4.7a	4.6a	4.3b	5.0a	4.9a
Cy	1.5a	1.6a	1.5a	1.4a	1.6a	1.4a	1.3a	1.4a	1.3a	1.3a	1.5a	1.4a	1.8a	1.9a	1.6b
Pt	9.3b	9.5b	9.8a	8.4b	8.2b	8.7a	7.4b	7.6b	7.8a	6.4b	6.8a	6.8a	7.0b	7.8a	8.0a
Pn	6.5a	6.9a	6.9a	6.8	7.1a	6.6a	6.6a	6.8a	6.6a	6.1a	6.9a	6.4a	11.6a	11.7a	10.8b
Mlv	38.9a	38.7a	40.7a	38.9b	37.1b	40.4a	38.5b	38.3b	39.2a	35.8b	36.2b	38.3a	52.6b	51.1b	54.1a
DlpAc	0.7a	0.7a	0.6a	0.7a	0.7a	0.7a	0.7a	0.7a	0.6a	0.9a	1.0a	0.9a	1.2a	1.2a	1.0a
CyAc	0.9a	0.9a	0.8a	1.0a	0.9a	0.9a	0.9a	0.9a	0.9a	1.1a	1.1a	1.0a	1.1a	1.1a	1.0a
PtAc	0.7a	0.7a	0.6a	0.6a	0.8a	0.6a	0.7a	0.7a	0.6a	1.0a	1.0a	0.9a	1.0a	1.0a	0.8a
PnAc	0.9a	0.9a	0.8a	1.0a	1.0a	0.9a	1.1a	1.1a	1.0a	1.2a	1.3a	1.0a	nd***	nd	nd
MlvAc	6.0a	5.8a	5.3b	6.4a	6.8a	5.9b	6.4a	5.8b	6.3a	6.4a	6.2a	6.1a	1.4a	1.5a	1.3a
DlpCoum	1.0a	0.9a	0.8a	1.1a	1.3a	1.0a	1.5a	1.1b	0.9c	2.2a	2.0a	2.0a	1.2a	1.2a	1.0a
CyCoum	1.2a	1.2a	1.1a	1.2a	1.3a	1.1a	1.2a	1.2a	1.1a	1.5a	1.5a	1.4a	2.6a	2.4a	2.4a
PtCoum	1.4a	1.5a	1.3a	1.3b	1.5a	1.2b	2.0a	1.4b	1.2b	1.5a	1.6a	1.4a	1.1a	1.2a	0.9a
PnCoum	3.9a	3.9a	3.6b	3.5a	3.7a	3.4a	2.7b	3.6a	3.5a	3.9a	3.9a	3.8a	2.0a	2.1a	2.0a
MlvCoum	19.2a	18.7a	17.9b	20.8a	21.3a	20.1b	23.5a	23.5a	22.8b	26.2a	24.3b	23.9c	11.1a	10.9a	10.2a

* delphinidin-3-O-mono glucoside (Dlp), cyanidin-3-O-mono glucoside (Cy), petunidin-3-O-mono glucoside (Pt), peonidin-3-O-mono glucoside, (Pn), malvidin-3-O-mono glucoside (Mlv), delphinidin-3-O-acetylmono glucoside (DlpAc), cyanidin-3-O-acetylmono glucoside (CyAc), petunidin-3-O-acetylmono glucoside (PtAc), peonidin-3-O-acetylmono glucoside (PnAc), Malvidin-3-O-acetylmono glucoside (MlvAc) and delphinidin-3-(6-O-p-coumaroyl)mono glucoside (DlpCoum), cyanidin-3-(6-O-p-coumaroyl) mono glucoside (CyCoum), petunidin-3-(6-O-p-coumaroyl) mono glucoside (PtCoum), peonidin-3-(6-O-p-coumaroyl) mono glucoside (PnCoum), malvidin-3-(6-O-p-coumaroyl) mono glucoside (MlvCoum).

** Τ τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

*** nd, not detected

Το 2011 ο μέσος όρος της συγκέντρωσης της Mlv αποτελούσε το 50% των ανθοκυανών, ενώ το 2012 η συμβολή της ήταν λιγότερο από 40%, υποδηλώνοντας έτσι πιθανή επίδραση της χρονιάς στο προφίλ των ανθοκυανών. Στην ωρίμανση η συμμετοχή των ανθοκυανών για το 2011 ακολουθούν την εξής σειρά Mlv > Pn > Pt > Dlp > Cy, αντιθέτως το 2012 η συγκέντρωση της Pt ήταν ελαφρώς

υψηλότερη από ότι της Pn. Στο τέλος της περιόδου ωρίμανσης, παρατηρήθηκε μείωση της Dlp και της Pt αλλά όχι και της Cy, η οποία αναφέρεται από άλλους ερευνητές ότι μειώνεται κατά την περίοδο ωρίμανσης (Kallithraka et al., 2005). Μετά από τις Mlv και MlvCoum το 2011, η Pn ήταν η επόμενη μεγαλύτερη σε συγκέντρωση ανθοκυάνη με ποσοστό 10,8 έως 11,7%. Αντιθέτως, το 2012 ήταν η MlvAc με ποσοστό 8,4 – 11,0%, παρά το γεγονός ότι βρισκόταν σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στα δείγματα του 2011, με ποσοστό μικρότερο του 1,5%. Η PtCoum απουσίαζε από τα δείγματα του 2012, ενώ PnAc δεν ανιχνεύτηκε στα δείγματα της συγκομιδής του 2011.

Πίνακας 5.3 Προφίλ των ανθοκυανών (100% συγκέντρωση κάθε ανθοκυάνης στις ολικές μονομερείς ανθοκυάνες) που προσδιορίστηκε στα εκχυλίσματα φλοιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για το έτος 2012

	DOY											
	210			217			224			236		
	SFI	SDI	SNI	SFI	SDI	SNI	SFI	SDI	SNI	SFI	SDI	SNI
ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ*												
Dlp	5.3a	5.4a	5.3a	5.8b**	6.3a	5.8b	6.3a	6.4a	6.3a	4.0a	4.4a	4.2a
Cy	1.8a	1.5a	1.7a	1.5a	1.4a	1.3a	1.5a	1.4a	1.4a	1.5a	1.6a	1.4a
Pt	8.3a	8.3a	8.2a	8.0a	8.3a	7.9a	8.0a	8.4a	7.9a	5.8a	6.4a	5.9a
Pn	7.9a	6.7a	7.1a	6.7a	6.1a	6.7a	7.5a	6.3a	6.0a	5.7a	5.8a	5.4a
Mlv	41.1a	42.1a	41.3a	39.2b	41.0b	42.1a	40.0a	41.1a	37.9b	30.7c	33.1b	37.8a
DlpAc	1.4a	1.1b	1.3a	0.9a	0.8a	0.8a	1.0a	0.9a	0.9a	1.4a	1.4a	1.1a
CyAc	1.5a	1.3a	1.4a	1.2a	1.1a	1.0a	1.1b	1.1b	1.7a	1.9a	1.7a	1.6a
PtAc	1.6a	1.3a	1.4a	1.0a	0.8a	0.9a	1.1a	0.9a	1.0a	1.4a	1.4a	1.1a
PnAc	2.7a	2.7a	2.8a	3.1a	3.0a	2.9a	2.7a	2.9a	2.2a	3.2a	3.1a	1.9b
MlvAc	4.3b	4.8a	4.8a	4.7b	5.2a	4.6b	3.5c	5.2b	10.3a	11.0a	8.4b	10.6a
DlpCoum	3.7a	3.3b	3.1b	2.1a	1.7b	1.6b	1.7a	1.6a	1.3b	2.4a	2.4a	2.0a
CyCoum	2.1a	2.0a	2.1a	1.9a	1.7a	1.7a	1.9a	1.9a	1.4b	2.1a	2.2a	1.6b
PtCoum	nd***	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PnCoum	3.4b	3.4b	3.7a	3.6a	3.6a	3.5a	3.3a	3.4a	3.3a	3.7a	4.0a	3.3a
MlvCoum	14.9a	16.0a	15.7a	20.3a	19.1a	19.2a	20.4a	18.7b	18.3b	25.1a	24.2a	22.0b

* delphinidin-3-O-monoglucoside (Dlp), cyanidin-3-O-monoglucoside (Cy), petunidin-3-O-monoglucoside (Pt), peonidin-3-O-monoglucoside, (Pn), malvidin-3-O-monoglucoside (Mlv), delphinidin-3-O-acetylmonoglucoside (DlpAc), cyanidin-3-O-acetylmonoglucoside (CyAc), petunidin-3-O-acetylmonoglucoside (PtAc), peonidin-3-O-acetylmonoglucoside (PnAc), Malvidin-3-O-acetylmonoglucoside (MlvAc) and delphinidin-3-(6-O-p-coumaroyl)monoglucoside (DlpCoum), cyanidin-3-(6-O-p-coumaroyl) monoglucoside (CyCoum), petunidin-3-(6-O-p-coumaroyl) monoglucoside (PtCoum), peonidin-3-(6-O-p-coumaroyl) monoglucoside (PnCoum), malvidin-3-(6-O-p-coumaroyl) monoglucoside (MlvCoum).

** Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

***nd, not detected

Το προφίλ των ανθοκυανών σύμφωνα με ορισμένες μελέτες μπορεί να διαφέρει από ποικιλία σε ποικιλία (Kallithraka et al., 2005; Zhao et al., 2010) και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για την ταξινόμηση και τον διαχωρισμό των ποικιλιών της αμπέλου (He et al., 2012). Ωστόσο, άλλοι ερευνητές (Mulinacci et al., 2008) θεωρούν ότι η σχέση των ολικών ανθοκυανών με το σύνολο των οξικών και κουμαρικών εστέρων των ανθοκυανών θα μπορούσε να είναι καταλληλότερο εργαλείο για τον διαχωρισμό αυτό.

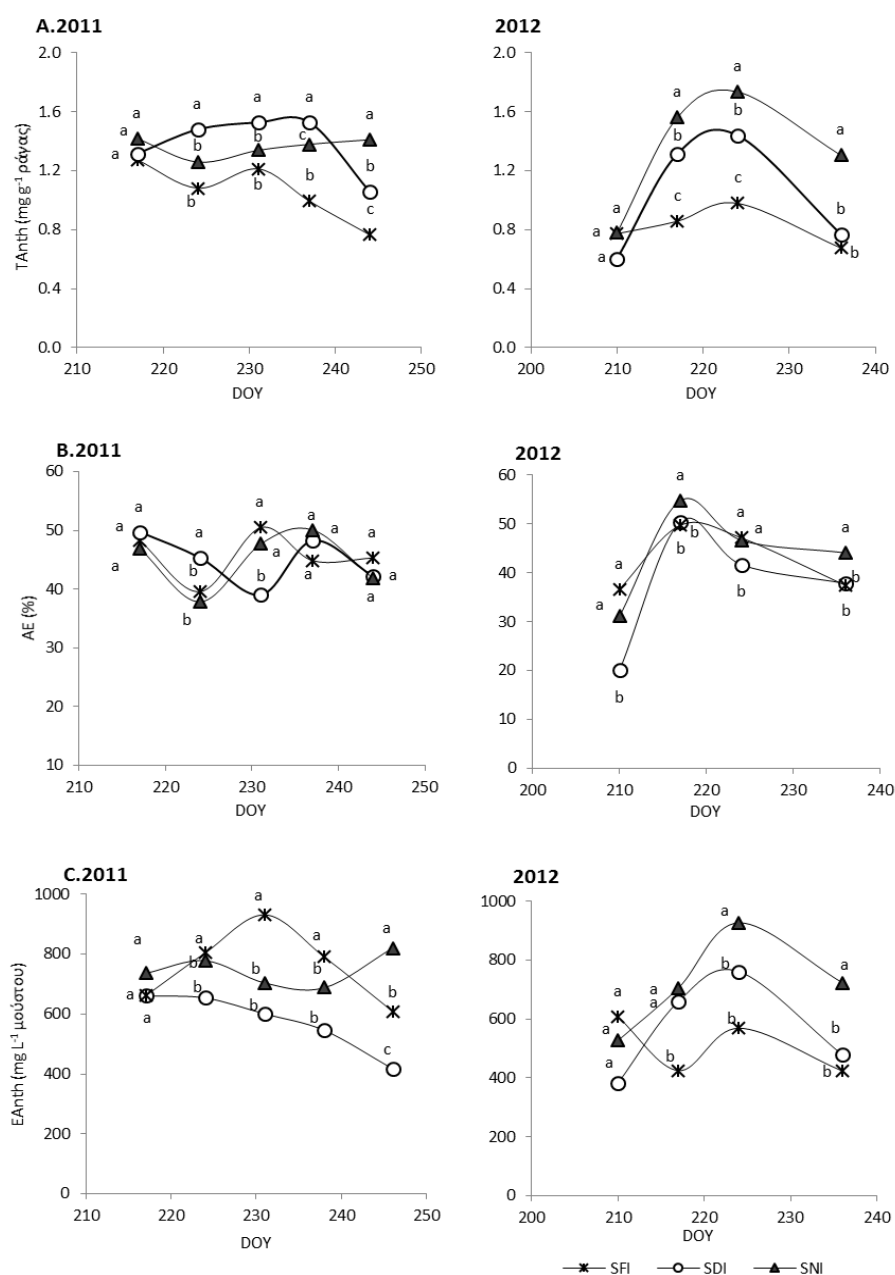
Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν μεταξύ των δύο ετών στο προφίλ των ανθοκυανών θα μπορούσαν να αποδοθούν στις διαφορές του βαθμού ωρίμανσης των σταφυλιών και κυρίως στην



πρωίμηση των ραγών το 2012, καθώς το καλοκαίρι αυτού του έτους ήταν πιο θερμό και ξηρό σε σχέση με το 2011 κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (Σχήμα 5.2).

5.3.2 Περιεκτικότητα των ανθοκυανών στους φλοιούς και δυνατότητα εκχύλισης τους κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης

Οι ολικές ανθοκυάνες (TAnth), εκφρασμένες ως mg g^{-1} ράγας, παρουσίασαν ένα μεταβαλλόμενο μοτίβο το οποίο επηρεάστηκε και από τις συνθήκες άρδευσης και από τη χρονιά (Σχήμα 5.4 Α). Το 2011, οι TAnth των ραγών των επεμβάσεων SFI και SDI μειώθηκαν πριν τον τρύγο, ενώ στις SNI ράγες παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση από την DOY 224 και μετά. Οι SDI ράγες είχαν μεγαλύτερη



Σχήμα 5.4 Α. Ολικές ανθοκυάνες (TAnth) σε mg g^{-1} ράγας Β. Δείκτης εκχυλισματικότητας (%AE) C. Εκχυλισμένες ανθοκυάνες (EAnth) σε mg L^{-1} των σταφυλιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενη) για τα έτη Α.2011 και Β.2012. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

περιεκτικότητα σε TAnth στα πρώτα στάδια μετά τον περκασμό, αλλά οι SNI ράγες είχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση στη συγκομιδή (Σχήμα 5.4).

Το 2012, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των TAnth προσδιορίστηκαν γύρω στις DOY 224 για όλα τα δείγματα και στη συνέχεια παρατηρήθηκε μείωση μέχρι τη συγκομιδή, όπως έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Río Segade et al., 2009; Ryan et al., 2003; Vian et al., 2006). Επιπλέον, το 2012 τα SNI δείγματα είχαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις TAnth σε σύγκριση με τα SFI και SDI σχεδόν σε όλες τις δειγματοληψίες από τον περκασμό μέχρι την ωρίμανση, ενώ τα SDI ήταν σε μεσαίο επίπεδο τιμών.

Για το 2011, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στην εκχυλισματικότητα των ανθοκυανών από τους φλοιούς (Σχήμα 5.4B) μεταξύ των τριών επεμβάσεων όπως αυτή εκφράστηκε μέσω του δείκτη %AE, ο οποίος μικραίνει με την αύξηση της εκχυλισματικότητας. Οι τιμές του δείκτη κυμάνθηκαν συνολικά για όλα τα δείγματα (SNI, SDI και SFI) από 37,8 % έως 50,4%, οι οποίες χαρακτηρίζουν γενικά τη χαμηλή δυνατότητα εκχύλισης που παρατηρήθηκε για τη συγκεκριμένη ποικιλία ανεξάρτητα από τις συνθήκες άρδευσης των πρέμνων. Η αυξημένη εκχυλισματικότητα μιας ποικιλίας συνδέεται με τιμές του δείκτη %AE κατώτερες από το 30%. Το 2012, ο δείκτης AE άρχισε να μειώνεται μετά τις 217DOY, όπου παρατηρήθηκε και η μέγιστη τιμή, και είχε παρόμοιες τιμές όπως αυτές του 2011, με εξαίρεση την πρώτη δειγματοληψία. Ωστόσο, η εκχυλισματικότητα των ανθοκυανών επηρεάστηκε σημαντικά από τις συνθήκες άρδευσης τη δεύτερη χρονιά σε σχέση με την πρώτη και συγκεκριμένα στην συγκομιδή ήταν μεγαλύτερη στα πλήρως αρδευόμενα πρέμνα (χαμηλός δείκτης AE), ενώ στα μη αρδευόμενα ήταν χαμηλότερη (υψηλός δείκτης AE).

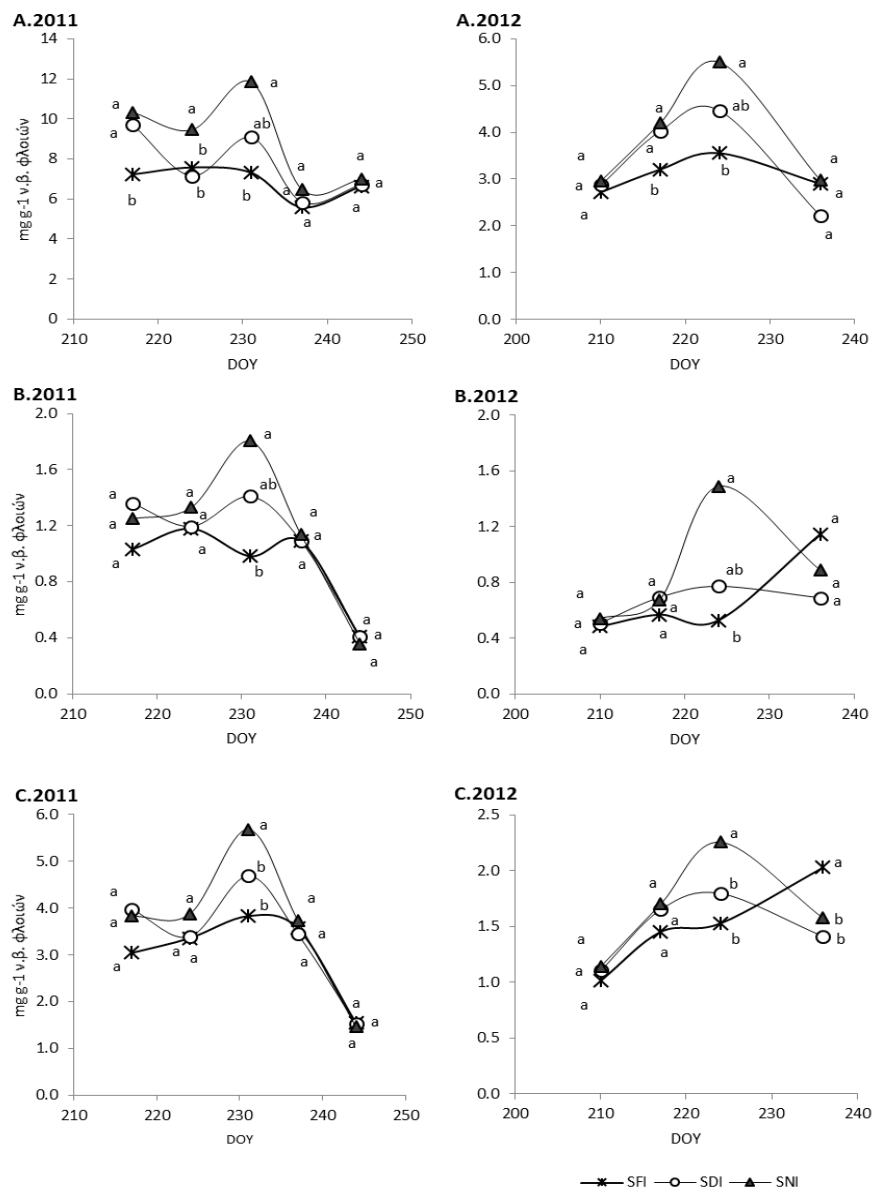
Για το 2011, η συγκέντρωση των εκχυλίσιμων ανθοκυανών (EAnth) εκφρασμένη σε mg L^{-1} γλεύκους (Σχήμα 5.4C), εμφάνισε παρόμοια τάση με τις TAnth (Σχήμα 5.4A), με μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά τη συγκομιδή στις SNI ράγες ($819,8 \text{ mg L}^{-1}$) ενώ οι SDI ράγες παρουσίασαν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ($931,0 \text{ mg L}^{-1}$) γύρω στις 231DOY. Σε προηγούμενες μελέτες έχει αναφερθεί χαμηλή εκχυλισματικότητα των ανθοκυανών των φλοιών σε συνθήκες υδατικής καταπόνησης (Valdes et al., 2009) πιθανώς λόγω της πιο συμπαγούς δομής των κυτταρικών τοιχωμάτων (Sivilotti et al., 2005). Ωστόσο, παρόλο τη χαμηλή εκχυλισματικότητα των SNI ραγών για το 2012 οι ανθοκυάνες που εκχυλίστηκαν είχαν την ίδια τάση με τις ολικές ανθοκυάνες και στη συγκομιδή παρατηρήθηκε ότι είχαν υψηλότερη συγκέντρωση στα μη αρδευόμενα πρέμνα (Σχήμα 5.4C).

Η άρδευση επηρέασε σημαντικά τα επίπεδα των ανθοκυανών Mln, Pt και Dlp το 2011, με υψηλότερες τιμές στις SNI και χαμηλότερες στις SFI ράγες σε όλη την ωρίμανση, ενώ δεν επηρέασε τα επίπεδα των Pn και Cy (Πίνακας 5.2). Αντίθετα, το 2012, μόνο η Mln επηρεάστηκε σημαντικά από

την άρδευση (Πίνακας 5.3). Οι ΜInAc και ΜInCoutm διαφοροποιήθηκαν μεταξύ των συνθηκών, χωρίς ωστόσο να παρουσιάζουν την ίδια τάση και τα δύο χρόνια.

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται τα σύνολα των γλυκοζυλιωμένων (Sgl) ανθοκυανών και των οξικών (Sac) και κουμαρικών (Scoutm) εστέρων των ανθοκυανών των εκχυλισμάτων των φλοιών κατά την περίοδο της ωρίμανσης, και εκφράζονται ως mg g^{-1} νωπού βάρους (ν.β.) φλοιών.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε παρόμοιο μοτίβο εξέλιξης και για τις τρεις ομάδες το 2011. Τα υψηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων καταγράφηκαν στην τρίτη δειγματοληψία (231 DOY) όπου και ακολούθησε απότομη μείωση των τιμών καθώς πλησίαζε η συγκομιδή, ιδιαίτερα για τις



Σχήμα 5.5 Εξέλιξη της συγκέντρωσης των Α. γλυκοζυλιωμένων (mg g^{-1} ν.β. φλοιών) ανθοκυανών, Β. των οξικών εστέρων των ανθοκυανών (mg g^{-1} ν.β. φλοιών) και C. των κουμαρικών εστέρων των ανθοκυανών (mg g^{-1} ν.β. φλοιών) των φλοιών των ραγών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETC; SDI, 50% της ETC και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη 2011 και 2012. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Sac και τις Scoum. Το 2012, η συσσώρευση των Sgl ανθοκυανών έφτασε στο μέγιστο στις 224 DOY σε όλες τις επεμβάσεις και στη συνέχεια μειώθηκε μέχρι τη συγκομιδή. Ωστόσο, παρόμοιο μοτίβο καταγράφηκε μόνο στα δείγματα SNI και SDI (υψηλότερες συγκεντρώσεις στις 224DOY) για τις Sac και Scoum, ενώ στα SFI δείγματα η αύξηση έγινε λίγο πριν την ωρίμανση με αποτέλεσμα να είναι στατιστικά μεγαλύτερες οι τιμές των Sac και Scoum σε σχέση με τα δείγματα SNI και SDI. Κατά την περίοδο ωρίμανσης τα εκχυλίσματα των φλοιών από τις SNI ράγες περιείχαν υψηλότερα επίπεδα των Sgl, Sac και Scoum σε σχέση με τους φλοιούς των SFI ραγών, ωστόσο οι διαφορές αυτές μειώθηκαν κατά την ωρίμανση.

5.3.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων των ανθοκυανών

Η αντιοξειδωτική ικανότητα (AI) προσδιορίστηκε στα εκχυλίσματα ανθοκυανών των φλοιών και εκφράστηκαν ως mmol Trolox g⁻¹ ξηρού βάρους φλοιών (Πίνακας 5.4). Η AI κατά την περίοδο ωρίμανσης του 2011 σε όλες τις επεμβάσεις παρέμεινε σταθερή μέχρι τις 237DOY και στη συνέχεια παρουσίασε ραγδαία αύξηση πριν την ωρίμανση. Το 2012, οι τιμές της AI παρουσίασαν μικρή μείωση κατά τη συγκομιδή. Δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές της AI μεταξύ των επεμβάσεων και για τα δύο έτη, συνεπώς η άρδευση δεν επηρέασε την παράμετρο αυτή

Ωστόσο, καταγράφηκε αρνητική συσχέτιση μεταξύ της AI και της περιεκτικότητας των ανθοκυανών και συγκεκριμένα για τις Sgl ($r = -0,46$, $P < 0,01$) και τις Scoum ($r = -0,69$, $P < 0,01$), ενώ δεν υπήρξε συσχέτιση μεταξύ AI και Sac (Πίνακας 5.5).

Οι ανθοκυανιδίνες έχουν θεωρηθεί πολύ καλά αντιοξειδωτικά συστατικά και η υψηλή τους δραστηριότητα έχει αποδοθεί στο ιόν οξωνίου στο C δακτύλιο (Rice-Evans et al., 2012). Η αντιοξειδωτική δράση των ανθοκυανών έχει αποδοθεί στο άγλυκο τμήμα του μορίου, αλλά ο

Πίνακας 5.4 Αντιοξειδωτική ικανότητα (mmol Trolox g⁻¹ ξ.β. φλοιών) σε εκχυλίσματα φλοιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα) για τα έτη 2011 και 2012

DOY	ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ		
	SFI	SDI	SNI
2011			
217	0.382 ± 0.004 a*	0.373 ± 0.008 a	0.394 ± 0.004 a
224	0.370 ± 0.002 a	0.377 ± 0.015 a	0.375 ± 0.005 a
231	0.367 ± 0.007 a	0.374 ± 0.003 a	0.373 ± 0.014 a
237	0.363 ± 0.001 a	0.361 ± 0.006 a	0.337 ± 0.001 a
244	0.530 ± 0.002 a	0.527 ± 0.004 a	0.507 ± 0.007 a
2012			
210	0.649 ± 0.030 a	0.674 ± 0.022 a	0.709 ± 0.028 a
217	0.580 ± 0.039 a	0.602 ± 0.021 a	0.682 ± 0.028 a
224	0.599 ± 0.010 b	0.625 ± 0.015 ab	0.691 ± 0.022 a
236	0.512 ± 0.038 a	0.557 ± 0.017 a	0.523 ± 0.042 a

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα σε μια σειρά διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0,05$)

αριθμός των σακχάρων στη θέση 3, η κατάσταση οξειδωσης του δακτυλίου C, η υδροξυλίωση και ο τρόπος μεθυλίωσης (Wang & Stoner, 2008) καθώς και η εστεροποίηση με φαινολικά οξέα θεωρούνται σημαντικοί παράγοντες για την αντιοξειδωτική συμπεριφορά των μορίων (Rice-Evans et al., 2012).

Σε φυτά με μικρούς καρπούς η αντιοξειδωτική ικανότητα συσχετίστηκε με την περιεκτικότητά



τους σε ανθοκυάνες (Espin et al., 2000). Ωστόσο, παλαιότερες μελέτες στους οίνους και στις ράγες αναφέρουν ότι οι τιμές της AI δεν συσχετίστηκαν με την περιεκτικότητα σε ανθοκυάνες (Kallithraka et al., 2005). Οι Jordão & Correia (2012) επίσης αναφέρουν αρνητική συσχέτιση μεταξύ των επιμέρους ανθοκυανών και της AI κατά τη διάρκεια ωρίμανσης των σταφυλιών. Ως εκ τούτου, τα αποτελέσματα που προαναφέρθηκαν είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες και παρέχουν πρόσθετες ενδείξεις ότι οι ανθοκυάνες δεν συμμετέχουν σημαντικά στην αντιοξειδωτική δράση των φλοιών των ραγών.

Πίνακας 5.5 Συσχετίσεις της αντιοξειδωτικής ικανότητας (AI) των εκχυλισμάτων ανθοκυανών των φλοιών ($\mu\text{mol trolox g}^{-1}$ ξ.β. εκχυλίσματος) με τα Sgl, Sac, Scoum

	Sgl (mg g^{-1} ξ.β.)	Sac (mg g^{-1} ξ.β.)	Scoum (mg g^{-1} ξ.β.)	TA (mg g^{-1} ξ.β.)	N
AI εκχυλίσματος	-0.46	-0.22	-0.70	-0.57	81

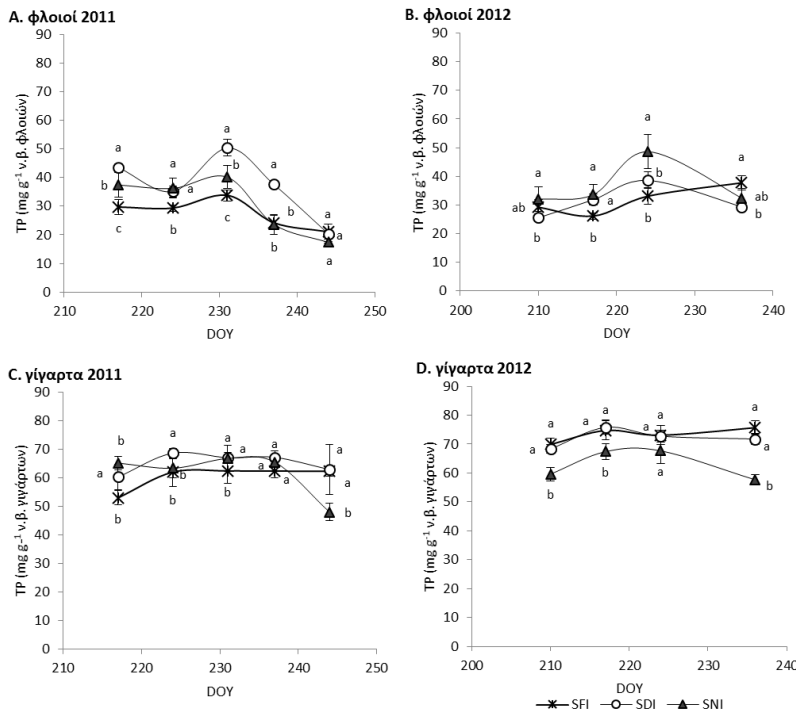
5.4 Φαινολική σύσταση των ραγών

Ο χαρακτηρισμός της φαινολικής σύστασης των ραγών έγινε μέσω του προσδιορισμού των ολικών φαινολικών (Σχήμα 5.6) και των ταννινών που είναι υπεύθυνες για τη στυφή γεύση των φλοιών και γιγάρτων των ραγών (Σχήμα 5.7) της ποικιλίας Syrah. Επιπλέον, με τη βοήθεια της HPLC προσδιορίστηκαν οι φλαβαν-3-ολες στους φλοιούς (Πίνακες 5.6 & 5.7) και στα γίγαρτα (Πίνακες 5.8 & 5.9) των ραγών κατά την περίοδο από τον περκασμό μέχρι το στάδιο της ωρίμανσης.

5.4.1 Ολικά φαινολικά και χημική στυπτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων

Η ποσότητα των ολικών φαινολικών (TP) και των φλοιών και των γιγάρτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6 και για τα δύο έτη του πειράματος. Τα TP στους φλοιούς (Σχήμα 5.6 A&B) κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τα γίγαρτα. Το 2011 τα TP των φλοιών παρουσίασαν την μέγιστη συγκέντρωση περίπου στις 231DOY και στη συνέχεια μειώθηκαν μέχρι τη συγκομιδή, παρόμοιο μοτίβο αναφέρεται και σε παλαιότερες μελέτες (Orbeque-Slier et al., 2010). Τα SFI αμπέλια είχαν τη χαμηλότερη μέγιστη τιμή ($33,8 \text{ mg g}^{-1}$ v.β. φλοιών) σε σύγκριση με τις άλλες επεμβάσεις, ωστόσο στο στάδιο της ωρίμανσης τα SNI αμπέλια είχαν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε TP ($17,4 \text{ mg g}^{-1}$ v.β. φλοιών). Το 2012, παρατηρήθηκε παρόμοιο μοτίβο με το 2011 στις επεμβάσεις SDI και SNI με μέγιστη τιμή στις 224DOY, ενώ στο στάδιο της ωρίμανσης τα αρδευόμενα πρέμνα (SFI) είχαν τη μέγιστη συγκέντρωση TP (Σχήμα 5.6 A&B). Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η υδατική κατάσταση των πρέμνων μπορεί να επηρεάσει τη συγκέντρωση των ολικών φαινολικών και συγκεκριμένα έχει θετική επίδραση στο σύνολό τους το οποίο έχει αναφερθεί και σε παλαιότερες μελέτες (Zarrouk et al., 2012).

Τα TP των γιγάρτων προσδιορίστηκαν σε ελαφρώς υψηλότερες τιμές το 2012 σε σύγκριση με το 2011 κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε επίδραση της άρδευσης και τα δύο έτη (Σχήμα 5.6 C&D). Τα πρέμνα που αρδεύτηκαν (SFI και SDI) είχαν υψηλότερες τιμές των TP σε σύγκριση με τα SNI. Επιπλέον, και για τα δύο έτη (2011 και 2012) κατά τη διάρκεια της



Σχήμα 5.6 Ολικά φαινολικά (TP) των φλοιών (A&B) και των γιγάρτων (C&D) για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

παλαιότερες μελέτες (Bonada et al., 2015; Casassa et al., 2015; Chira et al., 2015; Obreque-Slier et al., 2010). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα των φλοιών για το 2011 είχαν μεγαλύτερες τιμές από τους φλοιούς του 2012, ενώ το αντίθετο παρατηρείται στα γίγαρτα (Σχήμα 5.7), το οποίο δείχνει μια πιθανή αρνητική συσχέτιση των ταννινών των φλοιών με των γιγάρτων που επηρεάζεται από τους κλιματικούς παράγοντες.

Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης οι τιμές της ChA των φλοιών μειώθηκαν έντονα από τον περκασμό μέχρι τη συγκομιδή και τα δύο έτη του πειράματος, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες (Bordiga et al., 2011; Orbeque-Slier et al., 2010). Η πιο έντονη μείωση παρατηρήθηκε λίγο μετά των περκασμό (μεταξύ 1^{ης} και 2^{ης} δειγματοληψίας) με εξαίρεση τα δείγματα SDI του 2012, όπου η μείωση το συγκεκριμένο διάστημα δεν είναι τόσο έντονη. Αντιθέτως, μικρές αλλαγές παρατηρούνται στην ChA των γιγάρτων κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπως αναφέρουν και οι

ωρίμανσης παρατηρήθηκε αύξηση των TP των γιγάρτων στα αρδευόμενα πρέμνα (SFI και SDI), ενώ αντιθέτως στα γίγαρτα των SNI πρέμνων μείωση.

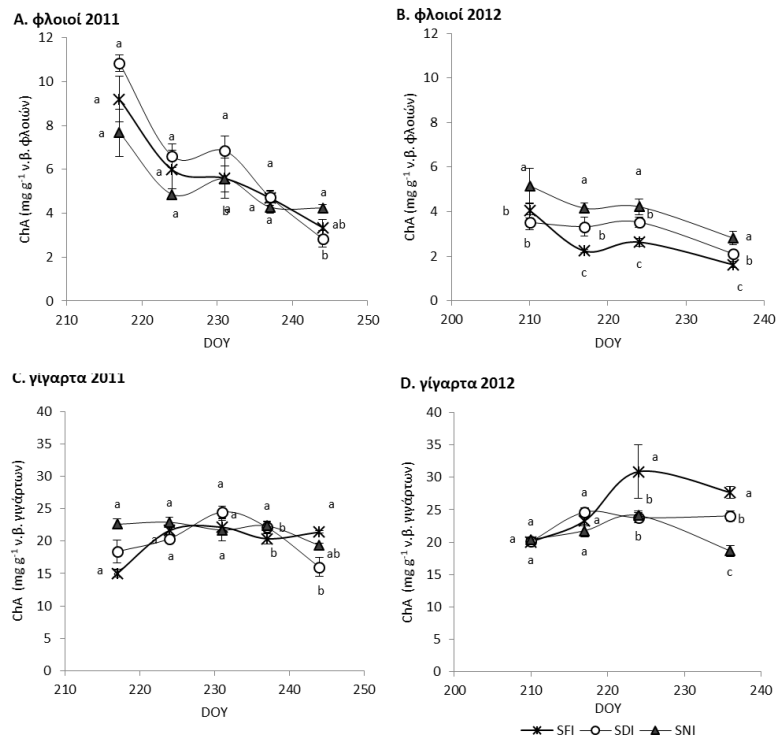
Οι ολικές ταννίνες που εκφράζουν την χημική στυπτικότητα (ChA) των φλοιών και των γιγάρτων για τα έτη 2011 και 2012 που προσδιορίστηκαν κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η ChA των γιγάρτων είναι μεγαλύτερη από αυτή των φλοιών όπως έχει αναφερθεί και σε

Bordiga et al. (2011), εν αντιθέσει με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών (Harbertson et al., 2002; Kennedy et al., 2000a; Obreque-Slier et al., 2010).

Η άρδευση των πρέμνων είχε σημαντική επίδραση στην περιεκτικότητα των φλοιών σε στυπτικές ταννίνες. Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης του 2011, οι φλοιοί των SDI δειγμάτων ήταν σημαντικά πιο πλούσιοι σε ChA σε σύγκριση με τα SNI δείγματα μέχρι τη δεύτερη δειγματοληψία ενώ στη συνέχεια δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μέχρι τη συγκομιδή. Τα SFI δείγματα περιείχαν ενδιάμεσες τιμές ChA, ενώ στη συγκομιδή, οι φλοιοί των SNI δειγμάτων ήταν σημαντικά πιο πλούσιοι σε ταννίνες (Σχήμα 5.7 A&B). Το 2012, σε όλη την περίοδο ωρίμανσης, οι φλοιοί των SFI παρουσίασαν στατιστικά χαμηλότερες τιμές ChA από ό,τι τα SNI και SDI δείγματα. Σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν επίσης μεταξύ των SDI και SNI κατά την

περίοδο ωρίμανσης. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν υψηλότερο φαινολικό δυναμικό στους φλοιούς της ποικιλίας Syrah όταν εφαρμόζεται ελλειμματική άρδευση, όπως έχει παρατηρηθεί και σε παλαιότερες μελέτες (Herrera et al., 2015; Ojeda, et al., 2002).

Η άρδευση επηρέασε σημαντικά την ChA των γιγάρτων μόνο το δεύτερο έτος του πειράματος (2012). Το 2011, κατά τη συγκομιδή τα SFI και τα SNI δείγματα δεν διέφεραν σημαντικά στην ChA, ενώ και τα δύο περιείχαν σημαντικά υψηλότερες τιμές της ChA από τα αντίστοιχα δείγματα SDI. Το 2012, τα SFI δείγματα των γιγάρτων ήταν πιο πλούσια σε ChA από τα γίγαρτα των SDI και των SNI δειγμάτων κατά τη συγκομιδή. Σε προηγούμενες μελέτες, η ελλειμματική άρδευση δεν επηρέασε τη συγκέντρωση των ταννινών των γιγάρτων στην ποικιλία Shiraz (Bonada et al. 2015; Roby et al., 2004) ενώ σε πιο πρόσφατη μελέτες, η άρδευση στο Cabernet Sauvignon μείωσε την



Σχήμα 5.7 Χημική στυπτικότητα (ChA) των φλοιών (A&B) και των γιγάρτων (C&D) για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

περιεκτικότητα σε ταννίνες στα γιγάρτα (Casassa et al., 2015). Η μείωση της ChA των γιγάρτων υπό συνθήκες ελλειμματικής άρδευσης συσχετίζονται με την αύξηση της θερμοκρασίας στις SNI ράγες, όπως έχουν συμπεράνει οι Bonada et al. (2015), ότι η θέρμανση των σταφυλιών μπορεί να μειώσει έως και 20% τις ταννίνες των γιγάρτων σε σχέση με τις επικρατούσες συνθήκες.

5.4.2 Σύσταση των φλοιών και των γιγάρτων σε φλαβαν-3-όλες

Οι μονομερείς και ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες που προσδιορίστηκαν στους φλοιούς και τα γιγάρτα των δειγμάτων για τα έτη 2011 και 2012 ήταν η (+)-κατεχίνη (C), η (-)-επικατεχίνη (EC), ο (-)-γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης (ECG), η (-)-επιγαλλοκατεχίνη (EGC), ο (-)-γαλλικός εστέρας της επιγαλλοκατεχίνης (EGCG) και οι ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες B1, B2, C1 και A2 (Πίνακες 5.6 και 5.7)

Η C και η EC είχαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα γιγάρτα σε σχέση με τους φλοιούς με αντίστοιχη αναλογία να αναφέρεται και σε άλλες μελέτες (Chira et al., 2009; Lorrain et al., 2011; Rinaldi et al., 2014). Οι ECG και EGCG προσδιορίστηκαν μόνο το 2012 και είχαν αυξητική πορεία κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των μονομερών/ολιγομερών ταννινών των γιγάρτων ήταν μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές των φλοιών, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών (Chira et al., 2009; Fernandez et al., 2007; Kennedy & Jones, 2001; Lorrain et al., 2011; Rinaldi et al., 2015). Αν και τα συστατικά που συνθέτουν το προφίλ των φλαβαν-3-ολών είναι παρόμοιο μεταξύ των διαφόρων ποικιλιών, η σχετική τους αναλογία φαίνεται να εξαρτάται από την ποικιλία.

Το 2011 η περιεκτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων σε C ήταν μεγαλύτερη από ότι σε EC ενώ το 2012 παρατηρήθηκε το αντίστροφο. Δεν παρατηρήθηκε ξεκάθαρο μοτίβο της συσσώρευσης των μονομερών και ολιγομερών φλαβαν-3-ολών κατά την διάρκεια της ωρίμανσης, παρόλο που στους φλοιούς παρατηρήθηκε μείωση των ταννινών εκφρασμένες ως ChA (Σχήμα 5.7). Η C και η EC των φλοιών έχουν συσχετιστεί σε προηγούμενη έρευνα με την στυπτικότητα (Chira et al. 2011), ωστόσο άλλες μελέτες δεν αναφέρουν σημαντικές συσχετίσεις (Kallithraka et al., 2011; Quijada-Morin et al., 2012). Στα δείγματα των φλοιών κατά την ωρίμανση οι συγκεντρώσεις της C και EC το 2011 είχαν χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τον περκασμό, ενώ το 2012 ήταν υψηλότερες σε σχέση με αυτές του περκασμού (Πίνακας 5.6). Οι διαφορές που παρατηρούνται στη μεταβολή των φλαβαν-3-ολών και της ChA των φλοιών κατά την ωρίμανση οφείλονται κυρίως στην εν μέρει συμμετοχή των φλαβαν-3-ολών στο σύνολο των ταννινών που προσδιορίζονται με την ChA (Priour et al., 1994; Souquet et al., 1996), καθώς η μέθοδος που εφαρμόστηκε χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό τετραμερών προανθοκυανιδινών.

παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Συγκεκριμένα τα SFI δείγματα είχαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα SDI και τα SNI. Η άρδευση επηρέασε τη συγκέντρωση των ολιγομερών προανθοκυανιδινών το 2011 με αποτέλεσμα οι B1, B2, C1 και A2 να είναι αυξημένες στα SFI δείγματα. Αντιθέτως, δεν παρατηρήθηκε επίδραση της άρδευσης το 2012 στις A2 και C1, ενώ η B2 είχε χαμηλότερη συγκέντρωση στα SDI δείγματα. Ο τρόπος συσσώρευσης των φλαβαν-3-ολων των ραγών δεν οδήγησε σε καθαρό συμπέρασμα σχετικά με την επίδραση της άρδευσης στις ενώσεις αυτές κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης.

