

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ-
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΥΤΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ-ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ»

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ

**«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΑ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ»**

ΜΕΤΑΠΥΤΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

που εκπονήθηκε στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΣΩΤΗΡΙΟΣ Σ.ΝΤΟΚΟΣ

Γεωπόνος – Τεχνολόγος Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου

ΑΘΗΝΑ 2017

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΥΤΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ-ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ»
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΑ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
που εκπονήθηκε στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΣΩΤΗΡΙΟΣ Σ.ΝΤΟΚΟΣ
Γεωπόνος – Τεχνολόγος Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Αν. Καθ. Κοτσερίδης Γ. (Επιβλέπων)

Επ. Καθ. Καλλίθρακα Στ.

Αν. Καθ. Ρούσσοι Π.

Περίληψη

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση τριών λευκών ελληνικών ποικιλιών (Ασσύρτικο, Μαλαγουζιά και Βιδιανό), από 8 περιοχές της Ελλάδας. Σε εμπορικά δείγματα οίνου αναλύθηκαν πτητικά συστατικά που συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων, τα Οργανικά Οξέα καθώς και η Δυναμική Αμαύρωσης. Τα πτητικά συστατικά προσδιορίστηκαν με την μέθοδο της υγρής υγρής εκχύλισης, ακολουθούμενη από διαχωρισμό με την μέθοδο της Αέριας Χρωματογραφίας και ποσοτική ανάλυση με χρήση Φασματομετρίας Μαζών. Για την ποικιλία Μαλαγουζιά μελετήθηκαν δείγματα από δύο διαδοχικές χρονιές (2015, 2016) και πραγματοποιήθηκε και οργανοληπτική εξέταση όσον αφορά το αρωματικό της προφίλ. Η περιεκτικότητα σε Οργανικά Οξέα προσδιορίστηκε με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης. Τέλος, το Δυναμικό Αμαύρωσης εκτιμήθηκε ως ρυθμός μεταβολής της αμαύρωσης (K) και επί τοις % μεταβολή της αμαύρωσης, με την μέθοδο της Ταχείας Αμαύρωσης. Διαφορές παρατηρήθηκαν ανάμεσα στις τρεις ποικιλίες, με την ποικιλία Ασσύρτικο να διαφέρει σημαντικά σε σχέση με τις άλλες δύο παρουσιάζοντας μεγαλύτερο Δυναμικό Αμαύρωσης. Διαφορές προκύπτουν και στην περιεκτικότητα σε Οργανικά Οξέα, με το Ασσύρτικο να εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Τρυγικό οξύ και μικρότερη περιεκτικότητα σε Μηλικό οξύ σε σχέση με τις δύο άλλες ποικιλίες, ενώ η Μαλαγουζιά έχει σημαντικά μικρότερη περιεκτικότητα σε Ηλεκτρικό οξύ. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις σε πτητικά συστατικά, η ποικιλία Ασσύρτικο διέφερε σημαντικά με τις υπόλοιπες. Σε επίπεδο περιοχών, Σαντορίνη, Κρήτη και Δράμα εμφάνισαν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Διαφορές υπήρξαν και ανάμεσα στις διαδοχικές εσοδείες της ποικιλίας Μαλαγουζιάς, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις σε πτητικά συστατικά και το Δυναμικό Αμαύρωσης.

Λέξεις κλειδιά: Αέρια χρωματογραφία – Φασματοσκοπία μαζών, Υγρή-υγρη μικροεκχύλιση, Ασσύρτικο, Μαλαγουζιά, Βιδιανό, Αμαύρωση, Οργανικά οξέα

Abstract

In this study we evaluated wines from three white Greek varieties (Assyrtiko, Malagouzia, Vidiano), from eight different regions of Greece, were studied as to define their enological potential. Volatile compounds that are involved in the wine aroma, their Organic acids concentration and their Browning capacity, were analyzed in commercial wine samples. Volatile compounds were determined through Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry, after samples were processed with Liquid-Liquid Extraction. In Malagouzia variety, we studied wine samples from two consecutive vintages (2015, 2016), and also sensory analysis was performed. Organic acids concentration was determined with High Pressure Liquid Chromatography. In addition, browning capacity was estimated as browning rate constant (K) and as the % change of absorption at 420 nm (DA%). Important differences were observed between the three varieties, with Assyrtiko variety significantly differ from the other two varieties, presenting greater browning rate constant (K) an DA%. Differences also arise in the concentration of Organic acids with Assyrtiko having a higher content of Tartaric acid and a lower content of Malic acid, compared to Malagouzia and Vidiano. Whereas Malagouzia has significantly lower content of Succinic acid. Regarding the volatile compounds, Assyrtiko variety differed significantly compared to the other two varieties. In the region comparison Santorini, Crete and Drama showed significant variations. There were also differences between the two consecutive vintages of Malagouzia variety, in terms of volatile compounds profile and browning capacity.

Key words: Gas chromatography – Mass spectroscopy, Liquid- liquid microextraction, Assyrtiko, Malagouzia, Vidiano, Browning, Organic acids

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής αυτής εργασίας, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν στην ολοκλήρωση της.

Αρχικά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ Γ. Κοτσερίδη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τον σχεδιασμό και την καθοδήγηση του πάνω στην εργασία.

Την κα Σ. Καλλίθρακα, που οι συμβουλές της και η ακαδημαϊκή της βοήθεια ήταν καίριες για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Τον κ Π. Ταραντίλη, για την φιλοξενία του στο εργαστήριο Χημείας του Γ.Π.Α. και την παραχώρηση του Αέριου Χρωματογράφου.

Τον κ Γ. Λίγκα, όπου μας φιλοξένησε στο αναλυτικό εργαστήριο CADMION, ώστε να πραγματοποιηθεί ο οργανοληπτικός έλεγχος της παρούσας διπλωματικής.

Την κα Νίκη Προξενια και τον Γιάννη Βουκίδη, που με την καθοδήγηση μέσα στο εργαστήριο και την συμπαράσταση τους, ήταν πολύτιμη βοήθεια στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Τελειώνοντας, θέλω να ευχαριστήσω την Στεφανία και την Σμαράγδα, για τις ατελείωτες ώρες διαβάσματος που περάσαμε μαζί αυτά τα 2 χρόνια.

Σας ευχαριστώ

Περιεχόμενα

Θεωρητικό Μέρος	9
Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή	9
1.1 Λευκή οινοποίηση.....	9
1.2 Περιγραφή ποικιλιών που μελετήθηκαν.....	12
1.2.1 Ασύρτικο.....	12
1.2.2 Μαλαγουζιά.....	13
1.2.3 Βιδιανό.....	14
1.3 Αέρια Χρωματογραφία σε Σύζευξη με Φασματόμετρο Μάζας (GC-MS)	14
1.3.1 Οργανολογία αέριας χρωματογραφίας.....	15
1.3.2 Φέρον αέριο.....	16
1.3.3 Εισαγωγή δειγμάτων.....	17
1.3.4 Εισαγωγή υγρών δειγμάτων.....	17
1.3.5 Σύστημα άμεσης έγχυσης δείγματος.....	17
1.3.6 Εισαγωγή δείγματος με διαχωρισμό ροής (Split Injection)	18
1.3.7 Εισαγωγή του δείγματος χωρίς διαχωρισμό ροής (Splitless Injection)..	19
1.3.8 Οι στήλες GC.....	19
1.3.9 Τριχοειδείς στήλες.....	21
1.3.10 Στήλες πλήρωσης.....	22
1.3.11 Συστήματα ανίχνευσης.....	22
1.4 Εισαγωγή στην αέρια χρωματογραφία σε σύζευξη με φασματόμετρο μάζας (GC-MS)..	23
1.4.1 Εισαγωγή δειγμάτων.....	23
1.4.2 Πηγές ιονισμού.....	24
1.4.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα του GC-MS.....	25
1.5 Θεωρία Υγρής – Υγρής Εκχύλισης.....	25
1.6 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης.....	26
1.6.1 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	26
1.6.2 Οργανολογία	27
1.6.2.1 Αντλία	27

1.6.2.2 Σύστημα εισαγωγής του δείγματος.....	28
1.6.2.3 Στήλη.....	28
1.6.2.4 Ανιχνευτής	29
1.6.2.5 Μονάδα ελέγχου και επεξεργασίας δεδομένων.....	29
1.7 Φασματοφωτομετρία Ορατού- Υπεριώδους.....	30
1.7.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	30
1.7.2 Οργανολογία.....	32
1.7.2.1 Πηγή ακτινοβολίας.....	32
1.7.2.2 Επιλογέας μήκους κύματος (Μονοχρωμάτορας)	33
1.7.2.3 Υποδοχέας κύματος.....	33
1.7.2.4 Ανιχνευτής.....	34
1.7.2.5 Επεξεργαστής σήματος.....	34
Κεφάλαιο 2^ο: Το Άρωμα του Οίνου.....	36
2.1 Γενικά.....	37
2.2 Πτητικοί Εστέρες.....	39
2.3 Ανώτερες αλκοόλες.....	46
2.4 Τερπένια.....	48
Κεφάλαιο 3^ο: Οργανικά Οξέα.....	49
3.1 Σημαντικότερα Οργανικά Οξέα Σταφυλιού.....	51
3.1.1 Τρυγικό οξύ.....	51
3.1.2 Μηλικό οξύ.....	52
3.1.3 Κιτρικό οξύ.....	53
3.1.4 Ασκορβικό οξύ.....	54
3.2 Σημαντικότερα Οργανικά Οξέα Ζυμώνσεων και Προσβολών.....	55
3.2.1 Γαλακτικό οξύ.....	55
3.2.2 Ηλεκτρικό οξύ.....	56
3.2.3 Οξικό οξύ.....	56
Κεφάλαιο 4^ο: Αμαύρωση Οίνων.....	57
4.1 Θεωρία Αμαύρωσης των Οίνων.....	57
Κεφάλαιο 5^ο: Οργανοληπτικός έλεγχος.....	58

5.1 Ιστορία Οργανοληπτικού Ελέγχου.....	58
5.2 Μέθοδοι δοκιμών.....	61
5.2.1 Δοκιμή διαφοράς.....	62
5.2.1.1 Σύγκριση ζευγών.....	62
5.2.1.2 Δυναδική – Τριαδική Δοκιμή.....	63
5.2.1.3 Δοκιμή Δύο από τα Πέντε.....	63
5.2.1.4 Δοκιμή Α- όχι Α.....	64
5.2.2 Συναισθηματική δοκιμή.....	64
5.2.3 Περιγραφική δοκιμή.....	66
Πειραματικό Μέρος.....	67
Κεφάλαιο 6^ο: Υλικά και Μέθοδοι.....	67
6.1 Οίνοι που χρησιμοποιήθηκαν.....	67
6.2 Κλασσικές Αναλύσεις Οίνων.....	68
6.3 Εκχύλιση Υγρού -Υγρού (Liquid-Liquid Extraction)	69
6.3.1 Διαδικασία Υγρής-Υγρής Μικροεκχύλισης.....	69
6.4 Μεθοδος Αεριας Χρωματογραφιας – Φασματοσκοπίας Μαζών.....	70
6.4.1 Πρότυπες Καμπύλες Συστατικών Αρώματος.....	71
6.5 Μέθοδος Προσδιορισμού Οργανικών Οξέων με HPLC.....	72
6.5.1 Πρότυπες Καμπύλες Οργανικών Οξέων.....	72
6.6 Μεθοδος Ταχείας Αμαύρωσης.....	73
6.7 Μέθοδος Οργανοληπτικής Εξέτασης Αρώματος.....	74
6.8 Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων.....	74
Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	75
Κεφάλαιο 7^ο: Αποτελέσματα Κλασσικών Αναλύσεων.....	75
Κεφάλαιο 8^ο: Αποτελέσματα Οργανικών Οξέων.....	80
8.1 Συγκεντρώσεις Οργανικών Οξέων Οίνου.....	80
Κεφάλαιο 9^ο: Αποτελέσματα Πτητικών Συστατικών του Αρώματος.....	84
9.1 Συγκεντρώσεις Πτητικών Εστέρων, Ανώτερων Αλκοολών & Τερπενίων.....	84
Κεφάλαιο 10^ο: Αποτελέσματα Δοκιμής Ταχείας Αμαύρωσης.....	89

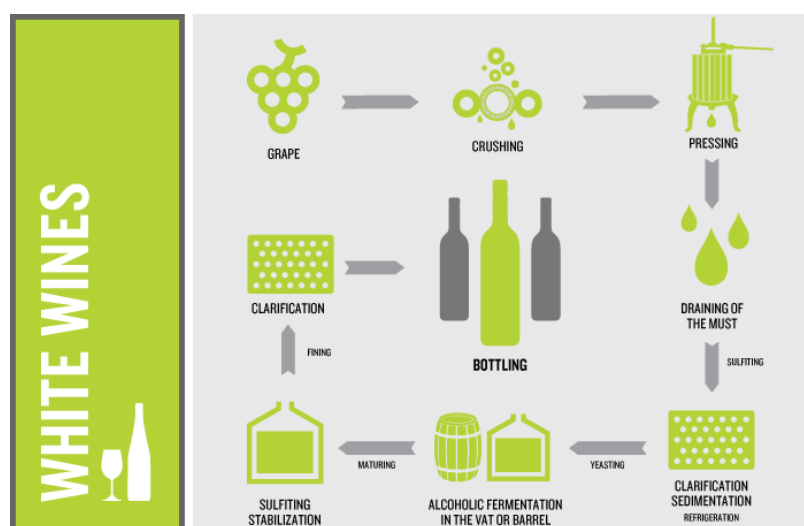
Κεφάλαιο 11^ο: Αποτελέσματα Δειγμάτων Μαλαγουζιάς 2015-2016	92
11.1 Κλασσικές Αναλύσεις Δειγμάτων Μαλαγουζιάς.....	92
11.2 Συγκεντρώσεις Πτητικών Συστατικών Δειγμάτων Μαλαγουζιάς.....	93
11.3 Αποτελέσματα Δοκιμής Ταχείας Αμάρωσης Δειγμάτων Μαλαγουζιάς.....	94
11.4 Αποτελέσματα Περιεκτικότητας Οργανικών οξέων Δειγμάτων Μαλαγουζιάς...	95
11.5 Αποτελέσματα Οργανοληπτικού Ελέγχου Δειγμάτων Μαλαγουζιάς.....	96
Συμπεράσματα	99
Παράρτημα Α	101
Παράρτημα Β	107
Παράρτημα Γ	110
Βιβλιογραφία	111

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

1.1 Λευκή οινοποίηση

Με τον όρο λευκό οίνο, εννοούμε τον οίνο που προέρχεται από λευκές ποικιλίες ή ερυθρές ποικιλίες (των οποίων όμως οι ερυθρές χρωστικές δεν περνάνε στο γλεύκος, λόγω εφαρμοζόμενης τεχνολογίας, και κατά συνέπεια ούτε και στον παραγόμενο οίνο. Αυτό σε συνδυασμό με την άχρωση, με την πρώτη ματιά, όψη ενός λευκού οίνου, δημιουργεί την λανθασμένη εντύπωση ότι δεν υπάρχουν χρωστικές. Στην πραγματικότητα οι λευκοί οίνοι περιέχουν φαινολικά συστατικά, μεταξύ των οποίων και αρκετές χρωστικές κίτρινου ή ανοιχτού κίτρινου χρώματος. Βέβαια, τόσο το είδος, όσο και το ποσοστό των φαινολικών συστατικών μεταξύ λευκών και ερυθρών οίνων, είναι πολύ διαφορετικό. Αυτό οφείλεται σε ποικίλους παράγοντες (λευκές- ερυθρές ποικιλίες), αλλά και στο γεγονός ότι, η παραγωγική διαδικασία της λευκής οινοποίησης, δεν απαιτεί παραμονή του χυμού, για κάποιο χρονικό διάστημα μαζί με τους φλοιούς, όπως στην περίπτωση της ερυθρής οινοποίησης. Το στάδιο αυτό, στη λευκή οινοποίηση εκλείπει, με εξαίρεση κάποιες περιπτώσεις αρωματικών ποικιλιών.



Εικόνα 1.1: Η Λευκή Οινοποίηση σχηματικά

Πολλά πτητικά συστατικά, αλλά κυρίως πρόδρομες αρωματικές ενώσεις, βρίσκονται στους φλοιούς των σταφυλιών και η παραλαβή τους απαιτεί εκχύλιση, η

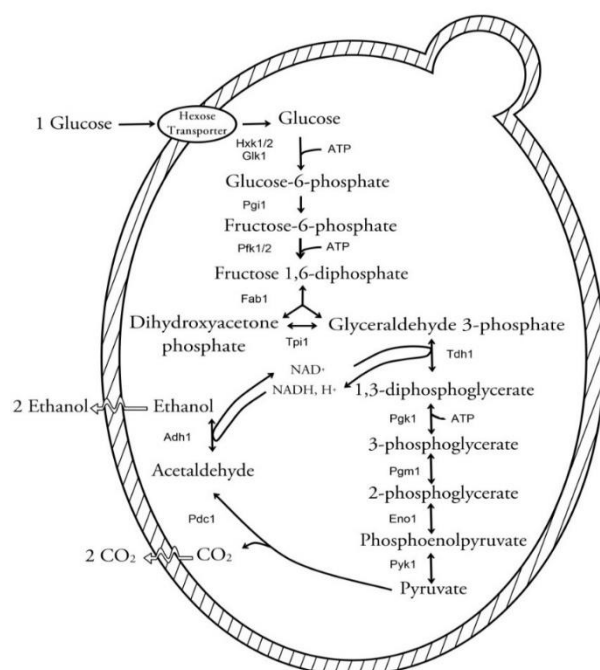
οποία όμως, πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά, σε χαμηλές θερμοκρασίες, ώστε να έχουμε κατά το δυνατόν μικρότερη εκχύλιση φαινολών, οι οποίες ενδεχομένως να προκαλούσαν ελαττώματα.