Όπως προαναφέρθηκε η συγκέντρωση των φλαβαν-3-ολών στα γίγαρτα ήταν μεγαλύτερη από αυτή των φλοιών και προσδιορίστηκαν μεγαλύτερες τιμές το 2012 σε σχέση με το 2011. Το 2011, η συγκέντρωση της C και της EC στα γίγαρτα (Πίνακας 5.7) προσδιορίστηκαν σε παρόμοια επίπεδα, ενώ το 2012 η EC προσδιορίστηκε στη διπλάσια ποσότητα σε σχέση με την C. Ωστόσο, το άθροισμά τους αντιπροσωπεύει το 75% και 83% του συνόλου των φλαβαν-3-ολών που προσδιορίστηκαν, για το 2011 και 2012 αντίστοιχα. Η συγκέντρωση και των δύο ενώσεων αυξήθηκε αρχικά μέχρι τις 224DOY και στη συνέχεια μειώθηκε μέχρι την ωρίμανση. Η ECG στα γίγαρτα μειώθηκε σταδιακά κατά την ωρίμανση των ραγών το 2011, ωστόσο η μείωση που παρατηρήθηκε το 2012 ήταν απότομη ακριβώς πριν την ωρίμανση.

Η EGC δεν ανιχνεύτηκε στα γίγαρτα, επιβεβαιώνοντας προηγούμενη μελέτη (Downey et al., 2003), η ECG όπως αναμενόταν ανιχνεύτηκε σε σημαντική ποσότητα (Hanlin & Downey, 2009; Li et al., 2014) ενώ EGCG προσδιορίστηκε μόνο στα δείγματα του 2012. Σε προηγούμενη μελέτη (Rinaldi et al., 2014), η ECG βρέθηκε στα γίγαρτα Aglianico αλλά όχι σε εκείνες του Merlot και Cabernet Sauvignon. Η περιεκτικότητα της ECG έχει συσχετισθεί θετικά με την αυξημένη συτυπτικότητα των γιγάρτων (Ding 1992). Ανάμεσα στις ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες η B2 είναι ήταν η κύρια προανθοκυανιδίνη των γιγάρτων (Πίνακας 5.7), σύμφωνα και με παλαιότερες μελέτες (Monagas et al., 2003), ενώ η συγκέντρωσή της παρουσίασε διαφορές μεταξύ των δύο ετών. Το 2012, η συγκέντρωση της B2 ήταν σχεδόν δέκα φορές μεγαλύτερη από αυτή του 2011. Οι ολιγομερείς προκυανιδίνες των γιγάρτων B1, B2, C1 και A2 δεν είχαν ξεκάθαρη μεταβολή κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Σύμφωνα με τους Peleg et al. (1999), οι διμερές και οι τριμερές φλαβαν-3-όλες είναι λίγο πιο συτφές από τις μονομερείς και συνεπώς μπορεί να επηρεάσουν οργανοληπτικά τις ράγες.

Η άρδευση δεν επηρέασε τη συγκέντρωση της C στα γίγαρτα των δειγμάτων του 2011, ωστόσο το 2012 τα γίγαρτα των SFI και SDI εμπειρείχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τα SNI. Επιπλέον, η EC στο στάδιο της ωρίμανσης ήταν σε μεγαλύτερες ποσότητες στα SFI δείγματα γιγάρτων σε σχέση με τα SDI και SNI και για τα δύο έτη. Η EC έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές ως η κύρια φλαβαν-3-όλη των γιγάρτων της ποικιλίας Syrah (Downey et al., 2003; Kennedy et al., 2000).

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, δεν υπάρχει σαφής επίδραση της άρδευσης στις επιμέρους συγκεντρώσεις των μονομερών/ολιγομερών των ραγών. Ωστόσο, παρατηρούμε ότι υπάρχει επίδραση της άρδευσης στο άθροισμα των συγκεντρώσεων των ενώσεων αυτών κατά την ωρίμανση (Πίνακες 5.6 και 5.7). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα οι φλοιοί και τα γίγαρτα των πλήρως αρδευόμενων πρέμνων (SFI) εμπεριείχαν μεγαλύτερες ποσότητες του συνόλου των μονομερών και ολιγομερών φαινολικών ενώσεις σε σχέση με τα SNI, ενώ οι τιμές των SDI δειγμάτων είχαν ενδιάμεσες τιμές, όπως αναφέρεται και από τους Zarrouk et al. (2012). Οι διαφορές ανάμεσα στις επεμβάσεις μπορεί εν μέρει να ερμηνευτούν από τις διαφορές στο μικροκλίμα της κόμης των πρέμνων λόγω διαφοροποίησης της ζωηρότητάς τους. Συμπεραίνουμε ότι τα σταφύλια της SFI επέμβασης έχουν λιγότερη έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία όπως προκύπτει από τις χαμηλότερες θερμοκρασίες που μετρήθηκαν σε αυτά, σε σχέση με τα μη αρδευόμενα. Το συμπέρασμα αυτό είναι σύμφωνο με παλαιότερες μελέτες που υποστηρίζουν ότι τα σκιαζόμενα σταφύλια είχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση φλαβαν-3-ολών (Ristic et al., 2007).

Τα γίγαρτα των ραγών του 2012, ήταν πλουσιότερα σε σύνολο μονομερών και ολιγομερών από τα αντίστοιχα δείγματα της συγκομιδής του 2011, ενώ το αντίθετο παρατηρήθηκε για τους φλοιούς των ραγών. Οι διαφορές αυτές δείχνουν ότι, εκτός από την ποικιλία της αμπέλου, οι κλιματικές συνθήκες μπορούν να θεωρηθούν ως επιπλέον παράγοντας στη σύνθεση των ραγών. Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, το σύνολο των μονομερών και ολιγομερών των φλοιών και των γιγάρτων αυξήθηκε αμέσως μετά τον περκασμό και στη συνέχεια μειώθηκε μέχρι τη συγκομιδή. Προηγούμενες μελέτες έχουν επίσης αναφερθεί στη μείωση της περιεκτικότητας σε προανθοκυανιδίνες των σταφυλιών κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης (Downey et al., 2003). Επειδή,

Πίνακας 5.8 Αντιοξειδωτική ικανότητα ($\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ ξ.β.) σε γίγαρτα και φλοιούς της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης για τα έτη 2011 και 2012, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα)

ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ					
	DOY 2011	ΠΙΓΑΡΤΑ	ΦΛΟΙΟΙ	DOY 2012	ΠΙΓΑΡΤΑ	ΦΛΟΙΟΙ
SNI	217	0.61 ± 0.01 a*	0.38 ± 0.04 ab	210	0.67 ± 0.02 b	0.18 ± 0.03 b
SDI		0.52 ± 0.02 b	0.44 ± 0.02 a		0.71 ± 0.02 b	0.17 ± 0.01 b
SFI		0.54 ± 0.01 b	0.28 ± 0.02 b		0.81 ± 0.03 a	0.23 ± 0.02 a
SNI	224	0.51 ± 0.02 a	0.34 ± 0.03 a	217	0.60 ± 0.03 b	0.18 ± 0.01 a
SDI		0.49 ± 0.02 a	0.31 ± 0.02 a		0.65 ± 0.03 ab	0.17 ± 0.01 a
SFI		0.53 ± 0.02 a	0.28 ± 0.01 a		0.68 ± 0.04 a	0.10 ± 0.01 b
SNI	231	0.49 ± 0.03 a	0.36 ± 0.05 b	224	0.57 ± 0.02 b	0.18 ± 0.01 a
SDI		0.53 ± 0.02 a	0.50 ± 0.04 a		0.62 ± 0.02 a	0.18 ± 0.02 a
SFI		0.50 ± 0.01 a	0.39 ± 0.04 b		0.63 ± 0.02 a	0.18 ± 0.02 a
SNI	237	0.48 ± 0.01 a	0.32 ± 0.05 a	236	0.44 ± 0.02 c	0.15 ± 0.01 b
SDI		0.50 ± 0.01 a	0.37 ± 0.03 a		0.54 ± 0.01 b	0.15 ± 0.02 b
SFI		0.45 ± 0.01 b	0.25 ± 0.02 a		0.65 ± 0.02 a	0.19 ± 0.01 a
SNI	244	0.40 ± 0.02 b	0.19 ± 0.01 a			
SDI		0.40 ± 0.03 b	0.25 ± 0.03 a			
SFI		0.46 ± 0.00 a	0.20 ± 0.01 a			

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα σε μια σειρά διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

τα μονομερή και τα διμερή συμμετέχουν σημαντικά στην πικράδα σε σχέση με τα πολυμερή (Peleg et al., 1999), η διαδικασία της ωρίμανσης αναμένεται να σχετίζεται με την μείωση της πικράδας στους φλοιούς και τα γίγαρτα.

5.4.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα των φλοιών και των γιγάρτων

Στον Πίνακα 5.8 αναγράφεται η αντιοξειδωτική ικανότητα (AI) που προσδιορίστηκε στα



εκχυλίσματα των ταννινών των φλοιών και γιγάρτων, και αναφέρεται στην αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών που απομονώθηκαν από τα μέρη αυτά της ράγας. Η ΑΙ των φλοιών βρίσκεται σε χαμηλότερα επίπεδα από αυτή των γιγάρτων, το οποίο έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Bordiga et al, 2011). Η διαφορά αυτή είναι πιο έντονη για το 2012 που χαρακτηρίστηκε και σαν πιο θερμό έτος. Η αντιοξειδωτική ικανότητα έχει συσχετιστεί με το μέγεθος και τη συγκέντρωση των ταννινών. Συγκεκριμένα τα μικρότερου μοριακού βάρους μόρια έχουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση (Bordiga et al, 2011)

Το 2011, στους φλοιούς των SDI και των SFI πρέμνων παρατηρήθηκε στην 3^η δειγματοληψία (224 DOY) αύξηση και στη συνέχεια μείωση μέχρι την ωρίμανση, ενώ στα SNI δείγματα η μείωση ήταν σταδιακή μέχρι τη συγκομιδή. Παρόλη τη διαφορά των τιμών της ΑΙ κατά την διάρκεια της ωρίμανσης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στη συγκομιδή για το 2011. Το 2012, στα δείγματα των φλοιών της SFI επέμβασης υπήρξε μείωση της ΑΙ στην ωρίμανση σε σύγκριση με τον περκασμό. Για το ίδιο έτος οι τιμές της ΑΙ των φλοιών για τις επεμβάσεις SDI και SNI παρέμειναν στα ίδια επίπεδα από τον περκασμό και μειώθηκαν στην ωρίμανση με αποτέλεσμα να έχουν τις χαμηλότερες τιμές στο στάδιο αυτό. Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι οι τιμές της ΑΙ των εκχυλισμάτων ταννινών των φλοιών για το 2012 ήταν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες για το 2011.

Στα δείγματα των γιγάρτων παρατηρήθηκε μείωση της ΑΙ από το στάδιο του περκασμού σε σύγκριση με την ωρίμανση σε όλες τις επεμβάσεις και για τα δύο έτη του πειράματος (Πίνακας 5.8). Δεν παρατηρείται το ίδιο μοτίβο για όλα τα δείγματα και για τις δύο χρονιές. Στα SDI και SNI δείγματα του 2012 η μείωση είναι σταδιακή ενώ στα SFI δείγματα και για τα δύο έτη (2011 και 2012) παρατηρείται μια μικρή αύξηση των τιμών της ΑΙ στην ωρίμανση.

5.5 Δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων

Η διάσπαση των πολυμερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων

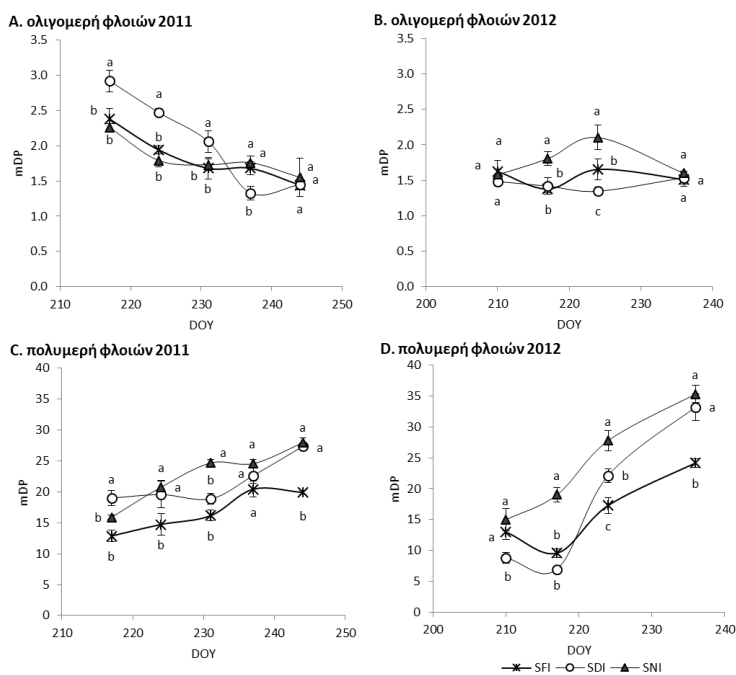
Πίνακας 5.9 Σύνολο τερματικών και επεκτατικών υπομονάδων (%) των ολιγομερών και πολυμερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων και φλοιών της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης για τα έτη 2011 και 2012, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα)

ΕΠΕΜΒΑΣΗ	DOY	ΓΙΓΑΡΤΑ				ΦΛΟΙΟΙ			
		%ΤΕΡΜΑΤΙΚΕΣ ΥΠΟΜΟΝΑΔΕΣ		%ΕΠΕΚΤΑΤΙΚΕΣ ΥΠΟΜΟΝΑΔΕΣ		%ΤΕΡΜΑΤΙΚΕΣ ΥΠΟΜΟΝΑΔΕΣ		%ΕΠΕΚΤΑΤΙΚΕΣ ΥΠΟΜΟΝΑΔΕΣ	
		ολιγομερή	πολυμερή	ολιγομερή	πολυμερή	ολιγομερή	πολυμερή	ολιγομερή	πολυμερή
NI_2011	217	53.4	9.7	46.6	90.3	44.4	11.0	55.6	89.0
	224	54.7	10.5	45.3	89.5	56.0	11.2	44.0	88.8
	231	51.5	15.3	48.5	84.7	51.9	12.2	48.1	87.8
	237	45.4	12.6	54.6	87.4	57.1	11.8	42.9	88.2
	244	48.5	13.0	51.5	87.0	64.9	3.7	35.1	96.3
DI_2011	217	55.3	9.6	44.7	90.4	34.4	9.6	65.6	90.4
	224	55.2	10.3	44.8	89.7	68.3	10.8	31.7	89.2
	231	55.4	9.9	44.6	90.1	48.6	9.8	51.4	90.2
	237	50.8	12.9	49.2	87.1	65.1	10.2	34.9	89.8
	244	49.7	12.7	50.3	87.3	64.4	3.6	35.6	96.4
FI_2011	217	55.8	9.6	44.2	90.4	50.7	8.0	49.3	92.0
	224	56.1	10.3	43.9	89.7	51.9	10.2	48.1	89.8
	231	53.3	9.7	46.7	90.3	60.0	10.0	40.0	90.0
	237	52.0	12.7	48.0	87.3	59.5	10.9	40.5	89.1
	244	51.2	12.6	48.8	87.4	70.1	5.0	29.9	95.0
NI_2012	210	37.0	9.3	63.0	90.7	63.8	3.6	36.2	96.4
	217	36.7	11.5	63.3	88.5	55.7	4.1	44.3	95.9
	224	36.8	10.3	63.2	89.7	49.4	3.0	50.6	97.0
	236	36.5	9.9	63.5	90.1	62.6	2.8	37.4	97.2
	DI_2012	210	40.6	9.3	59.4	90.7	67.7	14.5	32.3
217		40.9	9.9	59.1	90.1	61.5	12.3	38.5	87.7
224		38.1	11.2	61.9	88.8	64.5	5.9	35.5	94.1
236		39.9	11.5	60.1	88.5	65.6	4.5	34.4	95.5
FI_2012		210	45.5	11.0	54.5	89.0	62.6	7.8	37.4
	217	45.5	12.3	54.5	87.7	62.9	11.6	37.1	88.4
	224	38.2	11.5	61.8	88.5	61.5	6.9	38.5	93.1
	236	42.4	10.8	57.6	89.2	66.7	10.6	33.3	89.4

και των φλοιών σε όξινο περιβάλλον παρουσία φλωρογλουκινόλης έκανε δυνατό τον προσδιορισμό των υπομονάδων που τις αποτελούν (Πίνακες 5.10 και 5.11) καθώς και τους υπολογισμούς του μέσου βαθμού πολυμερισμού (mDP) (Σχήματα 5.8 και 5.9), του ποσοστού εστεροποίησης των προανθοκυανιδινών με γαλλικό οξύ (%G) (Σχήματα 5.10 και 5.11) και του ποσοστού των προδελφινιδινών (%P). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές έρευνες που αναφέρουν τη θετική συσχέτιση του mDP και του %G με τη στυπτικότητα (Chira et al., 2011; Gawel, 1998; Rinaldi et al., 2014; Vidal et al., 2003), άλλες το αντικρούουν (Quijada-Morin et al., 2012) ενώ ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν αρνητική συσχέτιση του %G με τη στυπτικότητα των γιγάρτων (Chira et al., 2015).

Οι ολιγομερείς και πολυμερείς προκυανιδίνες των φλοιών αντιπροσωπεύουν το 2-7% και 93-97% των εκχυλισμένων προανθοκυανιδινών αντίστοιχα, ενώ οι ολιγομερείς και πολυμερείς προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων το 22-29% και 71-78%, αντίστοιχα, ανάλογα με το στάδιο της δειγματοληψίας. Το ποσοστό των πολυμερών προανθοκυανιδινών αυξήθηκε κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης κυρίως στους φλοιούς, ενώ το ποσοστό των ολιγομερών μειώθηκε (Πίνακας 5.9)

5.5.1 Μέσος βαθμός πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων



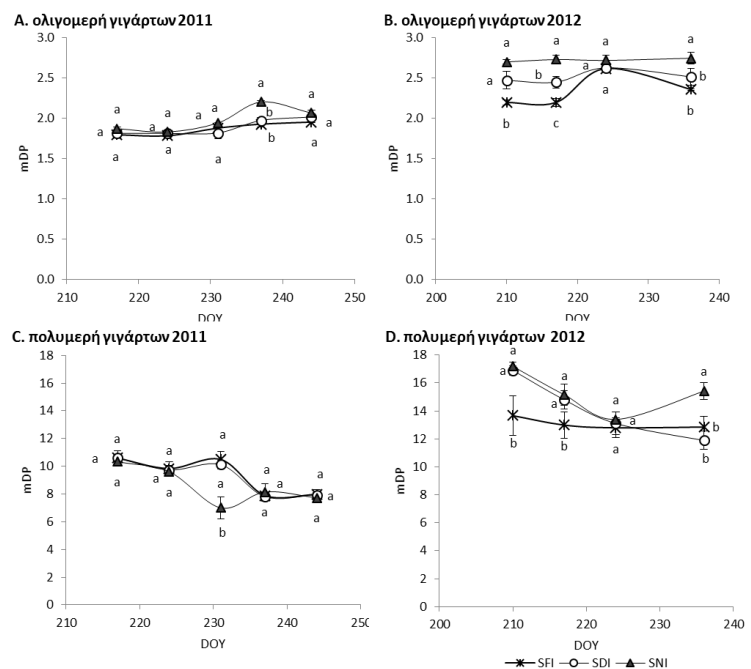
Σχήμα 5.8 Μέσος βαθμός πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών (mDP) των ολιγομερών κλασμάτων (A&B) και των πολυμερών κλασμάτων (C&D) των φλοιών για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Οι τιμές του mDP των πολυμερών κλασμάτων των φλοιών ήταν μεγαλύτερες σε σχέση με τις αντίστοιχες των γιγάρτων, το οποίο έχει αναφερθεί και σε παλαιότερες μελέτες (Bordiga et al., 2011; Chira et al., 2015), ενώ στα ολιγομερή κλάσματα οι τιμές κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα (Σχήμα 5.8). Ο mDP των ολιγομερών των φλοιών για το έτος 2011 είχε μια καθοδική πορεία μετά τον περκασμό και κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, ενώ στα δείγματα του 2012 παρά τις διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν για την ίδια

περίοδο, διατηρήθηκε στα ίδια επίπεδα (Σχήμα 5.8). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι ο mDP στο στάδιο της ωρίμανσης δεν επηρεάστηκε από την άρδευση, ανεξάρτητα από το έτος εφαρμογής της. Αντίθετα με τις ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες, ο mDP των πολυμερών προανθοκυανιδινών των φλοιών αυξήθηκε κατά την ωρίμανση των ραγών, επιβεβαιώνοντας παλαιότερες μελέτες (Bordiga et al., 2011; Kennedy et al., 2001; Obreque-Slier et al., 2010). Η αύξηση που παρατηρήθηκε ανάμεσα στον περκασμό και την ωρίμανση ήταν κατά μέσο όρο 55% το 2011, ενώ για το 2012 ο mDP στην ωρίμανση ήταν έως και τρεις φορές μεγαλύτερος σε σχέση με τον περκασμό. Οι τιμές του mDP για το 2011 ήταν χαμηλότερες σε σχέση με το 2012. Τα δείγματα των φλοιών που προήλθαν από τα SFI χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες τιμές mDP σε σχέση με αυτά των SNI και SDI και τα δύο έτη του πειράματος (Σχήμα 5.8).

Οι τιμές του mDP των ολιγομερών κλασμάτων των γιγάρτων ήταν κατά μέσο όρο μεγαλύτερες το 2012 σε σχέση με του 2011, ενώ κυμάνθηκαν στις ίδιες τιμές το διάστημα από τον περκασμό έως την ωρίμανση (Σχήμα 5.9). Η επίδραση του έτους συγκομιδής στον mDP ήταν εμφανής μόνο για τα πολυμερή κλάσματα, όπου μεγαλύτερες τιμές προσδιορίστηκαν το 2012 σε σχέση με το 2011. Το 2011 ο mDP

των πολυμερών των γιγάρτων όλων των επεμβάσεων (Σχήμα 5.9) μειώθηκε από τον περκασμό έως τη συγκομιδή, ωστόσο για τις επεμβάσεις SFI και SDI παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση περίπου στις 230DOY ενώ το ίδιο διάστημα στα SNI δείγματα παρατηρήθηκε μια απότομη μείωση. Η μείωση του mDP των γιγάρτων κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης παρατηρήθηκε και από άλλους ερευνητές σε διάφορες ποικιλίες (Bordiga et al., 2011; Obreque-Slier et al., 2010). Το 2012, παρόλο το διαφορετικό μοτίβο που παρατηρήθηκε για την κάθε επέμβαση κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, στη συγκομιδή οι τιμές των mDP των γιγάρτων ήταν χαμηλότερες σε σχέση με τον περκασμό.

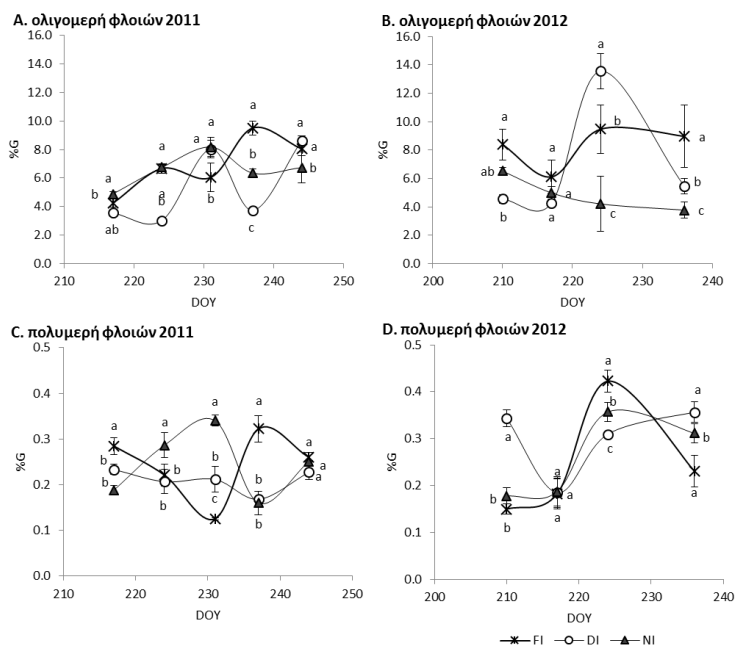


Σχήμα 5.9 Μέσος βαθμός πολυμερισμού των ταννινών (mDP) των ολιγομερών κλασμάτων (A&B) και των πολυμερών κλασμάτων (C&D) των γιγάρτων για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Επιπλέον, οι τιμές του mDP των δειγμάτων της επέμβασης SNI είχαν στατιστικές διαφορές από τα δείγματα που αρδεύτηκαν (SFI και SDI) και τα οποία δεν παρουσίασαν διαφορές μεταξύ τους.

5.5.2 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ και ποσοστό προδελφινιδινών των φλοιών και των γιγάρτων

Οι τιμές του %G που προσδιορίστηκαν στους φλοιούς ήταν μικρότερες σε σχέση με αυτές των γιγάρτων και στα δύο κλάσματα που αναλύθηκαν (Σχήματα 5.10 & 5.11) όπως αναφέρεται και από άλλους ερευνητές (Chira et al., 2015; Rinaldi et al., 2015). Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν την επίδραση του %G στη συτπτικότητα (Gawel, 1998) και οι μεγάλες διαφορές που παρατηρούνται



Σχήμα 5.10 Ποσοστό εστεροποίησης των ταννινών (%G) των ολιγομερών κλασμάτων (A&B) και των πολυμερών κλασμάτων (C&D) των φλοιών για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

μεταξύ των γιγάρτων και των φλοιών θα μπορούσαν να εξηγήσουν τη μεγάλη συτπτικότητα των γιγάρτων.

Τα ολιγομερή κλάσματα των φλοιών και των γιγάρτων είχαν σαφώς μεγαλύτερες τιμές από αυτές των πολυμερών, αποτυπώνοντας την μεγαλύτερη συτπτικότητα των μικρότερων μορίων (Gil et al., 2012). Η επίδραση του έτους στο %G ήταν εμφανής για τα γιγάρτα, καθώς το 2011 χαρακτηρίστηκε από υψηλότερες τιμές σε σχέση με το 2012, ενώ στους φλοιούς δεν υπήρχε εμφανής διαφορά μεταξύ των δύο ετών.

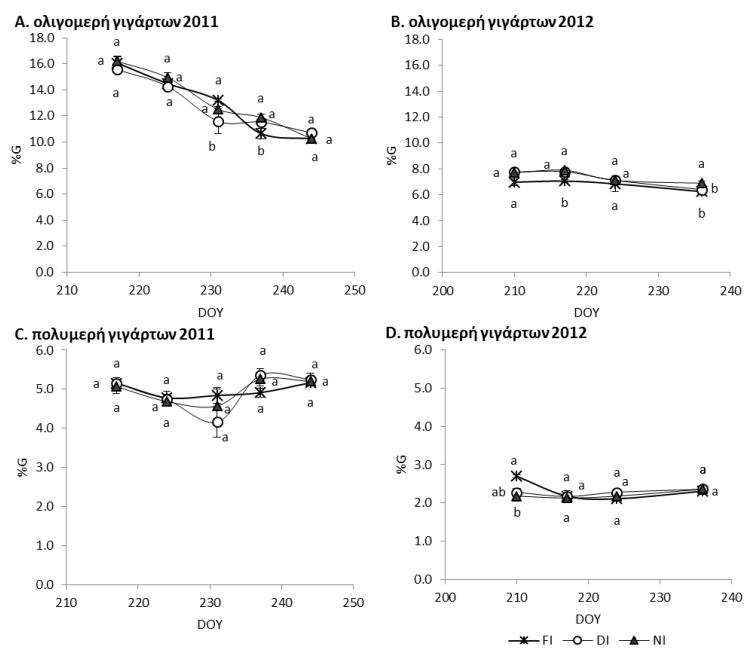
Στα ολιγομερή κλάσματα των φλοιών (Σχήμα 5.10), παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση σε όλα τα δείγματα από τον περκασμό στην ωρίμανση για το 2011, ενώ το 2012 η αύξηση δεν παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα, αφού το %G στην επέμβαση SFI μειώθηκε. Η άρδευση επηρέασε σημαντικά το %G των φλοιών στα ολιγομερή κλάσματα. Οι υψηλότερες τιμές του %G παρατηρήθηκαν στα SFI δείγματα σε σύγκριση με τα SNI. Στα πολυμερή κλάσματα των φλοιών το 2011 (Σχήμα 5.10) παρατηρήθηκε αύξηση του %G μόνο στα δείγματα SNI κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Το 2012, οι τιμές %G στα δείγματα SNI και SFI στην φάση της ωρίμανσης ήταν υψηλότερες από αυτές στον περκασμό (Σχήμα 5.10). Οι Bordiga et al., (2011) παρατήρησαν αυξανόμενη τάση στις δύο από τις

έξι ποικιλίες που μελέτησαν. Ανάλογη αύξηση έχει αναφερθεί από τους Obreque-Slier et al., (2010) στους φλοιούς της ποικιλίας Carménère, ενώ για την ποικιλία Cabernet Sauvignon δεν παρατηρήθηκε μεταβολή του %G από τον περκασμό στην ωρίμανση, παρά μόνο στην υπερωρίμανση των ραγών. Η άρδευση δεν φάνηκε να επηρεάζει το %G για το έτος 2011, ενώ το 2012 τα δείγματα των φλοιών από την επέμβαση SFI χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με αυτά των SDI και SNI.

Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης των ραγών, οι τιμές του %G των πολυμερών κλασμάτων των γιγάρτων δεν ακολούθησαν κάποια σαφή τάση μεταβολής, έχοντας αρκετά σταθερές τιμές για όλες τις δειγματοληψίες (Σχήμα 5.11C&D). Ωστόσο, στα ολιγομερή κλάσματα των γιγάρτων, παρατηρήθηκε πτωτική τάση κατά τη διάρκεια των δύο ετών του πειράματος με πιο έντονη το 2011. Οι Bordiga et al., (2011) παρατήρησαν πτωτική τάση του %G σε δείγματα γιγάρτων στις τρεις από τις έξι ποικιλίες που μελέτησαν. Συνολικά, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι τιμές του %G των ταννινών των γιγάρτων αυξήθηκε ή μειώθηκε από 10% έως 20% κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Ομοίως, οι Obreque-Slier et al., (2010) παρατήρησαν

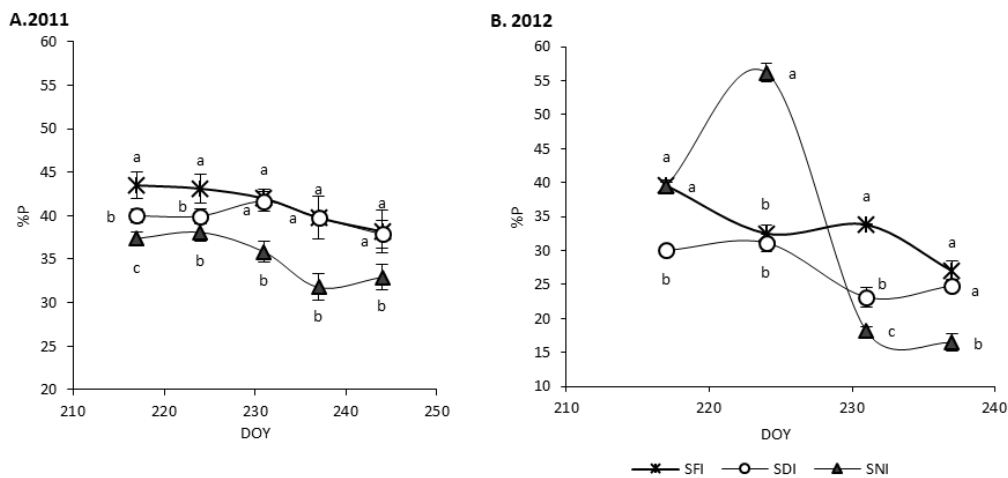
μείωση του %G από τον περκασμό έως την ωρίμανση, την οποία ακολούθησε αύξηση κατά την υπερωρίμανση των ραγών στην ποικιλία Carménère. Οι παραπάνω έρευνες δείχνουν την πιθανή επίδραση της ποικιλίας στις τιμές του %G και ως εκ τούτου στη σύσταση και στη δομή των ταννινών των γιγάρτων. Η άρδευση (SDI και SFI) επηρέασε τις τιμές του %G μόνο στα ολιγομερή κλάσμα των γιγάρτων το 2012, ενώ δεν καταγράφηκε καμία σημαντική επίδραση στο %G των πολυμερών κλασμάτων των γιγάρτων στη διάρκεια των δύο ετών.

Το ποσοστό %P προσδιορίστηκε μόνο στα πολυμερή κλάσματα των φλοιών (Σχήμα 5.12), καθώς μόνο σε αυτά προσδιορίστηκε η EGC ως υπομονάδα των προανθοκυανιδινών τους. Το %P έχει



Σχήμα 5.11 Ποσοστό εστεροποίησης των ταννινών (%G) των ολιγομερών κλασμάτων (A&B) και των πολυμερών κλασμάτων (C&D) των γιγάρτων για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05)

συσχετιστεί από ορισμένους ερευνητές αρνητικά με την συτυπτικότητα σε παλαιότερες μελέτες (Chira et al., 2015; Rinaldi et al., 2014). Οι τιμές του ποσοστού των προδελφινιδινών %P για τα



Σχήμα 5.12 Ποσοστό προδελφινιδινών (%P) των πολυμερών κλασμάτων των φλοιών για τα έτη 2011 (A) και 2012 (B) της ποικιλίας Syrah κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (SFI, 100% της ETc; SDI, 50% της ETc και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

πολυμερή των φλοιών κυμάνθηκαν μεταξύ 31,7% έως 43,5% για το 2011 και 16,4% έως 56,1% για το 2012. Παρά τις διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, υπήρξε μείωση στο στάδιο της συγκομιδής σε σχέση με τον περκασμό για όλες τις επεμβάσεις και για τα δύο έτη. Ωστόσο, η μείωση δεν ήταν ίδια για όλες τις επεμβάσεις, ενώ παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ των ετών. Για SNI δείγματα η μείωση το 2011 ήταν περίπου 12% ενώ για το 2012 έφτασε το 58%, ενώ για τα SDI και SFI οι μειώσεις ήταν 5% και 13% για το 2011 και 20% και 37% για το 2012 αντίστοιχα σε κάθε επέμβαση. Οι μικρότερες μειώσεις παρατηρήθηκαν το 2011.

Επιπλέον παρατηρήθηκε επίδραση της άρδευσης του %P και τα δύο έτη του πειράματος. Η άρδευση επηρέασε θετικά το %P στα μόρια των προανθοκυανιδινών. Τα SNI δείγματα είχαν μικρότερες τιμές κατά το στάδιο της ωρίμανσης και για τα δύο έτη σε σχέση με τα SDI και SFI. Η μείωση αυτή παρατηρήθηκε κυρίως από τη 15^η μέρα μετά τον περκασμό έως τη συγκομιδή και στα δύο έτη. Για τα δείγματα SDI και SFI, παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές κατά το διάστημα από τον περκασμό ως την ωρίμανση αλλά όχι στη συγκομιδή.

5.5.3 Τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων

Στους Πίνακες 5.10 και 5.11 αναγράφεται η εξέλιξη της σύστασης των ολιγομερών και πολυμερών κλασμάτων κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Οι ενώσεις (+)-κατεχίνη (Ct), (-)-επικατεχίνη (ECt) και ο γαλλικός εστέρας της (-)-επικατεχίνης (ECGt) ταυτοποιήθηκαν ως τερματικές υπομονάδες, ενώ οι (+)-κατεχίνη - φλωρογλουκινόλη (Ce), (-)-επικατεχίνη-φλωρογλουκινόλη (ECe) και γαλλικός εστέρας



της (-)-επικατεχίνης - φλωρογλουκινόλη (ECGe) ως επεκτατικές υπομονάδες και στα ολιγομερή κλάσματα των φλοιών. Η (-)-επιγαλλοκατεχίνη (EGCe) ταυτοποιήθηκε μόνο ως επεκτατική υπομονάδα στις πολυμερείς προανθοκυανιδίνες των φλοιών. Ανάλογες αναφορές έχουν υπάρξει και από άλλους ερευνητές (Bordiga et al., 2011; Kennedy & Jones, 2001; Monagas et al., 2003). Αντιθέτως, οι Obreque-Slier et al., (2010) προσδιόρισαν μόνο την Ct ως τερματική υπομονάδα στους φλοιούς των ποικιλιών Carménère και Cabernet Sauvignon.

Στους φλοιούς η κύρια τερματική και επεκτατική υπομονάδα των ολιγομερών και πολυμερών προανθοκυανιδινών ήταν η EC (Πίνακας 5.10). Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν την ECe ως την κύρια επεκτατική υπομονάδα (Bordiga et al., 2010; Obreque-Slier et al., 2010), η οποία έχει συσχετιστεί θετικά με τη στυπτικότητα των (Quijada-Morin et al., 2012). Αντιθέτως, άλλοι αναφέρουν την C ως την κύρια τερματική ή/και επεκτατική υπομονάδα των φλοιών σε αρκετές ποικιλίες όπως Merlot, Syrah, Cabernet Sauvignon (Cohen et al. 2008; Hanlin & Downey, 2009; Monagas et al., 2003) και στο Ξινόμαυρο (Παράγραφος 4.6). Επιπλέον, οι Li et al. (2014) αναφέρουν την EGGe ως την κύρια επεκτατική υπομονάδα, η οποία στην παρούσα μελέτη προσδιορίστηκε στα πολυμερή κλάσματα των φλοιών σε ποσοστά 30-40%. Η παρουσία της EGC στη δομή των προανθοκυανιδινών ως τερματική ή επεκτατική υπομονάδα παίζει σημαντικό οργανοληπτικό ρόλο, καθώς έχει συσχετιστεί αρνητικά με τη στυπτικότητα (Quijada-Morin et al., 2012; Vidal et al., 2003)

Στα ολιγομερή κλάσματα των φλοιών (Πίνακας 5.10) το %ECt αυξήθηκε, το %Ct μειώθηκε και το %ECGt παρέμεινε στα ίδια επίπεδα κατά το 2011, ενώ το 2012 δεν παρατηρήθηκε συγκεκριμένο μοτίβο για την συμμετοχή των υπομονάδων. Ωστόσο, οι επεκτατικές υπομονάδες ακολούθησαν το ίδιο μοτίβο και για τα δύο έτη. Συγκεκριμένα, το %ECe μειώθηκε, το %ECGe αυξήθηκε και το %Ce παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητο από τον περκασμό μέχρι την ωρίμανση. Επιπλέον, το 2012 τα ποσοστά της ECt και της ECe ήταν αυξημένα σε σχέση με το 2011, κυρίως στην ωρίμανση.

Οι Obreque-Slier et al. (2010) αναφέρουν προοδευτική μείωση όλων των επεκτατικών υπομονάδων των φλοιών που ταυτοποίησαν κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, ενώ οι Bordiga et al. (2011) δεν παρατήρησαν σαφή εξέλιξη των υπομονάδων σε έξι ποικιλίες που μελέτησαν. Αυτές οι παραλλαγές μπορεί να οφείλονται στις διαφορετικές μεθόδους εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκαν ή στον διαφορετικό γενότυπο των ποικιλιών ή ακόμα θα μπορούσε να εξηγηθεί από τις διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες των πειραμάτων (Hanlin & Downey, 2009; Li et al., 2014).

Η ECGt δεν ανιχνεύθηκε στα πολυμερή των φλοιών (Πίνακας 5.10), ενώ EGC προσδιορίστηκε ως επεκτατική υπομονάδα των ενώσεων αυτών και το ποσοστό συμμετοχής της μειώθηκε κατά την ωρίμανση των ραγών σε όλες τις επεμβάσεις. Επιπλέον, η περιεκτικότητα του %ECGe στα πολυμερή κλάσματα ήταν πολύ χαμηλότερη σε σχέση με τα ολιγομερή. Η EGC ως τερματική υπομονάδα



Η κυρίαρχη τερματική υπομονάδα στα δύο ολιγομερή και πολυμερή κλάσματα των γιγάρτων ήταν ECt σε συμφωνία με τα ευρήματα των Obreque-Slier et al. (2010), σχετικά με την ποικιλία Carménère, αλλά σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν για άλλες ποικιλίες (Bordiga et al., 2011; Cohen et al., 2008; Kennedy et al., 2000; Prieur et al., 1994) στις οποίες η C ήταν η κυρίαρχη τερματική υπομονάδα. Επιπλέον, η ECe ήταν η κύρια επεκτατική υπομονάδα των γιγάρτων όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες αναφορές για αρκετές ποικιλίες (Bordiga et al., 2011; Cohen et al., 2008; Kennedy et al., 2000; Obreque-Slier et al., 2010; Prieur et al., 1994).

Στα ολιγομερή κλάσματα των γιγάρτων παρατηρείται σαφής τρόπος εξέλιξης των τερματικών και επεκτατικών υπομονάδων και για τα δύο έτη (Πίνακας 5.11). Συγκεκριμένα το %ECt αυξάνεται, το %ECGt μειώνεται ενώ τα %Ct, %Ce, %ECe και %ECGe παραμένουν στα ίδια επίπεδα στο διάστημα από τον περκασμό ως την ωρίμανση. Η EC ως τερματική υπομονάδα κυμάνθηκε μεταξύ 40% έως 60% και στα δύο κλάσματα (ολιγομερή και πολυμερή) που αναλύθηκαν, ενώ ως επεκτατική τα ποσοστά είναι κατά πολύ αυξημένα από 88% έως 95%. Τα μεγάλα ποσοστά συμμετοχής της ECe και η απουσία της %EGCe στη δομή των προανθοκυανιδινών των γιγάρτων μπορούν να εξηγήσουν την αυξημένη συτυπτικότητα των γιγάρτων σε σχέση με τους φλοιούς. Επιπλέον, το ποσοστό της Ce για το 2011 ήταν αυξημένο, ενώ το ποσοστό της ECe ήταν μειωμένο για όλες τις επεμβάσεις σε σχέση με το 2012.

Στα πολυμερή κλάσματα των γιγάρτων (Πίνακας 5.11) οι υπομονάδες των προανθοκυανιδινών παρουσίασαν διαφορετικό μοτίβο κατά την ωρίμανση. Το 2011, αύξηση του %Ct και μείωση του %ECGt καταγράφηκε κατά τη περίοδο της ωρίμανσης ενώ το 2012 το %Ct αυξήθηκε και το %ECt μειώθηκε. Επιπλέον, η ECGe είχε το χαμηλότερο ποσοστό συμμετοχής στις επεκτατικές υπομονάδες των γιγάρτων. Οι Obreque-Slier et al. (2010) παρατήρησαν διαφορετικό μοτίβο στη δομή των προανθοκυανιδινών κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης μεταξύ δύο διαφορετικών ποικιλιών ενώ οι Bordiga et al., (2011) παρατήρησαν μείωση των %C και %ECG και αύξηση του %EC ως τερματικές υπομονάδες σε όλες τις ποικιλίες που μελέτησαν.

Συνολικά, οι φλοιοί και τα γίγαρτα της ποικιλίας Syrah χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλότερα ποσοστά της EC ως τερματική και επεκτατική υπομονάδα σε σύγκριση με τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν από παλαιότερες μελέτες (Bordiga et al., 2010; Obreque-Slier et al., 2010).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρείται επίδραση της άρδευσης στη δομή των φλοιών, εν αντιθέσει με προηγούμενα ευρήματα (Kennedy et al., 2002). Το 2011, στο στάδιο της ωρίμανσης τα ολιγομερή δείγματα των SFI ραγών εμπεριείχαν στατιστικά υψηλότερες τιμές των %ECGe και χαμηλότερες των %Ce σε σχέση με τις άλλες δύο επεμβάσεις (Πίνακας 5.10). Τα πολυμερή κλάσματα των SDI δειγμάτων είχαν μεγαλύτερες τιμές %Ct και χαμηλότερες %ECt σε σχέση με τα SFI



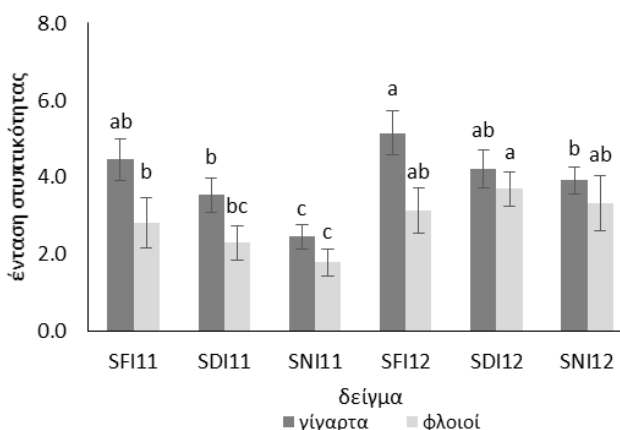
5.6 Οργανοληπτικός έλεγχος της στυπτικότητας των φλοιών και των γιγάρτων

Οι φλοιοί και τα γιγάρτα των ραγών στο στάδιο της ωρίμανσης εκτιμήθηκαν για τη στυπτικότητά τους από ομάδα δοκιμαστών για τα δύο έτη του πειράματος. Η αξιολόγηση της στυπτικότητας των δειγμάτων και η συσχέτιση των αποτελεσμάτων με τις χημικές αναλύσεις των ραγών αναπτύσσονται στη συνέχεια.

5.6.1 Αξιολόγηση της στυπτικότητας

Τα δείγματα των γιγάρτων βαθμολογήθηκαν για τα δύο έτη του πειράματος (2011 και 2012) κατά μέσο όρο με 3,96 και βρέθηκαν πιο στυφά από τα δείγματα των φλοιών που βαθμολογήθηκαν κατά μέσο όρο με 2,85 (Σχήμα 5.13) μετά από οργανοληπτικό έλεγχο. Το 2012, οι φλοιοί και τα γιγάρτα των δειγμάτων χαρακτηρίστηκαν ως

πιο στυφά (3,39 και 4,43 αντίστοιχα) από αυτά του 2011 (2.31 και 3.49). Η άρδευση είχε σημαντική επίδραση στην στυπτικότητα των γιγάρτων (Σχήμα 5.12) και τα SNI δείγματα γιγάρτων χαρακτηρίστηκαν από χαμηλότερη στυπτικότητα σε σχέση με τα SFI. Επιπλέον, τα δείγματα της επέμβασης SDI είχαν ενδιάμεσες τιμές στυπτικότητας σε σχέση με τα SNI και SFI. Η επίδραση της άρδευσης στους φλοιούς ήταν διαφορετική, ανάλογα με το έτος συγκομιδής. Το 2011, τα



Σχήμα 5.13 Ένταση της στυπτικότητας των φλοιών και γιγάρτων για τα έτη 2011 και 2012 της ποικιλίας Syrah στο στάδιο της ωρίμανσης (SFI, 100% της ETC; SDI, 50% της ETC και SNI, μη αρδευόμενα). Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε δειγματοληψία διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

δείγματα φλοιών SFI ήταν στατιστικά περισσότερο στυπτικά από τα SNI, ενώ το 2012 η άρδευση δεν είχε καμία σημαντική επίδραση στη στυπτικότητα των φλοιών της ποικιλίας Syrah (Σχήμα 5.13). Λόγω των κλιματικών συνθηκών το 2012 παρατηρήθηκε μεγαλύτερη υδατική καταπόνηση των πρέμνων (Σχήμα 5.1) και αυξημένη θερμοκρασία της ράγας (Σχήμα 5.2) η οποία θα μπορούσε να μειώσει την ικανότητα εκχύλισης των φαινολικών από τα κυτταρικά τοιχώματα των φλοιών. Έχει αναφερθεί ότι η κυτταρική διαίρεση στους φλοιούς των ραγών είναι ευαίσθητη στη θερμοκρασία, ως εκ τούτου, οι ράγες που εκτίθενται περισσότερο μπορεί να έχουν πιο παχύ φλοιό (Palliotti et al., 2011).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δεν έχει ερευνηθεί μέχρι σήμερα η επίδραση της άρδευσης στη στυπτικότητα των ραγών (φλοιών και γιγάρτων) οργανοληπτικά, παρά μόνο αξιολόγηση των οίνων

που προέκυψαν από πρέμνα υπό διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (Bonada et al., 2015; Casassa et al., 2015; Charman et al., 2005; Gamero et al., 2014). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στους οίνους του Shiraz η άρδευση μείωσε τη στυπτικότητα (Bonada et al., 2015), στην ποικιλία Tempranillo δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση στον 'ταννικό χαρακτήρα' των οίνων (Gamero et al., 2014). Εν αντιθέσει, στην ποικιλία Cabernet Sauvignon η ελλειμματική άρδευση μείωσε τη στυπτικότητα των οίνων σε σχέση με αυτά που προήλθαν από τα αρδευόμενα πρέμνα (Charman et al., 2005). Ωστόσο, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις έρευνες σχετικά με την επίδραση της άρδευσης στις οργανοληπτικές ιδιότητες των οίνων δεν είναι ξεκάθαρα και μεταβάλλονται λόγω της διαφορετικής έντασης των επεμβάσεων, του χρόνου εφαρμογής και την αντίδραση της κάθε ποικιλίας στην υδατική κατάσταση των πρέμνων.

5.6.2 Συσχέτιση της στυπτικότητας με τη χημική σύσταση των ραγών

Η ένταση της στυπτικότητας έδειξε σημαντική συσχέτιση με τις TAnth, τα TP, την ChA, την C, την EC, την προανθοκυανιδίνη C1, την ECG, την EGC, το άθροισμα των μονομερών/ολιγομερών φαινολικών ενώσεων, τον mDP των ολιγομερών και τις %τερματικές και %επεκτατικές υπομονάδες των ολιγομερών και πολυμερών κλασμάτων. Μεγαλύτερη θετική συσχέτιση παρατηρήθηκε με τα TP (Πίνακας 5.12), η τιμή των οποίων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Folin–Ciocalteu ($r = 0,82$, $p < 0,01$), όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη μελέτη (Landon et al., 2003). Η μέθοδος αυτή παρόλο που υπερεκτιμά τη συγκέντρωση των φαινολικών (Rinaldi et al., 2014) είναι μια γρήγορη μέθοδος που θα μπορούσε να αποτελέσει εργαλείο των οινοποιών για την εκτίμηση της στυπτικότητας. Επιπλέον, καλή συσχέτιση με τη στυπτικότητα καταγράφηκε με την ChA ($r = 0,68$) όπως έχουν παρατηρήσει και οι Mercurio & Smith (2008). Αρκετές έρευνες έχουν αναφέρει θετική συσχέτιση της στυπτικότητας με τη συγκέντρωση των προανθοκυανιδινών (Chira et al., 2011; Kennedy et al., 2006; Rinaldi et al. 2014; Vidal et al. 2003). Εν αντιθέσει, οι Quijada-Morin et al. (2012), δεν βρήκαν καμία σχέση της συγκέντρωσης των προανθοκυανιδινών με τη στυπτικότητα, πιθανόν λόγω της διαφορετικής μεθόδου προσδιορισμού της.

Έντονη αρνητική συσχέτιση με τη στυπτικότητα είχαν οι TAnth ($r = -0,90$, $p < 0,01$), όπως έχει αναφερθεί σε παλαιότερες έρευνες οι ανθοκυάνες είτε δεν επηρέασαν είτε μείωσαν τη στυπτικότητα (Kallithraka et al., 2011; Landon et al., 2008). Ωστόσο, οι Chira et al. (2011) αναφέρουν θετική συσχέτιση των ανθοκυανών με τη στυπτικότητα σε παλαιωμένους οίνους, το οποίο πιθανόν να οφείλεται στην διαφορετική μέθοδο που εφαρμόστηκε (αποχρωματισμός με SO_2), με την οποία οι ανθοκυάνες αποχρωματίζονται με την προσθήκη SO_2 ενώ στη μέτρηση με την χρήση της HPLC προσδιορίζονται οι ελεύθερες μονομερείς ανθοκυάνες. Οι ανθοκυάνες στο pH του οίνου μπορούν να δράσουν ως ηλεκτρονιόφιλα ή πυρηνόφιλα σχηματίζοντας σύμπλοκα ανθοκυάνης-προανθοκυανιδίνης και προανθοκυανιδίνης-ανθοκυάνης (Vidal et al., 2004). Η ενσωμάτωση των



ανθοκυανών στη δομή των προανθοκυανιδινών θα μπορούσε να μειώσει την υδροφοβικότητα των ταννινών και κατά συνέπεια τις θέσεις αλληλεπίδρασης τους με πρωτεΐνες και την ικανότητα να κατακρημνίζονται με αυτές. Επιπλέον, η ύπαρξη διαλυτών συμπλοκών μεταξύ των πρωτεϊνών του σιέλου και των πολυφαινολών έχουν αναφερθεί στο παρελθόν (Gawel, 1998) και ο σχηματισμός διαλυτών συμπλοκών μεταξύ ανθοκυανών, προανθοκυανιδινών και πρωτεϊνών πιθανόν να επηρεάζει την ένταση της αντιλαμβανόμενης στυπτικότητας είτε με την αύξηση του ιξώδους, είτε με τη μείωση της διαθεσιμότητας

των στυπτικών ενώσεων.

Θετικές συσχετίσεις βρέθηκαν μεταξύ των επιμέρους συγκεντρώσεων

φαινολικών ενώσεων που μελετήθηκαν (C, EC, προανθοκυανιδίνη C1 & ECG) και του συνόλου τους (Πίνακες 5.6 & 5.7) ενώ η EGC ήταν η μόνη ένωση η οποία συσχετίστηκε αρνητικά με τη στυπτικότητα ($r = -0,63$, Πίνακας 5.12). Οι ισχυρότερες συσχετίσεις παρατηρήθηκαν μεταξύ της στυπτικότητας και των ECG ($r = 0,77$, $p < 0,01$) και EC ($r = 0,75$, $p < 0,01$). Αρκετές μελέτες έχουν αναφερθεί στη σχέση μεταξύ της στυπτικότητας και των μονομερών ή ολιγομερών φαινολικών ενώσεων. Οι Chira et al. (2011) βρήκαν σημαντικές συσχετίσεις με τις C, EC,

προανθοκυανιδίνες B2, B3, B4 στους οίνους και με την προανθοκυανιδίνη B3 στους φλοιούς (Chira et al., 2009). Αντιθέτως, άλλες μελέτες δεν αναφέρουν σημαντικές συσχετίσεις με τις μονομερείς και ολιγομερείς φλαβαν-3-όλες των ραγών και των οίνων (Kallithraka et al, 2011; Quijada-Morin et al, 2012).

Σύμφωνα με τους Quijada-Morin et al. (2012) σημαντικότερη συμβολή στην στυπτικότητα έχει η δομή των προανθοκυανιδινών και συγκεκριμένα η ECe, EGCT και η EGCe ως υπομονάδες των

Πίνακας 5.12 Συσχετίσεις των χημικών παραμέτρων των φλοιών και των γιγάρτων με την εκτίμηση της στυπτικότητας με οργανοληπτικό έλεγχο από ομάδα δοκιμαστών

ΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΤΑΦΥΛΙΩΝ	ΣΤΥΠΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΕΠΙΠΕΔΟ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ
Ολικές Ανθοκυάνες (TAnth)	-0.90	**
Ολικά Φαινολικά (TP)	0.82	**
Χημική Στυπτικότητα (ChA)	0.68	*
Κατεχίνη (C)	0.67	*
Επικατεχίνη (EC)	0.75	**
Προανθοκυανιδίνη C1	0.63	*
Γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης (ECG)	0.77	**
Επιγαλλοκατεχίνη (EGC)	-0.63	*
Σύνολο επιμέρους φαινολικών ενώσεων	0.69	*
%ECGe ολιγομερών	0.61	*
%Ce πολυμερών	0.58	*
%ECe πολυμερών	0.69	*
%EGCe πολυμερών	-0.68	*
%P πολυμερών	-0.68	*
mDp ολιγομερών	0.62	*
% θερματικές υπομονάδες ολιγομερών	-0.62	*
% επεκτατικές υπομονάδες ολιγομερών	0.62	*
% θερματικές υπομονάδες πολυμερών	0.50	*
% επεκτατικές υπομονάδες πολυμερών	-0.50	*

** ο συσχετισμός είναι σημαντικός σε επίπεδο 0.01 (two-tailed).

* ο συσχετισμός είναι σημαντικός σε επίπεδο 0.05 (two-tailed).

προανθοκυανιδινών, ενώ οι Rinaldi et al. (2014) για πρώτη φορά συσχέτισαν με την στυπτικότητα την ECGt. Ωστόσο, στην παρούσα μελέτη συσχέτιση της στυπτικότητας παρατηρήθηκε κυρίως με τις επεκτατικές υπομονάδες των πολυμερών (Πίνακας 5.12) και συγκεκριμένα θετική συσχέτιση με τις %ECe ($r=0,69$) και %Ce ($r=0,58$), ενώ αρνητική με την %EGCe ($r= -0,68$). Η παρουσία της EGC στη δομή των προανθοκυανιδινών έχει παρατηρηθεί ότι μειώνει τη στυπτικότητα και σε προηγούμενες μελέτες (Chira et al., 2015; Quijada-Morin et al., 2012; Vidal et al., 2003). Επιπλέον, θετική συσχέτιση με τη στυπτικότητα παρατηρήθηκε με την ECGe ($r= -0,61$) των ολιγομερών προανθοκυανιδινών.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε συσχέτιση της στυπτικότητας με τον mDP των ολιγομερών κλασμάτων αλλά όχι με τον mDP των πολυμερών (Πίνακας 5.12). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές έρευνες που αναφέρουν την αύξηση της στυπτικότητας με την αύξηση του mDP (Chira et al., 2011, 2015; Rinaldi et al., 2014; Vidal et al., 2003), ενώ άλλες το αντικρούουν (Quijada-Morin et al., 2012) χωρίς να υπάρχουν σαφή αποτελέσματα. Ωστόσο, οι περισσότερες μελέτες δεν αναφέρουν ξεχωριστά τον mDP των ολιγομερών και πολυμερών κλασμάτων και πιθανόν η δυνατότητα εκχύλισης των προανθοκυανιδινών να μειώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος και να επηρεάζεται ο mDP τους.

Αντίθετα αποτελέσματα σχετικά και με το ρόλο του %G στη στυπτικότητα των οίνων έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Ορισμένες μελέτες έχουν συσχετίσει θετικά την αύξηση του %G με τη στυπτικότητα (Chira et al., 2011; Rinaldi et al., 2014; Vidal et al., 2003), ορισμένοι αναφέρουν απουσία σύνδεσης (Wollmann & Hofmann, 2013) ενώ κάποιοι αρνητική συσχέτιση, όπως στην περίπτωση των γιγάρτων των ραγών που μελετήθηκαν από τους Chira et al. (2015). Στην παρούσα μελέτη δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση της στυπτικότητας με το %G, ωστόσο παρατηρήθηκε αρνητική συσχέτιση με το %P των πολυμερών ($r=0,68$) σύμφωνα και με παλαιότερες μελέτες (Chira et al., 2015; Rinaldi et al., 2014).

Όπως αναφέρεται στον Πίνακα 5.12, συσχέτιση της στυπτικότητας παρατηρήθηκε με τις %επεκτατικές και %τερματικές υπομονάδες των ολιγομερών και πολυμερών κλασμάτων, το οποίο αναφέρεται για πρώτη φορά. Συγκεκριμένα καταγράφηκε αρνητική και θετική συσχέτιση με τις %τερματικές και %επεκτατικές υπομονάδες των ολιγομερών κλασμάτων αντίστοιχα, ενώ το αντίστροφο παρατηρήθηκε στα πολυμερή κλάσματα. Μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι ότι για τις μικρότερες προανθοκυανιδίνες το μέγεθος του μορίου (που εκφράζεται από το ποσοστό των επεκτατικών υπομονάδων) είναι πιο σημαντικό για τη στυπτικότητα όταν αυξάνεται ενώ για τα μεγαλύτερα μόρια, το μέγεθος σχετίζεται αρνητικά με τη στυπτικότητα δεδομένου ότι εμποδίζει την εκχύλιση τους. Αυτή η παρατήρηση υποστηρίζει την άποψη ότι η στυπτικότητα συσχετίζεται κυρίως με τον βαθμό πολυμερισμού (DP) και ότι η στυπτικότητα των προανθοκυανιδινών αγγίζει το



μέγιστο σε πολυμερή με 7 υπομονάδες (Lea, 1992) και παράλληλα δικαιολογεί τα ευρήματα προηγούμενων μελετών που τη συσχετίζουν και με τον mDP (Chira et al., 2011, 2015; Rinaldi et al., 2014; Vidal et al., 2003).

5.7 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δείχνουν στο σύνολό τους τη θετική επίδραση της ελλειμματικής άρδευσης στη συνολική συγκέντρωση των ανθοκυανών. Η αύξηση των συγκεντρώσεων των ανθοκυανών των ραγών συχνά ερμηνεύεται έμμεσα από τις διαφοροποιήσεις στην ηλιακή έκθεση της καρποφόρας ζώνης των πρέμνων αλλά και από την άμεση επίδραση στην έκφραση των γονιδίων της δημιουργίας των φλαβονοειδών. Ωστόσο, η θετική επίδραση της ελλειμματικής άρδευσης στο περιεχόμενο των ραγών σε ανθοκυάνες θα μπορούσε εν μέρει να είναι αποτέλεσμα των διαφορών που παρατηρήθηκαν στο μέγεθος της ράγας και στην αναλογία φλοιού/σάρκα, καθώς και τα δύο χαρακτηριστικά επηρεάζονται από τις συνθήκες άρδευσης.

Ωστόσο, δεδομένου ότι η περιεκτικότητα των μονομερών ανθοκυανών ανα νωπό βάρος φλοιών επηρεάστηκε θετικά από την άρδευση για το 2012, οι υψηλές συγκεντρώσεις των μη αρδευόμενων πρέμνων (SNI) κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης σε σχέση με τα SDI και SFI οφείλονται κυρίως στις συγκεντρώσεις των ανθοκυανών και όχι στην επίδραση του μεγέθους της ράγας. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η ελλειμματική άρδευση είχε ισχυρότερη θετική επίδραση στις ανθοκυάνες των ραγών κατά το πιο θερμό έτος (2012), κατά το οποίο το Ψ_{dawn} άγγιξε την τιμή $-1,0$ MPa και η θερμοκρασία είχε πλησιάσει τους 40°C .

Το συμπέρασμα αυτό δεν επιβεβαιώνει ευρήματα από προηγούμενες έρευνες που εφαρμόστηκαν σε άλλες ποικιλίες, όπου παρατηρήθηκαν σημαντικές μειώσεις των ανθοκυανών κάτω από έντονη έλλειψη νερού ή σε θερμοκρασίες κοντά στους 35°C και ενδεχομένως να αποτελεί χαρακτηριστικό της ποικιλίας. Ενδιαφέρον εύρημα της παρούσας μελέτης αποτελεί ο τρόπος συσσώρευσης των μονομερών ανθοκυανών, για τις οποίες καταγράφηκε αύξηση από τον περκασμό με μέγιστη συγκέντρωση την 24^η (το 2011) και την 18^η (το 2012) ημέρα μετά τον περκασμό και στη συνέχεια παρουσίασαν πτωτική τάση μέχρι την ωρίμανση. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των ανθοκυανών μεταξύ των συνθηκών άρδευσης παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στο μέγιστο σημείο συσσώρευσής τους, ενώ δεν καταγράφηκαν στατιστικές διαφορές στο στάδιο ωρίμανσης των ραγών. Το συμπέρασμα αυτό θα μπορούσε να αποτελέσει σημαντική πληροφορία για τους οινοπαραγωγούς στην επιλογή της ημέρας συγκομιδής, καθώς στα μη αρδευόμενα πρέμνα η πτώση της συγκέντρωσης των ανθοκυανών είναι πιο έντονη σε σχέση με τα αρδευόμενα.

Τα ολικά φαινορικά και οι ταννίνες που συμμετέχουν στην στυπτικότητα (mDP ~4) των γιγάρτων είχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση από αυτές των φλοιών στην ποικιλία Syrah, ενώ κατά τη διάρκεια

της ωρίμανσης των ραγών παρατηρήθηκε ότι η ChA των γιγάρτων δεν μεταβλήθηκε, εν αντιθέσει με αυτές των φλοιών που μειώθηκαν κατά το ίδιο διάστημα. Επίσης, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των επιμέρους μονομερών και ολιγομερών προανθοκυανιδινών προσδιορίστηκαν στα γίγαρτα, τα οποία μόρια χαρακτηρίζονται από αυξημένη πικράδα, ενώ οι EC και η ECG που συσχετίστηκαν ισχυρά με τη στυπτικότητα έχουν πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τους φλοιούς. Σε αντίθεση με την ChA, το σύνολο των μονομερών/ολιγομερών φλαβαν-3-ολών (DP< 4) στα γίγαρτα μειώθηκε κατά την ωρίμανση ενώ στους φλοιούς δεν μεταβλήθηκε μεταξύ των σταδίων του περκασμού και της ωρίμανσης.

Οι προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων ήταν μικρότερες σε μέγεθος με χαμηλό mDP, μεγαλύτερο βαθμό εστεροποίησης (%G) και απουσία προδελφινιδινών. Στη δομή τους κυριαρχεί η EC ως επεκτατική υπομονάδα, η οποία έχει συσχετιστεί έντονα με τη στυπτικότητα, ενώ ως τερματικές επιπλέον συμμετέχουν σε παρόμοια ποσοστά η C και η ECG. Στους φλοιούς ο mDP των πολυμερών προανθοκυανιδινών αυξήθηκε κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Το σύνολο των προανθοκυανιδινών των φλοιών αποτελείται από μεγαλύτερα μόρια σε σχέση με των γιγάρτων, οι οποίες έχουν μικρότερο %G και μεγαλύτερο %P. Στη δομή των πολυμερών προανθοκυανιδινών προσδιορίστηκαν η EC και η EGC ως κύριες επεκτατικές υπομονάδες, ενώ ως τερματική η EC. Η αύξηση του %ECe και η μείωση του %EGCe κατά την περίοδο της ωρίμανσης αυξάνουν την στυπτικότητα των φλοιών καθώς έχουν συσχετιστεί θετικά και αρνητικά αντίστοιχα η κάθε υπομονάδα με τη στυπτικότητα.

Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έδειξαν ότι η άρδευση σε περιοχές με μεσογειακό (ημίξηρο) κλίμα αύξησε τη συγκέντρωση των TP και μείωσε τον mDP των προανθοκυανιδινών στους φλοιούς, ενώ σύμφωνα με τον οργανοληπτικό έλεγχο η επίδραση μεταβλήθηκε ανάλογα με το έτος. Θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι οι φλοιοί των μη αρδευόμενων πρέμνων θα αυξήσουν την στυπτικότητα στους οίνους σε σχέση με των αρδευόμενων πρέμνων. Ωστόσο αναφέρεται ότι η στυπτικότητα των προανθοκυανιδινών αυξάνεται μέχρι το mDP=6 και στη συνέχεια μειώνεται έως ότου τα μόρια γίνουν λιγότερο διαλυτά ή πολύ μεγάλα ώστε να μπορούν να ενωθούν με πρωτεΐνες, ενώ οι μεγαλύτερες σε μέγεθος προανθοκυανιδίνες εκχυλίζονται δυσκολότερα κατά τη διαδικασία της συμπαραμονής των φλοιών με το γλεύκος. Επιπλέον, οι προανθοκυανιδίνες των SFI φλοιών αποτελούνται από μικρότερο ποσοστό ECe και υψηλότερο ποσοστό EGGe σε σχέση με αυτές των ραγών που εφαρμόστηκε ελλειμματική ή καθόλου άρδευση και συνεπώς θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν από μειωμένη στυπτικότητα. Στα γίγαρτα η άρδευση αύξησε τη συγκέντρωση των φλαβαν-3-ολών και τη συγκέντρωση των TP, χωρίς ωστόσο να επηρεάζει το μέγεθος των προανθοκυανιδινών, ενώ αύξησε τον %G των ολιγομερών ταννινών των γιγάρτων. Ο οργανοληπτικός έλεγχος των γιγάρτων έδειξε ότι η άρδευση αύξησε τη στυπτικότητα, το οποίο



οφείλεται κυρίως στη μεγαλύτερη συγκέντρωση των φαινολικών που προσδιορίστηκαν στις SDI και SFI επεμβάσεις.

Επιπλέον, στη παρούσα μελέτη παρατηρήθηκαν σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ της έντασης της στυπτικότητα και της φαινολικής σύστασης των ραγών. Τα TP, η ChA και οι επιμέρους φαινολικές ενώσεις (C, EC, C1) σχετίστηκαν θετικά με τη στυφή γεύση. Η ισχυρότερη συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ στυπτικότητας και TP με μία μέθοδο (Folin-Ciocalteu) η οποία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί εύκολα σε κάθε οινοποιείο. Επιπλέον, τα δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδινών επηρέασαν σημαντικά τη στυπτικότητα. Θετικά συσχετίστηκαν το mDP των ολιγομερών κλασμάτων και οι επεκτατικές υπομονάδες των πολυμερών προανθοκυανιδινών ECe και Ce. Αρνητική συσχέτιση παρατηρήθηκε με την ολική συγκέντρωση των ανθοκυανών των ραγών, με την EGSe ως επεκτατική υπομονάδα των πολυμερών και με το ποσοστό των προδελφινιδινών.



Κεφάλαιο 6ο

Άρδευση σε νησιωτικές κλιματικές συνθήκες

Στην παρούσα μελέτη ερευνήθηκε η επίδραση τριών επεμβάσεων άρδευσης των πρέμνων στη φαινολική και ανθοκυανική σύσταση των ραγών κατά την ωρίμανσή τους και των οίνων που παράχθηκαν από αυτές για τρία συνεχόμενα έτη. Το πείραμα εφαρμόστηκε σε εμπορικό αμπελώνα της νήσου Σαντορίνης φυτεμένο με αυτόρριζα κλίματα της ελληνικής γηγενούς ποικιλίας *Vitis vinifera* L. cv. Μαυροτράγανο στα οποία εφαρμόστηκαν τρεις συνθήκες άρδευσης. Για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των σταφυλιών και των οίνων προσδιορίστηκαν η ανθοκυανική σύσταση, η φαινολική σύσταση, η δομή των προανθοκυανιδινών τους και η αντιοξειδωτική τους δράση. Στη συνέχεια αναφέρονται αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες και τα αποτελέσματα των μεθόδων που εφαρμόστηκαν στα δείγματα.

6.1 Πειραματικές συνθήκες

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια τριών διαδοχικών ετών (2010-2012) σε εμπορικό αμπελώνα στην περιοχή του Θόλου, στην Οία της Σαντορίνης. Το κλίμα της Σαντορίνης χαρακτηρίζεται από βροχές κατά τη διάρκεια του χειμώνα, με μέσες θερμοκρασίες τους 10 °C, ενώ την άνοιξη και το καλοκαίρι οι βροχές απουσιάζουν. Ο αμπελώνας 9 στρεμμάτων ήταν φυτεμένος από το 2002 με 577 πρέμνα ανά στρέμμα (1,0 m × 1,6 m) αυτόρριζα της ποικιλίας *V. vinifera* L. cv. Μαυροτράγανο διαμορφωμένα σε αμφίπλευρο γραμμικό σχήμα.

Κατά τη διάρκεια του πρώτου έτους του πειράματος (2010) εφαρμόστηκαν δύο επεμβάσεις άρδευσης (αρδευόμενο - μη αρδευόμενο) ώστε να εντοπιστεί αν υπάρχει επίδραση της άρδευσης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των σταφυλιών και οίνων. Τα αποτελέσματα έδειξαν διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων σε ορισμένες παραμέτρους, έτσι τα επόμενα έτη εφαρμόστηκαν μετά τον περκασμό τρεις συνθήκες άρδευσης με σύστημα στάγδην άρδευσης: αυξημένη άρδευση (MFI), με 30L νερό ανά πρέμνο κάθε 10 μέρες; ελλειμματική άρδευση (MDI), με 15L νερό ανά πρέμνο κάθε 10 μέρες και απουσία άρδευσης (MNI). Κάθε επέμβαση επαναλήφθηκε τρεις φορές σε τυχαιοποιημένα τμήματα των δέκα πρέμνων. Η παρακολούθηση της υδατικής κατάστασης των πρέμνων έγινε στο ενδιάμεσο των αρδεύσεων (με μετρήσεις του υδατικού δυναμικού του φύλλου (Ψ_{midday}) κατά τις μεσημεριανές ώρες. Για τη μεσημεριανή μέτρηση επιλέχθηκε ένα φύλλο μεταξύ 4-6 κόμβου πάνω στο βλαστό, καλύφθηκε με μαύρη σακούλα και αλουμινόχαρτο και παρέμεινε καλυμμένο για 90λεπτα. Στη συνέχεια έγινε η μέτρηση του υδατικού δυναμικού με τη χρήση θαλάμου πίεσης Scholander. Για τη μέτρηση αυτή ελήφθησαν δείγματα τεσσάρων ώριμων φύλλων κατά μέσο όρο ανά πειραματική μονάδα.

Πίνακας 6.1 Κλιματικές συνθήκες της βλαστικής περιόδου (Απριλίου-Σεπτεμβρίου) για τα έτη του πειράματος 2010, 2011 και 2012

ΕΤΟΣ	ΒΡΟΧΟΠΤΩΣΗ	ΜΕΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ
2010	20.3	23.5
2011	61.9	22.3
2012	17.4	23.7

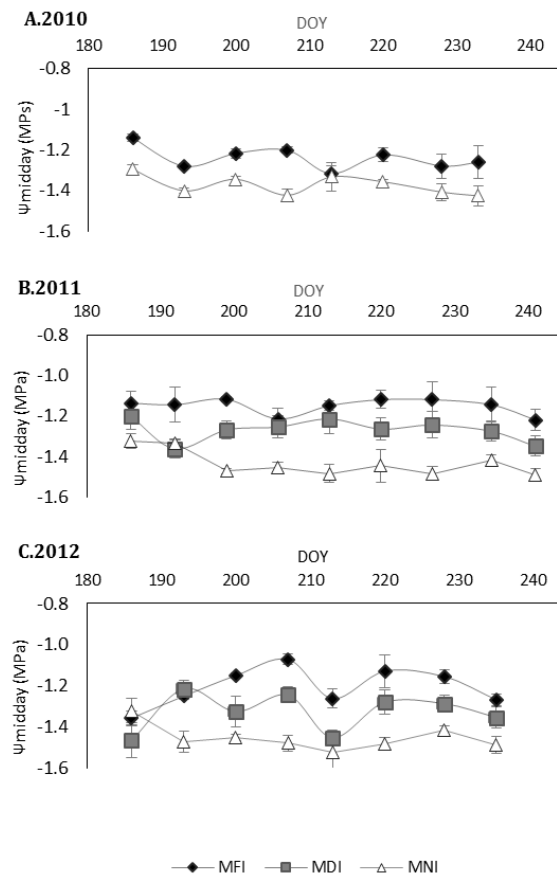
Η συγκομιδή του αμπελώνα έγινε στις 23 Αυγούστου το 2010, στην 01 Σεπτεμβρίου το 2011 και στις 24 Αυγούστου το 2012. Τις μέρες της συγκομιδής έγιναν οι δειγματοληψίες των ραγών όπου συλλέχθηκαν τυχαία 500 ράγες ανά πειραματική μονάδα. Από τα τρία έτη εφαρμογής του πειράματος το 2011, είχε τη χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τα άλλα δύο, με

μέση θερμοκρασία της περιόδου ανάπτυξης των πρέμνων (Απρίλιος-Σεπτέμβριος) τους 22,3°C (Πίνακας 6.1). Η συνολική βροχόπτωση για την περίοδο ανάπτυξης Απριλίου-Σεπτεμβρίου ήταν 20,3 mm το 2010, 61,9 mm το 2011 που είχε τις περισσότερες βροχοπτώσεις, ενώ το 2012 ήταν πιο ξηρό έτος με μόλις 17,4 mm κατά την ίδια περίοδο (Πίνακας 6.1).

6.2 Υδατική κατάσταση, ευρωστία και χαρακτηριστικά της παραγωγής των πρέμνων

Οι ετήσιες διακυμάνσεις του κλίματος (Πίνακας 6.1) προκάλεσαν διαφορετική επίδραση στην υδατική καταπόνηση των πρέμνων μεταξύ των δύο ετών. Το 2012 ήταν το πιο ξηρό έτος, το αμέσως επόμενο το 2010 ενώ οι περισσότερες βροχοπτώσεις καταγράφηκαν το 2011 (Πίνακας 6.1). Όσο πιο ξηρή ήταν η χρονιά τόσο πιο μεγάλη υδατική καταπόνηση προκλήθηκε στα πρέμνα (Σχήμα 6.1) και τόσο πιο χαμηλή τιμή του Ψ_{midday} καταγράφηκε για τις επεμβάσεις MNI. Η άρδευση είχε σημαντική επίδραση στην υδατική κατάσταση των πρέμνων του Μαυροτράγανου για τα τρία έτη του πειράματος, καθώς παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων στη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, με το Ψ_{midday} να αυξάνεται με την αύξηση της άρδευσης MFI>MDI>MNI. Οι τιμές Ψ_{midday} που καταγράφηκαν κατά μέσο όρο για κάθε επέμβαση κυμάνθηκαν για την MFI από -1,25 έως -1,15 MPa, για την MDI από -1,35 έως -1,25 MPa και για την MNI από -1,52 έως -1,35 MPa. Σε προηγούμενες έρευνες έχει παρατηρηθεί ότι οι τιμές Ψ_{midday} μεταξύ -1,4 και -1,3 MPa ευνοούν τα χαρακτηριστικά ποιότητας των σταφυλιών (Romero et al., 2010; Romero et al., 2013)

Το 2010, το βάρος της ράγας κατά τη συγκομιδή κυμάνθηκε από 1,48 έως 1,52 g, ενώ το 2011 και το 2012 οι τιμές ήταν χαμηλότερες από 1,33 έως 1,39 g και από 1,31 έως 1,41 g αντίστοιχα για το κάθε έτος (Πίνακας 6.2). Το 2010, τα μη αρδευόμενα πρέμνα είχαν μεγαλύτερο βάρος ράγας από τα αρδευόμενα, όμως το 2011 και το 2012 το μεγαλύτερο βάρος ράγας προσδιορίστηκε στα δείγματα MFI (Πίνακας 6.2). Σε παλαιότερες μελέτες έχει παρατηρηθεί η αύξηση του βάρους της ράγας με την άρδευση (Gamero et al., 2014; Herrera et al., 2015; Roby & Matthews, 2004), η οποία έχει συσχετιστεί και με την ποικιλία (Shellie, 2011). Το ποσοστό συμμετοχής των γιγάρτων στο βάρος της ράγας μειώθηκε κατά την ωρίμανση των ραγών, ενώ το ποσοστό συμμετοχής των φλοιών αυξήθηκε, οι τιμές τους έχουν συσχετιστεί σε προηγούμενη έρευνα με την ποικιλία (Bordiga et al,



Σχήμα 6.1 Υδατικό δυναμικό του βλαστού (Ψ_{midday}) των πρέμνων της ποικιλίας Μαυροτράγανου στα οποία εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών

2011). Η συμμετοχή των γιγάρτων στο βάρος της ράγας κυμάνθηκε από 5,45% έως 6,16% για όλα τα έτη και είναι μικρότερη σε σχέση με τους φλοιούς (7,67% - 11,85%). Το βάρος των γιγάρτων στη ράγα επηρεάστηκε από την άρδευση τα δύο από τα τρία έτη του πειράματος (2011 και 2012) καθώς τα MNI δείγματα είχαν τα υψηλότερα ποσοστά, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με άλλους ερευνητές (Herrera et al., 2015). Επιπλέον, το ποσοστό του φλοιού της ράγας στην ποικιλία Μαυροτράγανο επηρεάστηκε θετικά στην μεταχείριση MFI (Πίνακας 6.2), σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες (Herrera et al., 2015).

Πίνακας 6.2 Βάρος ράγας, ποσοστά συμμετοχής των γιγάρτων και φλοιών στο βάρος της ράγας, ολικά διαλυτά στερεά (brix), pH και ολική οξύτητα (g L^{-1}) στα δείγματα της ποικιλία Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΕΤΟΣ	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΡΑΓΩΝ											
		ΒΑΡΟΣ ΡΑΓΑΣ	% ΓΙΓΑΡΤΑ ΑΝΑ ΡΑΓΑ	% ΦΛΟΙΟΙ ΑΝΑ ΡΑΓΑ	ΟΛΙΚΑ ΔΙΑΛΥΤΑ ΣΤΕΡΕΑ (brix)	pH	ΟΛΙΚΗ ΟΞΥΤΗΤΑ (g L^{-1})						
2010	MFI	1.48 ± 0.05	b*	5.66 ± 0.02	a	8.85 ± 0.79	a	25.2 ± 0.21	a	3.61 ± 0.03	a	4.82 ± 0.14	a
	MNI	1.52 ± 0.03	a	5.44 ± 0.11	a	7.67 ± 0.40	b	25.4 ± 0.42	a	3.64 ± 0.01	a	4.77 ± 0.38	a
2011	MFI	1.39 ± 0.03	a	6.01 ± 0.08	ab	8.42 ± 0.11	a	25.3 ± 0.15	a	3.62 ± 0.03	b	4.66 ± 0.16	a
	MDI	1.38 ± 0.01	a	5.97 ± 0.39	b	8.38 ± 0.06	a	25 ± 0.25	a	3.61 ± 0.01	b	4.65 ± 0.24	a
	MNI	1.33 ± 0.01	b	6.16 ± 0.13	a	8.05 ± 0.14	b	24.5 ± 0.23	b	3.67 ± 0.01	a	4.13 ± 0.11	b
2012	MFI	1.41 ± 0.06	a	5.42 ± 0.17	b	11.85 ± 0.47	a	26 ± 0.14	a	3.71 ± 0.01	b	4.72 ± 0.25	a
	MDI	1.31 ± 0.04	a	5.44 ± 0.31	b	10.76 ± 0.54	b	25.4 ± 0.11	b	3.69 ± 0.01	b	4.75 ± 0.16	a
	MNI	1.35 ± 0.06	a	5.85 ± 0.09	a	10.52 ± 0.84	b	25.2 ± 0.22	b	3.75 ± 0.01	a	4.35 ± 0.05	b

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις της ίδιας χρονιάς διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$).

Σε όλα τα έτη παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού του φλοιού στο βάρος της ράγας με την άρδευση, ενώ για το 2011 και το 2012 οι ράγες των MNI είχαν το μεγαλύτερο ποσοστό βάρους γιγάρτων. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το 2012 το ποσοστό του φλοιού ήταν αρκετά αυξημένο σε σχέση με τα άλλα δύο έτη (2010 και 2011) με τιμές πάνω από το 10,5% ενώ τα προηγούμενα έτη ήταν μεταξύ 7,7% και 8,8%. Τα υψηλότερα επίπεδα της συμμετοχής των φλοιών για το 2012 πιθανώς σχετίζονται με την μεγαλύτερη υδατική καταπόνηση κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, το οποίο ήταν πιο θερμό σε σχέση με τις συνθήκες που επικρατούσαν το 2010 και το 2011 (Πίνακας 6.1). Έχει αναφερθεί ότι η κυτταρική διαίρεση στους φλοιούς των ραγών είναι ευαίσθητη στη θερμοκρασία, ως εκ τούτου, οι ράγες που εκτίθενται περισσότερο μπορεί να έχουν πιο παχύ φλοιό (Pallioti et al., 2011).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε επίδραση της άρδευσης τόσο στην οξύτητα όσο και στο pH των ραγών (Πίνακας 6.2). Η αυξημένη άρδευση στα MFI δείγματα είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της οξύτητας και την αύξηση του pH. Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν αύξηση της ολικής οξύτητας των ραγών με την αύξηση της άρδευσης (Esteban et al., 1999; Gamero et al., 2014; Shellie, 2011) αλλά όχι και στο pH (Gamero et al., 2014). Αντιθέτως, οι Herrera et al., 2015 δεν παρατήρησαν καμία επίδραση της άρδευσης στην οξύτητα ή στο pH των ραγών στο πείραμα που εφάρμοσαν. Ωστόσο, οι Casassa et al. (2015) παρατήρησαν μείωση της οξύτητας μόνο όταν η



ελλειμματική άρδευση εφαρμόστηκε μετά τον περκασμό και όχι όταν εφαρμόστηκε πιο νωρίς. Η έμμεση επίδραση της θερμοκρασίας της ράγας στην ολική οξύτητα και στο pH των ραγών έχει αναφερθεί σε προηγούμενη μελέτη και συγκεκριμένα ότι η μείωση της ολική οξύτητας με την υδατική καταπόνηση οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας της ράγας λόγω μεγαλύτερης έκθεσης των σταφυλιών στο φως (Bonada & Sadras, 2015).

Διαφορές παρατηρήθηκαν στα ολικά διαλυτά στερεά (TSS) των ραγών των δειγμάτων στην ωρίμανση, με υψηλότερες συγκεντρώσεις σακχάρων στην MFI επέμβαση (Πίνακας 6.2). Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και άλλοι ερευνητές (Casassa et al. 2015; Esteban et al., 1999) που αναφέρουν ότι στις επεμβάσεις που εφαρμόστηκε ελλειμματική άρδευση τα TSS των ραγών ήταν χαμηλότερα. Οι αυξημένες τιμές των TSS των αρδευόμενων πρέμνων σε σχέση με τα MNI μπορεί να σχετίζονται με την ευνοϊκότερη διεξαγωγή της φωτοσύνθεσης των αναπτυσσόμενων ραγών (Esteban et al., 1999; Ollat et al., 2002) πιθανώς ως αποτέλεσμα του παρατεταμένου ρυθμού αφομοίωσης κάτω από πιο ευνοϊκές υδατικές συνθήκες. Οι Herrera et al. (2015) αναφέρουν αύξηση των TSS με την ελλειμματική άρδευση των πρέμνων χωρίς να παρατηρήσουν την αντίστοιχη επίδραση στον αλκοολικό τίτλο των παραγόμενων οίνων, ωστόσο οι τιμές του υδατικού δυναμικού του βλαστού που προσδιόρισε αντιστοιχούν στις τιμές Ψ_{midday} της επέμβασης MFI (van Leeuwen et al., 2001), καθώς οι συνθήκες που εφαρμόστηκε το πείραμα της παρούσας μελέτης ήταν ιδιαίτερα ξηροθερμικές.

6.3. Ανθοκυανική σύσταση των ραγών στο στάδιο της συγκομιδής

Για τον προσδιορισμό των ανθοκυανών στις ράγες έγινε ποσοτικός προσδιορισμός των μονομερών ανθοκυανών των φλοιών (Σχήμα 6.2) και η σύνθεση του ανθοκυανικού προφίλ της ποικιλίας Μαυροτράγανο (Πίνακας 6.3). Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι ολικές ανθοκυάνες των ραγών και η δυνατότητα εκχύλισης τους στο στάδιο της ωρίμανσης (Σχήμα 6.3)

6.3.1 Προφίλ ανθοκυανών στους φλοιούς

Σύμφωνα με το προφίλ των ανθοκυανών (Πίνακας 6.3), οι μονογλυκοζίτες της μαλβιδίνης (Mlv) και της παιονιδίνης (Pn) ήταν οι κυρίαρχες ανθοκυάνες σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν.

Το ποσοστό της Mlv στη συγκέντρωση των ανθοκυανών ήταν υψηλότερο για το 2011 με ποσοστά μεγαλύτερα από 40% για όλες τις επεμβάσεις, ενώ το 2012 αποτέλεσε το 32% των ανθοκυανών, υποδηλώνοντας την πιθανή επίδραση της χρονιάς στο προφίλ των ανθοκυανών καθώς παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ των ετών (Πίνακας 6.1). Αντίστοιχα αυξημένο ήταν και το ποσοστό συμμετοχής της Pn για το 2012 που κυμάνθηκε από 29-32%, κοντά στις τιμές της Mlv. Επιπλέον, το 2012 προσδιορίστηκαν υψηλότερα ποσοστά Cy και χαμηλότερα ποσοστά MlvAc (< 2%)

σε σχέση με αυτά που καταγράφηκαν για τους δύο μονογλυκοζίτες τα δύο προηγούμενα έτη (2010 και 2012).