Η πρώτη ύλη λοιπόν, αφού συγκεντρωθεί στη σταφυλοδόχο, περνά στους σπαστήρες όπου γίνεται η έκθλιψη των σταφυλιών και από εκεί στα απορραγιστήρια όπου απομακρύνονται οι βόστρυχοι-τσάμπουρα. Η διαδικασία αυτή είναι μεγάλης σημασίας, καθώς περαιτέρω παραμονή των βοστρύχων με τον σταφυλοπολτό, θα προσέδιδε στον παραγόμενο οίνο χορτώδη οσμή, ως αποτέλεσμα της μεταφοράς ιδιαίτερα στυφών ταννικών συστατικών από τους βοστρύχους στον οίνο. Η χορτώδης οσμή αυτή προέρχεται από την ύπαρξη των ενώσεων των μεθοξυπυραζινών στα σταφύλια. Οι μεθοξυπυραζίνες είναι ενώσεις που περιέχουν έναν ετεροκυκλικό δακτύλιο πυραζίνης και προέρχονται από τον μεταβολισμό των αμινοξέων. Οι ενώσεις αυτές έχουν ένα κατώφλι αντίληψης που μπορεί να κυμαίνεται από 2 ng/L στην 3-ισοπροπυλική- 2- μεθοξυπυραζίνη (IPMP) έως τα 400 ng/L στην 3- αιθυλ- 2- μεθοξυπυραζίνη (ETMP) (Bogart K., Bisson L., 2006).

Έπειτα ο σταφυλοχυμός με τα εμπεριέχοντα στέμφυλα, οδηγείται στα πιεστήρια για τον διαχωρισμό τους από το γλεύκος. Κατά το στάδιο αυτό, το γλεύκος το οποίο θα παραλάβουμε μπορεί να διακριθεί σε 4 κατηγορίες, αναλόγως με το μέγεθος της πίεσης που ασκήσαμε. Αρχικά, από το πιεστήριο και χωρίς την άσκηση πίεσης, παραλαμβάνουμε τον πρόρρογο. Το τμήμα αυτό του γλεύκους αποτελεί το 50-60% του συνολικού γλεύκους και διαθέτει τα καλύτερα χαρακτηριστικά ποιότητας, με χαμηλό pH, και μικρή συγκέντρωση καλίου. Στην συνέχεια λαμβάνουμε τις Πρώτες πιέσεις, οι οποίες παρουσιάζουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σακχάρων και οξέων, όμως αποτελούν γλεύκος που με τις κατάλληλες επεξεργασίες μπορεί να δώσει οίνο υψηλής ποιότητας. Αν ασκηθεί υψηλότερη πίεση στον σταφυλοπολτό, το γλεύκος που θα παραλάβουμε θα περιλαμβάνει μικρή συγκέντρωση σακχάρων και αρκετά μεγαλύτερη οξύτητα, ενώ η εκχύλιση φαινολικών συστατικών από τα γίγαρτα προσδίδει τραχύτητα στον τελικό οίνο, ενώ εκχυλίζονται και φαινολικά συστατικά που μπορούν να οξειδωθούν προκαλώντας την αμαύρωση των λευκών οίνων. Τέλος, με άσκηση μεγαλύτερης πίεσης, το γλεύκος που παράγεται έχει μεγάλη συγκέντρωση καλίου (>1,53 g/L) και υψηλότερο pH (>3,4) και προορίζεται για κατώτερης ποιότητας οίνο, ή παραγωγή παραπροϊόντων. Ο πρόρρογος μπορεί να οινοποιηθεί μαζί με το

γλεύκος των πρώτων πιέσεων, ή ξεχωριστά, ανάλογα με την επιθυμία και τον στόχο ποιότητας του οινοποιού.

Για τη ζύμωση χρησιμοποιούνται δεξαμενές συνήθως ανοξείδωτες ή ξύλινες. Κατά την πορεία της αλκοολικής ζύμωσης, τα σάκχαρα με τη βοήθεια ενζύμων που παράγονται από τους ζυμομύκητες, μετατρέπονται σε αιθυλική αλκοόλη.



Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση της μετατροπής 1 μορίου γλυκόζης σε 2 μόρια αιθανόλης κατά την ΑΖ.

Ακόμη, κατά την αλκοολική ζύμωση παράγεται ένα πλήθος δευτερευόντων προϊόντων, πέραν της αλκοόλης, τα οποία επιδρούν στο άρωμα και την γεύση των οίνων.

Η Μηλογαλακτική ζύμωση (ΜΓΖ) επειδή αυξάνει το pH, δεν θεωρείται σύμμαχος της λευκής οινοποίησης, καθώς η υψηλή οξύτητα (χαμηλό pH) είναι εκείνη, που αποδεδειγμένα προσδίδει δροσιά και φρεσκάδα στους λευκούς οίνους. Παρόλα αυτά, σε περιπτώσεις που η μείωση της οξύτητας είναι επιβεβλημένη, η διενέργεια ΜΛΖ μπορεί να επιδράσει θετικά στο τελικό προϊόν.

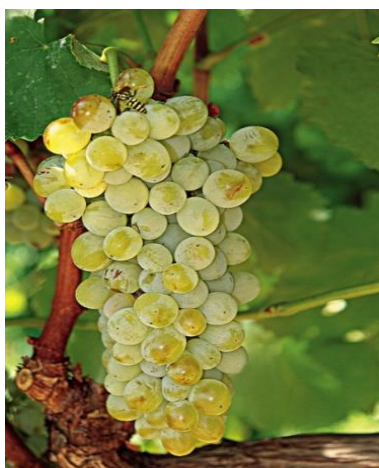
Η μετάγγιση είναι μια διαδικασία, ο ρόλος της οποίας έγκειται στην απομάκρυνση της οινολάσπης από τον νέο οίνο. Ακολουθεί η θείωση προς αποφυγήν μικροβιακών προσβολών και οξειδώσεων.

Τέλος η δεξαμενή απογεμίζεται ώστε να ελαχιστοποιηθεί η επαφή του οίνου με το οξυγόνο, το οποίο ως γνωστόν ευθύνεται για τις οξειδώσεις. Στην περίπτωση που επιθυμούμε οι οίνοι μας να “υποστούν” παλαίωση, τους μεταγγίζουμε σε ξύλινα βαρέλια ποιότητας(συνήθως από δρυ), τα οποία αφού απογεμίσουμε, κλείνουμε ερμητικά. Ο οίνος παραμένει στην ερμητικά κλειστή δεξαμενή ή βαρέλια ως τη στιγμή της εμφιάλωσης.

1.2 Περιγραφή ποικιλιών που μελετήθηκαν

1.2.1 Ασσύρτικο

Καλλιεργείται κατά κύριο λόγο στις Κυκλάδες, με κύριο αντιπρόσωπο την Σαντορίνη και τα τελευταία χρόνια στην Δράμα, είναι ποικιλία λευκή και πολύ παραγωγική. Ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή, το πρέμνο (αμπέλι) μορφώνεται σε χαμηλό κύπελλο και δέχεται κλάδεμα μακρό.



Εικόνα 1.3: Σταφυλή της ποικιλίας Ασσύρτικο

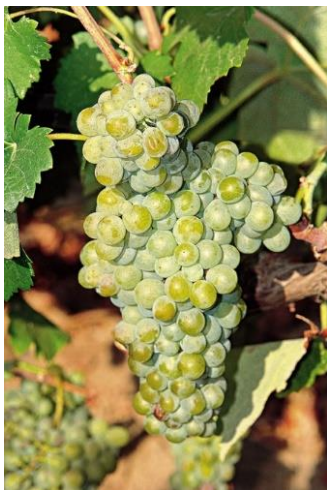
Η σταφυλή της ποικιλίας είναι μέτρια, ενίοτε μεγάλη, κυλινδρική ή κωνική, απλή, πυκνή, με ισομεγέθεις ράγες. Ο φλοιός της ράγας είναι κίτρινος με χρυσές αποχρώσεις και μετρίου πάχους και περιέχει αρκετή ποσότητα ταννινών για λευκή ποικιλία. Η σάρκα είναι μαλακή με χαρακτηριστική υπόξινη γεύση.

Ως ποικιλία είναι ζωνρή και παραγωγική, με μεσοπρώιμη ωρίμαση. Παρουσιάζει μεγάλη προσαρμοστικότητα στα διάφορα εδαφοκλιματικά περιβάλλοντα της χώρας. Τέλος, είναι ανθεκτική στον περονόσπορο, το οίδιο και εμφανίζει αντοχή στην ξηρασία (Σταυρακάκης 2010).

1.2.2 Μαλαγουζιά

Ποικιλία πολυκλωνική, που εμφανίζει ,ανάλογα με τον κλώνο αρκετές διαφορές στις ιδιότητες του γλεύκους και κυρίως το αρωματικό προφίλ. Μετα την αναβίωση της καλλιεργείται σε μικρές εκτάσεις στην Πελοπόννησο, στην Στερεά Ελλάδα και στην Μακεδονία, όμως αρχικά αναφέρεται ότι ξεκίνησε από τις περιοχές της Ναυπάκτου και του Μεσολογγίου (Σταυρακάκης 2010).

Η σταφυλή της ποικιλίας Μαλαγουζιά είναι μεγάλη έως πολύ μεγάλη, απλή, κυλινδροκωνική έως κωνική, πυκνή έως πολύ πυκνή και με μεγάλο αριθμό ραγών. Η ράγα της έχει μάλλον παχύ φλοιό, κίτρινο ή κιτρινοπράσινο, διαφανή και ανθεκτικό. Η σάρκα είναι μαλακή, γλυκιά, μετρίως χυμώδης, με χαρακτηριστικό άρωμα και ευχάριστη γεύση.