Πίνακας 6.3 Προφίλ των ανθοκυανών (% συγκέντρωση κάθε ανθοκυάνης στις ολικές μονομερείς ανθοκυάνες) των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

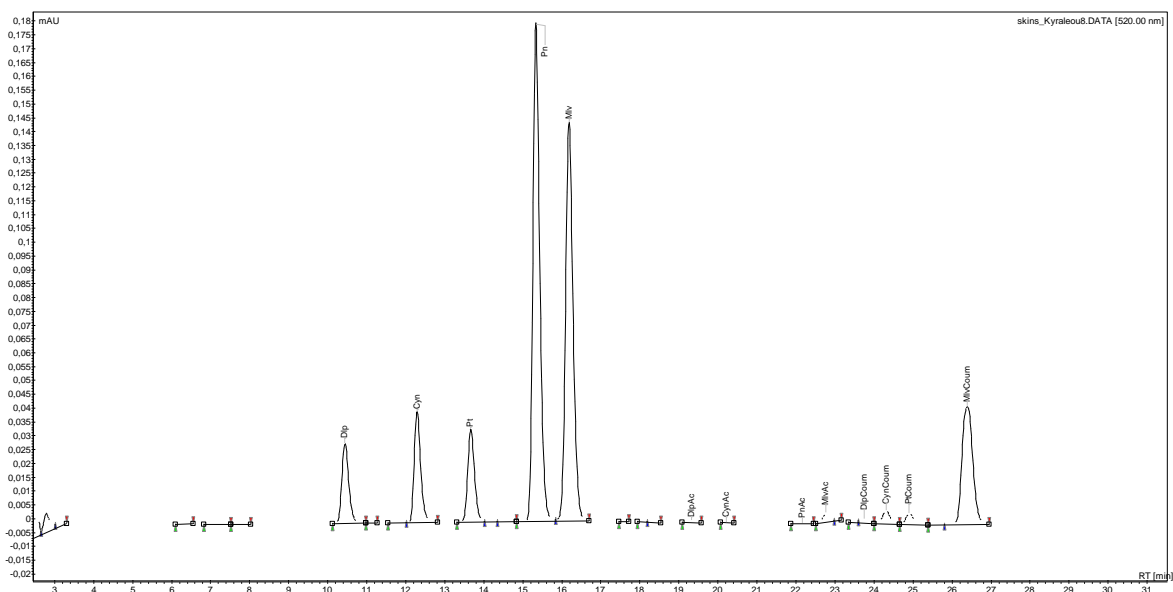
ΕΤΟΣ	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ						
		Dlp	Cyn	Pt	Pn	Mlv	MlvAc	MlvCounm
2010	MFI	5.5 b*	4.7 a	7.0 a	23.8 a	36.5 a	6.0 a	16.6 b
	MNI	6.0 a	4.0 b	7.2 a	20.8 a	37.6 a	5.8 a	18.7 a
2011	MFI	6.9 a	3.9 a	7.7 a	18.3 a	40.5 a	8.4 a	14.3 a
	MDI	6.3 b	3.6 b	7.2 b	18.1 a	40.9 a	8.4 a	15.6 a
2012	MFI	6.1 b	3.4 b	7.2 b	18.8 a	42.6 a	6.9 b	14.8 a
	MDI	6.2 b	7.2 a	7.4 b	29.1 b	34.8 a	1.6 a	13.6 a
	MDI	6.7 a	7.5 a	8.0 a	30.7 b	32.7 a	1.7 a	12.6 a
	MNI	6.3 b	7.6 a	7.3 b	32.0 a	32.3 a	1.4 b	13.1 a

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις της ίδιας χρονιάς διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$).

παρέμειναν σε υψηλά επίπεδα (21.5%) (García-Beneytez et al., 2002). Οι Ryan & Revilla (2003) αναφέρουν χαμηλότερα ποσοστά των ανθοκυανών Dlp και Pt για τις πιο κρύες χρονιές, ωστόσο στην παρούσα μελέτη δεν παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ των ετών.

Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν ότι το προφίλ των ανθοκυανών είναι χαρακτηριστικό για κάθε ποικιλία (García-Beneytez et al., 2002; Makris et al., 2006; Ryan & Revilla, 2003; Zhao et al., 2010) και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για την ταξινόμηση και τον διαχωρισμό των ποικιλιών της αμπέλου (He et al., 2012). Στη συγκεκριμένη μελέτη παρόλο που παρατηρήθηκαν διαφορές στα ποσοστά συμμετοχής των ανθοκυανών που βρίσκονται σε χαμηλά ποσοστά, δεν

Υψηλή συμμετοχή της Pn αναφέρθηκε στους φλοιούς της ποικιλίας Garnacha Tintorera στους οποίους η Pn προσδιορίστηκε ως κύρια ανθοκυάνη με ποσοστό 40%, έναντι της Mlv με ποσοστό 32% και παρόλο που τα ποσοστά στους παραγόμενους οίνους δεν ήταν ανάλογα των ραγών



Εικόνα 6.1 Χρωματογράφημα ανθοκυανών των φλοιών από δείγμα της ποικιλίας Μαυροτράγανο, όπου απεικονίζεται η συγκέντρωση της παιονιδίνης (Pn) ως μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση της μαλβιδίνης (Mlv)

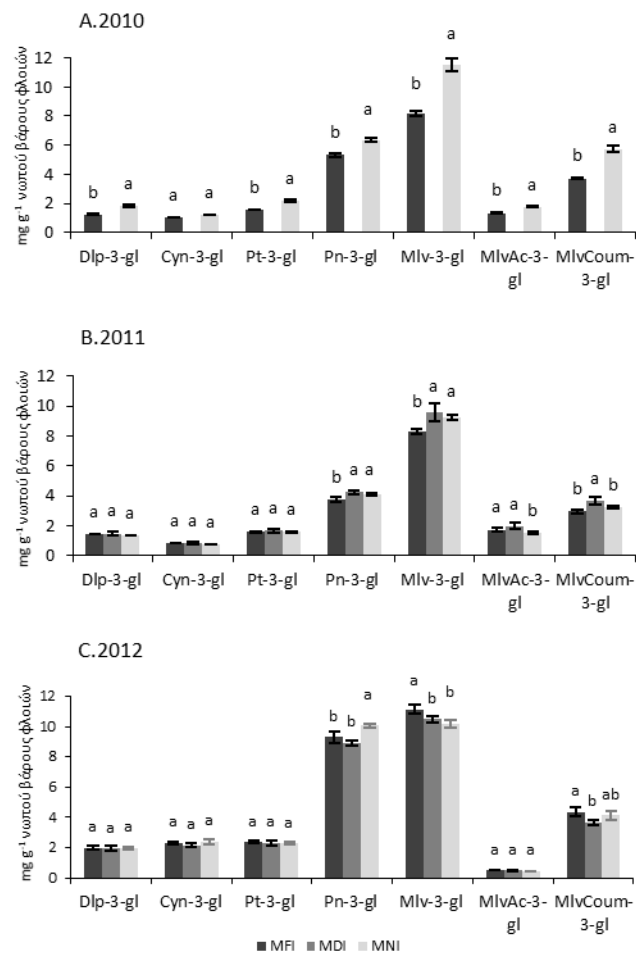
παύει να είναι χαρακτηριστική η μεγάλη συμμετοχή της Pn σε όλα τα δείγματα ανεξάρτητα από την επέμβαση της άρδευσης και το έτος. Επιπλέον σε δείγμα φλοιών του έτους 2012 (Εικόνα 6.1) παρατηρήθηκε συγκέντρωση της Pn μεγαλύτερη από αυτή της Mln, η οποία στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως η κύρια ανθοκυάνη των περισσότερων ερυθρών ποικιλιών (Castañeda - Ovando et al, 2009; García-Beneytez et al., 2002; Kallithraka et al., 2006; Ribéreau-Gayón et al., 1999).

6.3.2 Περιεκτικότητα των ανθοκυανών στις ράγες και δυνατότητα εκχύλισης τους

Σε όλα τα δείγματα, τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχουν η Mln και η Pn και τις χαμηλότερες η Cy και η MlnAc (Σχήμα 6.2). Η συγκέντρωση της Pn βρέθηκε σε πολύ υψηλή συγκέντρωση εν αντιθέσει με τις περισσότερες ποικιλίες (Castañeda - Ovando et al, 2009; Kallithraka et al., 2006) αλλά με εξαίρεση όπως προαναφέρθηκε την Ισπανική ποικιλία Garnacha Tintorera (García-Beneytez et al., 2002). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα

(Σχήμα 6.2) υπάρχει επίδραση της άρδευσης στα διάφορα έτη, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται κάποιο συγκεκριμένο μοτίβο. Το 2010 οι συγκεντρώσεις των επιμέρους ανθοκυανών εκφρασμένες σε νωπό βάρος ήταν μεγαλύτερες στο MNI. Το 2011 δεν παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές σε όλες τις ανθοκυάνες, όμως η Mln είχε τη μικρότερη συγκέντρωση στην επέμβαση MFI. Αντιθέτως, το 2012 το MFI είχε την υψηλότερη συγκέντρωση σε Mln, αλλά την πιο χαμηλή συγκέντρωση σε Pn, που βρέθηκε σε ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά το έτος αυτό. Για το 2012, στο άθροισμα των δύο κυρίαρχων ανθοκυανών, Mln και Pn, (τα αποτελέσματα δεν παρουσιάζονται) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων.

Οι Bonada et al. (2015) αναφέρουν ότι οι ιδιαίτερα αυξημένες θερμοκρασίες



Σχήμα 6.2 Συγκεντρώσεις των επιμέρους ανθοκυανών (mg g⁻¹ ν.β. φλοιών) της ποικιλίας Μαυροτράγανο, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη A.2010, B.2011 και C.2012. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την ίδια ανθοκυάνη διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

οδηγούν σε μείωση της συγκέντρωσης των ανθοκυανών και του χρώματος των ραγών. Στην παρούσα μελέτη οι ολικές μονομερείς ανθοκυάνες είχαν χαμηλότερες τιμές για το 2011 στο οποίο καταγράφηκαν χαμηλότερες θερμοκρασίες (Πίνακας 6.1), ενώ μεγαλύτερες είχαν το 2012 (Πίνακας 6.4). Ωστόσο, οι Esteban et al. (1999) αναφέρουν ότι η αυξημένη συγκέντρωση των ανθοκυανών ίσως να συνδέεται με τη αυξημένη συγκέντρωση TSS κατά την ωρίμανση.

Η άρδευση δεν επηρέασε τις ολικές μονομερείς ανθοκυάνες των φλοιών όταν αυτές εκφράστηκαν σε νωπό βάρος φλοιών. Αντίθετα, παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές των ολικών ανθοκυανών των ραγών οι οποίες πιθανώς οφείλονται στο διαφορετικό μέγεθος της ράγας (Πίνακας 6.4). Ορισμένοι ερευνητές (Bonada et al., 2015; Shellie, 2011) δεν παρατήρησαν επίδραση της άρδευσης στις ανθοκυάνες των ραγών, ενώ άλλοι (Castellarin et al. 2007b; Herrera et al., 2015) αναφέρουν επίδραση στη βιοσύνθεση των ανθοκυανών από τις συνθήκες άρδευσης και άρα στη συγκέντρωσή τους. Σε πρόσφατη έρευνα στην ποικιλία Cabernet Sauvignon σε περιοχή με αυξημένες

Πίνακας 6.4 Ολικές ανθοκυάνες εκφρασμένες ανα g φλοιών και ανα ράγα των δειγμάτων της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΕΚΦΡΑΣΗ ΟΛΙΚΩΝ ΑΝΘΟΚΥΑΝΩΝ	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΕΤΟΣ		
		2010	2011	2012
mg g ⁻¹ νωπού βάρους φλοιών	MFI	22.4 ± 0.43 b*	20.5 ± 0.67 a	32.0 ± 1.28 a
	MDI		23.3 ± 1.54 a	29.0 ± 1.05 a
	MNI	30.6 ± 1.03 a	21.7 ± 0.49 a	31.5 ± 1.03 a
mg g ⁻¹ ράγας	MFI	2.0 ± 0.08 b	1.9 ± 0.13 a	2.2 ± 0.11 a
	MDI		1.5 ± 0.04 b	1.9 ± 0.19 b
	MNI	2.3 ± 0.12 a	1.7 ± 0.07 b	2.0 ± 0.05 b

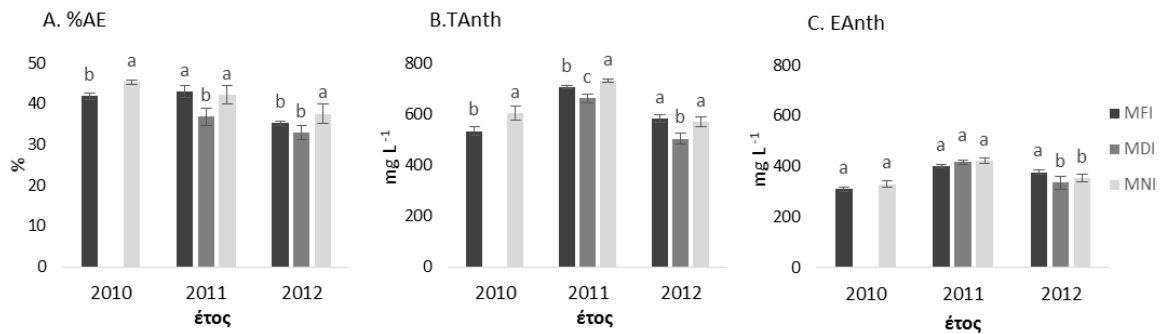
* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις της ίδιας χρονιάς διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05).

θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε αυξημένη συγκέντρωση των ανθοκυανών και της περιεκτικότητάς τους στις ράγες όταν στα πρέμνα δεν εφαρμόστηκε άρδευση μετά την καρπόδεση (Casassa et al., 2015). Επιπλέον, οι ποικιλίες Tempranillo και Graciano υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες επηρεάστηκαν

διαφορετικά από την άρδευση, στην πρώτη ποικιλία αυξήθηκε η συγκέντρωση των ανθοκυανών ενώ στη δεύτερη δεν παρατηρήθηκε επίδραση συμπεραίνοντας ότι η κάθε ποικιλία αντιδρά διαφορετικά στην άρδευση (Niculcea et al., 2015). Στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε θετική επίδραση της άρδευσης στην περιεκτικότητα των ραγών σε ανθοκυάνες καθώς οι MFI μεταχειρίσεις είχαν υψηλότερες τιμές τα έτη 2011 και 2012 (Πίνακας 6.4), ενώ οι ράγες της επέμβασης MNI είχαν μειωμένες ανθοκυάνες, το οποίο υποστηρίζουν παλαιότερες έρευνες (Bucchetti et al., 2011; Zarrouk et al., 2012).

Στο Σχήμα 6.3 απεικονίζονται οι τιμές των ολικών ανθοκυανών, των εκχυλισιμων ανθοκυανών των ραγών και ο δείκτης εκχυλισματικότητας τους. Παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στην εκχυλισματικότητα των ανθοκυανών από τους φλοιούς (Σχήμα 6.3) μεταξύ των τριών επεμβάσεων, όπως αυτή εκφράστηκε μέσω του δείκτη %AE, σε όλα έτη του πειράματος. Οι τιμές του δείκτη κυμάνθηκαν για όλα τα δείγματα (MNI, MDI και MFI) και για τις τρεις χρονιές από 33% έως 45% οι

οποίες χαρακτηρίζουν ως ικανοποιητική τη δυνατότητα εκχύλισης των ανθοκυανών για τη συγκεκριμένη ποικιλία ανεξάρτητα από τις συνθήκες άρδευσης των πρέμνων. Σύμφωνα με τη μέθοδο που εφαρμόστηκε η δυνατότητα εκχύλισης θεωρείται αυξημένη όταν οι τιμές του δείκτη AE κατώτερες από το 30%. Η εκχυλισματικότητα των ανθοκυανών επηρεάστηκε σημαντικά από τις συνθήκες άρδευσης και κυρίως τα έτη με χαμηλές βροχοπτώσεις 2010 και 2012. Στις MFI ράγες παρατηρήθηκε μεγαλύτερη εκχυλισματικότητα των ανθοκυανών (χαμηλότερες τιμές %AE) ενώ στις MNI ήταν χαμηλότερη (υψηλός δείκτης %AE), ωστόσο τη δεύτερη χρονιά (2011) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των συνθηκών MNI και MFI. Η εκχύλιση των ανθοκυανών βελτιώθηκε από τις συνθήκες της ελλειμματικής άρδευσης, καθώς ο χαμηλότερος δείκτης προσδιορίστηκε στην επέμβαση MDI, της οποίας οι τιμές Ψ_{midday} κυμάνθηκαν από -1,35 έως -1,25 MPa, που σύμφωνα με άλλους ερευνητές τέτοιες τιμές ευνοούν τα χαρακτηριστικά ποιότητας των σταφυλιών (Romero et al., 2010; Romero et al., 2013).



Σχήμα 6.3 Α. Δείκτης εκχυλισματικότητας ανθοκυανών (%AE); Β. Ολικές ανθοκυάνες (TAnth mg L⁻¹ γλεύκους), και C. Εκχυλίσιμες ανθοκυάνες (EAnth mg L⁻¹ γλεύκους) των ραγών της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI, ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

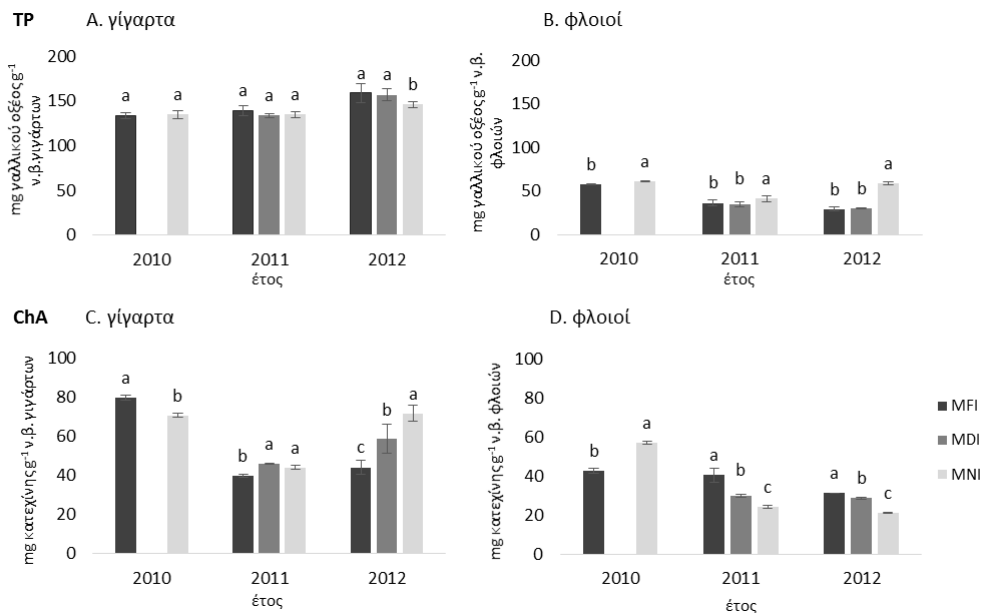
Η συγκέντρωση των ολικών ανθοκυανών (TAnth), κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα με τιμές από 503 έως 730 mg L⁻¹ (Σχήμα 6.3). Οι συγκεντρώσεις των TAnth επηρεάστηκαν από τις συνθήκες άρδευσης και η επέμβαση MNI παρουσίασε τις μεγαλύτερες τιμές σε όλα τα έτη του πειράματος. Ωστόσο, οι εκχυλίσιμες ανθοκυάνες (EAnth) οι οποίες κυμάνθηκαν σε τιμές από 309 έως 421 mg L⁻¹ δεν παρουσίασαν στατιστικές διαφορές στα δύο πρώτα έτη παρά μόνο το 2012. Το 2012 παρατηρήθηκε αυξημένη τιμή των εκχυλίσιμων ανθοκυανών στα πρέμνα στα οποία εφαρμόστηκε μεγαλύτερη άρδευση (MFI) σε σχέση με τις άλλες δύο επεμβάσεις (MDI και MNI) (Σχήμα 6.3) όπως έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές σε ιδιαίτερα αυξημένες θερμοκρασίες περιβάλλοντος (Sivilotti et al., 2005; Valdes et al., 2009).

6.4 Φαινολική σύσταση των ραγών στο στάδιο της συγκομιδής

Ο χαρακτηρισμός της φαινολικής σύστασης των ραγών έγινε μέσω του προσδιορισμού των ολικών φαινολικών (Σχήμα 6.4A&B) και των ταννινών που είναι υπεύθυνες για τη στυφή γεύση των φλοιών και των γιγάρτων των ραγών (Σχήμα 6.4C&D). Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι μονομερείς και ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες στα γιγάρτα και στους φλοιούς των ραγών της ποικιλίας Μαυροτράγανο στο στάδιο της συγκομιδής.

6.4.1 Ολικά φαινολικά και χημική στυπτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα εκχυλίσματα των γιγάρτων ήταν πλουσιότερα σε φαινολικές ενώσεις σε σχέση με τα εκχυλίσματα των φλοιών (Σχήμα 6.4). Τα ολικά φαινολικά (TP) των γιγάρτων που προσδιορίστηκαν στην ποικιλία Μαυροτράγανο κυμάνθηκαν από 133 έως 159 mg γαλλικού οξέος g⁻¹ ν.β. και για τους φλοιούς από 29 έως 61mg γαλλικού οξέος g⁻¹ ν.β.



Σχήμα 6.4 Ολικά φαινολικά (TP) και χημική στυπτικότητα (ChA) των γιγάρτων (A, C) και των φλοιών (B, D) σε mg g⁻¹ ν.β. της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI, ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στα εκχυλίσματα φλοιών και γιγάρτων προσδιορίστηκαν οι ολικές ταννίνες και η συγκέντρωσή τους αναφέρεται ως χημική στυπτικότητα (ChA) καθώς η μέθοδος προσδιορισμού που χρησιμοποιήθηκε έχει πολύ καλή συσχέτιση με την αίσθηση της στυπτικότητας (Mercurio & Smith, 2008). Στα δείγματα του Μαυροτράγανου οι τιμές της ChA κυμάνθηκαν για τα γιγάρτα από 39 έως 79 mg κατεχίνης g⁻¹ ξ.β. και σε χαμηλότερα επίπεδα για τους φλοιούς από 21 έως 57 mg κατεχίνης g⁻¹ ξ.β.



(Σχήμα 6.4). Το 2010 οι τιμές της ChA σε γίγαρτα και φλοιούς ήταν αυξημένες σε σχέση με τα υπόλοιπα έτη, το οποίο όμως δεν παρατηρήθηκε και για τα TP.

Τα TP των γιγάρτων δεν επηρεάστηκαν από την άρδευση που εφαρμόστηκε κατά τα δύο πρώτα χρόνια του πειράματος, ενώ τα MNI το 2012 είχαν τη χαμηλότερη τιμή. Στους φλοιούς ήταν πιο έντονη η επίδραση της άρδευσης στα TP (Σχήμα 6.4). Τα τρία έτη του πειράματος τα MNI δείγματα είχαν την μεγαλύτερη περιεκτικότητα TP σε σχέση με τις επεμβάσεις που εφαρμόστηκε άρδευση (MFI και MDI). Σε προηγούμενες έρευνες δεν παρατηρήθηκε επίδραση της ελλειμματικής άρδευσης ($-0,8 < \Psi_{\text{midday_stem}} < -1,5$) στις συγκεντρώσεις των φαινολικών και των ταννινών των φλοιών των γιγάρτων, όταν η σύγκριση έγινε σε αρδευόμενα πρέμνα με $\Psi_{\text{midday_stem}} < -1,2$, κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης (Bonada et al., 2015).

Όσον αφορά τις τιμές της ChA το πρώτο έτος του πειράματος (2010), οι ράγες των MNI πρέμνων είχαν την υψηλότερη τιμή στα γίγαρτα και τη χαμηλότερη στους φλοιούς σε σχέση με τα MFI. Ωστόσο, για τα επόμενα δύο έτη (2011 και 2012) παρατηρήθηκε το αντίστροφο, τα MNI δείγματα είχαν χαμηλότερη ChA στα γίγαρτα και υψηλότερη στους φλοιούς, ενώ τα MDI δείγματα κυμάνθηκαν σε μεσαίες τιμές (Σχήμα 6.4). Ανεξάρτητα από τις συνθήκες άρδευσης, τα δείγματα που παρουσίασαν υψηλή συγκέντρωση ταννινών στα γίγαρτα είχαν χαμηλή συγκέντρωση ταννινών στους φλοιούς και το αντίστροφο. Η άρδευση επηρέασε αρνητικά την ChA των γιγάρτων και θετικά των φλοιών, τουλάχιστον τα δύο από τα τρία έτη (Σχήμα 6.4), εν αντιθέσει με προηγούμενες μελέτες στις οποίες δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση της άρδευσης στις ταννίνες των γιγάρτων (Koundouras et al., 2009) και των φλοιών (Shellie, 2011). Οι Casassa et al. (2015), που χρησιμοποίησαν την ίδια μέθοδο προσδιορισμού των ταννινών, αναφέρουν ότι η ελλειμματική άρδευση μετά την καρπόδεση αύξησε την συγκέντρωση των ταννινών των γιγάρτων, ωστόσο όταν η συγκέντρωσή τους εκφράστηκε ως προς τη ράγα η τιμή ήταν μικρότερη.

6.4.2 Περιεκτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων σε φλαβαν-3-όλες

Οι συγκεντρώσεις των μονομερών κατεχίνη (C), επικατεχίνη (EC) και επιγαλλοκατεχίνη (EGC), ο γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης (ECG), ο γαλλικός εστέρας της επιγαλλοκατεχίνης (EGCG) και των ολιγομερών προανθοκυανιδινών B1, B2, A2 και C1 προσδιορίστηκαν στους φλοιούς και στα γίγαρτα της ποικιλίας Μαυροτράγανο και εκφράστηκαν ως mg g^{-1} νωπού βάρους (ν.β.).

Τα μονομερή συμβάλουν κυρίως στην πικράδα των οίνων αλλά όχι στη συτυπτικότητα καθώς ορισμένοι ερευνητές δεν αναφέρουν σημαντικές συσχετίσεις με τη συτυπτικότητα. (Kallithraka et al, 2011; Quijada-Morín et al. 2012). Αντιθέτως, οι Chira et al. (2011) βρήκαν σημαντικές συσχετίσεις με τις C, EC, προανθοκυανιδίνες B2, B3, B4 στους οίνους και με την προανθοκυανιδίνη B3 στους φλοιούς (Chira et al., 2009). Επιπλέον, στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρατηρήθηκε θετική

συσχέτιση της στυπτικότητας με τις C, EC, προανθοκυανιδίνη C1 και ECG, ενώ αρνητική με την EGC. Τα μονομερή αποτελούν έως το 50% των φλαβαν-3-ολών των γιγάρτων ανάλογα με την ποικιλία, ενώ οι πολυμερείς φλαβαν-3-ολες είναι υπεύθυνες για τη στυπτικότητά των ραγών και των οίνων (Gawel, 1998).

Στα γίγαρτα η C ήταν η κύρια ένωση που προσδιορίστηκε (Πίνακας 6.5), με αμέσως επόμενη την EC (Chira et al., 2009; Downey et al., 2003), ενώ δεν ανιχνεύτηκε η EGC (Prieur et al. 1994) και ο

Πίνακας 6.5 Συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων (mg g⁻¹ ν.β.) σε γίγαρτα της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI, ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΕΝΩΣΗ*	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΕΤΟΣ		
		2010	2011	2012
C	MFI	2.10 ± 0.112 b**	1.81 ± 0.081 c	0.59 ± 0.069 b
	MDI		2.28 ± 0.235 b	0.59 ± 0.084 b
	MNI	2.28 ± 0.369 a	2.91 ± 0.256 a	0.71 ± 0.133 a
EC	MFI	1.37 ± 0.088 b	1.42 ± 0.032 b	0.42 ± 0.059 a
	MDI		1.67 ± 0.300 b	0.45 ± 0.059 a
	MNI	1.90 ± 0.226 a	2.12 ± 0.109 a	0.46 ± 0.068 a
B1	MFI	0.27 ± 0.016 b	0.19 ± 0.045 b	0.08 ± 0.009 b
	MDI		0.32 ± 0.088 a	0.09 ± 0.015 ab
	MNI	0.33 ± 0.046 a	0.37 ± 0.027 a	0.11 ± 0.018 a
B2	MFI	0.51 ± 0.035 b	0.53 ± 0.021 c	0.16 ± 0.027 b
	MDI		0.66 ± 0.049 b	0.17 ± 0.014 b
	MNI	0.68 ± 0.070 a	0.79 ± 0.020 a	0.23 ± 0.012 a
C1	MFI	0.40 ± 0.039 a	0.35 ± 0.013 c	0.13 ± 0.013 a
	MDI		0.42 ± 0.026 b	0.15 ± 0.015 a
	MNI	0.40 ± 0.012 a	0.62 ± 0.117 a	0.13 ± 0.010 a
A2	MFI	0.02 ± 0.003 b	0.03 ± 0.003 b	0.09 ± 0.016 a
	MDI		0.06 ± 0.018 a	0.11 ± 0.019 a
	MNI	0.05 ± 0.013 a	0.08 ± 0.021 a	0.09 ± 0.011 a
ECG	MFI	0.03 ± 0.002 a	0.02 ± 0.001 a	0.02 ± 0.001 a
	MDI		0.02 ± 0.001 a	0.02 ± 0.002 a
	MNI	0.02 ± 0.001 a	0.03 ± 0.001 a	0.02 ± 0.002 a
Σύνολο	MFI	4.71 ± 0.047 b	4.35 ± 0.095 b	1.49 ± 0.196 b
	MDI		5.43 ± 0.108 b	1.59 ± 0.036 b
	MNI	5.65 ± 0.045 a	6.92 ± 0.036 a	1.75 ± 0.116 a

* C, (+)-κατεχίνη; EC, (-)-επικατεχίνη; προανθοκυανιδίνη B1, B2, C1 και A2; ECG, γαλλικός εστερας της επικατεχίνης.

** Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε ένωση διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05).

μελέτες έγινε σύγκριση του προφίλ των προανθοκυανιδινών μεταξύ διαφόρων ποικιλιών, υπό διαφορετικές κλιματικές συνθήκες και παρατηρήθηκε ότι επηρεάζεται κυρίως από την ποικιλία (Monagas et al., 2003; Rodriguez-Montealegre et al., 2006).

Η άρδευση επηρέασε αρνητικά τις συγκεντρώσεις των περισσότερων ενώσεων που προσδιορίστηκαν, με αποτέλεσμα τα MNI δείγματα να είναι πιο πλούσια σε C, σε EC, σε προανθοκυανιδίνη B1, σε προανθοκυανιδίνη B2, και στη συνολική συγκέντρωση των επιμέρους μονομερών/ολιγομερών φαινολικών ενώσεων σε σχέση με τις άλλες δύο επεμβάσεις (Πίνακας 6.5).

γαλλικός εστερας της (EGCG). Οι χαμηλότερες τιμές προσδιορίστηκαν στην ECG όπως έχει αναφερθεί και για ορισμένες ποικιλίες (Chira et al., 2009; Downey et al., 2003), ενώ σε κάποιες δεν έχει ανιχνευτεί (Rinaldi et al., 2014). Η προανθοκυανιδίνη B2 ήταν η κυρίαρχη ολιγομερής προανθοκυανιδίνη στα εκχυλίσματα των γιγάρτων της ποικιλίας Μαυροτράγανο, όπως αναφέρεται από τους Monagas et al. (2003), ενώ σε άλλες απουσίαζε (Chira et al., 2009). Οι συγκεντρώσεις των επιμέρους φαινολικών ενώσεων των γιγάρτων για το 2012 ήταν χαμηλότερες σε σχέση με τα άλλα δύο έτη (Πίνακας 6.5), χωρίς να επηρεάζεται το προφίλ τους. Σε προηγούμενες



Μεταξύ των επεμβάσεων MFI και MDI παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μόνο το έτος 2011, με τη MFI μεταχείριση να έχει μικρότερες συγκεντρώσεις σε συγκεκριμένες ενώσεις (C, προανθοκυανιδίνες B1 & B2, C1 και A2). Ωστόσο, το σύνολο των μονομερών/ολιγομερών δεν είχε στατιστικές διαφορές ανάμεσα στις επεμβάσεις MFI και MDI.

Ως κύριες ταννίνες στους φλοιούς προσδιορίστηκαν η C, EC και EGC, ενώ στα δύο πρώτα έτη (2010 και 2011) του πειράματος ήταν αυξημένη η προανθοκυανιδίνη B2 (Πίνακας 6.6). Η EGC και η EGCG, εν αντιθέσει με τα γίγαρτα, ανιχνεύτηκαν στα δείγματα φλοιών ωστόσο ήταν σε χαμηλά επίπεδα. Εν αντιθέσει με την ποικιλία Μαυροτράγανο, δεν ανιχνεύτηκε η EGC στους φλοιούς άλλων ποικιλιών (Chira et al., 2009; Monagas et al., 2003), ενώ όπως αναφέρεται στην παράγραφο 4.4 στα εκχυλίσματα φλοιών της ποικιλίας Ξινόμαυρο δεν προσδιορίστηκαν οι EGC και EGCG.

Όσον αφορά την άρδευση, η C, η EC και η προανθοκυανιδίνη B2 είχαν χαμηλότερες τιμές στα MFI δείγματα σε σχέση με τα MNI ενώ το αντίστροφο παρατηρήθηκε για την EGC (Πίνακας 6.6). Αντιθέτως, δεν υπήρξε εμφανής επίδραση στις προανθοκυανιδίνες B1, C1 και A2 καθώς και στους γαλλικούς εστέρες της EC και EGC (ECG και EGCG). Οι MFI και MDI επεμβάσεις δεν είχαν καμία στατιστική διαφορά στις συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων.

Τα MNI δείγματα των φλοιών είχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση του συνόλου των φαινολικών ενώσεων σε σχέση με τα MFI, όπως παρατηρήθηκε και στα γίγαρτα της ποικιλίας. Ενώ διαφορές μεταξύ των MFI και MDI μεταχειρίσεων παρατηρήθηκαν μόνο για το έτος 2012 (Πίνακας 6.6).

Πίνακας 6.6 Συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων (mg g^{-1} ν.β.) σε φλοιούς της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI, ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΕΝΩΣΗ*	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΕΤΟΣ		
		2010	2011	2012
C	MFI	0.23 ± 0.072 b**	0.17 ± 0.002 b	0.18 ± 0.007 b
	MDI		0.19 ± 0.019 b	0.18 ± 0.002 b
	MNI	0.28 ± 0.031 a	0.25 ± 0.045 a	0.21 ± 0.007 a
EC	MFI	0.22 ± 0.057 b	0.16 ± 0.010 b	0.16 ± 0.002 b
	MDI		0.17 ± 0.044 b	0.17 ± 0.004 b
	MNI	0.28 ± 0.022 a	0.21 ± 0.019 a	0.20 ± 0.002 a
B1	MFI	0.07 ± 0.015 b	0.04 ± 0.005 a	0.09 ± 0.011 a
	MDI		0.06 ± 0.016 a	0.08 ± 0.021 a
	MNI	0.10 ± 0.007 a	0.07 ± 0.005 a	0.09 ± 0.026 a
B2	MFI	0.21 ± 0.052 b	0.15 ± 0.019 b	0.01 ± 0.005 b
	MDI		0.18 ± 0.047 ab	0.06 ± 0.012 a
	MNI	0.29 ± 0.029 a	0.23 ± 0.024 a	0.08 ± 0.018 a
C1	MFI	0.07 ± 0.023 a	0.12 ± 0.012 a	0.12 ± 0.036 a
	MDI		0.13 ± 0.032 a	0.13 ± 0.024 a
	MNI	0.07 ± 0.009 a	0.10 ± 0.021 a	0.11 ± 0.034 a
A2	MFI	0.03 ± 0.009 a	0.08 ± 0.014 a	0.10 ± 0.037 a
	MDI		0.10 ± 0.035 a	0.14 ± 0.038 a
	MNI	0.04 ± 0.004 a	0.11 ± 0.029 a	0.13 ± 0.025 a
EGC	MFI	0.01 ± 0.002 a	0.005 ± 0.001 a	0.004 ± 0.002 a
	MDI		0.006 ± 0.002 a	0.003 ± 0.000 a
	MNI	0.01 ± 0.001 a	0.005 ± 0.001 a	0.004 ± 0.001 a
EGCG	MFI	0.19 ± 0.010 a	0.18 ± 0.030 a	0.19 ± 0.057 a
	MDI		0.21 ± 0.058 a	0.20 ± 0.037 a
	MNI	0.12 ± 0.013 b	0.13 ± 0.025 b	0.14 ± 0.061 b
EGCG	MFI	0.04 ± 0.005 a	0.01 ± 0.002 a	0.01 ± 0.002 a
	MDI		0.02 ± 0.008 a	0.01 ± 0.005 a
	MNI	0.01 ± 0.004 b	0.01 ± 0.003 a	0.01 ± 0.005 a
Σύνολο	MFI	1.06 ± 0.046 b	0.91 ± 0.095 b	0.85 ± 0.057 b
	MDI		1.07 ± 0.029 ab	0.96 ± 0.054 a
	MNI	1.20 ± 0.021 a	1.11 ± 0.047 a	0.97 ± 0.038 a

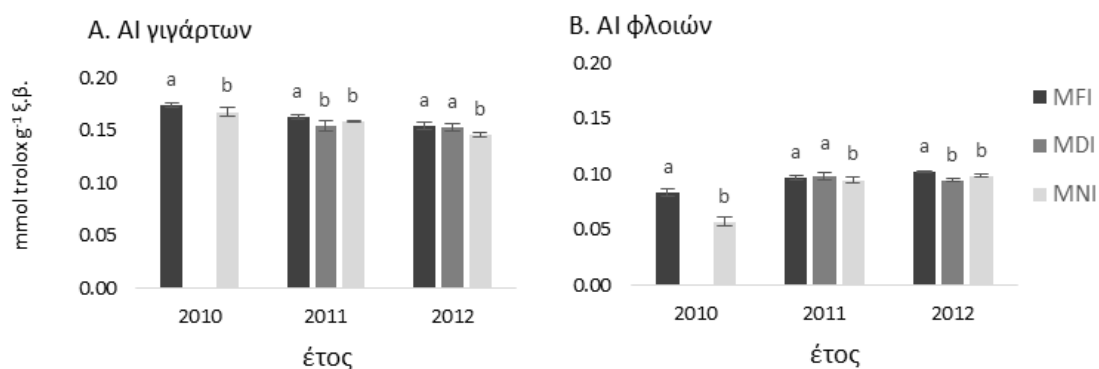
* C, (+)-κατεχίνη; EC, (-)-επικατεχίνη; προανθοκυανιδίνη B1, B2, C1 και A2; EGC, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης; EGCG, επυγαλλοκατεχίνη; EGCG, γαλλικός εστέρας της επυγαλλοκατεχίνης.

** Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε ένωση διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$).

Συνοψίζοντας, παρατηρήθηκε ότι τα γίγαρτα σε σχέση με τους φλοιούς εμπεριέχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση προανθοκυανιδινών, κυρίως μονομερών (C και EC), μικρότερη ποσότητα προανθοκυανιδίνης A2, ενώ απουσιάζουν η EGC και η EGCG. Όπως αναφέρει ο Gawel (1998), τα μονομερή είναι πιο πικρά σε σχέση με τα διμερή, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης τους αυξάνει την ένταση και τη διάρκεια της πικράδας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε αρνητική επίδραση της άρδευσης στο σύνολο των μονομερών αλλά και των επιμέρους ταννινών στα γίγαρτα και στους φλοιούς της ποικιλίας Μαυροτράγανο στις συγκεκριμένες κλιματολογικές συνθήκες, με αποτέλεσμα τα πρέμνα της επέμβασης MNI να έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

6.4.3 Αντιοξειδωτική ικανότητα των φλοιών και των γιγάρτων

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των γιγάρτων (Σχήμα 6.5), είχε τιμές μεγαλύτερες από αυτές των φλοιών, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες (Bordiga et al., 2011). Έρευνες αναφέρουν ότι η αντιοξειδωτική ικανότητα συσχετίζεται με τη συγκέντρωση των προανθοκυανιδινών και με το μέγεθος των μορίων, δηλαδή ότι μικρότερου μοριακού βάρους μόρια έχουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση (Bordiga et al., 2011). Επιπλέον, η αντιοξειδωτική ικανότητα έχει συσχετιστεί με τη συγκέντρωση TP σε αρκετές μελέτες (Arnous et al., 2002b; Monagas et al., 2005).



Σχήμα 6.5 Αντιοξειδωτική ικανότητα (AI) των γιγάρτων (Α) και των φλοιών (Β) της ποικιλίας Μαυροτράγανο, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI, ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Αναφορικά με την επίδραση της άρδευσης, παρατηρούμε (Σχήμα 6.5) ότι τα δείγματα των γιγάρτων και των φλοιών που προέρχονται από τα MFI πρέμνα είχαν τις μεγαλύτερες τιμές για όλα τα έτη συγκριτικά με τα MNI πρέμνα.

Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε θετική συσχέτιση της AI με το σύνολο των επιμέρους φλαβαν-3-ολών που προσδιορίστηκαν (Παράγραφος 6.4.2), καθώς τα MNI δείγματα είχαν μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα MFI.



6.5 Δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων στο στάδιο της συγκομιδής

Για τον προσδιορισμό της δομής των προανθοκυανιδινών αναλύθηκαν δύο κλάσματα για κάθε δείγμα, από τα οποία το ένα εμπεριείχε τις ολιγομερείς και το άλλο τις πολυμερείς προανθοκυανιδίνες. Στην ποικιλία Μαυροτράγανο τα ολιγομερή κλάσματα στους φλοιούς αντιπροσωπεύαν το 2,0-4,2% και τα πολυμερή το 95,8-98,0%, ενώ στα γιγάρτα τα ολιγομερή κυμαίνονται από 15,8%-23,6% και τα πολυμερή από 76,4%-86,2% (Πίνακας 6.7).

Πίνακας 6.7 Περιεκτικότητα (%) σε πολυμερείς και ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες στα γιγάρτα και στους φλοιούς της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΕΤΟΣ	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΓΙΓΑΡΤΑ		ΦΛΟΙΟΙ	
		% πολυμερή	% ολιγομερή	% πολυμερή	% ολιγομερή
2010	MFI	76.4	23.6	95.8	4.2
	MNI	80.4	19.6	97.9	2.1
	MDI	80.8	19.2	97.4	2.6
2011	MFI	81.9	18.1	98.0	2.0
	MDI	80.8	19.2	97.4	2.6
	MNI	81.4	18.6	97.6	2.4
2012	MFI	83.8	16.2	97.5	2.5
	MDI	81.0	19.0	97.4	2.6
	MNI	84.2	15.8	97.1	2.9

Παράλληλα, για τον χαρακτηρισμό της δομής των προανθοκυανιδινών των ραγών προσδιορίστηκαν οι τιμές του μέσου βαθμού πολυμερισμού; mDP (Σχήμα 6.6), το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ; %G (Σχήμα 6.7), το ποσοστό των προδελφινιδινών; %P, καθώς και τα ποσοστά των υπομονάδων που αποτελούν τις πολυμερείς (Πίνακας 6.8) και τις ολιγομερείς (Πίνακας 6.9) προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων και των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο.

6.5.1 Μέσος βαθμός πολυμερισμού των φλοιών και των γιγάρτων

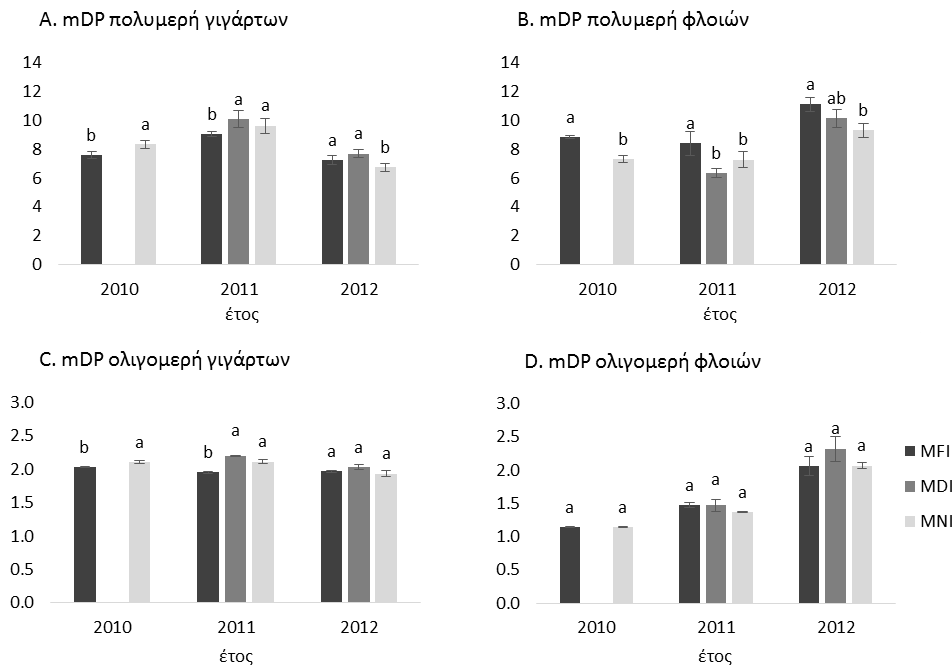
Ο mDP δεν παρουσίασε μεγάλες διαφορές μεταξύ των φλοιών και των γιγάρτων (Σχήμα 6.6), με τις τιμές να κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, με εξαίρεση την τελευταία χρονιά κατά την οποία τα πολυμερή των φλοιών έχουν ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές mDP από αυτές των γιγάρτων.

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με παλαιότερες αναφορές όπου είναι ξεκάθαρη η διαφορά του μεγέθους των μορίων των προανθοκυανιδινών που εμπεριέχονται στα γιγάρτα και στους φλοιούς, με τα γιγάρτα να χαρακτηρίζονται από μικρότερα μόρια (Bordiga et al., 2011; Chira et al., 2009; Downey et al., 2003; Lorrain et al., 2011). Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στην ποικιλία, καθώς οι μελέτες που επιλέχθηκαν για τη σύγκριση του mDP εφάρμοσαν την ίδια διαδικασία προσδιορισμού των προανθοκυανιδινών με αυτή της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Το αποτέλεσμα αυτό είναι μεγάλης τεχνολογικής σημασίας καθώς μπορεί να επηρεάσει τον τρόπο οινοποίησης της συγκεκριμένης ποικιλίας.

Η ύπαρξη μονομερών φλαβανολών αυξάνουν την πικράδα και είναι ένας από τους λόγους που τα γιγάρτα διαφέρουν οργανοληπτικά από τους φλοιούς (Gawel, 1998). Οι συνολικές συγκεντρώσεις των μονομερών και ολιγομερών (Πίνακας 6.5) και το ποσοστό συμμετοχής του ολιγομερών

κλασμάτων (mDP~2) (Πίνακας 6.7) των γιγάρτων είναι υψηλότερα από των φλοιών (Πίνακας 6.6 & 6.7) συνεπώς οι ενώσεις που συμβάλλουν στην πικράδα να συμμετέχουν περισσότερο, στα γίγαρτα από τους φλοιούς (Gawel, 1998). Έκτος από τη συγκέντρωση των φαινολικών των ραγών μιας ποικιλίας, η γνώση του μεγέθους αλλά και της δομής των μορίων των ταννινών των σταφυλιών μπορεί να αποτελέσει εργαλείο για τον τρόπο επεξεργασίας του σταφυλιού και για τη μέθοδο οινοποίησης που θα μπορούσε να εφαρμοστεί στην κάθε ποικιλία.

Σε παλαιότερη έρευνα (Lea, 1992) αναφέρεται ότι η συυπτικότητα των προανθοκυανιδινών αγγίζει



Σχήμα 6.6 Μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP) των πολυμερών και ολιγομερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων (A, C) και των φλοιών (B, D) της ποικιλίας Μαυροτράγανο, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

το μέγιστο σε πολυμερή με 7 υπομονάδες ενώ η πικράδα σε τετραμερή μόρια. Ωστόσο, η Mirabel (2000) συσχέτισε τον mDP ξεχωριστά για τους φλοιούς και τα γίγαρτα, αναφέροντας ότι στα γίγαρτα η συυπτικότητα και η πικράδα αυξάνονται μέχρι τον mDP 7 και στη συνέχεια υπάρχει απότομη μείωση της πικράδας και σταθεροποίηση της συυπτικότητας. Αντίθετα στους φλοιούς η συυπτικότητα αυξάνει μέχρι τον mDP 7 στη συνέχεια παραμένει σταθερή και παρουσιάζεται απότομη αύξηση στον mDP 20, και στη συνέχεια μειώνεται, ενώ η πικράδα μειώνεται από τον mDP 4 και από mDP 8 και πάνω παραμένει σταθερή.



Παρόλο που τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών ελέγχων δεν είναι απόλυτα, καθώς πολλοί παράγοντες επηρεάζουν μία ομάδα δοκιμαστών, θα μπορούσαν οι παρατηρήσεις αυτές να χρησιμοποιηθούν για την επεξήγηση των αποτελεσμάτων.

Οι τιμές του mDP των πολυμερών προανθοκυανιδινών κυμάνθηκαν για τα γίγαρτα από 7 έως 10 και για τους φλοιούς μεταξύ 6 και 11, τιμές χαμηλές σε σχέση με τις περισσότερες αναφορές στη βιβλιογραφία (Bordiga et al., 2011; Chira et al., 2009; Downey et al., 2003; Lorrain et al., 2011) το οποίο μπορεί να οφείλεται στην καλύτερη ωρίμανση των ραγών (αυξημένα Brix). Ωστόσο, οι Rinaldi et al. (2014) σε ποικιλίες (Aglanico, Merlot Cabernet Sauvignon) που καλλιεργήθηκαν στην κεντρική Ιταλία, σε κλιματικές συνθήκες παρόμοιες με της Ελλάδας, αναφέρουν τιμές του mDP των φλοιών μεταξύ 11 και 14 ανάλογα με την ποικιλία.

Αναφορικά με την επίδραση της άρδευσης, παρατηρήθηκε επίδραση στα πολυμερή κλάσματα των γιγάρτων και των φλοιών. Για το 2010 και 2011 παρατηρήθηκε ότι τα γίγαρτα της MNI επέμβασης χαρακτηρίστηκαν από τη μεγαλύτερη τιμή του mDP ενώ το MFI είχε τη μικρότερη. Ωστόσο, το 2012, η επέμβαση MNI είχε τη μικρότερη τιμή του mDP. Αντιθέτως, στα πολυμερή κλάσματα των φλοιών παρατηρήθηκε το ίδιο μοτίβο για όλα τα έτη του πειράματος με την επέμβαση MFI να έχει τον μεγαλύτερο mDP των προανθοκυανιδινών και η MNI τον μικρότερο. Μεταξύ των επεμβάσεων MFI και MDI, παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στον mDP των πολυμερών μόνο για το έτος 2011, με τα MFI να έχουν χαμηλότερο mDP στα γίγαρτα και υψηλότερο mDP στους φλοιούς.

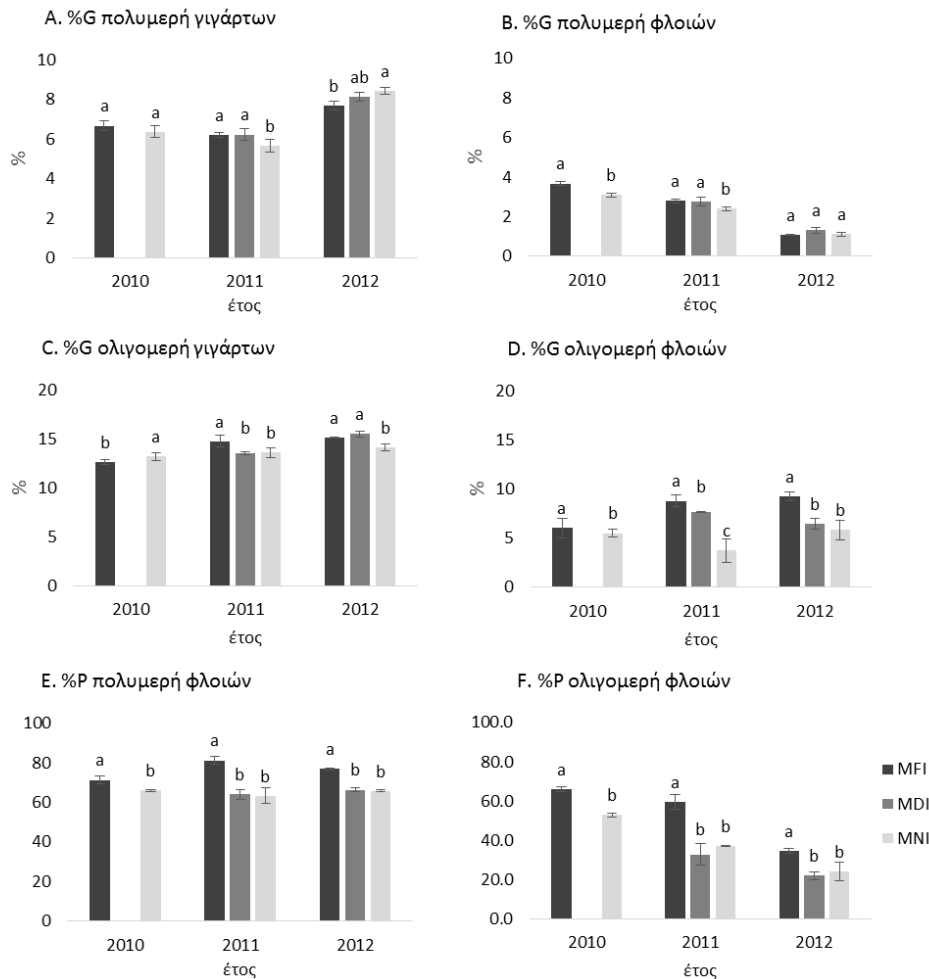
Σχετικά με την επίδραση της άρδευσης στις ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες του σταφυλιού στα γίγαρτα παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές κατά τα δύο πρώτα έτη διεξαγωγής του πειράματος με το MFI να είχε τις χαμηλότερες τιμές, ενώ το 2012 δεν υπήρχαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Στα ολιγομερή κλάσματα των φλοιών δεν παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές σε κανένα έτος (Σχήμα 6.6).

6.5.2 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ και ποσοστό προδελφινιδινών των φλοιών και των γιγάρτων

Στο Σχήμα 6.7 εμφανίζονται τα αποτελέσματα του ποσοστού εστεροποίησης (%G) των γιγάρτων και των φλοιών για την ποικιλία Μαυροτράγανο στο στάδιο της συγκομιδής για τρία συνεχόμενα έτη. Ο βαθμός %G είχε συσχετιστεί από αρκετούς ερευνητές με τη συτυπτικότητα των προανθοκυανιδινών (Chira et al., 2009; Quijada-Morín et al. 2012; Rinaldi et al., 2014; Vidal et al., 2003)

Στα δείγματα που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε ότι τα κλάσματα των φλοιών, χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες τιμές του %G σε σχέση με τα γίγαρτα, όπως αναφέρεται και σε προηγούμενες μελέτες (Bordiga et al., 2011; Rinaldi et al., 2015). Ωστόσο, σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά δεν παρατηρείται αντιστοιχία του mDP (Σχήμα 6.7) με το %G. Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν ότι

χαμηλές τιμές του mDP αντιστοιχούν σε χαμηλές τιμές του %G (Ćurko et al., 2014; Prieur et al., 1994; Sun et al., 2013), ενώ άλλοι έχουν συσχετίσει υψηλές τιμές του mDP με χαμηλές τιμές του %G (Bordiga et al., 2011; Brossaud et al., 2001; Rinaldi et al., 2015), το οποίο είχε αναφερθεί και στην ποικιλία Ξινόμαυρο (Παράγραφος 4.5.1).



Σχήμα 6.7 Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G) και ποσοστό προδελφινιδινών (%P) των πολυμερών και ολιγομερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων (A, C) και των φλοιών (B, D, E, F) της ποικιλίας Μαυροτράγανο, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Οι μπάρες δείχνουν το \pm τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στα πολυμερή κλάσματα ο %G προσδιορίστηκε για τα γιγάρτα από 5,6 έως 8,4 και για τους φλοιούς από 1,1 έως 3,6, ενώ στα ολιγομερή κλάσματα οι τιμές κυμάνθηκαν από 12,6 έως 15,4 για τα γιγάρτα και από 3,7 έως 9,2 για τους φλοιούς. Το %G επηρεάζεται από την ποικιλία αλλά και από την ωρίμανση των ραγών καθώς παρατηρήθηκαν μεγάλες διαφορές των τιμών της στη βιβλιογραφία (Chira et al., 2009; Rinaldi et al., 2014).



Η επίδραση της άρδευσης δεν είναι ξεκάθαρη στο %G των γιγάρτων της ποικιλία Μαυροτράγανο (Σχήμα 6.7). Οι πολυμερείς προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων δεν παρουσίασαν καμία διαφορά του %G το πρώτο έτος (2010), το δεύτερο (2011) το MNI είχε την χαμηλότερη τιμή, ενώ αντιθέτως το τρίτο (2012) είχε τη μεγαλύτερη. Επιπλέον, οι πολυμερείς προανθοκυανιδίνες των δειγμάτων MNI είχαν την μικρότερη τιμή του %G στους φλοιούς τα δύο πρώτα έτη (2010, 2011) του πειράματος, αλλά δεν παρατηρείται στατιστική διαφορά για το 2012. Όσον αφορά το %G των ολιγομερών προανθοκυανιδινών παρατηρήθηκε ότι η άρδευση επηρέασε θετικά την τιμή του τόσο στους φλοιούς όσο και στα γίγαρτα. Με εξαίρεση τα δείγματα των γιγάρτων το 2010, οι φλοιοί και τα γίγαρτα των δειγμάτων MNI είχαν τις μικρότερες τιμές του %G (Σχήμα 6.7 C&D). Σύμφωνα με τους Rinaldi et al. (2015) ο %G των γιγάρτων είναι αυτός που επηρεάζει και τον %G των οίνων, καθώς παρατήρησαν ότι από τους φλοιούς εκχυλίστηκε πολύ μικρό ποσοστό ή και καθόλου των εστεροποιημένων με γαλλικό οξύ προανθοκυανιδινών.

Το ποσοστό %P έχει προσδιοριστεί μόνο στους φλοιούς (Σχήμα 6.7), καθώς μόνο σε αυτούς προσδιορίστηκε η EGC ως υπομονάδα των προανθοκυανιδινών τους. Οι τιμές του ποσοστού των προδελφινιδινών %P για τα πολυμερή των φλοιών κυμάνθηκαν μεταξύ 63 και 81 και για τα ολιγομερή μεταξύ 22 και 66. Η σημαντικότητα του %P έγκειται στο ότι έχει συσχετιστεί αρνητικά με την στυπτικότητα σε προηγούμενες μελέτες (Chira et al., 2015; Rinaldi et al., 2014).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές στις τιμές του %P μεταξύ των επεμβάσεων (Σχήμα 6.7), με τις μεγαλύτερες τιμές να έχουν προσδιοριστεί στα πρέμνα που αρδεύτηκαν περισσότερο (MFI), ενώ τα δείγματα MDI και MNI δεν είχαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους.

6.5.3 Τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων

Η δομή των ταννινών, όπως και το μέγεθος, επηρεάζει τις οργανοληπτικές τους ιδιότητες (Chira et al., 2009; Peleg et al., 1999; Rinaldi et al., 2014) και κατά συνέπεια επιδρά στη γεύση των σταφυλιών και των οίνων που παράγονται από αυτές. Η δομή είναι σημαντική καθώς επηρεάζει τη σύνδεση μεταξύ των πρωτεϊνών και των δραστικών θέσεων των προανθοκυανιδινών (Haslam 1974; Rinaldi et al., 2014), ενώ είχε αναφερθεί ότι η παρουσία της EGC ως τερματική υπομονάδα επηρεάζει την στυπτικότητα των φλοιών και γιγάρτων (Rinaldi et al., 2014). Όπως προαναφέρθηκε ο mDP κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα για τους φλοιούς και τα γίγαρτα, ωστόσο σύμφωνα με τα αποτελέσματα που αναλύονται στη συνέχεια παρατηρήθηκαν διαφορές στη δομή των προανθοκυανιδινών καθώς στους φλοιούς προσδιορίστηκε επιπλέον η EGC ως επεκτατική υπομονάδα. Στους Πίνακες 6.8 και 6.9 αναγράφονται τα ποσοστά των τερματικών και επεκτατικών

υπομονάδων των προανθοκυανιδινών που προσδιορίστηκαν στα κλάσματα των πολυμερών και ολιγομερών των γιγάρτων και των φλοιών για κάθε επέμβαση του πειράματος.

6.5.3.1 Πολυμερή κλάσματα

Οι πολυμερείς προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων του Μαυροτράγανου αποτελούνται από τις Ct, ECt και ECGt (Πίνακας 6.8) ως τερματικές υπομονάδες. Στα τρία έτη του πειράματος παρατηρήθηκε ότι η ECGt κυμάνθηκε σε ίδια ποσοστά (32 - 39%). Η %Ct και η %ECt επηρεάστηκαν από το έτος και μόνο το σύνολό τους παρέμεινε στα ίδια επίπεδα, καθώς παρατηρήθηκε ότι τα ποσοστά της %ECt ήταν υψηλότερα το 2012, στα ίδια επίπεδα το 2011 και χαμηλότερα το 2010 σε σχέση με αυτά της %Ct. Οι Downey et al. (2003) παρατήρησαν τα ίδια ποσοστά συμμετοχής των τερματικών υπομονάδων των γιγάρτων στο στάδιο της συγκομιδής για την ποικιλία Shiraz, ενώ αντιθέτως άλλοι ερευνητές προσδιόρισαν την Ct (Bordiga et al., 2011; Cohen et al., 2008; Prieur et al., 1994) ή την ECGt (Rinaldi et al., 2014) ως την κύρια τερματική υπομονάδα. Η κυρίαρχη επεκτατική υπομονάδα των προανθοκυανιδινών των γιγάρτων στα πολυμερή κλάσματα είναι η %ECe (Πίνακας 6.8) σε αυξημένα ποσοστά (> 86%), ενώ η συμμετοχή της %ECGe ήταν μικρή (<3,8%). Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.6, η %ECe των πολυμερών συσχετίστηκε θετικά με την στυπτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων, εν αντιθέσει με την %ECGe, η οποία δεν συσχετίστηκε με τη στυπτικότητα. Σύμφωνα με τους Hanlin et al. (2011), τα μικρότερα ποσοστά ECG ως επεκτατική υπομονάδα προσδιορίστηκαν σε πολυμερή με βαθμό πολυμερισμού (DP) μικρότερο από 5, για τις ποικιλίες Shiraz και Cabernet Sauvignon. Η ECe είχε αναφερθεί ως κύρια επεκτατική υπομονάδα των γιγάρτων και σε άλλες ποικιλίες (Downey et al., 2003; Hanlin et al., 2011; Kennedy et al., 2000; Rinaldi et al., 2014).

Οι πολυμερείς προανθοκυανιδίνες των φλοιών παρουσιάζουν διαφορές στη δομή τους σε σχέση με τα γίγαρτα. Στους φλοιούς η κύρια τερματική υπομονάδα που προσδιορίστηκε ήταν η ECt με ποσοστά 63 - 83% ενώ η κύρια επεκτατική υπομονάδα ήταν η EGCe με ποσοστά που έφταναν το 92,7% (Πίνακας 6.8) και η οποία δεν ανιχνεύτηκε στα δείγματα των γιγάρτων. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν και οι Rinaldi et al. (2014) για τις ποικιλίες Merlot και Cabernet Sauvignon, ενώ οι Hanlin et al. (2011) συνέδεσαν τα μεγάλα ποσοστά EGCe με αυξημένου DP προανθοκυανιδίνες. Η %ECt και η %EGCe επηρεάστηκαν από το έτος και άρα από τις κλιματολογικές συνθήκες, καθώς προσδιορίστηκαν σε μεγαλύτερα ποσοστά το 2011 που οι θερμοκρασίες ήταν πιο χαμηλές σε σχέση με το 2010 και 2012. Η παρουσία της %EGCe στους φλοιούς έχει συσχετιστεί αρνητικά με τη στυπτικότητα (Παράγραφος 5.6).

Σε προηγούμενες μελέτες των ποικιλιών Merlot, Cabernet Sauvignon, Syrah, Pinot Noir (Cohen et al., 2008; Mattivi et al., 2008; Souquet et al., 1996) αναφέρεται ότι στους φλοιούς η κύρια τερματική

υπομονάδα ήταν η Ct και η κύρια επεκτατική η ECe, ενώ οι Hanlin & Downey (2009) παρατήρησαν παρόμοια ποσοστά συμμετοχής της ECe και της EGcE (-45%) ως επεκτατικές υπομονάδες στις ποικιλίες Shiraz και Cabernet Sauvignon. Επιπλέον, στην παρούσα μελέτη η %ECG προσδιορίστηκε στα χαμηλότερα ποσοστά συμμετοχής ως τερματική και επεκτατική υπομονάδα στους φλοιούς. Οι Hanlin and Downey (2009) προσδιόρισαν την ECGt σε δείγματα φλοιών κατά την καρπόδεση και εν συνεχεία δεν ανιχνεύτηκε μετά τον περκασμό συμπεραίνοντας την μείωσή της κατά την ωρίμανση των ραγών. Αρκετοί ερευνητές έχουν αναφέρει τη χαμηλή συμμετοχή (Bordiga et al., 2011; Hanlin & Downey 2009; Monagas et al., 2003) αλλά και την απουσία (Mattivi et al., 2008) της ECG στη δομή των προανθοκυανιδινών των φλοιών κατά την ωρίμανση.

Οι διαφορές στη δομή των προανθοκυανιδινών της ποικιλίας Μαυροτράγανο που μελετήθηκε στη παρούσα εργασία σε σχέση με άλλες διεθνείς ποικιλίες, θα μπορούσαν να οφείλονται στον διαφορετικό γενότυπο της ποικιλίας, το οποίο υποστηρίζουν αρκετοί ερευνητές (Mattivi et al., 2008; Rinaldi et al., 2014). Επιπλέον, η επίδραση των κλιματικών συνθηκών θα μπορούσε να μεταβάλλει τη δομή των ταννινών κατά τη σύνθεσή τους, καθώς το συγκεκριμένο πείραμα διεξήχθη σε ιδιαίτερα ξηροθερμικές συνθήκες. Οι Obreque-Slier et al. (2010) στη Χιλή προσδιόρισαν ως

Πίνακας 6.8 Επιμέρους τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες (%) των πολυμερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων και των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΥΠΟΜΟΝΑΔΑ*	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΚΛΑΣΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΤΩΝ ΓΙΓΑΡΤΩΝ			ΚΛΑΣΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΤΩΝ ΦΛΟΙΩΝ		
		2010	2011	2012	2010	2011	2012
%Ct	MFI	35.4 ± 2.3 a**	25.8 ± 1.2 b	22.2 ± 2.0 a	21.8 ± 1.8 b	16.3 ± 0.9 b	17.1 ± 1.2 b
	MDI		34.1 ± 1.4 a	21.0 ± 1.0 a		20.7 ± 1.8 a	16.5 ± 1.6 b
	MNI	36.7 ± 1.6 a	31.9 ± 1.6 a	21.8 ± 2.3 a	28.0 ± 0.1 a	18.1 ± 1.5 a	20.9 ± 0.5 a
%ECt	MFI	28.0 ± 1.4 a	39.2 ± 1.2 a	45.3 ± 2.2 a	67.4 ± 1.7 a	83.7 ± 0.2 a	75.2 ± 0.8 a
	MDI		27.1 ± 0.8 b	41.8 ± 1.9 b		79.3 ± 1.2 b	73.7 ± 1.1 a
	MNI	28.0 ± 1.1 a	35.1 ± 4.8 a	42.2 ± 2.3 b	63.0 ± 0.9 b	76.9 ± 0.5 b	70.3 ± 0.9 b
%ECGt	MFI	36.6 ± 1.4 a	35.0 ± 1.1 b	32.5 ± 1.5 b	10.9 ± 0.7 a	6.3 ± 0.7 b	7.8 ± 0.6 a
	MDI		38.8 ± 1.6 a	37.2 ± 1.9 a		10.7 ± 0.8 a	9.8 ± 2.1 a
	MNI	35.4 ± 1.5 a	33.0 ± 3.3 b	36.0 ± 1.3 a	9.0 ± 0.8 a	5.1 ± 0.2 b	8.8 ± 0.6 a
%EGCt	MFI	nd***	nd	nd	nd	nd	nd
	MDI		nd	nd		nd	nd
	MNI	nd	nd	nd	nd	nd	nd
%Ce	MFI	8.5 ± 0.5 a	9.8 ± 0.4 a	7.6 ± 0.2 b	13.3 ± 1.8 a	6.0 ± 1.2 a	0.7 ± 0.0 a
	MDI		7.2 ± 0.3 b	8.2 ± 0.2 a		7.0 ± 1.6 a	0.7 ± 0.0 a
	MNI	9.9 ± 1.2 a	7.9 ± 0.6 b	8.5 ± 0.2 a	15.0 ± 0.5 a	6.3 ± 0.7 a	0.6 ± 0.0 a
%ECe	MFI	88.7 ± 0.5 a	86.6 ± 0.9 b	88.7 ± 0.3 a	6.1 ± 0.3 b	1.3 ± 0.4 b	15.2 ± 0.1 b
	MDI		90.2 ± 0.3 a	88.0 ± 0.2 b		3.6 ± 0.8 a	15.1 ± 0.6 b
	MNI	87.7 ± 1.2 a	89.5 ± 0.6 b	87.9 ± 0.2 b	8.1 ± 0.2 a	4.0 ± 0.0 a	18.2 ± 0.4 a
%ECGe	MFI	2.7 ± 0.1 a	3.6 ± 0.0 a	3.7 ± 0.1 a	0.2 ± 0.0 a	0.1 ± 0.0 a	0.4 ± 0.0 a
	MDI		2.6 ± 0.0 b	3.8 ± 0.1 a		0.3 ± 0.0 a	0.4 ± 0.0 a
	MNI	2.4 ± 0.1 a	2.5 ± 0.1 b	3.6 ± 0.1 a	0.3 ± 0.0 a	0.2 ± 0.0 a	0.4 ± 0.0 a
%EGCe	MFI	nd	nd	nd	80.4 ± 0.9 a	92.7 ± 1.2 a	83.6 ± 1.1 a
	MDI		nd	nd		89.1 ± 2.3 b	83.8 ± 1.4 a
	MNI	nd	nd	nd	76.6 ± 0.7 b	89.4 ± 1.5 b	80.8 ± 1.2 b

* Ποσοστά (%) των τερματικών υπομονάδων: %Ct, (+)-κατεχίνη; %ECt, (-)-επικατεχίνη; %ECGt, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης και %EGCt, (-)-επιγαλλοκατεχίνη και ποσοστά(%) των επεκτατικών υπομονάδων: %Ce, (+)-κατεχίνη; %ECe, (-)-επικατεχίνη; %ECGe, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης και %EGGe, (-)-επιγαλλοκατεχίνη

** Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε υπομονάδα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05)

*** nd, δεν ανιχνεύτηκε

κυρίαρχη επεκτατική μονάδα των γιγάρτων του Cabernet Sauvignon την Ce ενώ για την ίδια ποικιλία στην Ιταλία προσδιόρισαν την ECe (Mattivi et al., 2008; Rinaldi et al., 2014).

Όπως παρατηρούμε στον Πίνακα 6.8 η άρδευση δεν φαίνεται να επηρέασε τη δομή των πολυμερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων, αλλά είχε σημαντική επίδραση στη δομή των πολυμερών προανθοκυανιδινών των φλοιών. Η άρδευση μείωσε το ποσοστό συμμετοχής της Ct και αύξησε τη %ECt ως τερματικές υπομονάδες, ενώ δεν φαίνεται να επηρεάζεται την %ECGt η οποία είχε συσχετιστεί με τη στυπτικότητα (Rinaldi et al., 2014). Όσον αφορά τις επεκτατικές υπομονάδες παρατηρήθηκε ότι με την άρδευση μειώθηκε το %ECe και αυξήθηκε το %EGCe, ενώ δεν υπήρξαν στατιστικές διαφορές του %Ce και του %ECGe μεταξύ των επεμβάσεων. Σε προηγούμενη έρευνα αναφέρθηκε ότι τα μόρια με μεγάλο ποσοστό EGC αντιδρούν λιγότερο με τις πρωτεΐνες του σιέλου (Rinaldi et al., 2014) και άρα μειώνουν την αίσθηση της στυπτικότητας, επιπλέον στην παρούσα διδακτορική διατριβή το ποσοστό της EGGe έχει συσχετιστεί με τη μείωση της στυπτικότητας, ενώ αντίστοιχα τα %Ce και %ECGe με την αύξησή της (Παράγραφος 5.6).

6.5.3.2 Ολιγομερή κλάσματα

Στα ολιγομερή κλάσματα των γιγάρτων η ECt ήταν η κύρια τερματική υπομονάδα καθώς προσδιορίστηκε σε ποσοστά 40 με 45% (Πίνακας 6.9), ενώ δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες διαφορές στις τιμές της %Ct και της %ECGt. Η κυρίαρχη επεκτατική υπομονάδα των ολιγομερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων είναι η ECe (>81%), το οποίο συμφωνεί με το ότι η ECe είχε τη μεγαλύτερη συμμετοχή στη δομή των μορίων με 2 έως 3 DP (Hanlin et al., 2011).

Το χαμηλότερο ποσοστό συμμετοχής στη δομή των ολιγομερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων είχε η EGGe ως επεκτατική υπομονάδα, ενώ τα ποσοστά των τερματικών υπομονάδων Ct και ECGt κυμάνθηκαν στις ίδιες τιμές. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.9, σε καμία επέμβαση δεν προσδιορίστηκε η EGC στα ολιγομερή κλάσματα των γιγάρτων της ποικιλίας Μαυροτράγανο.

Οι ολιγομερείς ταννίνες των φλοιών όπως και τα γίγαρτα έχουν ως κυρίαρχη τερματική υπομονάδα την ECt με ποσοστά που κυμάνθηκαν από 45,9% έως 87,7% και ως επεκτατική την EGGe με τιμές από 45,1% έως 71,4%. Στις επεκτατικές υπομονάδες παρατηρήθηκε ότι κατά το τρίτο έτος του πειράματος τα ποσοστά της EGGe μειώθηκαν, ενώ αύξηση παρατηρήθηκε στην ECe (Πίνακας 6.9).

Όσον αφορά την επίδραση της άρδευσης στη δομή των ολιγομερών, διαφορές παρατηρήθηκαν στα γίγαρτα και στους φλοιούς των ραγών. Στα γίγαρτα οι τερματικές υπομονάδες επηρεάστηκαν τα έτη 2011 και 2012, κατά τα οποία το ποσοστό της Ct μειώθηκε με την άρδευση ενώ το ποσοστό της ECGt αυξήθηκε.



Πίνακας 6.9 Επιμέρους τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες (%) των ολιγομερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων και των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΥΠΟΜΟΝΑΔΑ*	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΚΛΑΣΜΑ ΟΛΙΓΟΜΕΡΩΝ ΤΩΝ ΓΙΓΑΡΤΩΝ			ΚΛΑΣΜΑ ΟΛΙΓΟΜΕΡΩΝ ΤΩΝ ΦΛΟΙΩΝ		
		2010	2011	2012	2010	2011	2012
%Ct	MFI	31.2 ± 0.8 a**	27.7 ± 0.6 c	29.5 ± 0.3 b	24.8 ± 1.1 a	8.5 ± 2.8 a	22.7 ± 3.3 a
	MDI		29.7 ± 0.3 b	30.8 ± 0.8 b		5.9 ± 6.5 b	24.4 ± 3.4 a
	MNI	29.5 ± 0.5 b	31.1 ± 1.8 a	35.2 ± 1.0 a	20.6 ± 0.7 b	2.9 ± 0.0 c	21.3 ± 0.9 a
%ECt	MFI	45.5 ± 0.7 a	43.5 ± 1.0 a	44.0 ± 0.1 a	68.8 ± 1.2 b	83.9 ± 0.5 b	47.7 ± 2.4 b
	MDI		43.0 ± 0.3 a	41.2 ± 0.8 b		81.0 ± 1.3 b	45.9 ± 3.0 b
	MNI	45.3 ± 0.9 a	42.8 ± 1.9 a	40.4 ± 0.5 b	73.6 ± 0.9 a	87.7 ± 0.2 a	54.1 ± 1.9 a
%ECGt	MFI	23.3 ± 0.4 b	28.8 ± 1.1 a	26.5 ± 0.8 a	5.1 ± 0.9 a	6.0 ± 1.7 b	28.2 ± 1.2 a
	MDI		27.3 ± 0.4 b	28.0 ± 0.7 a		11.0 ± 1.4 a	28.4 ± 3.9 a
	MNI	25.2 ± 0.6 a	26.2 ± 0.9 c	24.4 ± 0.7 b	4.1 ± 0.4 a	8.3 ± 0.5 b	22.1 ± 2.0 b
%EGCt	MFI	nd***	nd	nd	nd	nd	nd
	MDI		nd	nd		nd	nd
	MNI	nd	nd	nd	nd	nd	nd
%Ce	MFI	13.8 ± 0.5 a	12.5 ± 0.7 a	14.1 ± 0.3 b	10.9 ± 0.7 a	9.9 ± 1.2 b	4.4 ± 0.4 b
	MDI		12.9 ± 0.3 a	14.3 ± 0.6 b		11.5 ± 0.9 b	5.4 ± 0.6 ab
	MNI	14.8 ± 1.2 a	13.0 ± 0.9 a	15.4 ± 0.6 a	10.4 ± 1.0 a	15.6 ± 0.7 a	7.2 ± 0.1 a
%ECe	MFI	83.9 ± 0.5 a	85.0 ± 1.0 a	82.6 ± 0.3 a	12.4 ± 1.3 a	12.8 ± 1.5 b	36.1 ± 1.2 b
	MDI		85.1 ± 0.3 a	82.4 ± 0.6 a		12.9 ± 5.3 b	35.5 ± 1.1 b
	MNI	82.9 ± 1.2 a	83.3 ± 1.1 a	81.4 ± 0.6 b	14.4 ± 1.1 a	25.0 ± 4.9 a	39.9 ± 0.9 a
%ECGe	MFI	2.3 ± 0.1 a	2.5 ± 0.1 a	3.3 ± 0.1 a	2.4 ± 0.1 b	13.5 ± 1.7 b	8.0 ± 0.6 a
	MDI		2.1 ± 0.0 a	3.4 ± 0.1 a		17.6 ± 1.6 ab	7.6 ± 0.2 b
	MNI	2.3 ± 0.1 a	3.7 ± 0.1 a	3.1 ± 0.1 a	5.3 ± 0.2 a	19.1 ± 0.8 a	7.8 ± 0.5 b
%EGCe	MFI	nd	nd	nd	74.4 ± 0.9 a	75.6 ± 1.0 a	51.5 ± 0.7 a
	MDI	nd	nd	nd		71.0 ± 0.4 b	51.5 ± 0.6 a
	MNI	nd	nd	nd	70.0 ± 0.4 b	55.4 ± 0.2 c	45.1 ± 0.8 b

* Ποσοστά (%) των τερματικών υπομονάδων: %Ct, (+)-κατεχίνη; %ECt, (-)-επικατεχίνη; %ECGt, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης και %EGCt, (-)-επιγαλλοκατεχίνη και ποσοστά (%) των επεκτατικών υπομονάδων: %Ce, (+)-κατεχίνη; %ECe, (-)-επικατεχίνη; %ECGe, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης και %EGCe, (-)-επιγαλλοκατεχίνη.

** Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε υπομονάδα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$).

*** nd, δεν ανχνεύθηκε.

Σύμφωνα με τους Rinaldi et al. (2014) η αύξηση της ECGt ως τερματική υπομονάδα επιδρά αρνητικά στην συττικότητα των δειγμάτων. Επιπλέον δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική διαφορά στα ποσοστά των επεκτατικών υπομονάδων των επεμβάσεων MFI και MDI. Στους φλοιούς η άρδευση επηρέασε σημαντικά τις τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των ολιγομερών. Παρατηρήθηκε μείωση της EC ως τερματική και επεκτατική υπομονάδα στα δείγματα MFI, ενώ η EGGe αυξήθηκε ως επεκτατική υπομονάδα στα δείγματα της ίδιας επέμβασης (Πίνακας 6.9).

6.5.3.3 Συνολικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών

Στον Πίνακα 6.10 αναγράφονται τα συνολικά ποσοστά συμμετοχής των φλαβονολών ως υπομονάδες των προανθοκυανιδινών. Η κύρια υπομονάδα των γιγάρτων είναι η EC με ποσοστά 72,5% - 80,4% και σε μικρότερα ποσοστά ακολουθούν η C και η ECG, αντίθετα στους φλοιούς κύρια η υπομονάδα ήταν η EGGe (63,3% - 79,6%) και δεύτερη η EC (12,8% - 30,6%). Τα δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδινών θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη συττάδα τους, όπως είχε αναφερθεί από τους Kallithraka et al. (1997) και Thorngate & Noble (1995) η (-)-επικατεχίνη είναι περισσότερο συττή από την (+)-κατεχίνη, όταν αυτές δοκιμάστηκαν σε διάλυμα προσομοίωσης οίνου. Επίσης, το %EGC ως υπομονάδες (τερματικές ή επεκτατικές) των

προανθοκυανιδινών επηρεάζουν τη στυπτικότητα και οι αυξημένες τιμές συνεισφέρουν στη μείωση της (Rinaldi et al. 2014).

Η άρδευση επηρέασε τη δομή των προανθοκυανιδινών καθώς υπάρχουν στατιστικές διαφορές στις υπομονάδες που την αποτελούν (Πίνακας 6.10). Στα δείγματα MFI προσδιορίστηκε το υψηλότερο ποσοστό της C και το χαμηλότερο της EC, ενώ παρατηρείται ότι η μειωμένη άρδευση (MDI) και η απουσία της (MNI) καταλήγουν σε αντίθετα αποτελέσματα. Όπως προαναφέρθηκε οι διαφορές στη στυπτικότητα των δύο μορίων (C και EC), μπορούν να επηρεάσουν τις οργανοληπτικές ιδιότητες των γιγάρτων με αποτέλεσμα τα MFI πρέμνα να έχουν χαμηλότερη στυπτικότητα. Στις συνολικές υπομονάδες των φλοιών (Πίνακας 6.10) παρατηρείται επίσης η επίδραση της άρδευσης και συγκεκριμένα στην επέμβαση MFI προσδιορίστηκε το χαμηλότερο ποσοστό %EC και το υψηλότερο ποσοστό %EGC σε σχέση με τη MDI και τη MNI, οι οποίες είναι και οι πιο σημαντικές υπομονάδες στη δομή των προανθοκυανιδινών των φλοιών. Όπως, και στα γίγαρτα όταν η άρδευση εφαρμόστηκε σε μεγαλύτερο βαθμό μείωσε τη στυπτικότητα στους φλοιούς των ραγών και συνεπώς επηρέασε θετικά στη βελτίωση της πρώτης ύλης κάτω από τις συγκεκριμένες κλιματικές συνθήκες για την ποικιλία Μαυροτράγανο.

Πίνακας 6.10 Συνολικά ποσοστά συμμετοχής των φλαβαν-3-ολών ως υπομονάδες στις προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων και των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΥΠΟΜΟΝΑΔΑ*	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΓΙΓΑΡΤΑ			ΦΛΟΙΟΙ		
		2010	2011	2012	2010	2011	2012
%C	MFI	14.5 a**	16.0 a	18.6 a	6.7 a	4.7 b	6.4 a
	MDI		11.9 b	12.3 b		13.7 a	6.2 a
	MNI	14.4 a	12.6 b	12.9 b	6.1 a	12.7 a	6.2 a
%EC	MFI	77.2 a	76.2 b	72.5 b	21.2 b	12.8 b	20.5 b
	MDI		80.4 a	78.2 a		20.0 a	30.4 a
	MNI	77.2 a	80.3 a	77.8 a	30.5 a	17.4 a	30.6 a
%ECG	MFI	8.3 a	7.7 a	8.9 a	2.0 a	2.9 a	1.5 a
	MDI		7.6 a	9.5 a		2.4 a	1.7 a
	MNI	7.8 a	7.1 a	9.3 a	1.4 b	2.7 a	1.5 a
%EGC	MFI	nd***	nd	nd	73.9 a	79.6 a	75.5 a
	MDI	nd	nd	nd		63.8 b	63.3 b
	MNI	nd	nd	nd	64.9 b	67.1 b	64.6 b

* Ποσοστά (%) των υπομονάδων : %C, (+)-κατεχίνη; %EC, (-)-επικατεχίνη; %ECG, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης και EGC, (-)-επιγαλλοκατεχίνη.

** Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την κάθε υπομονάδα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$).

*** nd, δεν ανιχνεύτηκε.

6.6 Χαρακτηρισμός της σύστασης των οίνων

Από τα πρέμνα κάθε πειραματικής μονάδας τα σταφύλια που συγκομίστηκαν οινοποιήθηκαν στο χώρο του συνεργαζόμενου οινοποιείου (κτήμα Σιγάλας, Σαντορίνη). Η διαδικασία οινοποίησης περιγράφεται αναλυτικά στην Παράγραφο 3.3. Οι οίνοι που προέκυψαν παρέμειναν τρεις μήνες



στο χώρο του οινοποιείου και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στο χώρο του Πανεπιστημίου για να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις για την αξιολόγηση των οίνων. Οι κλασσικές αναλύσεις (Πίνακας 6.11), οι αναλύσεις των χρωματικών χαρακτηριστικών και το προφίλ των ανθοκυανών (Πίνακες 6.12 & 6.13), οι αναλύσεις των φαινολικών συστατικών (Πίνακας 6.14) καθώς και τα δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδών των οίνων (Πίνακας 6.15 & 6.16) παρουσιάζονται στη συνέχεια.

6.6.1 Κλασσικές αναλύσεις οίνων

Οι οίνοι που προήλθαν από τις επεμβάσεις άρδευσης είχαν τον ίδιο αλκοολικό τίτλο (Πίνακας 6.11), σε αντίθεση με τους Romero et al. (2013) που παρατήρησαν μείωση του αλκοολικού τίτλου των οίνων με την άρδευση. Παρόλο που τα TSS των ραγών είχαν στατιστικές διαφορές το 2011 και το 2012 με τα MNI να έχουν μικρότερη τιμή, αυτό δεν αποτυπώθηκε στα αποτελέσματα των οίνων. Όσον αφορά την ολική οξύτητα και το pH δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των ραγών στις οποίες παρατηρήθηκε η επίδραση της άρδευσης (Παράγραφος 6.2).

Πίνακας 6.11 Αλκοολικός τίτλος (%vol), pH και ολική οξύτητα (g L⁻¹) στα δείγματα της ποικιλία Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΕΤΟΣ	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΣ ΤΙΤΛΟΣ (%vol)	pH	ΟΛΙΚΗ ΟΞΥΤΗΤΑ (g L ⁻¹ τρυγικού οξέος)
2010	MFI	14.8 ± 0.31 a	3.51 ± 0.02 a	6.86 ± 0.13 a
	MNI	14.6 ± 0.22 a	3.55 ± 0.03 a	6.70 ± 0.05 a
2011	MFI	14.5 ± 0.35 a	3.42 ± 0.01 a	6.82 ± 0.16 a
	MDI	14.8 ± 0.14 a	3.44 ± 0.02 a	6.85 ± 0.24 a
	MNI	14.6 ± 0.25 a	3.45 ± 0.02 a	6.85 ± 0.11 a
2012	MFI	15.2 ± 0.11 a	3.65 ± 0.01 a	6.45 ± 0.25 a
	MDI	15.3 ± 0.27 a	3.66 ± 0.01 a	6.23 ± 0.16 a
	MNI	15.1 ± 0.18 a	3.69 ± 0.01 a	6.33 ± 0.05 a

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις της ίδιας χρονιάς διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05).

Δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία σαφή συμπεράσματα της επίδρασης της άρδευσης στον αλκοολικό τίτλο (Casassa et al., 2015; Gamero et al., 2014; Herrera et al., 2015) και την οξύτητα των οίνων, αλλά έχει παρατηρηθεί αύξηση του pH σε οίνους από αρδευόμενα πρέμνα (Gamero et al., 2014; Herrera et al., 2015). Ωστόσο, οι Casassa et al. (2015) αναφέρουν αύξηση της οξύτητας και μείωση του pH στους οίνους που εφαρμόστηκε ελλειμματική άρδευση πριν τον περκασμό.

6.6.2 Χρωματικά χαρακτηριστικά και προφίλ των ανθοκυανών των οίνων

Τα χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο αναγράφονται στον Πίνακα 6.12. Οι ολικές ανθοκυάνες (TAnth) των οίνων προσδιορίστηκαν σε διαφορετικό επίπεδο συγκεντρώσεων για κάθε έτος. Το 2011 οι τιμές TAnth ήταν χαμηλότερες σε σχέση με το 2010 και 2012, αποτέλεσμα που συμφωνεί με αυτό που προσδιορίστηκε για τη συγκέντρωση των ανθοκυανών στις ράγες.

Ωστόσο, τα MNI δείγματα είχαν τη χαμηλότερη συγκέντρωση TAnth σε σχέση με τα MDI και MFI δείγματα. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες που αναφέρουν αύξηση των TAnth σε συνθήκες ελλειμματικής άρδευσης (Herrera et al., 2015), ενώ οι Gamero et al. (2014) δεν παρατήρησαν επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση TAw.