Εικόνα 1.4: Σταφυλή της ποικιλίας Μαλαγουζιά

Ως ποικιλία είναι πρώιμη, ζωνηρή και πολύ παραγωγική. Προσαρμόζεται και παράγει άριστα σε ελαφρά, χαλικώδη, μέσης γονιμότητας εδάφη, με επαρκή εδαφική υγρασία και σε δροσερές περιοχές. Σε αυτές τις συνθήκες μπορεί να αναπτύξει το μέγιστο αρωματικό δυναμικό της. Τέλος, είναι πολύ απαιτητική σε καλλιεργητικές επεμβάσεις, πολύ ευαίσθητη στο ωίδιο, τον περονόσπορο και τον βοτρυτή και εξαιρετικά ευαίσθητη σε ιώσεις. Συχνά εμφανίζει ανθόρροια και μικρορραγία που μπορεί να οφείλονται σε προβλήματα θρέψης ή σε απότομες αλλαγές θερμοκρασίας και υγρασίας (Σταυρακάκης 2010).

1.2.3 Βιδιανό

Αποτελεί μία από τις παλαιότερες γηγενής λευκές ποικιλίες του κρητικού αμπελώνα. Πρόκειται για μία πολύ ενδιαφέρουσα ποικιλία οινοποιίας με αρωματικό πλούτο, που τα τελευταία χρόνια η καλλιέργεια της έχει αυξηθεί σε όλη την Κρήτη.



Εικόνα 1.5: Σταφυλή της ποικιλίας Βιδιανό

Η σταφυλή του Βιδιανού είναι μέτρια έως μεγάλη. Κωνική ή κυλινδρική και αρκετά πυκνή, με ισομεγέθης κατά κανόνα ράγες. Ο φλοιός της ράγας είναι παχύς, ανθεκτικός και διαφανής με κιτρινωπό χρώμα και ελαφρώς στυφή γεύση. Ενώ η σάρκα είναι μαλακή, πολύ γλυκιά και με λεπτό άρωμα.

Ως ποικιλία είναι μετρίως ζωνρή, μετρίως παραγωγική και μεσοπρώιμης ωρίμανσης, ενώ μπορεί να προσαρμοστεί σχετικά εύκολα σε εδάφη μέτριας γονιμότητας, επικλινή, ακόμα και ξηρά, ασβεστολιθικά, με μέτριο υψόμετρο.

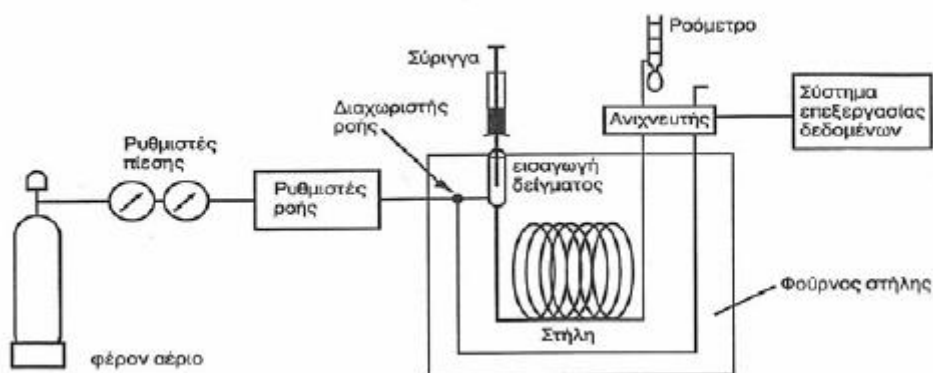
Είναι σχετικά ανθεκτική στον περονόσπορο, μετρίως ανθεκτική στην ξηρασία, αλλά έχει μεγάλη ευαισθησία στο ωίδιο, τις ιώσεις, την ευδεμίδα και τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες (Σταυρακάκης 2010).

1.3 Αέρια Χρωματογραφία σε Σύζευξη με Φασματόμετρο Μάζας (GC-MS)

Αέρια χρωματογραφία / φασματομετρία μάζας (GC-MS) είναι μία σύζευξη δύο ισχυρών αναλυτικών τεχνικών. Η αέρια χρωματογραφία διαχωρίζει τα συστατικά ενός μίγματος αποτελεσματικά και το φασματόμετρο μάζας παρέχει τις πληροφορίες που βοηθούν στην αναγνώριση της δομής κάθε συστατικού.

1.3.1 Οργανολογία αέριας χρωματογραφίας

Η αέρια χρωματογραφία αναπτύχθηκε ως αναλυτική τεχνική τα τελευταία τριάντα χρόνια. Η τεχνική αυτή είναι σχετικά απλή, αν συγκριθεί με ανάλογες τεχνικές χημικής ανάλυσης και με τις μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής που έχει. Χρησιμοποιείται για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου, βιομηχανίες αρωματοποιίας κ.τ.λ (Παπαδογιάννης Ι.Ν, Σαμανίδου Φ.Β, 2001). Η βασική αρχή ενός αέριου χρωματογράφου περιλαμβάνει την πτητικότητα του δείγματος σε έναν θερμαινόμενο στόμιο εισαγωγής (injector), τον διαχωρισμό των συστατικών του μίγματος σε μια ειδική στήλη με βάση το χρόνο και την ανίχνευση κάθε συστατικού από έναν ανιχνευτή. Ένα σημαντικό τμήμα του αέριου χρωματογράφου είναι η χρήση ενός φέροντος αερίου, όπως το υδρογόνο ή το ήλιο, για να μεταφέρει το δείγμα από τον εγχυτήρα, μέσω της στήλης, και στον ανιχνευτή. Η στήλη, ή η πληρωμένη στήλη, περιέχει ένα επίστρωμα στατικής φάσης. Ο διαχωρισμός των συστατικών καθορίζεται από τη κατανομή κάθε συστατικού μεταξύ του φέροντος αερίου (κινητή φάση) και της στατικής φάσης. Ένα συστατικό που ξοδεύει λίγο χρόνο στη στατική φάση θα εκλουστεί γρήγορα. Μόνο εκείνα τα υλικά που μπορούν να ατμοποιηθούν χωρίς αποσύνθεση είναι κατάλληλα για την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία (Fulton G. et al., 2000). Η απλοποιημένη διάταξη του αέριου χρωματογράφου δίνεται στην εικόνα 1.6 (Καψημάλη 2008).



Εικόνα 1.6: Η διάταξη του αέριου χρωματογράφου (Παπαδογιάννης Ι.Ν, Σαμανίδου Φ.Β, 2001)

Το φέρον αέριο (συνήθως ήλιο, άζωτο, αργό, υδρογόνο) από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιστές παροχής, οδηγείται στη στήλη η οποία είναι και το σημαντικότερο μέρος της αέριας χρωματογραφίας. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται στην κορυφή της στήλης συνήθως με μικροσύριγγα στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά το μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή και τα σήματα της ανίχνευσης καταγράφονται από το καταγραφικό ή οδηγούνται σε μικροϋπολογιστή. Το δείγμα όγκου συνήθως 1 μL εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μια μικροσύριγγα, διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή μιας βαλβίδας (septum). Η ταχύτητα και η ικανότητα διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Γι' αυτό η στήλη βρίσκεται μέσα σε ένα φούρνο ακριβείας ο οποίος δίνει αυστηρά επαναλήψιμες συνθήκες.

1.3.2 Φέρον αέριο

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση. Πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις, να μην υπάρχει οξυγόνο γιατί οξειδώνει τη στατική φάση και αυτό σημαίνει καταστροφή της στήλης. Επίσης να είναι απαλλαγμένο από υγρασία διότι η υγρασία ενεργοποιεί τη στατική φάση. Το ήλιο είναι γενικά ένα φέρον αέριο, αλλά και το υδρογόνο και το άζωτο χρησιμοποιούνται συχνότερα σε ορισμένες εφαρμογές (Skoog, 2000). Μια σημαντική παράμετρος είναι η γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου. Η γραμμική ταχύτητα μπορεί να καθοριστεί με την έγχυση μιας ένωσης, όπως το αργό ή το βουτάνιο, τα οποία δεν συγκρατούνται από τη στατική φάση των στηλών και μετράται ο χρόνος από την έγχυση στην ανίχνευση. Ως εκ τούτου, η γραμμική ταχύτητα είναι ο χρόνος συγκράτησης σε δευτερόλεπτα που διαιρούνται με μήκος των στηλών σε εκατοστά (Fulton G. et al., 2000).

1.3.3 Εισαγωγή δειγμάτων

Υπάρχουν διάφοροι τύποι συστημάτων εισαγωγής δειγμάτων διαθέσιμων για την ανάλυση αέριας χρωματογραφίας. Η χρησιμοποιούμενη συσκευή εισαγωγής δειγμάτων εξαρτάται από την εφαρμογή.

1.3.4 Εισαγωγή υγρών δειγμάτων

Τα υγρά δείγματα εισάγονται συνήθως μέσα στη στήλη διαμέσου ενός διαφράγματος, το οποίο βρίσκεται στην είσοδο του οργάνου και σε όγκους 1 μL με μια μικροσύριγγα. Το φέρον αέριο οδηγεί το δείγμα στη στήλη και με σωστά σχεδιασμένες συνθήκες πίεσης, παροχής του φέροντος αερίου και θερμοκρασίας, το δείγμα εξατμίζεται, εξαερώνεται και διαχωρίζεται μέσα στη στήλη. Ιδιαίτερα ικανοποιητικοί αεριοχρωματογραφικοί διαχωρισμοί γίνονται όταν το δείγμα εισάγεται στη στήλη ως μια ταινία. Για το λόγο αυτό η εξάχνωση του δείγματος πρέπει να γίνεται με απότομη θέρμανση της βαλβίδας εισαγωγής του δείγματος.

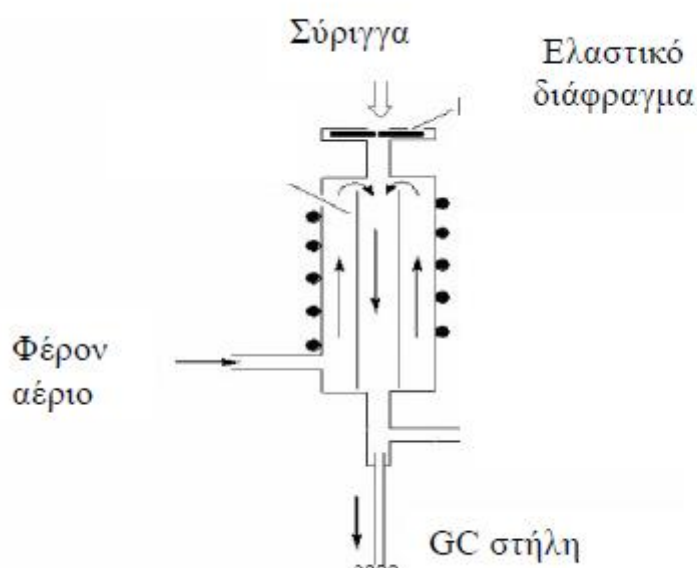
Υπάρχουν πολλοί τύποι βαλβίδων εισαγωγής του δείγματος (injectors) στη χρωματογραφική στήλη. Ο βασικός είναι αυτός που δίνεται στην εικόνα 1.7 (Κασημάλη 2008).

1.3.5 Σύστημα άμεσης έγχυσης δείγματος

Με την έγχυση πάνω στη στήλη το δείγμα εγχύεται άμεσα επάνω στη στήλη χρησιμοποιώντας μια μικρή βελόνα συριγγών. Προφανώς, αυτή η τεχνική είναι ευκολότερη να χρησιμοποιηθεί σε GC στήλες με μεγαλύτερη οπή, αλλά οι σύγχρονοι αέριοι χρωματογράφοι μπορούν ακριβώς να ελέγξουν τη διαδικασία εγχύσεων πάνω στη στήλη, συμπεριλαμβανομένου του αυτόματου ελέγχου της θέρμανσης και της ψύξης του εγχυτήρα. Αυτή η μέθοδος ανάλυσης δίνει καλά ποσοτικά αποτελέσματα και είναι ιδιαίτερα πολύτιμη για ενώσεις με ποικίλα σημεία βρασμού και θερμικά ασταθή δείγματα. Με αυτήν την τεχνική, ένα σύντομο τμήμα του χωρίς επίστρωση (αδρανούς) πεπληρωμένου τριχοειδούς σωλήνα πυριτίου παρεμβάλλεται συχνά μεταξύ της θέσης εγχύσεων και της τριχοειδούς αναλυτικής στήλης. Για αποτελεσματικό διαχωρισμό πρέπει κατάλληλη ποσότητα δείγματος να εισαχθεί σαν «βύσμα» (plug) ατμού. Η βραδεία εισαγωγή υπερβολικής ποσότητας δείγματος οδηγεί σε διεύρυνση ζωνών και σε κακό διαχωρισμό. Η συνηθέστερη τεχνική έγχυσης είναι η έγχυση του υγρού ή αερίου δείγματος με μικροσύριγγα, μέσω ενός αυτοσφραγιζόμενου ελαστικού

διαφράγματος σιλικόνης (septum). Το δείγμα εισέρχεται από το στόμιο εισόδου στο χώρο ταχείας εξάτμισης, που βρίσκεται στην κεφαλή της στήλης (η θερμοκρασία του χώρου αυτού είναι τουλάχιστον 50 °C πάνω από το σημείο βρασμού του λιγότερου πτητικού συστατικού του δείγματος).

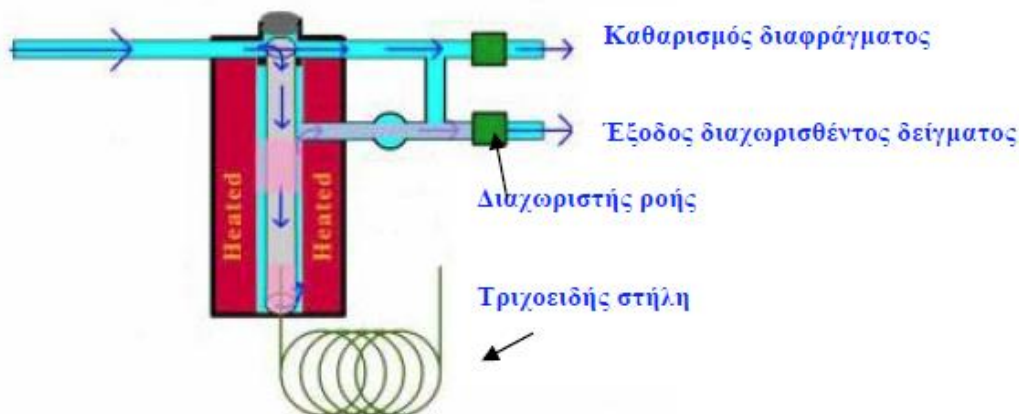
Στην εικόνα 1.7 δείχνεται ένα τυπικό στόμιο έγχυσης δείγματος. Για τις κοινές αναλυτικές στήλες η ποσότητα του δείγματος κυμαίνεται από λίγα δέκατα του μικρόλιτρου έως 10 μL . Οι τριχοειδείς στήλες απαιτούν πολύ μικρότερα δείγματα ($=10^{-3}$ μL). Για την περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται σύστημα διαμοιραστή για την εισαγωγή στην κεφαλή της στήλης μικρού μόνο κλάσματος του εγχυόμενου δείγματος, ενώ το υπόλοιπο οδηγείται στα απόβλητα.



Εικόνα 1.7: Στόμιο έγχυσης δείγματος (Καψημάλη 2008).

1.3.6 Εισαγωγή δείγματος με διαχωρισμό ροής (Split Injection)

Με διαχωρισμό ροής (split injection), το εγχυόμενο δείγμα ατμοποιείται στο ρεύμα του φέροντος αερίου και ένα τμήμα του δείγματος και του διαλύτη, ενδεχομένως, κατευθύνεται επάνω στη κεφαλή της στήλης GC. Το υπόλοιπο εξατμίζεται γιατί σε αντίθετη περίπτωση θα οδηγούσε σε υπερφόρτωση της στήλης (Εικόνα 1.8). Η χαρακτηριστική αναλογία split κυμαίνεται από 10:1 σε 100:1 (Παπαδογιάννης Ι.Ν, Σαμανίδου Φ.Β, 2001, Fulton G. et al., 2000).



Εικόνα 1.8: Σύστημα εισαγωγής με διαχωρισμό ροής (Καψημάλη 2008).

1.3.7 Εισαγωγή του δείγματος χωρίς διαχωρισμό ροής (Splitless Injection)

Στην έγχυση χωρίς διαχωρισμό ροής όλο το δείγμα (10 μL) εξατμίζεται και συμπυκνώνεται στις πρώτες στροφές της τριχοειδούς στήλης. Υψηλή ροή του φέροντος αερίου που εισάγεται μέσω εξωτερικής βαλβίδας στη συνέχεια καθαρίζει με εξαερισμό το σύστημα εισαγωγής του δείγματος. Η έγχυση χωρίς διαχωρισμό ροής, επομένως, συγκεντρώνει το δείγμα επάνω στη κεφαλή της κρύας στήλης και καθαρίζει το μεγαλύτερο μέρος του πτητικού διαλύτη. Για αυτόν τον λόγο και επειδή μεγάλα ποσά δείγματος μπορούν να εγχυθούν, η έγχυση χωρίς διαχωρισμό ροής χρησιμοποιείται για την ιχνοανάλυση. Η splitless μέθοδος δεν συστήνεται για μεγάλο εύρος δειγμάτων εάν απαιτείται ποσοτικός προσδιορισμός. Για καλύτερα αποτελέσματα, το σημείο βρασμού του διαλύτη πρέπει να είναι τουλάχιστον 20 $^{\circ}\text{C}$ κάτω από το χαμηλότερο σημείο βρασμού των συστατικών του δείγματος. Αν και η splitless έγχυση είναι η συνιστώμενη μέθοδος για τις ιχνοαναλύσεις απαιτεί τη βελτιστοποίηση τέτοιων παραμέτρων όπως τη θερμοκρασία των στηλών και ο χρόνος. Γενικά η τεχνική προτιμάται για αραιά δείγματα (Παπαδογιάννης I.N, Σαμανίδου Φ.Β, 2001, Fulton G. et al., 2000).