Η απόχρωση (H) των οίνων δεν παρουσίασε στατιστικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων, ενώ η ένταση (I) του χρώματος των οίνων δεν φαίνεται να σχετίζεται με τη συγκέντρωση των TAnth. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις διαφορές του Δείκτη Ιονισμού (%) ο οποίος κυμάνθηκε σε μεσαίες τιμές (42.05-48.61%) για τα δύο πρώτα χρόνια αλλά αυξημένες για το 2012 (>50%), και εκφράζει το ποσοστό των ανθοκυανών που βρίσκονται σε έγχρωμη μορφή και άρα επηρεάζει την I των οίνων. Σε αντίθεση με την παρούσα μελέτη, έχει αναφερθεί ότι η ελλειμματική άρδευση βοηθάει στην αύξηση της I του χρώματος και στη μείωση της H (Herrera et al., 2015).

Πίνακας 6.12 Χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012. Τιμές με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$).

ΕΤΟΣ	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΟΛΙΚΕΣ ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ (mg L ⁻¹)	ΕΝΤΑΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	ΑΠΟΧΡΩΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	ΔΕΙΚΤΗΣ ΙΟΝΙΣΜΟΥ (%)
2010	MFI	437.3 ± 8.76 a	15.69 ± 0.45 a	0.58 ± 0.00 a	42.05 ± 3.86 a
	MNI	379.5 ± 11.43 b	14.39 ± 0.49 b	0.58 ± 0.01 a	43.64 ± 2.68 a
2011	MFI	318.3 ± 11.22 a	15.27 ± 0.59 a	0.61 ± 0.00 a	48.61 ± 1.34 a
	MDI	345.6 ± 14.36 a	15.99 ± 0.69 a	0.63 ± 0.00 a	48.21 ± 0.78 a
	MNI	297.0 ± 11.09 b	15.99 ± 0.69 a	0.63 ± 0.00 a	44.28 ± 1.83 a
2012	MFI	372.7 ± 50.44 a	13.24 ± 1.21 b	0.62 ± 0.01 a	43.06 ± 1.88 c
	MDI	360.0 ± 37.71 a	12.92 ± 0.99 b	0.64 ± 0.01 a	51.91 ± 3.04 b
	MNI	271.9 ± 12.88 b	16.31 ± 0.53 a	0.63 ± 0.01 a	63.56 ± 1.45 a

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις της ίδιας χρονιάς διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$).

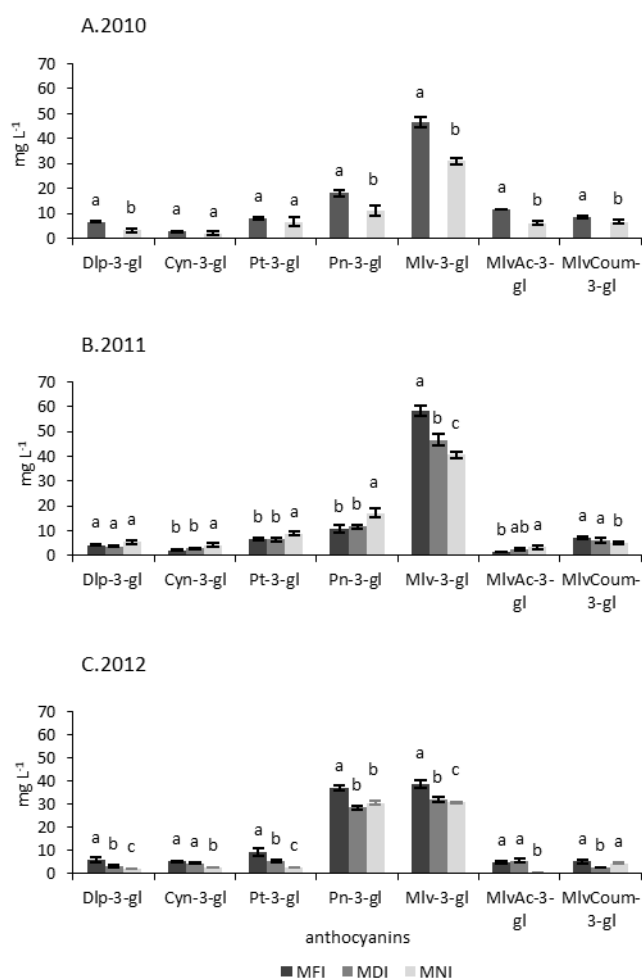
Όπως αναφέρθηκε για τους φλοιούς έτσι και οι οίνοι της ποικιλίας Μαυροτράγανο είχαν ως κύρια ανθοκυάνη τη Mln με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 30,6 έως 58,3 mg L⁻¹ και ποσοστά από 36,5% έως 64,1% (Σχήμα 6.7). Η Pn, η δεύτερη σε συγκέντρωση ανθοκυάνη, προσδιορίστηκε σε συγκεντρώσεις 10,8 – 36,7 mg L⁻¹ και ποσοστά που κυμαίνονται από 11,9% έως 41,9%. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μονομερών ανθοκυανών των φλοιών (παράγραφος 6.3.1) και των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο, το ποσοστό συμμετοχής της Pn είναι σημαντικό. Η παρουσία ή έλλειψη μιας ανθοκυάνης και συνεπώς το ανθοκυανικό προφίλ μπορεί να είναι χαρακτηριστικό μιας ποικιλίας. Στις ράγες της ποικιλίας Λιάτικο προσδιορίστηκαν μόνο οι ανθοκυάνες Cy, Pn και Mln (Kallithraka et al., 2006), ενώ όπως αναφέρεται στην παράγραφο 4.6.1 τους οίνους της ποικιλίας

Ξινόμαυρο δεν προσδιορίστηκε η C_y, η οποία ωστόσο είναι η πλέον ευοξειδωτή και η σε χαμηλότερη συγκέντρωση ανθοκυάνη στους οίνους διαφόρων ποικιλιών.

Η άρδευση φαίνεται να επιδρά θετικά στη συγκέντρωση των κύριων ανθοκυανών (Pn και Mlv), αλλά και των υπολοίπων κυρίως για τα έτη 2010 και 2012, που χαρακτηρίστηκαν και πιο θερμά (Πίνακας 6.1). Συγκεκριμένα για το 2012 η αύξηση της άρδευση επηρέασε θετικά τους μονογλυκοζίτες, συμπεραίνοντας ότι στα πιο θερμά έτη η άρδευση βοηθάει στην αύξηση των ανθοκυανών σε περιπτώσεις που παρατηρούνται χαμηλές βροχοπτώσεις.

Όπως προαναφέρθηκε, αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει τον διαχωρισμό των ποικιλιών σύμφωνα με το ανθοκυανικό προφίλ των σταφυλιών (He et al., 2012; Makris et al., 2006; Zhao et al., 2010), ενώ άλλοι έχουν συσχετίσει ορισμένες ανθοκυάνες για κατηγοριοποίηση των οίνων αλλά και του terroir (Kumšta et al., 2014). Το σύνολο των μονομερών ανθοκυανών είναι αυξημένο στους οίνους που προήλθαν από τα MFI πρέμνα (Πίνακας 6.13) το οποίο είναι σε αντίθεση με προηγούμενες έρευνες που αναφέρουν ότι η αύξηση της άρδευση μειώνει τη συγκέντρωση των ανθοκυανών (Casassa et al., 2015; Herrera et al., 2015; Kennedy et al., 2002).

Στο προφίλ των μονομερών ανθοκυανών των οίνων φαίνεται η μεγάλη συμμετοχή της Pn και της Mlv (Πίνακας 6.13), χωρίς ωστόσο να συμφωνεί η επίδραση της άρδευσης στο προφίλ με την επίδραση στις συγκεντρώσεις των ανθοκυανών. Η διαφορά αυτή οφείλεται στις διακυμάνσεις της



Σχήμα 6.8 Συγκέντρωση των ανθοκυανών (mg L^{-1}) σε οίνους της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη A.2010, B.2011 και C.2012. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για την ίδια ανθοκυάνη διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

ολικής συγκέντρωσης των μονομερών ανθοκυανών η οποία είχε μεγαλύτερες τιμές στην επέμβαση MFI, για όλα τα έτη του πειράματος.

Πίνακας 6.13 Προφίλ των ανθοκυανών (% συγκέντρωση κάθε ανθοκυάνης στις ολικές μονομερείς ανθοκυάνες) και ολικές μονομερείς ανθοκυάνες (mg L^{-1}) σε οίνους της ποικιλίας Μαυροστράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΕΤΟΣ	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΠΡΟΦΙΛ ΑΝΘΟΚΥΑΝΩΝ							ΟΛΙΚΕΣ ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ (mg L^{-1})
		Dlp	Cyn	Pt	Pn	Mlv	MlvAc	MlvCoum	
2010	MFI	6.4a	2.7a	8.0b	17.6a	45.6a	11.5a	8.2b	102.3a
	MNI	4.9b	3.0a	9.9a	16.5a	46.4a	9.3b	10.0a	66.6b
2011	MFI	4.7b	2.4c	7.4c	11.9c	64.1a	1.5c	8.0a	99.1a
	MDI	4.7b	3.7b	8.2b	14.5b	58.3b	3.0b	7.6a	79.7c
	MNI	6.4a	4.9a	10.4a	20.3a	48.0c	3.9a	6.1b	84.4b
2012	MFI	5.7a	4.9a	8.6a	34.9b	36.5c	4.4b	5.0a	105.2a
	MDI	4.0b	5.3a	6.6b	35.0b	39.3b	6.7a	3.2b	81.4b
	MNI	2.8c	3.4b	3.3c	41.9a	42.0a	0.6c	5.9a	72.8c

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις της ίδιας χρονιάς διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$).

6.6.3 Φαινολική σύσταση των οίνων

Η χημική στυπτικότητα (ChA) των οίνων κυμάνθηκε από 169,4 έως 444,4 mg κατεχίνης L^{-1} , ανάλογα με τη χρονιά και την επέμβαση (Πίνακας 6.14). Το πρώτο έτος (2010) οι οίνοι των MFI πρέμνων είχαν υψηλότερες τιμές ChA, ωστόσο τα επόμενα δύο χρόνια παρατηρείται διαφορετικό μοτίβο και οι οίνοι που προήλθαν από MNI πρέμνα χαρακτηρίστηκαν από υψηλότερες τιμές. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η άρδευση είχε ανάλογη επίδραση στην ChA των γιγάρτων αλλά όχι των φλοιών της (Σχήμα 6.4).

Σε προηγούμενη μελέτη για την ποικιλία Merlot δεν παρατηρήθηκε επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ChA (Herrera et al., 2015), ωστόσο στην ποικιλία Cabernet Sauvignon παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης των ταννινών με την ελλειμματική άρδευση από την καρπόδεση μέχρι τη συγκομιδή (Casassa et al., 2015). Επίσης, σε γευστική δοκιμή οίνων στους οποίους εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης, παρατηρήθηκε ότι οι οίνοι από τα πρέμνα με τη χαμηλότερη άρδευση χαρακτηρίστηκαν οργανοληπτικά ως πιο τραχείς και ξηροί (Casassa et al., 2015), ενώ οι Gamero et al. (2014) δεν αναφέρουν επίδραση στη γεύση και στο χρώμα των οίνων, παρά μόνο στο άρωμά τους.

Οι ολικές ταννίνες (TT) για τις χρονιές 2011 και 2012 δεν παρουσίασαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων όπως αναφέρεται και σε προηγούμενες μελέτες (Gamero et al., 2014), παρόλο που το πρώτο έτος του πειράματος οι οίνοι MNI είχαν μεγαλύτερες τιμές. Οι τιμές των TT κυμάνθηκαν από 3,26 έως 4,67 g L^{-1} , οι οποίες θεωρούνται αυξημένες καθώς στην ποικιλία



Tempranillo έχουν προσδιοριστεί μεταξύ 1,3 και 1,5g L⁻¹ (Gamero et al., 2014), ενώ στις ποικιλίες Merlot και Cabernet Sauvignon μικρότερες από 2,0 g L⁻¹. Επίσης παρατηρείται ότι για το 2012 οι τιμές των ΤΤ είναι υψηλότερες σε σχέση με τα δύο προηγούμενα έτη, το οποίο μπορεί να σχετίζεται με τις μεγαλύτερες τιμές φαινολικών στα γίγαρτα ή με την καλύτερη εκχυλισματικότητα των φλοιών που παρατηρήθηκαν το ίδιο έτος.

Τα ολικά φαινολικά (ΤΡ) που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu κυμάνθηκαν από 2,1 έως 3,8g L⁻¹, ανάλογα με το έτος. Η συγκέντρωσή τους επηρεάστηκε από τις συνθήκες άρδευσης και συγκεκριμένα στα ΜΝΙ δείγματα προσδιορίστηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις ΤΡ σε σχέση με τα ΜΦΙ δείγματα. Όπως και στις ΤΤ, οι τιμές των ΤΡ ήταν μειωμένες το έτος 2011 σε σχέση με τα άλλα δύο (Πίνακας 6.14). Ως επιπλέον στοιχείο προσδιορίστηκε ο Δείκτης Ολικών Φαινολικών (ΔΦΟ), καθώς αποτελεί μέτρηση που χρησιμοποιείται ευρέως στα οινοποιεία. Οι τιμές του κυμάνθηκαν από 64 έως 87 και παρατηρείται ανάλογη επίδραση της άρδευσης με αυτή στα ΤΡ. Συγκεκριμένα τα ΜΦΙ δείγματα είχαν τις χαμηλότερες τιμές σε όλα τα έτη του πειράματος, ενώ σε προηγούμενη έρευνα δεν αναφέρεται επίδραση του ΔΦΟ (Gamero et al., 2014).

Πίνακας 6.14 Φαινολική σύσταση των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (ΜΦΙ, αυξημένη; ΜΔΙ ελλειμματική; ΜΝΙ, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΕΤΟΣ	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΓΠΙΚΟΤΗΤΑ (mg κατεχίνης L ⁻¹)	ΟΛΙΚΕΣ ΤΑΝΙΝΕΣ (g L ⁻¹)	ΔΕΙΚΤΗΣ ΟΛΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ	ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ (g γαλλικού οξέος L ⁻¹)	ΔΕΙΚΤΗΣ ΗCL (%)	ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (mM Trolox)
2010	ΜΦΙ	335.9 ± 13.04 a*	3.3 ± 0.07 b	80.1 ± 2.1 a	3.8 ± 0.2 a	25.0 ± 1.1 a	13.4 ± 0.1 a
	ΜΝΙ	284.8 ± 16.49 b	4.2 ± 0.19 a	70.5 ± 3.3 b	3.4 ± 0.1 b	27.9 ± 1.4 a	13.2 ± 0.2 a
2011	ΜΦΙ	208.6 ± 27.71 b	3.7 ± 0.25 a	69.6 ± 0.9 a	2.7 ± 0.1 a	37.7 ± 1.3 a	14.4 ± 0.5 a
	ΜΔΙ	184.1 ± 12.37 b	3.5 ± 0.13 a	70.0 ± 0.7 a	2.6 ± 0.1 a	28.1 ± 1.8 b	14.0 ± 0.0 a
	ΜΝΙ	240.2 ± 13.72 a	3.4 ± 0.16 a	64.4 ± 1.8 b	2.1 ± 0.1 b	26.7 ± 2.6 b	14.0 ± 0.1 a
2012	ΜΦΙ	169.4 ± 50.88 c	4.7 ± 0.29 a	87.7 ± 2.0 a	3.7 ± 0.2 a	19.8 ± 3.3 a	15.5 ± 0.3 a
	ΜΔΙ	299.4 ± 79.31 b	4.3 ± 0.47 a	79.7 ± 2.5 b	3.3 ± 0.2 b	19.7 ± 1.8 a	15.5 ± 0.1 a
	ΜΝΙ	444.4 ± 70.28 a	4.5 ± 0.36 a	75.6 ± 2.9 b	3.0 ± 0.2 b	21.6 ± 4.0 a	15.8 ± 0.0 a

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις της ίδιας χρονιάς διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05).

Η αντιοξειδωτική ικανότητα (ΑΙ) έχει συσχετιστεί σε προηγούμενες έρευνες με τις συγκεντρώσεις των ΤΡ (Arnous et al., 2002b; Monagas et al., 2005; Psarra et al., 2002). Στην παρούσα διδακτορική διατριβή δεν παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές της ΑΙ των οίνων μεταξύ των επεμβάσεων (Πίνακας 6.14), παρόλο που παρατηρήθηκαν διαφορές στα ΤΡ. Όπως βλέπουμε στον Πίνακα 6.14 τα δείγματα που μελετήθηκαν έχουν υψηλό % ΗCl >19 το οποίο αναδεικνύει τη δυναμικότητα της ποικιλίας ως προς την ικανότητα παλαίωσης. Δεν επηρεάστηκε ο %ΗCl από την άρδευση τα έτη 2010 και 2012, ωστόσο το 2011 η ΜΦΙ επέμβαση είχε μεγαλύτερες τιμές.

6.6.3.1 Δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδινών

Οι συγκεντρώσεις των προανθοκυανιδινών (PAs) των οίνων κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα για τις επεμβάσεις MFI και MDI μεταξύ των τριών ετών, ενώ στα MNI οι χαμηλότερες τιμές προσδιορίστηκαν το έτος 2011, το οποίο χαρακτηρίστηκε από περισσότερες βροχοπτώσεις. Σε κάποιες μελέτες έχει αναφερθεί αύξηση της συτυπικότητας με τη συγκέντρωση των PAs (Brossaud et al., 2001), ωστόσο οι Quijada-Morín et al. (2012) αναφέρουν ότι δεν βρήκαν συσχέτιση της συτυπικότητας με τις PAs, παρά μόνο με τις υπομονάδες των μορίων τους. Η άρδευση δεν επηρέασε τη συγκέντρωση των PAs των οίνων τα έτη 2010 και 2012, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες (Casassa et al., 2013). Ωστόσο σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν το 2011, κατά το οποίο η MNI επέμβαση είχε τη χαμηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τις άλλες δυο επεμβάσεις (Πίνακας 6.15).

Ο mDP των οίνων είχε χαμηλότερες τιμές από τον mDP που προσδιορίστηκε στα πολυμερή κλάσματα των φλοιών και των γιγάρτων. Έχει αναφερθεί ότι ο mDP των προανθοκυανιδινών των φλοιών μειώνεται κατά την εκχύλιση τους σε πρότυπο διάλυμα οίνου, πιθανόν λόγω μειωμένης διαλυτότητας ή λόγω διάσπασης των μεγαλύτερων μορίων σε μικρότερα πιο διαλυτά πολυμερή (Hanlin et al., 2011; Monagas et al., 2003; Rinaldi et al., 2015). Επιπλέον, ο mDP μειώνεται με την παλαίωση καθιστώντας τους οίνους πιο “μαλακούς” μετά από μερικά χρόνια (Chira et al., 2011).

Πίνακας 6.15 Συγκέντρωση προανθοκυανιδινών (PAs) και δομικά χαρακτηριστικά τους: μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP), ποσοστό εστεροποίησης (%G), ποσοστό προδελφινιδινών (%P) και ποσοστά τερματικών και επεκτατικών υπομονάδων των προανθοκυανιδινών των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012

ΕΤΟΣ	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	PAs (g L ⁻¹)	mDP	%G	%P	%Term	%Ext
2010	MFI	3.6 ± 0.2 a	3.0 ± 0.1 b*	4.7 ± 0.2 a	4.2 ± 0.8 a	32.5 ± 0.5 a	67.5 ± 0.5 b
	MNI	3.5 ± 0.1 a	3.5 ± 0.2 a	4.4 ± 0.1 b	4.4 ± 0.2 a	30.5 ± 0.3 b	69.5 ± 0.3 a
2011	MFI	3.6 ± 0.2 a	3.1 ± 0.2 b	4.3 ± 0.2 b	5.6 ± 0.8 b	33.4 ± 0.5 a	66.6 ± 0.5 b
	MDI	3.5 ± 0.3 a	3.3 ± 0.1 b	4.1 ± 0.3 a	5.7 ± 0.5 b	30.6 ± 0.8 b	69.4 ± 0.8 a
	MNI	2.9 ± 0.1 b	3.7 ± 0.1 a	4.7 ± 0.3 a	6.5 ± 0.5 a	31.8 ± 0.5 b	68.2 ± 0.5 a
2012	MFI	3.7 ± 0.2 a	3.0 ± 0.1 b	4.6 ± 0.5 b	4.2 ± 0.5 b	33.0 ± 0.5 a	67.0 ± 0.5 b
	MDI	3.6 ± 0.3 a	3.1 ± 0.2 b	5.9 ± 0.1 a	4.4 ± 0.4 b	33.8 ± 1.1 a	66.2 ± 1.1 b
	MNI	3.7 ± 0.1 a	3.5 ± 0.2 a	5.2 ± 0.3 a	5.2 ± 0.6 a	30.4 ± 0.7 b	69.6 ± 0.7 a

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις της ίδιας χρονιάς διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05).

Οι τιμές που προσδιορίστηκαν για την ποικιλία Μαυροτράγανο κυμάνθηκαν από 3,0 έως 3,7. Οι Chira et al. (2011) αναφέρουν ότι ο mDP εξαρτάται από τις ποικιλίες και συσχετίζεται με τη συτυπικότητα, συγκεκριμένα για την ποικιλία Merlot η συτυπικότητα άρχισε να αυξάνεται από mDP 2,5, ενώ στην ποικιλία Cabernet Sauvignon από mDP 2,0 με συνεχή αύξηση έως mDP 7,6. Την αύξηση της συτυπικότητας με την αύξηση του mDP αναφέρουν αρκετοί ερευνητές (Chira et al.,



2011; Ricardo da Silva et al., 1991). Αντιθέτως, άλλοι ερευνητές (Brossaud et al., 2001; Quijada-Morín et al., 2012) δεν αναφέρουν συσχέτιση της στυπτικότητας με τον mDP και υποστηρίζουν ότι σημαντικότερο ρόλο έχουν οι επεκτατικές και τερματικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών (Quijada-Morín et al., 2012). Η άρδευση επηρέασε τον mDP αρνητικά, με αποτέλεσμα στη MNI επέμβαση να προσδιοριστούν μεγαλύτερες τιμές mDP σε σχέση με τις MDI και MFI, οι οποίες δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές (Πίνακας 6.15). Οι οίνοι με μεγαλύτερο mDP, όπως αυτοί των επεμβάσεων MNI, τείνουν να είναι πιο στυφοί σε σχέση με αυτούς που έχουν μικρότερο mDP (Chira et al., 2011).

Η εστεροποίηση των προανθοκυανιδινών με γαλλικό οξύ αυξάνει την αντίδραση των ταννινών με τις πρωτεΐνες και η αύξηση του %G έχει αναφερθεί ότι επηρεάζει θετικά την στυπτικότητα και την τραχύτητα των προανθοκυανιδινών (Chira et al., 2011; Rinaldi et al., 2014; Vidal et al. 2003). Οι τιμές %G των οίνων κυμάνθησαν από 4,1 - 5,9% για όλα τα έτη του πειράματος. Η άρδευση επηρέασε το %G των οίνων. Τα MNI πρέμνα είχαν μικρότερη τιμή %G σε σχέση με τα MFI κατά το πρώτο έτος του πειράματος, ωστόσο για τα επόμενα δύο έτη (2011 και 2012) παρατηρήθηκε το αντίθετο (Πίνακας 6.15). Οι οίνοι των MFI και MDI επεμβάσεων παρουσίασαν σημαντικές διαφορές του %G και τα MFI είχαν μικρότερες τιμές σε σχέση με τα MDI. Ερευνητές αναφέρουν ότι οι οίνοι με μεγαλύτερο %G είναι πιο στυφοί σε σχέση με αυτούς που έχουν μικρότερες τιμές (Chira et al., 2011).

Το %P των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο κυμάνθησε σε χαμηλά ποσοστά (4,2-6,5%) σε σχέση με αυτά που έχουν προσδιοριστεί σε άλλες ποικιλίες (Hanlin et al. 2011; Monagas et al., 2003; Quijada-Morín et al., 2012). Η αύξηση του %P έχει συσχετιστεί αρνητικά με τη στυπτικότητα των προανθοκυανιδινών των οίνων από αρκετούς ερευνητές (Quijada-Morín et al., 2012). Το %P μεταβάλλεται μεταξύ των ετών, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενες έρευνες (Chira et al., 2011), και στην παρούσα μελέτη για τα πιο θερμά έτη (2010 και 2012) φαίνεται να έχει χαμηλότερες τιμές (Πίνακας 6.15). Η άρδευση επηρέασε το %P τα δύο από τα τρία έτη του πειράματος (2011 και 2012), καθώς το 2010 δεν παρουσιάστηκαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων. Τα MNI πρέμνα έδωσαν οίνους με υψηλότερη τιμή %P σε σχέση με τις άλλες δύο επεμβάσεις (MFI και MDI), οι οποίες δεν είχαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων τους.

Τα ποσοστά συμμετοχής των τερματικών υπομονάδων των προανθοκυανιδινών κυμάνθησαν από 30,4% έως 33,8% και των επεκτατικών υπομονάδων από 66,2% έως 69,6%, ενώ δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες μεταβολές μεταξύ των ετών (Πίνακας 6.15). Σε όλα τα έτη η MNI επέμβαση είχε χαμηλότερα ποσοστά τερματικών υπομονάδων και υψηλότερα επεκτατικών, ενώ το αντίστροφο παρατηρήθηκε για τη MFI επέμβαση. Η MDI επέμβαση είχε το μικρότερο ποσοστό τερματικών υπομονάδων το 2011 και με σημαντική διαφορά από της MFI, όχι όμως και το 2012.

Στις προανθοκυανιδίνες των οίνων προσδιορίστηκαν οι C, EC, ECG και EGC ως τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των μορίων τους (Πίνακας 6.16), παρόλο που η EGc δεν προσδιορίστηκε ως τερματική υπομονάδα στις ράγες (Παράγραφος 6.5.3). Ορισμένοι ερευνητές προσδιόρισαν μόνο

Πίνακας 6.16 Τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη; MDI ελλειμματική; MNI, απουσία άρδευσης) για τα έτη 2010, 2011 και 2012.

ΤΕΡΜΑΤΙΚΕΣ ΥΠΟΜΟΝΑΔΕΣ									
ΕΤΟΣ	ΕΠΕΜΒΑΣΗ	%Ct		%ECt		%ECGt		%EGCt	
2010	MFI	35.5 ±	1.2 a*	51.2 ±	1.5 b	11.2 ±	1.2 a	2.1 ±	0.5 b
	MNI	26.6 ±	1.5 b	58.4 ±	1.1 a	11.5 ±	2.1 a	3.5 ±	0.4 a
2011	MFI	32.8 ±	1.3 a	55.8 ±	1.1 c	9.0 ±	0.6 b	2.4 ±	0.2 b
	MDI	24.7 ±	0.6 b	63.1 ±	1.2 b	8.9 ±	0.2 b	3.4 ±	0.7 a
	MNI	19.6 ±	1.4 c	67.3 ±	0.9 a	10.1 ±	0.2 a	3.0 ±	0.4 a
2012	MFI	37.7 ±	0.7 a	48.9 ±	1.2 b	11.7 ±	1.3 b	1.6 ±	0.4 b
	MDI	31.5 ±	1.3 b	51.4 ±	1.3 a	14.9 ±	2.6 ab	2.3 ±	0.2 a
	MNI	27.3 ±	1.6 b	53.5 ±	1.0 a	17.1 ±	3.6 a	2.1 ±	0.4 a
ΕΠΕΚΤΑΤΙΚΕΣ ΥΠΟΜΟΝΑΔΕΣ									
		%Ce		%ECe		%ECGe		%EGCe	
2010	MFI	18.5 ±	0.8 b	74.8 ±	0.7 a	1.5 ±	0.5 a	5.2 ±	0.4 a
	MNI	23.4 ±	0.8 a	70.5 ±	0.8 b	1.3 ±	0.8 a	4.8 ±	0.7 a
2011	MFI	26.3 ±	1.5 a	64.8 ±	1.2 c	1.7 ±	0.2 a	7.2 ±	0.4 b
	MDI	24.1 ±	1.2 a	67.4 ±	0.8 b	1.8 ±	0.3 a	6.8 ±	0.6 b
	MNI	18.8 ±	1.5 b	71.0 ±	1.3 a	2.1 ±	0.2 a	8.1 ±	0.3 a
2012	MFI	19.7 ±	1.6 a	73.8 ±	0.9 b	1.1 ±	0.2 a	5.4 ±	0.5 b
	MDI	20.1 ±	1.8 a	73.3 ±	0.7 b	1.1 ±	0.3 a	5.5 ±	0.4 b
	MNI	13.9 ±	0.8 b	78.8 ±	1.0 a	0.8 ±	0.3 a	6.5 ±	0.6 a

* Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις της ίδιας χρονιάς διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$).

την Ct και την ECt ως τερματικές υπομονάδες στους οίνους (Hanlin et al., 2011; Monagas et al., 2003), ενώ οι Quijada-Morín et al. (2012) δεν προσδιόρισαν την ECGe ως επεκτατική υπομονάδα. Επιπλέον, σύμφωνα με τη βιβλιογραφική έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί για την παρούσα διδακτορική διατριβή, είναι η πρώτη φορά που μελετάται η επίδραση της άρδευσης στις υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των οίνων.

Ως κύρια τερματική υπομονάδα των προανθοκυανιδινών των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο προσδιορίστηκε η ECt (48,9%-67,3%), εν αντιθέσει με άλλες ποικιλίες (Hanlin et al., 2011; Quijada-Morín et al., 2012) και δεύτερη σε ποσοστά ήταν η Ct. Η EGCt έχει συσχετιστεί αρνητικά με τη στυπτικότητα (Quijada-Morín et al. 2012; Rinaldi et al., 2014, Vidal et al., 2003) και στην παρούσα μελέτη έχει προσδιοριστεί σε χαμηλά ποσοστά (<3.5%). Όσον αφορά την άρδευση, παρατηρήθηκε σημαντική επίδραση στα ποσοστά των τερματικών υπομονάδων. Τα MFI δείγματα των οίνων είχαν

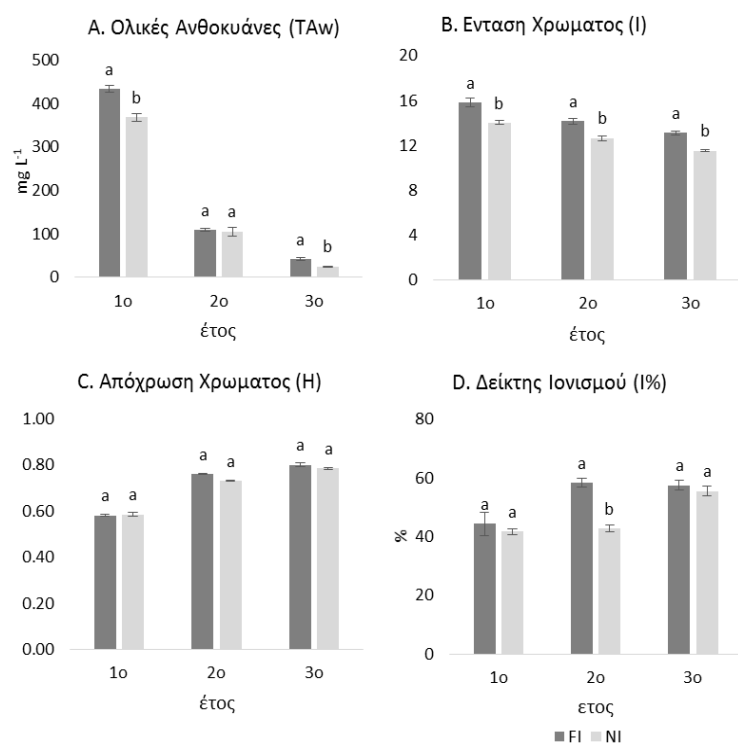
μικρότερες τιμές των %ECt, %ECgt και %EGCt, και μεγαλύτερη τιμή της %Ct σε σχέση με τα MNI. Σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν και μεταξύ των δειγμάτων MFI και MDI, κυρίως στα ποσοστά της ECt και της Ct. Τα MDI δείγματα είχαν μικρότερη τιμή %Ct και μεγαλύτερη %ECt από τις αντίστοιχες των MFI δειγμάτων (Πίνακας 6.16).

Η ECe ήταν η κύρια επεκτατική υπομονάδα των προανθοκυανιδινών των οίνων σε ποσοστά που κυμάνθηκαν από 63,9% έως 78,9%, όπως έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Hanlin et al., 2011; Monagas et al., 2003; Quijada-Morín et al., 2012), με επόμενη μεγαλύτερη την %Ce (Πίνακας 6.16). Αυξημένες τιμές του %ECe παρατηρήθηκαν στα γίγαρτα της ποικιλίας, εν αντιθέσει με τους φλοιών που ήταν αρκετά χαμηλά. Τη χαμηλότερη συμμετοχή είχε η ECGe σε ποσοστά μικρότερα από 2,1%. Οι Quijada-Morín et al. (2012), αναφέρουν ότι η συτυπτικότητα αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού της ECe, ενώ μειώνεται με τη αύξηση της %EGCe, όπως αναφέρεται και στην Παράγραφο 5.6.

Οι επεκτατικές υπομονάδες επηρεάστηκαν από την άρδευση και συγκεκριμένα η MFI επέμβαση είχε χαμηλότερες τιμές της %ECe και υψηλότερες της %Ce σε σχέση με τη MNI, σε όλα τα έτη του πειράματος. Η %EGCe δεν επηρεάστηκε από την άρδευση το 2010, ωστόσο τα επόμενα έτη (2011 και 2012) τα MNI δείγματα είχαν ψηλότερο ποσοστό EGGe, το οποίο μπορεί να συντελέσει στη χαμηλότερη συτυπτικότητα των οίνων (Quijada-Morín et al., 2012). Η ECGe δεν παρουσίασε στατιστικές διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων, ενώ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων MFI και MDI στις επεκτατικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών.

6.6 Επίδραση της άρδευσης και του χρόνου παλαίωσης στους οίνους

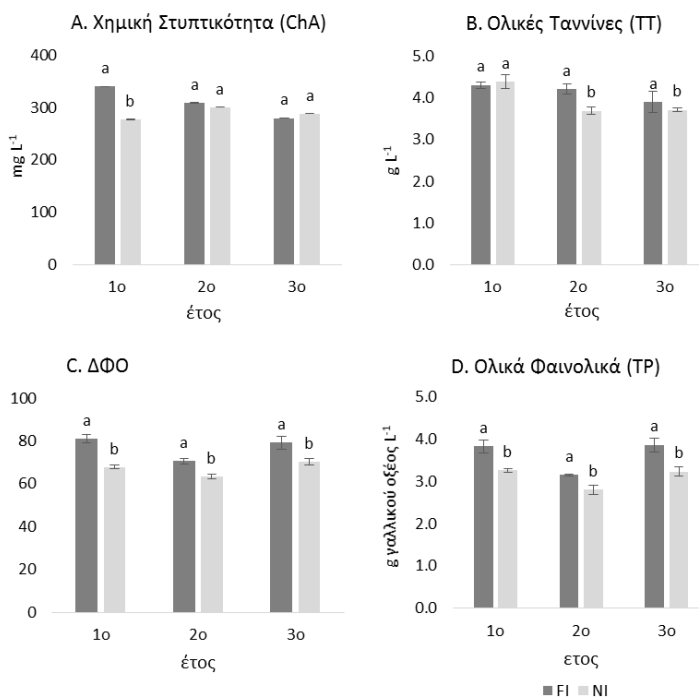
Οι αναλύσεις για τον χαρακτηρισμό της φαινολικής σύστασης και του χρώματος των οίνων επαναλήφθηκαν για τρία συνεχόμενα έτη στα δείγματα του



Σχήμα 6.9 Μεταβολή των χαρακτηριστικών του χρώματος των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο κατά τη διάρκεια τριών ετών όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη και MNI, απουσία άρδευσης). Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

έτους 2010 με σκοπό την παρατήρηση της εξέλιξης των συστατικών τους αλλά και την επίδραση της άρδευσης σε αυτά.

Τα χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων όπως ήταν αναμενόμενο μεταβλήθηκαν έντονα κατά τη διάρκεια των τριών ετών. Οι TAnth μειώθηκαν μετά το πρώτο έτος φτάνοντας το 70% της αρχικής τους συγκέντρωσης, ενώ μετά τα τρία έτη στη φιάλη η μείωση αυτή άγγιξε το 90% και για τις δύο επεμβάσεις. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.9A η συγκέντρωση των TAnth ήταν μικρότερη στα δείγματα που δεν αρδεύτηκαν μετά την πάροδο των τριών ετών. Σε όλα τα δείγματα η I μειώθηκε βαθμιαία έως 17% τον τρίτο χρόνο (Σχήμα 6.9B), ενώ παρατηρήθηκε ότι τα MFI δείγματα είχαν



Σχήμα 6.10 Μεταβολή των χαρακτηριστικών της γεύσης των οίνων της ποικιλίας Μαυροστράγανο κατά τη διάρκεια τριών ετών όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (MFI, αυξημένη και MNI, απουσία άρδευσης). Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις επεμβάσεις για το ίδιο έτος διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τα MNI. Το ποσοστό μείωση της I δεν είναι ανάλογο της μείωσης των TAnth, καθώς η τιμή της I εξαρτάται και από σύμπλοκα που δημιουργούνται μεταξύ των ανθοκυανών και των ταννινών σταθεροποιώντας το χρώμα, αλλά και από την αλλαγή του I που φαίνεται να αυξάνεται με τα χρόνια (Σχήμα 6.9D). Η απόχρωση (H) αυξάνεται με την παλαίωση και παρατηρήθηκε ότι αυξήθηκε με τον ίδιο ρυθμό χωρίς να επηρεαστεί από την άρδευση των πρέμνων από τα οποία προήλθαν οι εξεταζόμενοι οίνοι Σχήμα 6.9C. Η ChA των οίνων το πρώτο έτος επηρεάστηκε από την

άρδευση και τα MFI πρέμνα είχαν μεγαλύτερες τιμές. Παρατηρήθηκε μικρή μείωση κατά τη διάρκεια των τριών ετών για τα MFI δείγματα της τάξης του 17% ενώ για τα MNI δεν παρατηρήθηκε μείωση κατά το ίδιο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, το δεύτερο και τρίτο έτος δεν υπήρχαν στατιστικές διαφορές της ChA των δειγμάτων (Σχήμα 6.10A).

Οι TT των επεμβάσεων MFI και MNI παρουσίασαν σημαντικές διαφορές τον δεύτερο και τον τρίτο χρόνο, με τα MNI να έχουν μικρότερες τιμές. Παράλληλα, υπήρξε μείωση των TT με την πάροδο των χρόνων, που για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα κυμάνθηκε στο 10% για τα MFI και στο 15% για τα MNI δείγματα Σχήμα 6.10 B). Ο ΔFO και τα TP (Σχήματα 6.10 C&D) των δειγμάτων

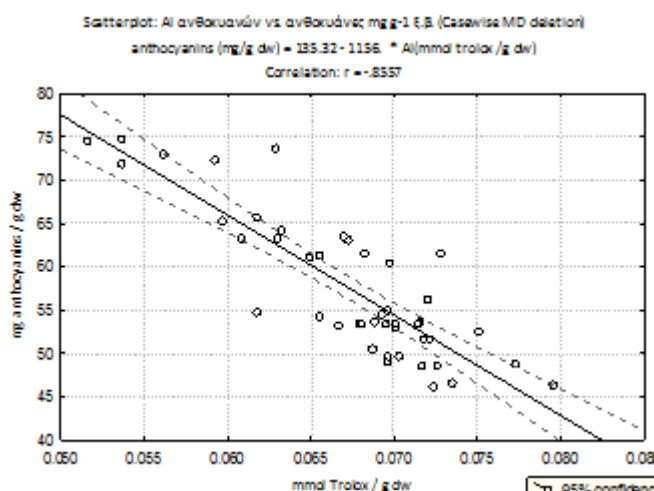
ακολουθούν το ίδιο μοτίβο κατά τη διάρκεια του εξεταζόμενου χρόνου παραμονής στη φιάλη. Για όλα τα έτη τα δείγματα MFI είχαν μεγαλύτερες τιμές των δύο αυτών παραμέτρων. Κατά τη διάρκεια των τριών ετών παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση των τιμών τη δεύτερη χρονιά, η οποία ακολουθήθηκε από αύξηση τον τρίτο χρόνο.

6.7 Συσχέτιση των χημικών αναλύσεων των ραγών με τις χημικές αναλύσεις των οίνων

Το σύνολο των μονομερών ανθοκυανών σχετίστηκε αρνητικά (Σχήμα 6.11) με την

αντιοξειδωτική ικανότητα (AI) στα εκχυλίσματα των ανθοκυανών των φλοιών ($r=-0,857$, $p<0.01$) όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 4.3. Επιπλέον, παρατηρήθηκε θετική συσχέτιση μεταξύ της AI των φλοιών και των γιγάρτων με αρκετές παραμέτρους που προσδιορίστηκαν στις ράγες

(Πίνακας 6.17), όπως το σύνολο των μονομερών/ολιγομερών ($r=0,75$), το ποσοστό των ολιγομερών ($r=0,96$), ο mDP των ολιγομερών ($r=0,66$), τα TP ($r=0,88$), η ChA ($r=0,55$), το %G των πολυμερών ($r=0,81$) και το %G των ολιγομερών κλασμάτων ($r=0,90$), ενώ αρνητική συσχέτιση παρατηρήθηκε με το ποσοστό των πολυμερών προανθοκυανιδινών ($r=-0,96$). Ο mDP των φλοιών και των γιγάρτων συσχετίστηκε αρνητικά με τα ποσοστά της Ce ($r=-0,58$) και της ECGe ($r=-0,54$) ως επεκτατικές υπομονάδες (Πίνακας 6.17). Κάτι ανάλογο έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη έρευνα όπου υψηλές τιμές ECGe παρατηρήθηκαν σε μόρια με $DP<5$ (Hanlin et al. 2011). Αντιθέτως, δεν υπήρξε συσχέτιση με την EGGe, που όπως αναφέρεται από προηγούμενες έρευνες τα μεγάλα ποσοστά EGGe συνδέονται με αυξημένο DP προανθοκυανιδινών (Hanlin et al. 2011).



Σχήμα 6.11 Συσχέτιση των ολικών ανθοκυανών (mg g^{-1} ξ.β.) με την αντιοξειδωτική ικανότητα ($\text{mmol Trolox g}^{-1}$ ξ.β.) των εκχυλισμάτων των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο

Πίνακας 6.17 Συσχετίσεις μεταξύ των χημικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν στους φλοιούς και τα γιγάρτα.

	φλοιοί & γιγάρτα			
	AI	ChA	TP	mDP
ChA	0.55*	-	0.68*	-
TP	0.88**	0.68*	-	-
Σ μον/ολιγ	0.75*	-	0.63	-
mDP ολιγ.	0.66*	-	-	-
%G πολ.	0.81*	0.74*	0.96**	-
%G ολιγ.	0.90**	0.78*	0.92**	-
%ολιγ.	0.96**	0.70*	0.94**	-
%πολ.	-0.96**	-0.70*	-0.94**	-
%Ct	0.63*	0.62	0.69*	-
%ECt	-	-	-0.83**	-
%ECGt	-0.83**	-	0.81**	-
%Ce	-	-	-	-0.58*
%EGCe	0.94**	-	0.94**	-
%EGGe	-	-	-	-0.54*
%EGCe	-0.92**	-0.61*	-0.94**	-

** ο συσχετισμός είναι σημαντικός σε επίπεδο 0.01 (two-tailed).

* ο συσχετισμός είναι σημαντικός σε επίπεδο 0.05 (two-tailed).

Η ChA και τα TP συσχετίστηκαν θετικά μεταξύ τους, ενώ ενδιαφέρον αποτελεί ότι και οι δύο μετρήσεις συσχετίστηκαν θετικά το ποσοστό των ολιγομερών και αρνητικά με το ποσοστό των πολυμερών προανθοκυανιδινών (Πίνακας 6.17). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι δύο μέθοδοι προσδιορίζουν προανθοκυανιδίνες με μικρότερα μόρια και η αύξηση των πολυμερών προανθοκυανιδινών μειώνει τις τιμές τους. Όσον αφορά τα TP παρατηρήθηκε συσχέτιση με τα δομικά χαρακτηριστικά των προανθοκυανιδινών και συγκεκριμένα θετική συσχέτιση με τα ποσοστά της Ct, της ECGt και της ECe, ενώ αρνητική συσχέτιση με τα ποσοστά της EGGe και της ECt. Η στυπτικότητα έχει συσχετιστεί θετικά με τα TP και το %ECe και αρνητικά με το %EGGe (Παράγραφος

Πίνακας 6.18 Συσχετίσεις μεταξύ των χημικών παραμέτρων των οίνων με αυτές που προσδιορίστηκαν στους φλοιούς και τα γιγάρτα.