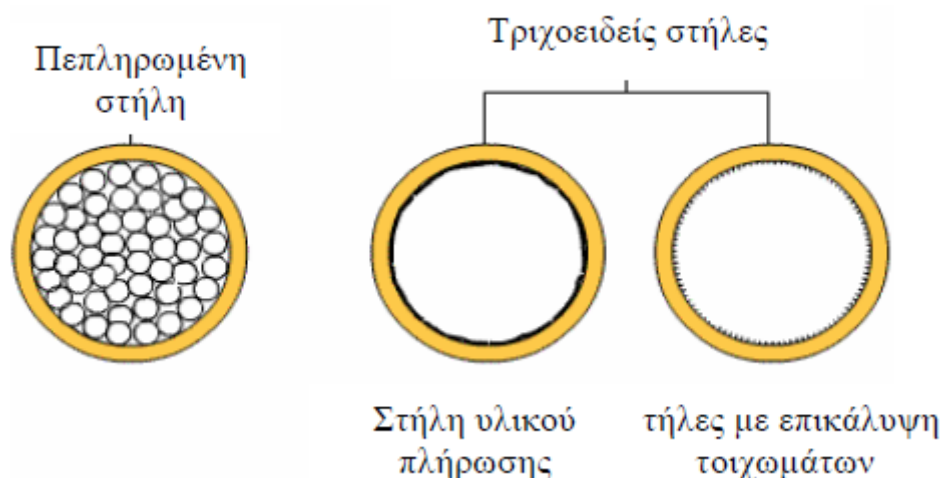
1.3.8 Οι στήλες GC

Το κύριο μέρος του χρωματογράφου, είναι η στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται είναι γυάλινες ή χαλύβδινες γεμισμένες με διάφορα υλικά ανάλογα με τα συστατικά που θέλουμε να διαχωρίσουμε. Το σχήμα τους έχει τη μορφή έλικας και η διάμετρος του είναι πάρα πολύ μικρή. Σήμερα χρησιμοποιούνται τριχοειδείς γυάλινες στήλες μήκους 25-30 m, εσωτερικά είναι καλυμμένες με διάφορα υλικά. Στην

αέρια χρωματογραφία ο διαχωρισμός συμβαίνει μέσα σε έναν θερμαινόμενο κοίλο σωλήνα, τη στήλη. Η στήλη περιέχει ένα λεπτό στρώμα μιας μη πτητικής χημικής ουσίας που είναι είτε επιστρωμένη επάνω στα τοιχώματα της στήλης (τριχοειδείς στήλες) είτε επιστρωμένη επάνω σε ένα αδρανές στερεό που προστίθεται έπειτα στη στήλη (πεπληρωμένες στήλες). Τα συστατικά του εγχυόμενου δείγματος μεταφέρονται επάνω στη στήλη από το φέρον αέριο και καθυστερούνται επιλεκτικά από τη στατική φάση.

Η θερμοκρασία του φούρνου στον οποίο η στήλη GC βρίσκεται αυξάνεται συνήθως σε ρυθμό 4-20 °C/min έτσι ώστε σε υψηλότερη θερμοκρασία και τα πιο δύσκολα συστατικά να απελευθερωθούν διαδοχικά. Η αέρια χρωματογραφία περιορίζεται στις ενώσεις που είναι πτητικές ή μπορούν να γίνουν πτητικές και είναι αρκετά σταθερές για να διατρέξουν στη στήλη GC. Η παραγωγοποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αυξήσει την αστάθεια και τη σταθερότητα μερικών δειγμάτων. Τα οξέα, τα αμινοξέα, οι αμίνες, τα αμίδια, τα φάρμακα, οι σακχαρίτες, και τα στεροειδή είναι μεταξύ των σύνθετων κατηγοριών που απαιτούν συχνά παραγωγοποίηση.

Πιο αναλυτικά, οι χρωματογραφικές στήλες είναι συνήθως στήλες από ανοξείδωτο χάλυβα, ύαλο, τηγμένο πυρίτιο, τεφλόν με διάμετρο 0,2 mm μέχρι 0,8 mm, οι οποίες είναι τριχοειδείς με εσωτερική κάλυψη από διάφορα συστατικά (capillary) ή είναι στήλες πεπλήρωσης γεμισμένες με διάφορες στατικές φάσεις (packed) (Εικόνα 2.5) (Harold M.; James M., Miller J. M., 1997).



Εικόνα 1.9: Τριχοειδής και Πεπληρωμένες στήλες χρωματογραφίας (Καψημάλη 2008).

Η πλήρωση των στηλών γίνεται με δύο τρόπους: α) Με τη χρησιμοποίηση κάποιου αερίου το οποίο βρίσκεται υπό πίεση ή β) με τη χρησιμοποίηση γραμμής κενού. Και στις δύο περιπτώσεις μετά το τέλος της πλήρωσης της στήλης πρέπει να σφραγίσουμε ερμητικά (Παπαδογιάννης Ι.Ν, Σαμανίδου Φ.Β, 2001, Fulton G. et al., 2000).

1.3.9 Τριχοειδείς στήλες

Οι πρώτες στήλες WCOT κατασκευάστηκαν από ανοξείδωτο χάλυβα, αλουμίνιο, χαλκό και στη συνέχεια από ύαλο. Οι νεότερες στήλες είναι στήλες ανοιχτού σωλήνα τηγμένης πυριτίας (fused-silica open tubular columns, FSOT). Κατασκευάζονται με εφέλκυσμό τήγματος πυριτίας ειδικής καθαρότητας που περιέχει ελάχιστα ποσά μεταλλικών οξειδίων. Οι στήλες αυτές έχουν εσωτερική διάμετρο 100 έως 320 μm και πολύ λεπτότερα τοιχώματα από τις γυάλινες. Τελευταία άρχισε η διάθεση τριχοειδών στηλών με διάμετρο 530 μm (στήλες megabore) που μπορούν να δεχθούν δείγματα παρόμοιου μεγέθους με εκείνα των πληρωμένων στηλών.

Τα πλεονεκτήματα των τριχοειδών στηλών είναι:

1. Μεγάλος αριθμός θεωρητικών πλακών (μέχρι 500000 σε σχέση με τις στήλες πλήρωσης 20000)
2. Μικρότερη ποσότητα δείγματος (ng)
3. Μικρότερος χρόνος έκλουσης και ανάλυσης
4. Μικρότερες θερμοκρασίες διαχωρισμού (20 °C)
5. Η εξέλιξη της τεχνολογίας επιτρέπει διαχωρισμό ουσιών που δε θα μπορούσαν να διαχωριστούν
6. Με 3-4 στήλες μπορούν να διαχωριστούν οποιεσδήποτε ενώσεις
7. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σύζευξη με ανιχνευτές
8. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στήλες μεγάλου μήκους για να επιτευχθεί μεγάλη διαχωριστική ικανότητα.
9. Όρια ανίχνευσης περίπου ίδια, αλλά μικρότερη ποσότητα δείγματος

1.3.10 Στήλες πλήρωσης

Οι στήλες πλήρωσης κατασκευάζονται από γυάλινους σωλήνες, μεταλλικούς (από ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό, αλουμίνιο) ή πλαστικούς (από teflon) με μήκος 2-3m και εσωτερική διάμετρο 2-4 mm. Οι σωλήνες αυτοί πληρούνται πυκνά με ένα λεπτό και ομοιόμορφο κονιοποιημένο πληρωτικό υλικό (υλικό στήριξης), το οποίο είναι καλυμμένο με ένα λεπτό στρώμα στατικής φάσης. Το υλικό στήριξης που χρησιμοποιείται είναι από γη διατόμων, η οποία είναι ένα φυσικό προϊόν και αποτελείται από σκελετούς χιλιάδων ειδών μονοκύτταρων οργανισμών (διάτομα) που ζούσαν σε αρχαίες λίμνες και θάλασσες.

1.3.11 Συστήματα ανίχνευσης

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της GC είναι η ποικιλία των ανιχνευτών που είναι διαθέσιμοι. Αυτοί περιλαμβάνουν τους καθολικούς ανιχνευτές, όπως οι ανιχνευτές ιοντισμού φλόγας και οι εκλεκτικοί ανιχνευτές, όπως οι φωτομετρικοί και θερμοιοντικοί ανιχνευτές φλογών. Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι ανιχνευτές, αποκλείοντας το φασματόμετρο μάζας περιγράφονται στα εξής τμήματα. (Thomas W. Clarkson T.w., 1998; Twett M., 1906; James A.T, and Martin A.J.P., 1952; Martin, A.J.P and Synge, R.L.M., 1941; Παπαδογιάννης I.N, Σαμανίδου Φ.Β, 2001).

Ο ιδανικός ανιχνευτής ενός αεριοχρωματογράφου θα πρέπει να διαθέτει

1. Ικανοποιητική ευαισθησία.

Οι ευαισθησίες των σύγχρονων ανιχνευτών κυμαίνονται στη περιοχή των 10⁻⁸-10⁻¹⁵ g ουσίας/s.

2. Σταθερότητα και επαναληψιμότητα.

3. Γραμμική απόκριση.

4. Περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τουλάχιστον 400 °C.

5. Σύντομους χρόνους απόκρισης ανεξάρτητους από τη ταχύτητα ροής.

6. Εξαιρετική αξιοπιστία και ευκολία στη χρήση.

7. Παρόμοια απόκριση προς όλες τις διαχωριζόμενες ουσίες ή εκλεκτική απόκριση προς τη προσδιοριζόμενη ουσία.

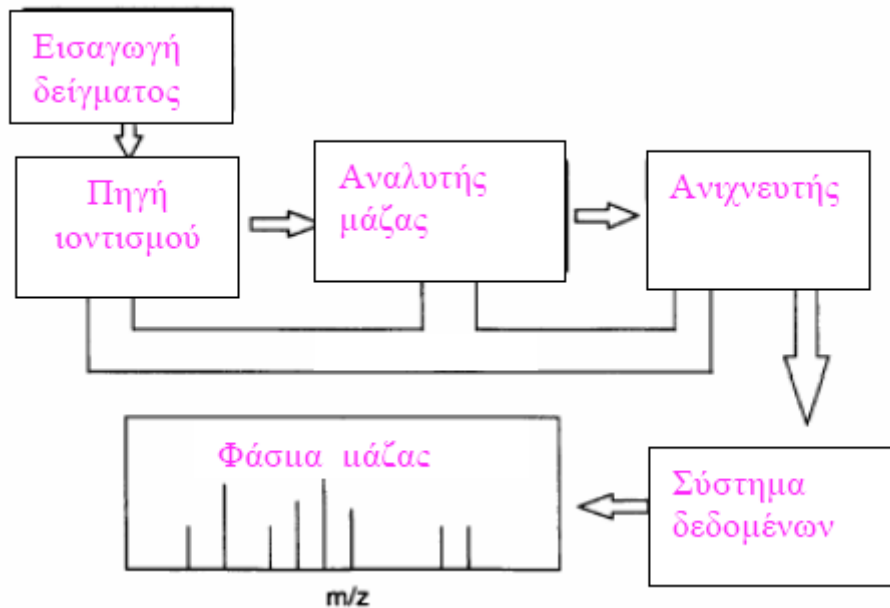
8. Να μην καταστρέφει το δείγμα.

1.4 Εισαγωγή στην αέρια χρωματογραφία σε σύζευξη με φασματόμετρο μάζας (GC-MS)

Όπως έχουμε αναφέρει νωρίτερα, η GC είναι η κυρίαρχη αναλυτική τεχνική για το διαχωρισμό των πτητικών ενώσεων. Συνδυάζει την ταχύτητα της ανάλυσης, το διαχωρισμό, την ευκολία κατά την λειτουργία της, τα άριστα ποσοτικά αποτελέσματα, και τις μέτριες δαπάνες. Δυστυχώς, τα συστήματα GC δεν μπορούν να επιβεβαιώσουν την ταυτότητα ή τη δομή οποιασδήποτε κορυφής. Οι χρόνοι συγκράτησης συσχετίζονται με το συντελεστή διαχωρισμού, και ενώ είναι χαρακτηριστικοί ενός καλά καθορισμένου συστήματος, δεν είναι μοναδικοί. Τα στοιχεία της GC δεν μπορούν μόνο να χρησιμοποιηθούν για να προσδιορίσουν τις κορυφές. Το φασματόμετρο μάζας αφ' ετέρου είναι ένας από τους πιο πλούσιους σε πληροφορίες ανιχνευτές. Απαιτεί μόνο μικρογραμμάρια του δείγματος, αλλά παρέχει τα στοιχεία και για τον ποιοτικό προσδιορισμό των άγνωστων ενώσεων (δομή, στοιχειώδης σύνθεση, και μοριακό βάρος), καθώς επίσης και τον ποσοτικό προσδιορισμό τους. Επιπλέον, συνδέεται εύκολα με ένα σύστημα GC (Κασημάλη 2008).

1.4.1 Εισαγωγή δειγμάτων

Η εικόνα 1.10 του οργάνου είναι μια σχηματική αναπαράσταση ενός χαρακτηριστικού φασματομέτρου μάζας, του τύπου που χρησιμοποιείται συνήθως με την GC. Λόγω του μικρού μεγέθους του, αναφέρεται συχνά ως ένας bench-top MS. Η εισαγωγή του δείγματος επιτρέπει την εισαγωγή ενός πολύ μικρού ποσού δείγματος από ποικίλες πηγές. Μία μεγάλη βαλβίδα αερίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εισαγάγει τα αεριώδη δείγματα μέσω μιας μικρής οπής στην πηγή ιονισμού. Η είσοδο με το διάφραγμα (septum) θα επέτρεπε την εύκολη εισαγωγή των υγρών, ή τα διαλύματα των στερεών και τελικά, ένα κενό σύστημα συναρμολογήσεων είναι ένας κοινός τρόπος για την εισαγωγή των στερεών.



Εικόνα 1.10: Σύστημα στο φασματομέτρο μάζας

Στην εικόνα 1.10 φαίνεται η σύζευξη του συστήματος GC με το σύστημα MS. Και τα δύο συστήματα θερμαίνονται (200-300 °C), και εξετάζονται οι ενώσεις σε κατάσταση ατμού, και οι δύο απαιτούν μικρές ποσότητες δειγμάτων (μίκρο - ή νανο-γραμμάρια). Τα συστήματα GC-MS είναι πολύ συμβατά. Το μόνο πρόβλημα είναι ότι η ατμοσφαιρική παραγωγή πίεσης της GC πρέπει να μειωθεί στο κενό 10⁻⁵ 10⁻⁶ torr για την είσοδο στο MS. Η σύζευξη των δύο πρέπει να γίνει με μια μείωση της πίεσης, και ολοκληρώνεται με μια σύζευξη.

1.4.2 Πηγές ιονισμού

Τα μόρια της αναλυόμενης ένωσης πρέπει πρώτα να ιονιστούν προκειμένου να προσελκυστούν (ή να αποκρουσθούν) από τα κατάλληλα μαγνητικά ή ηλεκτρικά πεδία. Υπάρχουν πολυάριθμες τεχνικές ιονισμού, αλλά η επίδραση ηλεκτρονίων (EI) είναι ο παλαιότερος, ο πιο κοινός και ο απλούστερος. Η πηγή ιονισμού θερμαίνεται και υπό κενό έτσι τα περισσότερα δείγματα ατμοποιούνται εύκολα και ιονίζονται έπειτα. Ο ιονισμός ολοκληρώνεται συνήθως από την επίδραση μιας (70 eV) δέσμης ηλεκτρονίων.

Μια χαρακτηριστική πηγή παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 2.16. Αυτά που εκρέονται περνούν διάμεσου των στηλών GC σε μια θερμαινόμενη πηγή ιονισμού σε χαμηλό κενό. Τα ηλεκτρόνια προέρχονται έξω από μια ίνα βολφραμίου με ένα

συλλέκτη δυναμικού 70 ev. Το δυναμικό που εφαρμόζεται στην ίνα καθορίζει την ενέργεια των ηλεκτρονίων. Αυτά τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας χτυπούν τα ουδέτερα μόρια της αναλυόμενης ένωσης, προκαλώντας τον ιονισμό (συνήθως απώλεια ενός ηλεκτρονίου) και τη θραύση. Αυτή η τεχνική ιονισμού παράγει σχεδόν αποκλειστικά τα θετικά ιόντα (Καψημάλη 2008).

Άλλη τεχνική ιονισμού είναι ο χημικός ιονισμός (CI), ο αρνητικός χημικός ιονισμός (NCI), και ο γρήγορος βομβαρδισμός των ατόμων (FAB).

1.4.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα του GC-MS

Πλεονεκτήματα

Το GC-MS συνδυάζει τα πλεονεκτήματα και των δύο τεχνικών: τον υψηλό διαχωρισμό και τη ταχύτητα της ανάλυσης που διατηρείται στο GC, ενώ το MS παρέχει και τον προσδιορισμό και τις ποσοτικές αναλύσεις κάτω του $\mu\text{g mL}^{-1}$. Το εύρος μάζας από 10 έως 600 Daltons είναι συχνό για τα συστήματα με χαμηλό κόστος, και μέχρι 1000 Daltons για τα ακριβότερα συστήματα. Οι δαπάνες κυμαίνονται από 50.000Ευρώ μέχρι 90.000Ευρώ για τα απλά συστήματα.

Μειονεκτήματα

Τα όργανα GC-MS είναι πιο ακριβά, είναι πιο περίπλοκα για να το χειρισμό τους σε σχέση με μια GC, και υπάρχει μια έλλειψη ειδικευμένων χειριστών στο GC-MS. Λίγα πανεπιστήμια εκπαιδεύουν τους σπουδαστές στα συστήματα GC-MS λόγω της έλλειψης των συστημάτων για λόγους διδασκαλίας και στην έλλειψη πείρας πολλών καθηγητών πανεπιστημίου.