	οίνοι												
	ChA	TT	ΔΦΟ	TP	AI	%ECt	%ECGt	%EGCt	%ECe	%EGGe	%EGCe	%G	%P
γιγάρτα	ChA	0.81*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	TP	-	0.80*	0.74*	-	0.86**	-	-	-	-	-	-	-
	Σ μον/ολιγ	-	-	-	-	-	-	-	-	0.86**	-	-	-
	mDP ολιγ.	-	-	-	-	-	-	0.84**	-	-	-	-	-
	mDP πολ.	-	-	-	-0.75*	-	0.85**	-	-	0.89**	-	-	-
	%ECG	-	-	-	-	-	0.86**	-	-	-	-	-	-
	%G πολ.	-	-	-	-	0.83**	-	0.89**	-	-	-	0.74*	-
	%Ct ολιγ.	0.85**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	%Ce ολιγ.	0.72*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	%ECe ολιγ.	-	-	-	-	-	-	-	-0.85**	-	-	-	-
φλοιοί	Σ μον/ολιγ	-	-	-	-	-	-	-0.85**	-	-	-	-	-
	mDP ολιγ.	-	0.73*	-	-	0.97**	-	-	-	-	-	0.73*	-
	mDP πολ.	-	-	0.87*	-	0.72*	-	-0.91**	-	-	-	-	-
	%G πολ.	-	-	-	-	-0.95**	-	-	-	-	-	-	-
	%EGGe πολ.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.82*	-	0.74*
	%ECt ολιγ.	-	-	-	0.85*	-	-	-	-	-	-	-	-
	%ECt πολ.	-	-	-	-	-	0.85*	-	-	-	-	-	-
	%EGGe ολιγ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.71*	-	-

** ο συσχετισμός είναι σημαντικός σε επίπεδο 0.01 (two-tailed).

* ο συσχετισμός είναι σημαντικός σε επίπεδο 0.05 (two-tailed).

5.6), συνεπώς είναι πιθανή η συσχέτιση των παραμέτρων. Όπως έχει αναφερθεί από τους Rinaldi et al. (2014) η παρουσία της ECG ως τερματική υπομονάδα επηρεάζει την στυπτικότητα των φλοιών και γιγάρτων και είναι εμφανής στην παρούσα μελέτη η θετική της συσχέτιση με τα TP.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση της ChA των οίνων με την ChA των γιγάρτων ($r=0,81$), αλλά και με την C ως τερματική ($r=0,85$) και επεκτατική ($r=0,72$) υπομονάδα των ολιγομερών των γιγάρτων, ενώ δεν παρατηρήθηκε καμία συσχέτιση με τις παραμέτρους που προσδιορίστηκαν στους φλοιούς (Πίνακας 6.18). Επίσης, οι TT και το ΔΦΟ των οίνων συσχετίστηκαν θετικά με τα TP



($r=0,80$ και $r=0,74$ αντίστοιχα) και αρνητικά με τον mDP των πολυμερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων. Επιπλέον, θετική συσχέτιση των ΤΤ και ΔΦΟ των οίνων παρατηρήθηκε και με τον mDP των ολιγομερών και τον mDP των πολυμερών των φλοιών, αντίστοιχα. Ενδιαφέρον αποτελεί ότι δεν βρέθηκε καμία συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας των ραγών σε ανθοκυάνες με τους αντίστοιχους οίνους.

Ο mDP των οίνων δεν παρουσίασε καμία συσχέτιση με τις τιμές των mDP που προσδιορίστηκαν στους φλοιούς και στα γιγάρτα, ούτε με κάποια άλλη παράμετρο των ραγών. Ωστόσο, συσχέτιση με τις παραμέτρους των ραγών παρουσίασε το %G των οίνων με τον mDP των ολιγομερών των φλοιών ($r=0,73$), το %ECGt με τα συνολικά ποσοστά της ECG ως υπομονάδα των γιγάρτων ($r=0,79$) και τον %G των πολυμερών των γιγάρτων ($r=0,74$), ενώ το %P συσχετίστηκε θετικά με την EGC ως επεκτατική υπομονάδα των φλοιών ($r=0,74$) (Πίνακας 6.18). Τα TP παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση με τον mDP των πολυμερών των γιγάρτων και θετική με το %ECt των ολιγομερών των φλοιών, ενώ το %ECt των πολυμερών των φλοιών είχε θετική συσχέτιση με το %ECt των οίνων. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.18, οι επεκτατικές και τερματικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των οίνων συσχετίστηκαν με τις αντίστοιχες των φλοιών ή των γιγάρτων.

6.8 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Στα πλαίσια του πειράματος οι επεμβάσεις άρδευσης και μη που εφαρμόστηκαν στα πρέμνα της ποικιλίας Μαυροτράγανο διαχωρίστηκαν με βάση το υδατικό δυναμικό του βλαστού. Η άρδευση αύξησε το βάρος της ράγας τα δύο (2011 και 2012) από τα τρία έτη, ενώ ταυτόχρονα αύξησε το ποσοστό του φλοιού και μείωσε το ποσοστό των γιγάρτων στη ράγα. Οι ράγες έχουν τη μικρότερη συμμετοχή γιγάρτων σε σχέση με τους φλοιούς και το βάρος τους επηρεάστηκε από το έτος της συγκομιδής. Η άρδευση αύξησε τη συγκέντρωση των TSS και το pH των ραγών, ενώ μείωσε την οξύτητά τους. Οι αυξημένες τιμές των με την άρδευση μπορεί να σχετίζονται με την ευνοϊκότερη διεξαγωγή της φωτοσύνθεσης κάτω από πιο ευνοϊκές υδατικές συνθήκες.

Η ποικιλία Μαυροτράγανο είναι μία πλούσια σε ανθοκυάνες ποικιλία στην οποία ο μονογλυκοζίτης της Pn είναι μία από τις κυρίαρχες ανθοκυάνες και σύμφωνα με τα αποτελέσματα ίσως αποτελεί χαρακτηριστικό της ποικιλίας, καθώς τα ποσοστά της φτάνουν το 32%. Παρά τις μεταβολές στη συγκέντρωση των ολικών μονομερών ανθοκυανών μεταξύ των ετών, το προφίλ τους παρέμεινε σταθερό και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για την ταξινόμηση και τον διαχωρισμό της ποικιλίας, όπως έχει προταθεί και για άλλες ποικιλίες. Ανάλογα με το έτος οι ολικές ανθοκυάνες μεταβλήθηκαν, ενώ οι χαμηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στο έτος με την αυξημένη βροχόπτωση και τη χαμηλότερη μέση θερμοκρασία, και πιθανόν να συνδέονται με τη μείωση της συγκέντρωσης των TSS κατά την ωρίμανση. Η άρδευση επηρέασε θετικά την περιεκτικότητα των ανθοκυανών στη

ράγα για τα δύο έτη (2011 και 2012), το οποίο συνδέεται με το μέγεθός της. Η ποικιλία Μαυροτράγανο παρουσίασε αυξημένη εκχυλισματικότητα ανθοκυανών ($AE < 30\%$) σε όλες τις επεμβάσεις, ενώ η εκχύλιση τους βελτιώθηκε από τις συνθήκες της ελλειμματικής άρδευσης (MDI), της οποίας τα Ψmidday κυμάνθηκαν από $-1,35$ MPa έως $-1,25$ MPa, που σύμφωνα και με άλλους ερευνητές αυτό το εύρος τιμών ευνοεί τα χαρακτηριστικά της ποιότητας των σταφυλιών.

Τα ολικά φαινολικά των γιγάρτων δεν επηρεάστηκαν από την άρδευση στην ποικιλία Μαυροτράγανο, αλλά με την αύξησή της μειώθηκαν των φλοιών. Ωστόσο, η άρδευση φαίνεται ότι επηρέασε αρνητικά την χημική στυπτικότητα των γιγάρτων και θετικά των φλοιών, τουλάχιστον τα δύο από τα τρία έτη. Ανεξάρτητα από τις συνθήκες άρδευσης, τα δείγματα που παρουσίασαν υψηλή συγκέντρωση ταννινών στα γίγαρτα είχαν χαμηλή συγκέντρωση ταννινών στους φλοιούς και το αντίστροφο.

Στην ποικιλία Μαυροτράγανο η C είναι η κύρια φαινολική ένωση των μονομερών/ολιγομερών στα γίγαρτα και στους φλοιούς. Τα γίγαρτα σε σχέση με τους φλοιούς εμπεριέχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση προανθοκυανιδινών, κυρίως μονομερών (C και EC), μικρότερη ποσότητα προανθοκυανιδίνης A2, ενώ απουσιάζουν η EGC και η EGCG. Η διαφορά στη σύσταση επηρεάζει τον τρόπο διαχείρισης της πρώτης ύλης κατά την οινοποίηση, καθώς τα μονομερή είναι πιο πικρά από τα διμερή, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης τους αυξάνει την ένταση και τη διάρκεια της πικράδας. Επιπλέον, η EGC έχει συσχετιστεί αρνητικά με τη στυπτικότητα και σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε θετική επίδραση της άρδευσης στην EGC των φλοιών και αρνητική στο σύνολο των μονομερών, της προανθοκυανιδίνης B2 και το σύνολο των μονομερών/ολιγομερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων και των φλοιών της ποικιλίας Μαυροτράγανο στις συγκεκριμένες κλιματολογικές συνθήκες. Ωστόσο, δεν υπήρξε εμφανής επίδραση στις προανθοκυανιδίνες C1 και A2, στην ECG και στην EGCG.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των γιγάρτων είχε τιμές μεγαλύτερες από αυτές των φλοιών, ενώ η άρδευση επηρέασε θετικά την AI των γιγάρτων και των φλοιών. Επιπλέον, η AI συσχετίστηκε θετικά με αρκετές μεθόδους όπως το σύνολο των μονομερών/ολιγομερών, το ποσοστό των ολιγομερών, τον mDP των ολιγομερών, τα TP, την ChA και το %G των πολυμερών και ολιγομερών κλασμάτων, ενώ αρνητική συσχέτιση βρέθηκε με το ποσοστό των πολυμερών προανθοκυανιδινών και το σύνολο των μονομερών ανθοκυανών.

Μαζί με τη συγκέντρωση των φαινολικών των ραγών μιας ποικιλίας, η γνώση του μεγέθους αλλά και της δομής των μορίων των ταννινών των σταφυλιών αποτελεί εργαλείο για τον τρόπο επεξεργασίας του σταφυλιού και για τη μέθοδο οινοποίησης που θα μπορούσε να εφαρμοστεί στην κάθε ποικιλία. Οι mDP των πολυμερών των φλοιών και των γιγάρτων της ποικιλίας Μαυροτράγανο



κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα, εν αντιθέσει με άλλες ποικιλίες, και ίσως το χαρακτηριστικό αυτό να οφείλεται στην ποικιλία. Επιπλέον οι φλοιοί είχαν χαμηλότερες τιμές %G και υψηλότερες %P σε σχέση με τα γίγαρτα που χαρακτηρίστηκαν από υψηλό ποσοστό συμμετοχής των ολιγομερών προανθοκυανιδινών. Συνεπώς τα γίγαρτα θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν από μεγαλύτερη πικράδα ενώ η στυπτικότητα των φλοιών που συνδέεται αρνητικά με την παρουσία του %P είναι χαμηλότερη. Η άρδευση επηρέασε θετικά τον mDP και το %P των πολυμερών προανθοκυανιδινών των φλοιών και αρνητικά τον mDP των ολιγομερών των γιγάρτων, ενώ δεν επηρεάστηκαν τα πολυμερή των γιγάρτων και τα ολιγομερή των φλοιών. Επιπλέον, επηρέασε θετικά την τιμή του %G των ολιγομερών προανθοκυανιδινών τόσο στους φλοιούς όσο και στα γίγαρτα, τουλάχιστον τα δύο από τα τρία έτη του πειράματος.

Συνεπώς, στα αρδευόμενα πρέμνα οι πολυμερείς προανθοκυανιδίνες χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερης αλυσίδας μόρια τα οποία είναι λιγότερο στυφά. Επιπλέον, οι ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες τους, που εκχυλίζονται πιο εύκολα κατά την οινοποίηση, πιθανόν να είναι πιο στυφές εξαιτίας της αύξησης του %G. Ωστόσο, το σημαντικότερο ρόλο στη στυπτικότητα έχει η δομή των προανθοκυανιδινών.

Οι προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων της ποικιλίας Μαυροτράγανο αποτελούνται από τις C, EC και ECG ως τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες ενώ στους φλοιούς έχει προσδιοριστεί επιπλέον και η EGc. Η κυρίαρχη επεκτατική υπομονάδα στα πολυμερή και ολιγομερή κλάσματα των γιγάρτων είναι η EC και των φλοιών η EGC. Η EC είναι η κύρια τερματική υπομονάδα στα ολιγομερή κλάσματα των γιγάρτων καθώς και στα ολιγομερή και πολυμερή των φλοιών. Η δομή των προανθοκυανιδινών είναι σημαντική καθώς επηρεάζει τη σύνδεση μεταξύ των πρωτεϊνών και των δραστικών θέσεων των προανθοκυανιδινών. Οι υπομονάδες των προανθοκυανιδινών κυρίως οι επεκτατικές, έχουν συσχετιστεί ισχυρά με την στυπτικότητα από αρκετούς ερευνητές. Η ECe και Ce των πολυμερών έχει συσχετιστεί θετικά και η EGc αρνητικά με την στυπτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων, εν αντιθέσει με την ECGe, η οποία δεν έχει συσχετιστεί με τη στυπτικότητα. Επιπλέον, η παρουσία της ECGt ως τερματική υπομονάδα επηρεάζει θετικά την στυπτικότητα των φλοιών και γιγάρτων. Η άρδευση δεν επηρέασε τις επεκτατικές υπομονάδες των ολιγομερών των γιγάρτων μεταξύ των αρδευόμενων επεμβάσεων, ενώ στα ολιγομερή των φλοιών επηρέασε αρνητικά της ECe και θετικά EGc. Οι προανθοκυανιδίνες με μεγάλο ποσοστό EGc αντιδρούν λιγότερο με τις πρωτεΐνες του σάλιου και άρα μειώνουν την αίσθηση της στυπτικότητας, συνεπώς η άρδευση μείωσε την στυπτικότητα των φλοιών στην ποικιλία Μαυροτράγανο και βελτίωσε την πρώτη ύλη κάτω από τις συγκεκριμένες κλιματικές συνθήκες.

Η επίδραση της άρδευσης στα συστατικά που συμμετέχουν στη στυφή γεύση των σταφυλιών και συνεπώς των οίνων μπορεί να αποτελέσει σημαντικό κομμάτι της οινοποίησης καθώς βοηθάει στην

επιλογή του τρόπου οινοποίησης και την επιλογή του χρόνου συμπαραμονής στεμφύλων και γλεούκους. Έχει αναφερθεί ότι η εκχύλιση επηρεάζει τη συγκέντρωση των προανθοκυανιδινών που προέρχονται από τους φλοιούς και το ποσοστό που εκχυλίζεται μπορεί να μειωθεί μέχρι 78% σε σχέση με αυτό που εμπεριέχουν, ανάλογα με την ποικιλία, αντιθέτως τα γίγαρτα μπορούν να εκχυλίσουν μέχρι και 90% της περιεκτικότητάς τους σε ταννίνες οι οποίες συνεισφέρουν έντονα στην πικράδα και τη στυπτικότητα του οίνου.

Οι οίνοι που προήλθαν από τις επεμβάσεις άρδευσης δεν παρουσίασαν μεταβολές στον αλκοολικό τίτλο, την TA και το pH εν αντιθέσει με τα αποτελέσματα των ραγών όπου υπήρχε επίδραση της άρδευσης. Οι TAnth των οίνων επηρεάστηκαν θετικά από την άρδευση των πρέμνων όπως παρατηρήθηκε και στην περιεκτικότητα των ραγών σε ανθοκυάνες, ενώ η απόχρωση και η ένταση του χρώματος των οίνων δεν φαίνεται να επηρεάστηκαν. Τα ευρήματα της παρούσης μελέτης έρχονται σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες που αναφέρουν αύξηση των ολικών ανθοκυανών, αύξηση της έντασης και στη μείωση της απόχρωσης σε συνθήκες ελλειμματικής άρδευσης. Όπως αναφέρθηκε για τους φλοιούς έτσι και οι οίνοι της ποικιλίας Μαυροτράγανο είχαν υψηλό ποσοστό συμμετοχής της Pn, και κύρια ανθοκυάνη την Mln. Η άρδευση επέδρασε θετικά στη συγκέντρωση των κύριων ανθοκυανών (Pn και Mln), αλλά και των υπολοίπων κυρίως για τα έτη 2010 και 2012. Συνεπώς, η εφαρμογή της ελλειμματικής άρδευσης για την παραγωγή οίνων πλουσιότερους σε ανθοκυάνες δείχνει θετικά αποτελέσματα σε περιοχές με αυξημένες θερμοκρασίες, αντιθέτως η άρδευση βοηθάει στην αύξηση των ανθοκυανών σε περιπτώσεις που η βροχόπτωση είναι περιορισμένη κατά την καλλιεργητική περίοδο.

Η ChA των οίνων αυξήθηκε με την άρδευση το πρώτο έτος του πειράματος, ωστόσο τα επόμενα δύο έτη μειώθηκε. Αντιθέτως, η άρδευση επηρέασε θετικά τη συγκέντρωση των TP και του ΔΦΟ των οίνων. Επιπλέον παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση της ChA των οίνων με αυτή των γιγάρτων, αλλά και με την C ως τερματική και επεκτατική υπομονάδα των ολιγομερών των γιγάρτων, ενώ δεν παρατηρήθηκε καμία συσχέτιση με τις παραμέτρους που προσδιορίστηκαν στους φλοιούς. Επιπλέον, το TP και το ΔΦΟ συσχετίστηκαν θετικά με το TP και αρνητικά με τον mDP των πολυμερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων, ενώ θετικά με τους mDP των ολιγομερών και των πολυμερών των φλοιών.

Η άρδευση δεν επηρέασε τη συγκέντρωση των προανθοκυανιδινών των οίνων τα έτη 2010 και 2012, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες, ωστόσο σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν το 2011, κατά το οποίο τα μη αρδευόμενα πρέμνα είχαν τη χαμηλότερη συγκέντρωση. Επιπλέον, η άρδευση επηρέασε αρνητικά τον mDP, το %G και το %P των οίνων στην ποικιλία Μαυροτράγανο σε ξηροθερμικές συνθήκες. Ο mDP των οίνων είχε χαμηλότερες τιμές από τον mDP που προσδιορίστηκε στα πολυμερή κλάσματα των φλοιών και των γιγάρτων και



μεγαλύτερες από των ολιγομερών. Έχει αναφερθεί ότι ο mDP των προανθοκυανιδινών των φλοιών μειώνεται κατά την εκχύλιση τους σε πρότυπο οίνου, πιθανόν λόγω μειωμένης διαλυτότητας ή λόγω διάσπασης των μεγαλύτερων μορίων σε μικρότερα πιο διαλυτά πολυμερή. Η εστεροποίηση των προανθοκυανιδινών με γαλλικό οξύ αυξάνει την αντίδραση των ταννινών με τις πρωτεΐνες και η αύξηση του %G έχει αναφερθεί ότι επηρεάζει θετικά την στυπτικότητα και την τραχύτητα των προανθοκυανιδινών, επιπλέον η αύξηση του %P έχει συσχετιστεί αρνητικά με τη στυπτικότητα των προανθοκυανιδινών των οίνων.

Για πρώτη φορά μελετάται η επίδραση της άρδευσης στις υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των οίνων και γίνεται συσχέτιση με τα χαρακτηριστικά των γιγάρτων και των φλοιών. Στις προανθοκυανιδίνες των οίνων προσδιορίστηκαν οι C, EC, ECG και EGC ως τερματικές και επεκτατικές υπομονάδες των μορίων τους παρόλο που η EGCT δεν προσδιορίστηκε ως τερματική υπομονάδα στους φλοιούς. Ως κύρια τερματική και επεκτατική υπομονάδα των προανθοκυανιδινών των οίνων της ποικιλίας Μαυροτράγανο προσδιορίστηκε η EC. Η άρδευση επηρέασε αρνητικά την ECe και τις τερματικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των οίνων με εξαίρεση την Ct. Η %EGCe δεν επηρεάστηκε από την άρδευση το πρώτο έτος του πειράματος, ωστόσο τα επόμενα έτη (2011 και 2012) επηρεάστηκε αρνητικά. Οι υπομονάδες των προανθοκυανιδινών μπορούν να συμβάλλουν καθοριστικά στη στυπτικότητα των οίνων καθώς έχουν συσχετιστεί αρνητικά (EGCe) και θετικά (ECe, Ce) με αυτή. Επιπλέον, έχουν συσχετιστεί με τις επεκτατικές και τερματικές υπομονάδες των προανθοκυανιδινών των φλοιών και των γιγάρτων, οπότε θα μπορούσε να υπάρξει πρόβλεψη της επίδρασης των αμπελουργικών παραμέτρων από το σταφύλι στον οίνο. Οι οίνοι που δέχθηκαν την μεγαλύτερη άρδευση είχαν μικρότερα ποσοστά ECe και EGCe, ωστόσο η συμμετοχή της ECe είναι πολύ μεγαλύτερη στις προανθοκυανιδίνες των οίνων και συνεπώς έχει πιο έντονη επίδραση στυπτικότητά τους, άρα οι οίνοι από τα αρδευόμενα πρέμνα θεωρούνται ότι είναι λιγότερο στυφοί σε σχέση με αυτούς των μη αρδευόμενων. Συνολικά, οι τιμές Ψ_{midday} από -1,35 έως -1,15, θεωρούνται κατάλληλες για τη βελτίωση της ποιότητας των σταφυλιών και των οίνων τις ποικιλίας Μαυροτράγανο στις ξηροθερμικές κλιματικές συνθήκες που μελετήθηκαν.



Κεφάλαιο 7ο

Γενικά συμπεράσματα – Προτάσεις

Ο στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η αξιολόγηση της επίδρασης αμπελουργικών επεμβάσεων στα χαρακτηριστικά των ραγών και των οίνων με απώτερο σκοπό τη διαμόρφωση των υπό παραγωγή οίνων βάσει των παραμέτρων που καθορίζονται στο αμπέλι. Για το σκοπό αυτό εφαρμόστηκαν διαφορετικά συστήματα διαμόρφωσης (Lyre, Guyot, Royat) και διαφορετικές συνθήκες άρδευσης (πλήρης άρδευση, ελλειμματική άρδευση και απουσία άρδευσης) στα πρέμνα. Η άρδευση εφαρμόστηκε σε δύο περιοχές με διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και ύψος βροχόπτωσης. Οι περιοχές αυτές είχαν διαφορά μέσης θερμοκρασίας της περιόδου ανάπτυξης των πρέμνων (Απρίλιος-Σεπτέμβριος) 3°C, ενώ μεγάλη διαφοροποίηση υπάρχει στη συνολική βροχόπτωση για το ίδιο διάστημα καθώς στις μεσογειακές συνθήκες ήταν έως και 5,5 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τις νησιώτικες (ξηροθερμικές) συνθήκες που μελετήθηκαν.

Το βάρος των ραγών δεν επηρεάστηκε από τη διαφορετική διαμόρφωση των πρέμνων, ωστόσο διαφοροποιήθηκε η αναλογία φλοιού/σάρκας με το γραμμικό Guyot να έχει μεγαλύτερη τιμή. Η αυξημένη άρδευση σε ημίξηρα κλίματα επηρέασε θετικά το βάρος της ράγας, εν αντιθέσει με την άρδευση σε ξηροθερμικές συνθήκες που δεν παρουσίασε ξεκάθαρα αποτελέσματα, ενώ εντονότερη ήταν η επίδραση του έτους. Το σύστημα διαμόρφωσης δεν επηρέασε τα TSS και το pH των ραγών, ενώ μικρή μείωση της TA παρατηρήθηκε με την εφαρμογή του συστήματος Lyre. Η άρδευση επέδρασε διαφορετικά ανάλογα με τις κλιματικές συνθήκες που εφαρμόστηκε και με το έτος. Σε μεσογειακές (ημίξηρες) κλιματικές συνθήκες δεν ήταν εμφανής η επίδραση στα χαρακτηριστικά της ράγας, εν αντιθέσει με τις νησιωτικές (ξηροθερμικές) συνθήκες στις οποίες η απουσία άρδευσης οδήγησε σε μείωση των TSS και της TA με παράλληλη αύξηση του pH.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρατηρήθηκαν σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ της έντασης της στυπτικότητας και της φαινολικής σύστασης των ραγών. Η στυπτικότητα των φλοιών και των γιγάρτων αυξάνεται με την αύξηση των TP, της ChA, των επιμέρους φαινολικών ενώσεων (C, EC, C1), του mDP και των ποσοστών συμμετοχής της EGe, Ce και ECGe στη δομή των προανθοκυανιδινών. Αντιθέτως, η στυπτικότητα μειώνεται με την αύξηση των TAnth, του %P και της EGC ως επεκτατικής υπομονάδας των πολυμερών. Οι προανθοκυανιδίνες με μεγάλο ποσοστό EGe αντιδρούν λιγότερο με τις πρωτεΐνες του σάλιου και άρα μειώνουν την αίσθηση της στυπτικότητας.

Σημαντική επίδραση των αμπελουργικών παραμέτρων που εξετάστηκαν παρατηρήθηκε στις ανθοκυάνες των ραγών και των οίνων. Από τα συστήματα διαμόρφωσης που μελετήθηκαν το σύστημα Lyre επηρέασε θετικά τη σύνθεση των ανθοκυανών στους φλοιούς των ραγών και οι οίνοι που παράχθηκαν από αυτό ήταν πλουσιότεροι σε ανθοκυάνες σε σχέση με τους αντίστοιχους που προήλθαν από τα συστήματα Guyot και Royat. Θετική επίδραση στη συγκέντρωση των ανθοκυανών των ραγών παρατηρήθηκε επίσης με την απουσία άρδευσης σε ημίξηρο κλίμα, ενώ αντίθετα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν όταν η μεταχείριση αυτή εφαρμόστηκε σε νησιωτικές συνθήκες όπου το κλίμα ήταν πιο θερμό και ξηρό. Διαφορές μεταξύ των κλιματικών συνθηκών στην επίδραση της άρδευσης εντοπίστηκαν και στις εκχυλίσιμες ανθοκυάνες καθώς στις μεσογειακές συνθήκες η απουσία άρδευσης αύξησε τη συγκέντρωσή τους, ενώ σε πιο αυξημένες θερμοκρασίες η αύξηση παρατηρήθηκε με την ελλειμματική άρδευση (Ψ_{midday} από -1,35 έως -1,25 MPa). Συνολικά, οι ανθοκυάνες αυξήθηκαν με την εφαρμογή διαιρούμενου συστήματος διαμόρφωσης των πρέμνων και σε τιμές υδατικού δυναμικού πριν την αυγή Ψ_{dawn} από -0,5 έως -1,0 MPa ή σε τιμές υδατικού δυναμικού του φύλλου Ψ_{midday} σε τιμές -1,3 MPa έως -1,5 MPa σε μεσογειακές κλιματικές συνθήκες, και σε Ψ_{dawn} από -0,35 έως -0,55 MPa ή σε τιμές υδατικού δυναμικού του φύλλου Ψ_{midday} σε τιμές -1,15 έως -1,35 MPa σε ξηροθερμικές κλιματικές συνθήκες.



Ενδιαφέρον αποτελεί ο τρόπος συσσώρευσης των ανθοκυανών από τον περκασμό μέχρι την ωρίμανση καθώς οι επεμβάσεις άρδευσης παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στο μέγιστο σημείο συσσώρευσής τους, ενώ δεν καταγράφηκαν στατιστικές διαφορές στο στάδιο της συγκομιδής των ραγών. Η διαπίστωση αυτή θα μπορούσε να αποτελέσει σημαντική πληροφορία για τους οινοπαραγωγούς στην επιλογή της ημέρας συγκομιδής, καθώς στα μη αρδευόμενα πρέμνα η πτώση της συγκέντρωσης των ανθοκυανών είναι πιο έντονη σε σχέση με τα αρδευόμενα.

Τα TP παρουσίασαν χαμηλότερη συγκέντρωση στα γραμμικά συστήματα Guyot και Royat, ενώ στο διαιρούμενο σύστημα Lyge παρατηρήθηκαν αυξημένες τιμές των TP και της ChA, αλλά και των μονομερών/ολιγομερών φλαβαν-3-ολών οι οποίες έχουν συσχετιστεί με τη πικράδα. Η άρδευση σε περιοχές με μεσογειακό κλίμα αύξησε τη συγκέντρωση των TP στους φλοιούς και στα γιγάρτα, τη συγκέντρωση των μονομερών/ολιγομερών φλαβαν-3-ολών και τη ChA των γιγάρτων. Αντιθέτως, όταν η άρδευση εφαρμόστηκε σε ξηροθερμικές συνθήκες μειώθηκαν τα TP των φλοιών, η ChA των γιγάρτων και η συγκέντρωση των μονομερών/ολιγομερών φλαβαν-3-ολών των φλοιούς και των γιγάρτων, ενώ αυξήθηκε η ChA των φλοιών.

Η επίδραση των αμπελουργικών παραμέτρων στις προανθοκυανιδίνες είναι εξέχουσας σημασίας καθώς αρκετές μελέτες, συμπεριλαμβανομένης και της παρούσας διδακτορικής διατριβής, αναφέρονται στη συσχέτιση της συγκέντρωσης και της δομής των μορίων τους στον οργανοληπτικό χαρακτήρα των σταφυλιών και των οίνων. Σημαντικά επηρεάστηκαν ο mDP, το %G, το %P και αρκετές υπομονάδες των φλοιών και των γιγάρτων ανάλογα με την επέμβαση και τις κλιματικές συνθήκες. Η επιλογή ενός γραμμικού συστήματος, όπως το Royat, παράγει σταφύλια με μεγαλύτερο mDP και μικρότερο %G στους φλοιούς, ωστόσο με χαμηλότερα ποσοστά της EC στις επεκτατικές υπομονάδες των φλοιών και των γιγάρτων. Η άρδευση σε περιοχές με μεσογειακό κλίμα μείωσε τον mDP των φλοιών ενώ σε συνθήκες με πιο αυξημένες θερμοκρασίες και μειωμένη βροχόπτωση αύξησε τον mDP των πολυμερών προανθοκυανιδινών και τον %G των ολιγομερών προανθοκυανιδινών των φλοιών. Στα γιγάρτα με την αύξηση της άρδευσης παρατηρήθηκε αύξηση του %G και μείωση της Ct, ενώ οι επεκτατικές υπομονάδες των γιγάρτων δεν επηρεάστηκαν. Η άρδευση στις ξηροθερμικές συνθήκες επηρέασε θετικά τον mDP και το %P των πολυμερών προανθοκυανιδινών των φλοιών και αρνητικά τον mDP των ολιγομερών των γιγάρτων. Επιπλέον, αύξησε την τιμή του %G των ολιγομερών προανθοκυανιδινών τόσο στους φλοιούς όσο και στα γιγάρτα, τουλάχιστον τα δύο από τα τρία έτη του πειράματος. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ίδια επίδραση στη δομή των προανθοκυανιδινών ανεξάρτητα με τις κλιματικές συνθήκες καθώς με την αύξηση της άρδευσης μειώθηκε το %ECe και αυξήθηκαν το %EGCe και το %P των προανθοκυανιδινών των φλοιών, ενώ ο mDP των πολυμερών προανθοκυανιδινών των γιγάρτων δεν επηρεάστηκε από την άρδευση ανεξάρτητα από τον τόπο εφαρμογής της.

Το σύστημα διαμόρφωσης διαφοροποίησε τη σύσταση των οίνων και όπως προαναφέρθηκε αυξήθηκαν οι ολικές ανθοκυάνες αυτών που προήλθαν από το διαιρούμενο σύστημα Lyge ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκαν η ένταση χρώματος και το pH ενώ μειώθηκε η οξύτητα σε σχέση με τα γραμμικά συστήματα, τα οποία έδωσαν ράγες φτωχότερες σε φαινολικές ενώσεις. Οι ολικές ανθοκυάνες των οίνων επηρεάστηκαν θετικά από την άρδευση των πρέμνων, συνεπώς η εφαρμογή της ελλειμματικής άρδευσης για την παραγωγή οίνων πλουσιότερων σε ανθοκυάνες δεν ισχύει σε περιοχές με αυξημένες θερμοκρασίες και μειωμένη βροχόπτωση. Με την αύξηση της άρδευσης μειώθηκε η ChA των οίνων ενώ αυξήθηκε η συγκέντρωση των TP και του ΔΦΟ. Στη δομή των προανθοκυανιδίων των οίνων η άρδευση μείωσε τον mDP, το %G και το %P. Οι οίνοι που δέχθηκαν την μεγαλύτερη άρδευση είχαν μικρότερα ποσοστά ECe και EGCe, ωστόσο η EC συμμετέχει σε μεγαλύτερα ποσοστά στη δομή των προανθοκυανιδίων και συνεπώς έχει πιο έντονη επίδραση στην στυπτικότητα τους.

Τα πτητικά συστατικά των οίνων επηρεάστηκαν έμμεσα από το σύστημα διαμόρφωσης εξαιτίας της πιθανής επίδρασης στις πρόδρομες ενώσεις των οίνων, με αποτέλεσμα οι οίνοι των συστημάτων Lyge και Guyot να χαρακτηριστούν ως πιο φρουτώδεις. Οι διαφορές που εντοπίστηκαν ανάμεσα στα δύο γραμμικά συστήματα πιθανόν να οφείλονται στη διαφορά της αναλογίας φλοιού/σάρκα της ράγας η οποία είναι μεγαλύτερη στο σύστημα Guyot.

Οι αμπελουργικές επεμβάσεις δεν επηρέασαν στα σταφύλια το προφίλ των μονομερών ανθοκυανών, το προφίλ των μονομερών/ολιγομερών και το προφίλ της δομής των προανθοκυανιδίων. Επιπλέον, ο mDP των γιγάρτων δεν επηρεάστηκε από την άρδευση αλλά μόνο από το σύστημα διαμόρφωσης των πρέμνων. Στους οίνους οι αμπελουργικές επεμβάσεις δεν επηρέασαν τον αλκοολικό τίτλο, την απόχρωση του χρώματος, την αντιοξειδωτική ικανότητα, το προφίλ των μονομερών ανθοκυανών και το προφίλ της δομής των προανθοκυανιδίων, ενώ δεν παρατηρήθηκε επίδραση του συστήματος διαμόρφωσης στη συγκέντρωση του διμέθυλο σουλφιδίου των οίνων. Τέλος, η άρδευση δεν επηρέασε την ολική οξύτητα, το pH, την απόχρωση και την ένταση του χρώματος των οίνων.

Με βάση τα συμπεράσματα που αναλύθηκαν και τα χαρακτηριστικά των σταφυλιών που προκύπτουν από τις διάφορες επεμβάσεις θα μπορούσε να προταθεί η εφαρμογή των αμπελουργικών χειρισμών για την παραγωγή διαφορετικού τύπου οίνων. Η εφαρμογή του συστήματος διαμόρφωσης Lyge σε μία ποικιλία με χαμηλή περιεκτικότητα ανθοκυανών ή δύσκολη ωρίμανση των ραγών της μπορεί να παράγει ερυθρούς οίνους με μεγαλύτερη συγκέντρωση ανθοκυανών και συνεπώς καλύτερο χρώμα, πιο πλούσιους σε φαινολικές ενώσεις δημιουργώντας πιο πλούσιο σώμα και χαμηλότερη οξύτητα η οποία αρκετές φορές κάνει του ερυθρούς οίνους πιο επιθετικούς στη γεύση. Επιπλέον, τα σταφύλια του συστήματος Royat θα μπορούσαν να



χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ερυθρών οίνων παλαίωσης καθώς οι προανθοκυανιδίνες τους εξαιτίας της δομής τους (χαμηλές τιμές %G και %ECe) χαρακτηρίζονται από μειωμένη στυπτικότητα και άρα οι ράγες είναι κατάλληλες για μεγαλύτερη συμπαραμονή των στεμφύλων με το γλεύκος κατά την οινοποίηση. Αντιθέτως, το σύστημα Guyot θα είχε καλύτερη εφαρμογή για την παραγωγή ροζέ οίνων ή ερυθρών γρήγορης κατανάλωσης σε μία ποικιλία καθώς τα σταφύλια από αυτό χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη συγκέντρωση ανθοκυανών, ενώ οι αυξημένες συγκεντρώσεις των μονομερών/ολιγομερών των γιγάρτων που συμβάλλουν στην πικράδα, αποτρέπουν την εκτεταμένη συμπαραμονή με το γλεύκος η οποία είναι απαραίτητη για την παραγωγή οίνων παλαίωσης. Θετικό για την παραγωγή τέτοιου τύπου οίνων αποτελούν οι μειωμένες συγκεντρώσεις των μονομερών/ολιγομερών των φλοιών τα οποία παρόλο που εκχυλίζονται ευκολότερα δεν αυξάνουν υπερβολικά την περιεκτικότητα των οίνων με πικρά συστατικά και επιπλέον ο αυξημένος φρουτώδης χαρακτήρας που παρατηρήθηκε.

Η άρδευση θα μπορούσε να εφαρμοστεί για να διαφοροποιήσει την φαινολική σύσταση της πρώτης ύλης χωρίς να επηρεάσει τα ολικά διαλυτά στερεά και συνεπώς τον αλκοολικό τίτλο. Σε μεσογειακές συνθήκες η ελλειμματική άρδευση (Ψ_{dawn} από -0,5 έως -1,0 MPa), θα μπορούσε να εφαρμοστεί για να αυξήσει το χρώμα των οίνων (μεγαλύτερη συγκέντρωση ανθοκυανών) αλλά και να μειώσει τη στυπτικότητά (χαμηλότερη συγκέντρωση TP των γιγάρτων) που προέρχεται από τα γιγάρτα. Ωστόσο, η μακρά συμπαραμονή των στεμφύλων με το γλεύκος θα μπορούσε να οδηγήσει σε αύξηση της στυπτικότητας, ενώ η συμπαραμονή για μικρότερο χρονικό διάστημα την περιορίζει καθώς δεν επιτρέπει την εκχύλιση των μεγαλύτερων προανθοκυανιδινών των φλοιών που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερα ποσοστά %ECe και χαμηλότερα %EGCe, καθώς η παρουσία των ενώσεων αυτών στις επεκτατικές μονάδες των προανθοκυανιδινών έχει συσχετιστεί έντονα με τη στυπτικότητα. Αντιθέτως, η αυξημένη άρδευση των πρέμνων (Ψ_{dawn} από -0,2 έως -0,5 MPa) σε μεσογειακές κλιματικές συνθήκες θα μπορούσε να διαμορφώσει την πρώτη ύλη για την παραγωγή οίνων παλαίωσης καθώς ευνοείται η μακρά συμπαραμονή στεμφύλων με το γλεύκος και η εκχύλιση μεγαλύτερου φαινολικού φορτίου. Από τις ράγες μπορούν να εκχυλιστούν μεγαλύτερες ποσότητες ταννινών με μικρότερη στυπτικότητα (μειωμένο %ECe, αυξημένα %EGCe και %P), ενώ παράλληλα δεν υπάρχει έντονη συμμετοχή της πικράδας καθώς η συνολική συγκέντρωση των μονομερών/ολιγομερών φλαβαν-3-όλων των γιγάρτων και των φλοιών είναι σε χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σχέση με τα μη αρδευόμενα πρέμνα.

Σε νησιωτικές (ξηροθερμικές) συνθήκες η άρδευση (Ψ_{midday} από -1,35 MPa έως -1,15 MPa), μπορεί να βελτιώσει την περιεκτικότητα των ραγών σε ανθοκυάνες και συνεπώς το χρώμα των οίνων. Επιπλέον, μπορεί να διαμορφώσει την πρώτη ύλη καθιστώντας τη κατάλληλη για την παραγωγή οίνων παλαίωσης καθώς ευνοεί την μακρά συμπαραμονή στεμφύλων με το γλεύκος

λόγω της χαμηλής στυπτικότητας των γιγάρτων και της μικρότερης εκχύλισης από τα γίγαρτα και τους φλοιούς ενώσεων που συμμετέχουν στην πικράδα (χαμηλότερες συγκεντρώσεις των μονομερών/ολιγομερών φλαβαν-3-όλων). Οι χαμηλότερες τιμές των ολικών φαινολικών που χαρακτηρίζουν την πρώτη ύλη των αρδευόμενων πρέμνων μπορούν να εξισορροπηθούν με τη βελτίωση της εκχύλισης τους που παρατηρείται με την άρδευση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, καθώς οι προανθοκυανιδίνες των φλοιών χαρακτηρίστηκαν από καταλληλότερη δομή (μειωμένο %EGCe, αυξημένα %EGCe και %P). Επιπλέον, οι αυξημένες τιμές των στυφών ολιγομερών προανθοκυανιδινών των φλοιών (αυξημένες τιμές του %G) συνιστούν ήπιο χειρισμό της πρώτης ύλης και πιθανόν λιγότερες αναδεύσεις. Συνολικά, η άρδευση σε ξηροθερμικές (νησιωτικές) συνθήκες αποτελεί απαραίτητο εργαλείο για τη βελτίωση της πρώτης ύλης και την παραγωγή οίνων παλαιώσης.

Η διαμόρφωση των πρέμνων και η ελεγχόμενη άρδευση μπορεί να καθορίσει το μικροκλίμα της καρποφόρας ζώνης, να προκαθορίσει την περιεκτικότητα σημαντικών για το άρωμα και την γεύση συστατικών που βρίσκονται στους φλοιούς και στα γίγαρτα και συνεπώς των παραγόμενων οίνων. Είναι απαραίτητη η περεταίρω απόκτηση γνώσης, κυρίως όσον αφορά τα θέματα που διερευνήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, για τις βασικές ελληνικές και ξενικές ερυθρές ποικιλίες στις διάφορες περιοχές της Ελλάδας καθώς υπάρχει ποικιλομορφία στο κλίμα. Επιπλέον θα ήταν χρήσιμο να διερευνηθούν οι πρόδρομες πτητικές ενώσεις και οι χαρακτηριστικές πτητικές ουσίες που διαμορφώνουν το άρωμα των οίνων της κάθε ποικιλίας ώστε να μπορούμε να έχουμε πλήρη αξιολόγηση των επιπτώσεων των διαφόρων αμπελουργικών και οινολογικών παρεμβάσεων. Απώτερος στόχος είναι η βελτίωση της ποιότητας των ερυθρών οίνων.

Βιβλιογραφία

- Acevedo-Opazo, C.; Ortega-Farias, S.; Fuentes, S. (2010) Effects of grapevine (*Vitis vinifera* L.) water status on water consumption, vegetative growth and grape quality: an irrigation scheduling application to achieve regulated deficit irrigation. *Agricultural Water Management*, 97, 956-964
- Adams, D. Phenolics and ripening in grape berries. (2006) *American Journal of Enology and Viticulture*, 3, 249-256.
- Anocibar Beloqui, A.; Kotseridis, Y.; Bertrand, A. (1996). Détermination de la teneur en sulfure de diméthyle dans quelques vins rouges. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 30, 167-170.
- Antoniolli, A.; Fontana, A.R.; Piccoli, P.; Bottini, R. (2015). Characterization of polyphenols and evaluation of antioxidant capacity in grape pomace of the cv. Malbec. *Food Chemistry*, 178, 172-178.
- Archer, E. and Fouché, G.W. (1987). Effect of bud load and rootstock cultivar on the performance of *V. vinifera* L. cv. Red Muscadel (Muscat noir). *South African Journal of Enology and Viticulture*, 8, 6-10.
- Arnous, A.; Makris, D.P.; Kefalas, P. (2002a). Anthocyanin composition and colour characteristics of selected aged wines produced in Greece. *Journal of Wine Research*, 13, 23-34.
- Arnous, A.; Makris, D.P.; Kefalas, P. (2002b). Correlation of Pigment and Flavanol Content with Antioxidant Properties in Selected Aged Regional Wines from Greece. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15, 655-665.
- Bagchi, D.; Garg, A.; Krohn, R.L.; Bagchi, M.; Bagchi D.J.; Balmoori J.; Stohs S.J. (1998). Protective effects of grape seed proanthocyanidins and selected antioxidants against TPA-induced hepatic and brain lipid peroxidation and DNA fragmentation, and peritoneal macrophage activation in mice. *General Pharmacology*, 30(5), 771-776.
- Basile, B.; Marsal, J.; Mata, M.; Vallverdu, X.; Bellvert, J.; Girona, J. (2011). Phenological sensitivity of Cabernet Sauvignon to water stress: vine physiology and berry composition. *American Journal of Enology and Viticulture*, 62, 452-461.
- Bennett, J.; Jarvis, P.; Creasy, G.L.; Trought, M.C.T.; (2005). Influence of defoliation on overwintering carbohydrate reserves, return bloom, and yield of mature Chardonnay grapevines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 56, 386-393.



- Bergqvist, J.; Dokoozlian, N.; Ebisuda, N. (2001). Sunlight exposure and temperature effects on berry growth and composition of Cabernet Sauvignon and Grenache in the central San Joaquin Valley of California. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52, 1-7.
- Bonada, M. and Sadras, V.O. (2015). Review: critical appraisal of methods to investigate the effect of temperature on grapevine berry composition. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 21, 1-17.
- Bonada, M.; Jeffery, D.W.; Petrie, P.R.; Moran, M.A.; Sadras V.O. (2015) Impact of elevated temperature and water deficit on the chemical and sensory profiles of Barossa Shiraz grapes and wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 21, 240-253.
- Bordiga, M.; Travaglia, F.; Locatelli, M.; Coisson, J.D.; Arlorio, M. (2011). Characterization of polymeric skin and seed proanthocyanidins during ripening in six *Vitis vinifera* L. cv. *Food Chemistry*, 127, 180-187.
- Boulton, R. (2001). The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52, 67-87.
- Brand-Williams, W.; Cuvelier, M.E.; Berset, E. (1994). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity, *Lebensmittel-Wissenschaft Tech*, 28, 25-30.
- Bravdo, B.; Hepner, Y.; Loinger, C.; Cohen, S.; Tabacman, H. (1985). Effect of irrigation and crop level on growth, yield and wine quality of Cabernet Sauvignon. *American Journal of Enology and Viticulture*, 36, 132-139.
- Bravdo, B.A. (2001) Effect of cultural practices and environmental factors on fruit and wine quality. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 66(1), 13-16.
- Brossaud, F.; Cheynier, V.; Noble, A.C. (2001). Bitterness and astringency of grape and wine polyphenols. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 7(1), 33-39.
- Bucchetti, B.; Matthews, M.A.; Falginella, L.; Peterlunger, E.; Castellarin, S.D. (2011) Effect of water deficit on Merlot grape tannins and anthocyanins across four seasons. *Scientia Horticulturae*, 128, 297-305.
- Burda, S. and Oleszek, W. (2001). Antioxidant and antiradical activities of flavonoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2774-2779.
- Cacho, J.; Fernandez, P.; Ferreira, V.; Castell, J. E. (1992) Evolution of five anthocyanidin-3-glucosides in the skin of Tempranillo, Moristel, and Garnacha grape varieties and influence of climatological variables. *American Journal of Enology and Viticulture*, 43, 244-248.



- Casassa, L. F.; Beaver, C.W.; Mireles, M.S.; Harbertson, J. F. (2013a) Effect of extended maceration and ethanol concentration on the extraction and evolution of phenolics, colour components and sensory attributes of Merlot wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 19, 25–39.
- Casassa, L. F.; Larsen, R.C.; Beaver, C. W.; Mireles, M. S.; Keller, M.; Riley, W.R; Smithyman, R.; Harbertson, J. F. (2013b) Impact of Extended Maceration and Regulated Deficit Irrigation (RDI) in Cabernet Sauvignon Wines: characterization of proanthocyanidin distribution, anthocyanin extraction, and chromatic properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 6446–6457
- Casassa, L. F.; Keller, M; Harbertson, J.F. (2015). Regulated deficit irrigation alters anthocyanins, tannins and sensory properties of Cabernet Sauvignon grapes and wines. *Molecules*, 20, 7820-7844.
- Castañeda-Ovando, A.; Pacheco-Hernandez, M.L.; Paez-Hernandez, M.E.; Rodriguez, J.A.; Galan-Vidal, C.A. (2009). Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, 113, 859-871.
- Castellarin, S.D.; Matthews, M.A.; Di Gaspero, G.; Gambetta, G.A. (2007a) Water deficits accelerate ripening and induce changes in gene expression regulating flavonoid biosynthesis in grape berries. *Planta* 227, 101-112.
- Castellarin, S.D.; Pfeiffer, A.; Sivilotti, P.; Degan, M.; Peterlunger, E.; Di Gaspero, G. (2007b) Transcriptional regulation of anthocyanin biosynthesis in ripening fruits of grapevine under seasonal water deficit. *Plant, Cell and Environment* 30, 1381-1399.
- Castillo-Muñoz, N.; Gomez-Alonso, S.; Garcia-Romero, E.; Hermosin-Gutierrez, I. (2007). Flavonol profiles of *Vitis vinifera* Red grapes and their single-cultivar wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(3), 992-1002.
- Chacon, J.L.; Garcia, E.; Martinez, J.; Romero, R.; Gomez, S. (2009). Impact of the vine water status on the berry and seed phenolic composition of 'Merlot' (*Vitis vinifera* L.) cultivated in a warm climate: Consequence for the style of wine. *Vitis*, 49.
- Chapman, D.M.; Roby, G.; Ebeler, S.E.; Guinard, J.X.; Matthews, M.A. (2005). Sensory attributes of Cabernet Sauvignon wines made from vines with different water status. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 339-347.
- Chaves, M.M.; Santos, T.P.; Souza, C.R.; Ortuño, M.F.; Rodrigues, M.L.; Lopes, C.M.; Maroco, J.P.; Pereira, J.S. (2007/0. Deficit irrigation in grapevine improves water-use efficiency while controlling vigour and production quality. *Annals of Applied Biology* 150: 237-252.
- Chaves, M.M.; Zarrouk, O.; Francisco, R.; Costa, J.M.; Santos, T.; Regalado, A.P.; Rodrigues, M.L.; Lopes, C.M. (2010). Grapevine under deficit irrigation: Hints from physiological and molecular data. *Annals of Botany* 105, 661-676.

- Cheyrier, V. (2005) Polyphenols in foods are more complex than often thought. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 222S-229S.
- Chira, K.; Pacella, N.; Jourdes, M.; Teissedre, P.L. (2011) Chemical and sensory evaluation of Bordeaux wines (Cabernet-Sauvignon and Merlot) and correlation with wine age. *Food Chemistry*, 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 Agriculture and Food Chemistry*, 57(2), 545-553.
- Chira, K.; Zeng, L.; Le Floch, A; Péchamat, L.; Jourdes, M.; Teissedre, P.L. (2015) Compositional and sensory characterization of grape proanthocyanidins and oak wood ellagitannin. *Tetrahedron*, 71, 2999-3006.
- Clarke, R. J. and Bakker, J. (2004). *Wine flavour chemistry*. Blackwell Publishing Ltd. Oxford. United Kingdom.
- Clifford, M.N. (1986). Phenol-protein interactions and their possible significance for astringency, pp. 143-163. In: Birch G.G., Lindley M.G. (eds.) *Interactions of Food Components*. CABI: Wallingford, UK.
- Cohen, S.D.; Tarara, J.M.; Kennedy J.A. (2008). Assessing the impact of temperature on grape phenolic metabolism. *Analytica Chimica Acta*, 621, 57-67.
- Coletta, A.; Berto, S.; Crupi, P.; Cravero, M.C.; Tamborra, P.; Antonacci, D.; Daniele, P.G.; Prenesti, E. (2014). Effect of viticulture practices on concentration of polyphenolic compounds and total antioxidant capacity of Southern Italy red wines. *Food Chemistry*, 152:467-474.
- Cosme, F.; Ricardo-Da-Silva, J.M.; Laureano, O. (2009). Tannin profiles of *Vitis vinifera* L. cv. red grapes growing in Lisbon and from their monovarietal wines. *Food Chemistry*, 112(1), 197-204.
- Ćurko, N.; Kovačević Ganić, K.; Gracin, L.; Đapić, M.; Jourde, M.; Teissedre, P.L. (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. *Food Chemistry*, 145, 15-22.
- Davies, A.J. and Mazza, G. (1993). Copigmentation of simple and acylated anthocyanins with colorless phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41, 716-720.
- Dixon, R.A.; Xie, D.Y.; Sharma, S.B. Proanthocyanidins - a final frontier in flavonoid research? *New Phytol.* 2005, 165, 9-28.



Downey, M.O.; Harvey, J.S.; Simon, R. (2003) Analysis of tannins in seeds and skins of Shiraz grapes throughout berry development. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 9, 15-27.

Drinkine, J.; Lopes, P.; Kennedy, J. A.; Teissedre, P. L.; Saucier, C. (2007) Analysis of ethylidene-bridged flavan-3-ols in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 1109-1116

Eiro, M. J. and Heinonen, M. (2002). Anthocyanin color behavior and stability during storage: Effect of intermolecular copigmentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(25), 7461-7466

Escudero, A.; Campo, E.; Farina, L.; Cacho, J.; Ferreira, V. (2007). Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(11), 4501-4510.

Espin, J.C.; Soler-Rivas, C.; Witchers H.J.; Garcia-Viguera, C. (2000). Anthocyanin based natural colorants: a new source of antiradical activity for foodstuff. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 1588-1592

Esteban, M.A.; Villanueva, M.J.; Lisarrague. J.R. (2001) Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin cv. Tempranillo (*Vitis vinifera* L.) grape berries during ripening. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 409-420.

Fedrizzi. B.; Magno. F.; Badocco, D.; Nicolini, G.; Versini, G. (2007) Aging effects and grape variety dependence on the content of sulfur volatiles in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 10880-10887.

Ferreira, V.; López, R.; Cacho, J.F. (2000). Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1659-1667.

Ferreira, V.; Ortín, N.; Escudero, A.; López, R.; Cacho, J.F. (2002). Chemical characterization of the aroma of Grenache rosé wines: aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 4048-4054.

Fontana, A.R.; Antonioli, A.; Bottini, R. (2013). Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: Extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(38), 8987-9003

Fournand, D.; Vicens, A.; Sidhoum, L.; Souquet, J.M.; Moutounet, M.; Cheynier, V. (2006). Accumulation and extractability of grape skin tannins and anthocyanins at different advanced physiological stages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7331-7338.

- Fragasso, M.; Antonacci, D.; Pati, S.; Tufariello, M.; Baiano, A.; Forleo, R.L.; Caputo, A.R.; La Notte, E. (2012). Influence of training system on volatile and sensory profiles of Primitivo grapes and wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 63(4), 477-486
- Francis, I.L. and Newton, J. L. Determining wine aroma from compositional data. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 2005, 11, 114–126.
- Gagné, S.; Saucier, C.; Gény, L. (2006). Composition and cellular localization of tannins in Cabernet Sauvignon skins during growth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 9465-9471.
- Gamero, E.; Moreno, D.; Vilanova, M.; Uriarte, D.; Prieto, M.H.; Valdés, M.E. (2014) Effect of bunch thinning and water stress on chemical and sensory characteristics of Tempranillo wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 20, 394-400.
- García-Beneytez E.; Revilla E.; Cabello F. (2002). Anthocyanin pattern of several red grape cultivars and wines made from them *European Food Research and Technology*, 215, 32-37
- Garde-Cerdán, T. and Ancín-Azpilicueta, C. (2006a). Contribution of wild yeasts to the formation of volatile compounds in inoculated wine fermentations. *European Food Research and Technology*, 222, 15-25.
- Garde-Cerdán, T. and Ancín-Azpilicueta, C. (2006b). Effect of oak barrel type on the volatile composition of wine. Storage time optimization. *LWT—Food Science and Technology*, 39(3), 199-205.
- Garde-Cerdán, T.; Torrea-Goñi, D.; Ancín-Azpilicueta, C. (2004). Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition. *Journal of Food Engineering*, 65(3), 349-356.
- Gawel, R. (1998). Red wine astringency: a review. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 4, 74-95.
- Girona, J.; Marsal, J.; Mata, M.; del Campo, J.; Basile, B. (2009). Phenological sensitivity of berry growth and quality of ‘Tempranillo’ grapevines (*Vitis vinifera* L.) to water stress. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 15, 268-277.
- Gladstone, E.A and Dokoozlian, N.K. (2003). Influence of leaf area density and trellis/training system on the light microclimate within grapevine canopies. *Vitis*, 42, 123-131.
- Gómez-Ariza, J.L.; García-Barrera, T.; Lorenzo, F. (2006). Anthocyanins profile as fingerprint of wines using atmospheric pressure photoionisation coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 570, 101-108.



González-Barreiro, C.; Rial-Otero, R.; Cancho-Grande, B.; Simal-Gándara J. (2015). Wine aroma compounds in grapes: A critical review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55, 202-218.

González-Neves, G.; Barreiro, L.; Gil, G.; Franco, J.; Ferrer, M.; Moutounet, M.; Carbonneau, A. (2004). Anthocyanic composition of Tannat grapes from the south region of Uruguay. *Analytica Chimica Acta*, 513, 197-202.

Grainger K. (2009). *Wine quality: tasting and selection*. John Wiley & Sons Ltd. Chichester. United Kingdom.

Gris, E.F.; Mattivi, F.; Ferreira, E.A.; Vrhovsek, U.; Filho, D.W.; Pedrosa, R.C.; d Bordignon-Luiz, M.T. (2011). Stilbenes and tyrosol as target compounds in the assessment of antioxidant and hypolipidemic activity of *Vitis vinifera* red wines from Southern Brazil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 7954-7961.

Hanlin R.L. and Downey, M.O. Condensed tannin accumulation and composition in Shiraz and Cabernet Sauvignon grapes during berry development. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2009, 60(1), 13-23.

Hanlin, R. L.; Kelm, M.A.; Wilkinson, K.L.; Downey, M.O. (2011). Detailed characterization of proanthocyanidins in skin, seeds, and wine of Shiraz and Cabernet Sauvignon wine grapes (*Vitis vinifera*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(24), 13265 - 13276.

Harbertson J.F.; Picciotto E.A.; Adams D.O. (2003). Measurement of polymeric pigments in grape berry extracts and wines using a protein precipitation assay combined with bisulfite bleaching. *American Journal of Enology and Viticulture*, 54, 301-306.

Harbertson, J. F.; Mireles, M.; Harwood, E.; Weller, K. M.; Ross, C. F. (2009). Chemical and sensory effects of Saignée, water addition and extended maceration on high Brix must. *American Journal of Enology and Viticulture*, 60, 450–460.

Harbertson, J.F. and Downey, M.O. (2009). Investigating differences in tannin levels determined by methylcellulose and protein precipitation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 60(2), 246-249.

He, F.; Liang, N.; Mu, L.; Pan, Q.H.; Wang, J.; Reeves, M. Duan, C.Q. (2012). Anthocyanins and their variation in red wines. I. Monomeric anthocyanins and their color expression. *Molecules* 17, 1571-1601.

Heinonen, I.M.; Meyer, A.S.; Frankel, E.N. (1998). Antioxidant activity of berry phenolics on human low-density lipoprotein and liposome oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10), 4107-4112.

- Hernández-Hierro, J.M.; Quijada-Morín, N.; Rivas-Gonzalo, J.C.; Escribano-Bailón, M. (2012). Influence of the physiological stage and the content of soluble solids on the anthocyanin extractability of *Vitis vinifera* L. cv. Tempranillo grapes. *Analytica Chimica Acta*, 732, 26-32.
- Herrera, J.C.; Bucchetti, B.; Sabbatini, P.; Comuzzo, P.; Zulini L.; Vecchione, A.; Peterlunger, E.; Castellarin S.D. (2015) Effect of water deficit and severe shoot trimming on the composition of *Vitis vinifera* L. Merlot grapes and wines: Water deficit and severe trimming effect on Merlot. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 21(2), 254-265.
- Howell G.S. (2001). Sustainable grape productivity and the growth-yield relationship: a review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52, 165-174.
- Jackson, R. S. (2000). *Wine science: principles, practice, perception*. Elsevier Academic Press. San Diego, California.
- Jackson, R. S. (2002). *Wine tasting: a professional handbook*. Elsevier Academic Press. San Diego, California.
- Jackson, R. S. (2008). *Wine science: principles and applications*. Elsevier Academic Press. San Diego, California.
- Ji, T. and Dami, I.E. (2008). Characterization of free flavor compounds in Traminette grape and their relationship to vineyard training system and location *Journal of Food Science*, 73, C262-C267.
- Jordão, A.M. and Correira, A.C. (2012). Relationship between antioxidant capacity, proanthocyanidin and anthocyanidin content during grape maturation of Touriga Nacional and Tinta Roriz grape varieties. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 33(2), 214-224.
- Kallithraka, S.; Bakker, J.; Clifford, M. N. (1998). Evidence that salivary proteins are involved in astringency. *Journal of Sensory Studies*, 13, 29-43.
- Kallithraka, S.; Bakker, J.; Clifford, M.N. (1996). Evaluation of bitterness and astringency of (+)-catechin and (-)-epicatechin in red wine and in model solution *Journal of Sensory Studies*, 12 (1), 25-37.
- Kallithraka, S.; Kim, D.; Tsakiris, A.; Paraskevopoulos, I.; Soleas, G. (2011). Sensory assessment and chemical measurement of astringency of Greek wines: Correlations with analytical polyphenolic composition. *Food Chemistry*, 126, 1953-1958.
- Kallithraka, S.; Kotseridis, Y.; Kyraleou, M.; Proxenia, N.; Tsakiris, A.; Karapetrou, G. (2014). Analytical phenolic composition and sensory assessment of selected rare Greek cultivars after extended bottle ageing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(8), 1638-1647.



- Kallithraka, S.; Mohdalya, A.A.A.; Makris D.P.; Kefalas, P. (2005). Determination of major anthocyanin pigments in Hellenic native grape varieties (*Vitis vinifera* sp.): association with antiradical activity. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 375-386
- Kallithraka, S.; Tsoutsouras, E.; Tzourou, E.; Lanaridis, P. (2006). Principal phenolic compounds in Greek red wines. *Food Chemistry*, 99, 784-793.
- Katerji, N.; Daudet, F.A.; Carbonneau, A.; Ollat N. (1994). Study of the whole plant level of photosynthesis and transpiration of the vine: comparison of traditional and lyre training systems. *Vitis*, 33, 197-203.
- 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.
- Kennedy, J.A. and Waterhouse, A.L. (2000). Analysis of pigmented high-molecularmass grape phenolics using ion-pair, normal-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 866(1), 25-34.
- Kennedy, J.A.; Ferrier, J.; Harbertson, J.F.; Peyrot des Gachons, C. (2006). Analysis of tannins in red wine using multiple methods: correlation with perceived astringency. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57(4), 481-485.
- 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.; 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.; Troup, G.J.; Pilbrow, J.R.; Hutton, D.R.; Hewitt, D.; Hunter, C.R.; Ristic, R.; Iland, P.G.; Jones G.P. (2000). Development of seed polyphenols in berries from *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 6, 244-254.
- Konczak, I. and Zhang, W. (2004). Anthocyanins-more than nature's colours. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2004(5), 239-240.
- Kong, J.M.; Chia, L.S.; Goh, N.K.; Chia, T.F.; Brouillard, R. (2003). Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry*, 64(5), 923-933.

- Kotseridis, Y. and Baumes, R. (2000). Identification of impact odorants in Bordeaux red grape juice, in the commercial yeast used for its fermentation and in the produced wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 400-406.
- Kotseridis, Y.; Anocibar Beloqui, A.; Bayonove, C.L.; Baumes, R.; Bertrand, A. (1999a). Effects of selected viticultural and enological factors on levels of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine in wines. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 33, 19-24.
- Kotseridis, Y.; Anocibar Beloqui, A.; Bertrand, A.; Doazan, J.P. (1998). An Analytical Method for Studying the Volatile Compounds of Merlot noir Clone Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49(1), 44-48.
- Kotseridis, Y.; Baumes, R.; Bertrand, A.; Skouroumounis G. (1999d). Quantitative determination of β -ionone in red wines and grappes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *Journal of Chromatography*, 848, 317-325.
- Kotseridis, Y.; Baumes, R.; Bertrand, A.; Skouroumounis, G. (1999b). Quantitative determination of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *Journal of Chromatography A*, 841, 229-237.
- Kotseridis, Y.; Baumes, R.; Skouroumounis, G.K. (1999c). Quantitative determination of free and hydrolytically liberated β -damascenone in red grapes and wines using a stable isotope dilution assay. *Journal of Chromatography A*, 849, 254-264.
- Kotseridis, Y.; Razungles, A.; Bertrand, A.; Baumes, R. (2000). Differentiation of the Aromas of Merlot and Cabernet Sauvignon Wines Using Sensory and Instrumental Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000, 48, 5383-5388.
- Koundouras, S.; Hatzidimitriou, E.; Karamolegkou, M.; Dimopoulou, E.; Kallithraka, S.; Tsialtas, J.T.; Zioziou, E.; Nikolaou, N.; Kotseridis, Y. (2009). Irrigation and rootstock effects on the phenolic concentration and aroma potential of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 7805-7813.
- Koundouras, S.; Kanakis, I.; Drossou, E.; Kallithraka, S.; Kotseridis, Y. (2013). Effects of postveraison water regime on the phenolic composition of grapes and wines of cv. Agiorgitiko (*Vitis vinifera* L.). *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 47, 115-128.
- Koundouras, S.; Marinos, V.; Gkoulioti, A.; Kotseridis, Y.; van Leeuwen C. (2006). Influence of vineyard location and vine water status on fruit maturation of nonirrigated cv. Agiorgitiko (*Vitis vinifera* L.). Effects on wine phenolic and aroma components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5077-5086.



- Kumšta, M.; Pavloušek, P.; Kárník, P. (2014). Use of anthocyanin profiles when differentiating individual varietal wines and terroirs. *Food Technology and Biotechnology*, 52(4), 383-390.
- Ky, I.; Lorrain, B.; Kolbas, N.; Crozier, A.; Teissedre, P.L. (2014). Wine by-products: Phenolic characterization and antioxidant activity evaluation of grapes and grape pomaces from six different French grape varieties. *Molecules*, 19(1), 482-506.
- Kyraleou, M.; Garde-Cerdán, T.; Tarantilis, P.; Komaitis, M.; Kotseridis, Y. (2012). Dimethyl sulfide: an enhancer or an important compound of varietal aroma? In conference proceedings: Ed. Ion Ionescu de la Brad, Iasi 2012, 55(1), 357-360
- Kähkönen M.P. and Heinonen M. (2003). Antioxidant Activity of Anthocyanins and Their Aglycons. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 628-633.
- Landon, J.L.; Weller, K.; Harbertson, J.F.; Ross, C.F. (2008). Chemical and sensory evaluation of astringency in Washington State red wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 59(2), 153-158.
- Lapidot, T.; Harel, S.; Akiri, B.; Granit, R.; Kanner, J. (1999). pH-Dependent forms of red wine anthocyanins as antioxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 67-70.
- Lea, A. G. H., Flavor, color and stability in fruit products: the effect of polyphenols. In *Plant Polyphenols*, P.E., H. R. W. a. L., Ed. Plenum Press: New York, 1992; pp 827-837.
- Li, Q.; Liu Y.X.; Pan, Q.H.; Duan, C.Q.; Shi, Y. (2014). Comparison of Proanthocyanidins with Different Polymerisation Degrees among Berry Skins of 'Shiraz', 'Cabernet Sauvignon', and 'Marselan'. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 35(1), 51-58.
- Llaudy, M.C.; Canals, R.; Canals, J.M.; Zamora, F. (2008). Influence of ripening stage and maceration length on the contribution of grape skins, seeds and stems to phenolic composition and astringency in wine-simulated macerations. *European Food Research and Technology Journal*, 226, 337-344.
- Lopes, C. and Pinto, P.A. (2005). Easy and accurate estimation of grapevine leaf area with simple mathematical models. *Vitis*, 44(2), 55-61.
- López, R.; Ortín, N.; Pérez-Trujillo, J.P.; Cacho, J.F.; Ferreira, V. (2003). Impact odor-ants of different young white from the Canary Islands. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 541, 3419-3425.
- Lorrain, B.; Chira, K.; Teissedre, P.L. (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*, 126, 1991-1999.

- Louw, L.; Roux, K.; Tredoux, A.; Tomic, O.; Naes, T.; Nieuwoudt, H.H.; Rensburg, P.V. (2009). Characterization of selected South African young cultivar wines using FTMIR spectroscopy, gas chromatography, and multivariate data analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 2623-2632.
- Makris, D.P.; Boskou, G.; Chiou, A.; Andrikopoulos, N.K. (2008). An investigation of factors affecting recovery of antioxidant phenolics and anthocyanins from red grape (*Vitis vinifera* L.) pomace employing water/ethanol-based solutions. *American Journal of Enology and Viticulture*, 3, 164-173.
- Makris, D.P.; Kallithraka, S.; Kefalas, P. (2006b). Flavonols in grapes, grape products and wines: Burden, profile and influential parameters. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 396-404.
- Makris, D.P.; Kallithraka, S.; Mamalos, A. (2006a). Differentiation of young red wines based on cultivar and geographical origin with application of chemometrics of principal polyphenolic constituents. *Talanta*, 70, 1143-1152.
- Matthews, M.A. and Anderson, M.M. (1989) Reproductive development in *Vitis vinifera* L.: responses to seasonal water deficits. *American Journal of Enology and Viticulture*, 40, 52-60.
- Mattivi, F.; Guzzon, R.; Vrhovsek, U.; Stefanini, M.; Velasco, R. (2006). Metabolite profiling of grape: flavonols and anthocyanins. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 7692-7702.
- Mattivi, F.; Vrhovsek, U.; Masuero, D.; Trainotti, D. (2008). Differences in the amount and structure of extractable skin and seed tannins amongst red grape varieties. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 15, 27-35.
- Mercurio, M.D. and Smith, P.A. (2008). Tannin quantification in red grapes and wine: Comparison of polysaccharide- and protein-based tannin precipitation techniques and their ability to model wine astringency. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(14), 5528-5537.
- Mestres, M.; Busto, O.; Guasch J. (2000) Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. *Journal of Chromatography A*, 881, 569-581.
- Meyer, A.S.; Yi, O.S.; Pearson, D.A.; Waterhouse, A.L.; Frankel, E.N. (1997). Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation in relation to composition of phenolic antioxidants in grapes (*Vitis vinifera*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 1638-1643.
- Mirabel, M. (2000). Caractéristiques chimiques et organoleptiques des tanins des raisins de *Vitis vinifera* var. Merlot et Cabernet Sauvignon issus de différents terroirs bordelais. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2, Bordeaux.



Monagas, M.; Hernández-Ledesma, B.; Garrido, I.; Martín-Álvarez, P.J.; Gómez-Cordovés, C.; Bartolomé, B. (2005). Quality assessment of commercial dietary antioxidant products from *Vitis vinifera* L. grape seeds. *Nutrition and Cancer*, 53(2), 244-254.

Monagas, M.; Gomez-Cordoves, C.; Bartolome, B.; Laureano, O.; Ricardo Da Silva, J.M. (2003). Monomeric, Oligomeric, and Polymeric Flavan-3-ol Composition of Wines and Grapes from *Vitis vinifera* L. Cv. Graciano, Tempranillo, and Cabernet Sauvignon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51, 6475-6481.

Moreira, N.; Mendes, F.; Pereira, O.; Guedes de Pinho, P.; Hogg, T.; Vasconcelos, I.; (2002). Volatile sulphur compounds in wine relate to yeast metabolism and nitrogen composition of grape must. *Analytica Chimica Acta*. 458, 157-167.

Moreno-Arribas, M.V. and Polo M.C. (2009). *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA.

Mori, K.; Goto-Yamamoto, N.; Kitayama, M.; Hashizume, K. (2007). Loss of anthocyanins in red-wine grape under high temperature. *Journal of Experimental Botany*, 58, 1935-1945.

Mota, R.V.; Amorim, D.A.; Favero, A.C.; Purgatto, E.; Regina, M. (2011). Effect of trellising system on grape and wine composition of Syrah vines grown in the cerrado region of Minas Gerais. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 31(4), 967-972.

Mulinacci, N.; Santamaria, A.R.; Giaccherini, C.; Innocenti, M.; Vallenta, A.; Ciolfi G.; Pasqua, G. (2008). Anthocyanins and flavan-3-ols from grapes and wines of *Vitis vinifera* cv. Cesanese d’Affile. *Natural Product Research*, 22, 1033-1069.

Nan, L.; Liu, L.; Zhao, X.; Qiu, S.; Wanga, H.; Li, H. (2013). Effect of alternative new pruning system and harvesting times on aroma compounds of young wines from Ecolly (*Vitis vinifera*) in a new grape growing region of the Weibei Plateau in China. *Scientia Horticulturae*, 162, 181-187.

Niculcea, M.; Martinez-Lapuente, L.; Guadalupe, Z.; Sánchez-Díaz, M.; Ayestarán, B.; Antolín, M.C. (2015). Characterization of phenolic composition of *Vitis vinifera* L. ‘Tempranillo’ and ‘Graciano’ subjected to deficit irrigation during berry development *Vitis*, 54, 9-16.

Obrique-Slier, E; Peña-Neira, A.; Lopez-Solís, R.; Zamora-Marín, F.; Ricardo-da Silva, M.A.; Laureano, O. (2010). Comparative Study of the Phenolic Composition of Seeds and Skins from Carménère and Cabernet Sauvignon Grape Varieties (*Vitis vinifera* L.) during Ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58, 3591-3599.

Office International de la Vigne et du Vin (1990). *Le recueil des méthodes internationales d’analyse des vins et des moûts*. O.I.V., Paris.

Ojeda, H.; Andary, C.; Kraeva, E.; Carbonneau, A.; Deloire, A. (2002). Influence of pre and postveraison water deficit on synthesis and concentration of skin phenolic compounds during berry growth of *Vitis vinifera* cv. Shiraz. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53, 261-267.

Ojeda, H.; Deloire, A.; Carbonneau, A. (2001). Influence of water deficits on grape berry growth. *Vitis*, 40, 141-145.

Ollat, N.; Diakou-Verdin, P.; Carde J.P.; Bardieu, F.; Gaudillère J.P.; Moing A, (2002). Grape berry development: a review. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 36, 109-131

Ollé, D.; Guiraud, J.L.; Souquet, J.M.; Terrier, N.; Ageorges, A.; Cheynier, V.; Verries, C. (2011). Effect of pre- and post-veraison water deficit on proanthocyanidin and anthocyanin accumulation during Shiraz berry development. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 17, 90-100.

Orak, H.H. (2007). Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations. *Scientia Horticulturae*, 111, 235-241.

Ortega, C.; López, R.; Cacho, J.; Ferreira V. (2001). Fast analysis of important wine volatile compounds Development and validation of a new method based on gas chromatographic-flame ionisation detection analysis of dichloromethane microextracts. *Journal of Chromatography A*, 923, 205-214.

Palliotti A. (2012). A new closing Y-shaped training system for grapevines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 18, 57-63.

Pannala, S.; Chan, T.; O'Brien, P.; Rice-Evans, C. (2001). Flavonoid B-ring chemistry and antioxidant activity: fast reaction kinetics. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 282, 1161-1168.

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, 1123-1128.

Pérez Lamela, C.; García Falcón, M.S.; Simal Gándara J.; Orriols Fernández I. (2007). Influence of grape variety, vine system and enological treatments on the colour stability of young red wines. *Food Chemistry*, 101, 601-606.

Porter, L.J.; Hrstich, L.N.; Chan, B.G. (1986). The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyanidin and delphinidin. *Phytochemistry*, 25, 223-230.

Prieur, C.; Rigaud, J.; Cheynier, V.; Moutounet, M. (1994). Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry*, 36, 781-784.



- Psarra, E.; Makris, D.P.; Kallithraka, S.; Kefalas, P. (2002). Evaluation of the antiradical and reducing properties of selected Greek white wines: correlation with polyphenolic composition. *Journal of the science of Food and Agriculture*, 82, 1014-1020.
- Qian, M.C.; Fang, Y.; Shellie, K. (2009). Volatile composition of Merlot wine from different vine water status. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 7459-7463.
- Quijada-Morín, N.; Regueiro, J.; Simal-Gándara, J.; Tomás, E.; Rivas-Gonzalo, J.C.; Escribano-Bailón, M.T. (2012). Relationship between the sensory-determined astringency and the flavanolic composition of red wines. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 60(50), 12355-12361.
- Ratty, A. and Das, N. (1988). Effects of flavonoids on nonenzymatic lipid peroxidation: structure-activity relationship. *Biochemical Medicine and Metabolic Biology*, 39, 69-79.
- Reynolds, A.G. (1988). Response of Okanagan Riesling vines to training system and simulated mechanical pruning. *American Journal of Enology and Viticulture*, 39, 205-212.
- Reynolds, A.G. and Vanden Heuvel, J.E. (2009). Influence of grapevine training systems on vine growth and fruit composition: a review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 60, 251-268.
- Reynolds, A.G.; Wardle, D.A.; Cliff, M.A.; King M. (2004). Impact of training system and vine spacing on vine performance, berry composition and wine sensory attributes of Riesling. *American Journal of Enology and Viticulture*, 55, 96-103.
- Ribereau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D. (1999). *Handbook of Enology*, vol. 2. John Wiley & sons, Ltd, Chichester, pp 141-203
- Ricardo-da-Silva, J.M.; Cheynier, V.; Souquet, J.M.; Moutounet, M.; Cabanis, J.C.; Bourzeix, M. (1991a). Interaction of grape seed procyanidins with various proteins in relation to wine fining. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 57, 111-125.
- Ricardo da Silva, J.M.; Darmon, N.; Fernández, Y.; Mitjavila, S. (1991b). Oxygen free radical scavenger capacity in aqueous models of different procyanidins from grape seeds. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 39, 1549-1552.
- Rice-Evans, C.A.; Miller, N.J.; Pagangas, G. (1996). Structure and antioxidant activity relationship of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology & Medicine*, 20(7), 933-956.
- Rinaldi, A.; Iturmendi, N.; Jourdes, M.; Teissedre, P.L.; Moio, L. (2015). Transfer of tannin characteristics from grape skins or seeds to wine-like solutions and their impact on potential astringency. *Food Science and Technology*, 63(1), 667-676.

- Rinaldi, A.; Jourdes, M.; Teissedre, P.L.; Moio L.A. (2014). Preliminary characterization of Aglianico (*Vitis vinifera* L. cv.) grape proanthocyanidins and evaluation of their reactivity towards salivary proteins. *Food Science and Technology*, 164, 142-149.
- Río Segade, S.; Soto Vázquez, E.; Losada, E.D. (2008). Influence of ripeness grade on accumulation and extractability of grape skin anthocyanins in different cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, 599- 607.
- Río Segade, S.; Soto Vázquez, E.; Vázquez Rodríguez, E.I.; Rego Martínez, J.F. (2009). Influence of training system on chromatic characteristics and phenolic composition in red wines. *European Food Research and Technology Journal*, 229, 763-770.
- Ristic, R.; Downey, M.O.; Iland, P.G.; Bindon, K.; Francis, I.L.; Herderich, M.J.; Robinson, S.P. (2007). Exclusion of sunlight from Shiraz grapes alters wine colour, tannin and sensory properties. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 13, 53-65.
- Robichaud, J.L. and Noble, A.C. (1990). Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 53, 343-353.
- Roby, G. and Matthews, M. (2004). Relative proportions of seed, skin and flesh in ripe berries from Cabernet Sauvignon grapevines grown in a vineyard either well irrigated or under water deficit. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 10, 74-82
- Roby, G.; Harbertson, J.F.; Adams, D.A.; Matthews, M.A. (2004). Berry size and vine water deficits as factors in winegrape composition: Anthocyanins and tannins. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 10, 100-107, 2004
- Rockenbach, I.I.; Gonzaga, L.V.; Rizelio, V.M.; Gonçalves, A.E.S.S.; Genovese, M.I.; Fett, R. (2011). Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin extracts of red grape (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) pomace from Brazilian winemaking. *Food Research International*, 44(4), 897-901.
- Rodríguez Montealegre, R.; Romero Peces, R.; Chacón Vozmediano J.L.; Martínez Gascueña, J.; García Romero, E. (2006). Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 687-693.
- Rolle, L.; Torchio, F.; Zeppa, G.; Gerbi, V. (2009). Relationship between Skin Break Force and Anthocyanin Extractability at Different Ripening Stages. *American Journal of Enology and Viticulture*, 60(1), 93-97.
- Romero, P.; Fernández-Fernández, J.I.; Martínez-Cutillas, A. (2010). Physiological thresholds for efficient regulated deficit-irrigation management in winegrapes grown under semiarid conditions. *American Journal of Enology and Viticulture*, 61, 300-312.



- Romero, P.; Muñoz, R.; Del Amor, F.; Valdes, E.; Fernández, J.I.; Martínez Cutillas, A. (2013). Regulated deficit irrigation based upon optimum water status improves phenolic composition in Monastrell grapes in wines. *Agricultural Water Management*, 121, 85-101.
- Romero-Cascales, I.; Fernández-Fernández J.I.; López- Roca, J.M.; Gómez-Plaza, S.; (2005a). The maceration process during winemaking extraction of anthocyanins from grape skins into wine. *European Food Research and Technology Journal*, 221, 163-167.
- Romero-Cascales, I.; Ortega-Regules, A.; López- Roca, J.M.; Fernández-Fernández, J.I.; Gómez-Plaza, S. (2005b). Differences in Anthocyanin Extractability from grapes to wines according to variety. *American Journal of Enology and Viticulture*, 56(3), 212-219.
- Ryan, J.M. and Revilla E. (2003) Anthocyanin Composition of Cabernet Sauvignon and Tempranillo Grapes at Different Stages of Ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3372-3378.
- Saerens, S.M.; Delvaux, F.; Verstrepen, K.J.; Van Dijck, P.; Thevelein, J.M.; Delvaux, F.R. (2008) Parameters affecting ethyl ester production by *Saccharomyces cerevisiae* during fermentation. *Applied and Environmental Microbiology*, 74, 454-461.
- Saint-Cricq de Gaulejac, N.; Vivas, N.; Glories, Y.; 1998. Maturité phénolique: définition et contrôle. *Rev. Fr. Oenol.*, 173, 22-25.
- Santesteban, L.G.; Miranda, C.; Royo, J.B. (2011). Regulated deficit irrigation effects on growth, yield, grape quality and individual anthocyanin composition in *Vitis vinifera* L. cv. 'Tempranillo'. *Agricultural Water Management*, 98, 1171-1179.
- Seddon, T.A. and Downey, M.O. (2008). Comparison of analytical methods for the determination of condensed tannins in grape skin. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 14, 54-61.
- Segurel, M.A.; Razungles, A.J.; Riou, Ch.; Salees, M.; Baumes, R.L.; (2004). Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of Syrah and Grenache noir wines and estimation of its potential in grapes of these varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7084-7093.
- Shellie, K.C. (2011). Interactive Effects of Deficit Irrigation and Berry Exposure Aspect on Merlot and Cabernet Sauvignon in an Arid Climate. *American Journal of Enology and Viticulture*, 62(4), 462-470.
- Sivilotti, P.; Bonetto, C.; Paladin, M.; Peterlunger, E. (2005). Effect of soil moisture availability on Merlot: from leaf water potential to grape composition. *American Journal of Enology and Viticulture*, 56, 9-18.
- Smart, R.E. (1985). Principles of grapevine canopy microclimate manipulation with implications for yield and quality. A Review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 36, 230-239.



- Song, J.; Shellie, K.C.; Wanga, H.; Qian, M.C. (2012). Influence of deficit irrigation and kaolin particle film on grape composition and volatile compounds in Merlot grape (*Vitis vinifera* L.). *Food Chemistry*, 134, 841-850.
- Souquet, J.M.; Labarbe, B.; Le Guernevé, C.; Cheynier, V.; Moutounet, M. (2000). Phenolic composition of grape stems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 1076-1080.
- Sumby, K.M.; Grbin, P.R.; Jiranek, V. (2010). Microbial modulation of aromatic esters in wine: Current knowledge and future prospects. *Food Chemistry*, 121(1), 1-16.
- 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.
- Sun, B.; Neves, A.; Fernandes, T.A.; Fernandes, A.L.; Mateus, N.; De Freitas, V.; Leonardo, C.; Spranger, M.I. (2011). Evolution of phenolic composition of red wine during vinification and storage and its contribution to wine sensory properties and antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 6550-6557.
- Sun, B.; Ricardo-da-Silva, J.M.; Spranger, M.I. (2001). Quantification of catechins and proanthocyanidins in several Portuguese grapevine varieties and red wines. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 16, 23-34.
- Swanepoel, J.J.; Hunter, J.J.; Archer E. (1990). The effect of trellis systems on the performance of *Vitis vinifera* L. cvs. Sultanina and Chenel in the lower Orange River region. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 11, 59-66.
- Teixeira, A.; Eiras-Dias, J.; Castellarin, S.D.; Gerós, H. (2013). Berry Phenolics of Grapevine under Challenging Environments. *International Journal of Molecular Sciences*, 14, 18711-18739
- Thorngate, J.H. and Noble, A.C. (1995). Sensory evaluation of bitterness and astringency of 3R(-)-epicatechin and 3S(+)-catechin. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 67, 531-535.
- Trousdale, E.K. and Singleton, V.L. (1983). Astilbin and engeletin in grapes and wine. *Phytochemistry*, 22, 619-620.
- Valdes, M.E.; Moreno, D.; Gamero, E.; Uriarte, D.; Prieto, M.H.; Manzano, R.; Picon, J.; Intrigliolo D.S. (2009). Effects of cluster thinning and irrigation amount on water relations, growth, yield and fruit and wine composition of Tempranillo grapes in Extremadura (Spain). *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 43, 67-76



Van Leeuw, R; Kevers, C.; Pincemail, J.; Defraigne, J.O.; Dommes, J. (2014). Antioxidant capacity and phenolic composition of red wines from 4 various grape varieties: Specificity of Pinot Noir. *Journal of Food Composition and Analysis*, 36(1–2), 40–50.

Van Leeuwen, C.; Garnier, C.; Agut, C.; Baculat, B.; Barbeau, G.; Besnard, E.; Bois, B.; Boursiquot, J.M.; Chuine, I.; Dessup, T.; Dufourcq, T.; Garcia-Cortazar, I.; Marguerit, E.; Monamy, C.; Koundouras, S.; Payan, J.C.; Parker, A.; Renouf, V.; Rodriguez-Lovelle, B.; Roby, J.P.; Tonietto, J.; Trambouze, W. (2008). Heat requirements for grapevine varieties is essential information to adapt plant material in a changing climate, In: Murisier F.; Zufferey V. (eds.) *Proceedings of the 7th International Terroir Congress*, Nyon (Switzerland) pp. 222-227.

Van Leeuwen, C.; Tregoat, O.; Choné, X.; Gaudillère, J. P.; Pernet, D. (2008). Different environmental conditions, different results; the role of controlled environmental stress on grape quality potential and the way to monitor it. In *Proceedings of the Thirteenth Australian Wine Industry Technical Conference*; Blair, R., Williams, P., Pretorius, S., Eds.; Winetitles: Adelaide, South Australia, pp 39-46.

Velioglu, Y.S.; Mazza, G.; Gao, L.; Oomah, B.D. (1998). Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4113-4117.

Vian, M.A.; Tomao, V.; Coulomb, P.O.; Lacombe, J.M.; Dangles, O. (2006). Comparison of the anthocyanin composition during ripening of Syrah grapes grown using organic or conventional agricultural practices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5230-5235.

Vidal, S.; Francis, L.; Guyot, S.; Marnet, N.; Kwiatkowski, M.; Gawel, R.; Cheynier, V.; Waters, E.J. (2003). The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 564-573.

Vitrac, X.; Castagnino, C.; Waffo-Téguo, P.; Delaunay, J.C.; Vercauteren, J.; Monti, J-P.; Deffieux, G. and Mérillon, J.M. (2001). Polyphenols newly extracted in red wine from Southwestern France by centrifugal partition chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 5934-5938.

Wang, H.; Nair, M.G.; Strasburg, G.M.; Chang, Y.C.; Booren, A.M.; Gray, J.I.; De Witt, D.L. (1999). Antioxidant and anti-inflammatory activities of anthocyanins and their aglycone, cyaniding, from tart cherries. *Journal of Natural Products*, 62, 294-296.

Wang, L.S. and Stoner, G.D. (2008). Anthocyanins and their role in cancer prevention. *Cancer Letters*, 269, 281-290.



Wang, S.Y. and Lin, H.S. (2000). Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry, and strawberry varies with cultivar and developmental stage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(2), 140-146.

Waterman P.G. and Mole S. (1994). *Analysis of phenolic plant metabolites*. Oxford: Blackwell Scientific Publ, pp 83-91.

Zarrouk, O.; Francisco, R.; Pinto-Marijuan, M.; Brossa, R.; Santos, R.R.; Pinheiro, C.; Costa, J.M.; Lopes, C.; Chaves, M.M. (2012). Impact of irrigation regime on berry development and flavonoids composition in Aragonez (Syn. Tempranillo) grapevine. *Agricultural Water Management*, 114, 18-29.

Zhao, Q.; Duan, C.Q.; Wang, J. (2010). Anthocyanins profile of grape berries of *Vitis amurensis*, its hybrids and their wines. *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 2212-2228.

Zoecklein, B.W.; Wolf, T.K.; Pélanne, L.; Miller, M.K.; Birkenmaier, S.S. (2008). Effect of vertical shoot-positioned, Smart-Dyson, and Geneva double-curtain training systems on Viognier grape and wine composition. *American Journal of Enology and Viticulture*, 59(1), 11-21.