1.5 Θεωρία Υγρής – Υγρής Εκχύλισης

Η εκχύλιση υγρού -υγρού βασίζεται στην κατανομή μιας διαλυμένης ουσίας μεταξύ δυο υγρών, τα οποία πρακτικώς δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους. Η ουσία κατανέμεται μεταξύ των δυο υγρών φάσεων κατά ορισμένη αναλογία και αποκαθίσταται ισορροπία, όταν η ελεύθερη ενέργεια της διαλυμένης ουσίας είναι η ίδια και στις δύο φάσεις.

Οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα μιας εκχύλισης υγρού υγρού είναι η επιλογή του διαλύτη εκχύλισης, η ιονική ισχύς του δείγματος και το pH του δείγματος.

Για την επιλογή του διαλύτη εκχύλισης θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας, ότι ο διαλύτης δεν θα πρέπει να αντιδρά με την προς εκχύλιση ουσία, δεν θα πρέπει να είναι τοξικός και εύφλεκτος και θα πρέπει να είναι οπτικά διαφανής ώστε να είναι δυνατές οι φασματοφωτομετρικές μετρήσεις σε επόμενα στάδια. Επίσης, Η διαλυτότητα της εκχυλιζόμενης ουσίας στο διαλύτη εκχύλισης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ενώ η διαλυτότητα των συνυπαρχουσών ανεπιθύμητων ουσιών πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη. Μετά την ανακίνηση οι 2 στοιβάδες θα πρέπει να διαχωρίζονται γρήγορα, οι 2 φάσεις δεν θα πρέπει να παρουσιάζουν τάση σχηματισμού γαλακτωμάτων και η ουσία που εκχυλίζεται πρέπει να ανακτάται εύκολα από τον διαλύτη εκχύλισης (είτε με απομάκρυνση του διαλύτη ή με επανεκχύλιση της ουσίας σε νερό).

1.6 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

1.6.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Ο Ρώσος βοτανολόγος Mikhail Tswett, στις αρχές του εικοστού αιώνα, χρησιμοποίησε για πρώτη φορά τον όρο χρωματογραφία για να περιγράψει το διαχωρισμό των φυτικών χρωστικών που επιτεύχθηκε με διαβίβαση διαλύματός τους μέσω υάλινου σωλήνα, ο οποίος ήταν γεμάτος με εξαιρετικά λεπτό ανθρακικό ασβέστιο. Οι διαχωριζόμενες ουσίες εμφανίζονταν ως χρωματιστές ζώνες στη στήλη και αυτός ήταν ο λόγος για τον οποίο ο Tswett επέλεξε (από την Ελληνική γλώσσα) το χαρακτηριστικό αυτό όνομα για την τεχνική.

Η HPLC είναι μια κατάλληλη τεχνική για τον ακριβή και επαναλήψιμο προσδιορισμό ενός μεγάλου φάσματος χημικών ενώσεων. Αποτελεί παραλλαγή της κλασικής χρωματογραφίας στήλης και η ταχύτατη εδραίωση της στο χώρο της ενόργανης ανάλυσης βασίστηκε κατά κύριο λόγο στην εξέλιξη των υλικών πλήρωσης της στήλης. Το κύριο πεδίο εφαρμογών της HPLC είναι η ανάλυση φαρμάκων, τροφίμων και περιβαλλοντικών δειγμάτων (McMurry, 2005).

Ο διαχωρισμός των συστατικών στο συγκεκριμένο χρωματογραφικό σύστημα είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης μιας κινητής και μιας στατικής φάσης. Σε πρώτο στάδιο, το προς ανάλυση δείγμα εισάγεται στη χρωματογραφική στήλη όπου βρίσκεται η στατική φάση. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από την κινητή φάση, η οποία προωθείται στη στήλη με τη βοήθεια μιας αντλίας υψηλής πίεσης και κάτω από σωστά επιλεγμένες πειραματικές συνθήκες μετακινούνται διαμέσου της φάσης με διαφορετικές ταχύτητες και διαχωρίζονται.

Τα συστατικά, τα οποία εκλούνται από το άκρο της χρωματογραφικής στήλης, εισέρχονται στον κατάλληλο ανιχνευτή και τα σήματα καταγράφονται ως συνάρτηση του χρόνου, δίνοντας ένα διάγραμμα με μια σειρά κορυφών, το λεγόμενο χρωματογράφημα. Οι θέσεις των κορυφών ως προς τον άξονα του χρόνου εξυπηρετούν την ταυτοποίηση των συστατικών του δείγματος και το εμβαδόν κάθε κορυφής αποτελεί το ποσοτικό τους μέτρο (Skoog et al., 2005).

1.6.2 Οργανολογία

Η οργανολογία ενός σύγχρονου συστήματος HPLC παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.12.. Αποτελείται κυρίως από το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, την αντλία, τη χρωματογραφική στήλη, τον ανιχνευτή και το σύστημα συλλογής και καταγραφής αποτελεσμάτων.

1.6.2.1 Αντλία

Αποτελεί το βασικό τμήμα του χρωματογραφικού συστήματος και είναι υπεύθυνη για τη διέλευση του διαλύτη μέσα από την στήλη. Η αντλία απαιτείται να παρέχει με σταθερή ροή την κινητή φάση ώστε να διασφαλιστεί η αναπαραγωγιμότητα και η ακρίβεια της μεθόδου. Οι δυο εφαρμοζόμενες τεχνικές ανάλυσης είναι η ισοκρατική έκλυση (isocratic elution), στην οποία η κινητή φάση έχει σταθερή σύσταση καθ'όλη την ανάλυση, και η βαθμιδωτή έκλυση (gradient elution), στην οποία η κινητή φάση μεταβάλλεται βαθμιαία, ή κατά τακτά χρονικά διαστήματα με βάση προγραμματισμό. Η βαθμιδωτή έκλυση εφαρμόζεται συνήθως σε πολύπλοκα δείγματα που περιέχουν πολλά συστατικά, με σκοπό την επίτευξη καλύτερου και γρηγορότερου διαχωρισμού.

1.6.2.2 Σύστημα εισαγωγής του δείγματος

Είναι υπεύθυνο για την εισαγωγή του δείγματος στο 'ρεύμα ροής' της κινητής φάσης προτού αυτή εισέλθει στη στήλη. Τα σύγχρονα συστήματα HPLC είναι εξοπλισμένα με αυτόματους δειγματολήπτες που διαθέτουν ειδικά διαμορφωμένο δισκίο, χωρητικότητας μέχρι και 100 δειγμάτων, επιτρέποντας προγραμματισμένες εγχύσεις σε διάφορους όγκους.

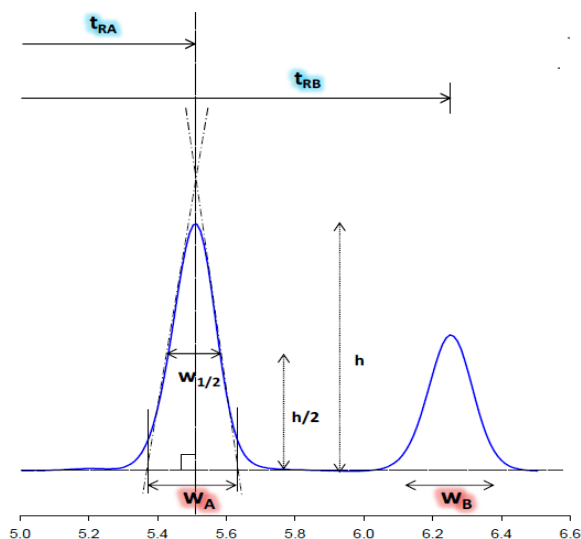
1.6.2.3 Στήλη

Η στήλη αποτελεί τον πυρήνα κάθε χρωματογραφικού συστήματος. Πολλές στήλες είναι εμπορικώς διαθέσιμες σε διαφορετικά μήκη, μεγέθη και υλικά πλήρωσης. Η χρήση του σωστού συνδυασμού του μήκους και του υλικού πλήρωσης σε συσχέτιση με την κατάλληλη κινητή φάση μπορεί να βοηθήσει στον πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό των ενώσεων του μείγματος. Σε γενικές γραμμές, οι στήλες LC είναι αρκετά ανθεκτικές, με μεγάλο χρόνο ζωής, εκτός εάν χρησιμοποιούνται με κάποιο τρόπο που είναι εγγενώς καταστρεπτικός, όπως για παράδειγμα, με πολύ όξινα ή βασικά εκλούσματα ή με συνεχείς ενέσεις "βρώμικων" βιολογικών ή ακατέργαστων δειγμάτων (Kupiec, 2004).

Σημαντική παράμετρος για μια στήλη είναι η διαχωριστική της ικανότητα, η οποία αποτελεί ουσιαστικά ποσοτικό μέτρο της ικανότητας της να διαχωρίσει δυο αναλύτες. Για ένα μίγμα με δυο ενώσεις A και B, η διαχωριστική ικανότητα μπορεί να οριστεί από την εξίσωση:

$$R_s = (2(t_{RB} - t_{RA})) / (W_A + W_B)$$

όπου $(t_R)_A$ και $(t_R)_B$ οι χρόνοι κατακράτησης των κορυφών A και B, αντίστοιχα και W_A και W_B , το εύρος της βάσης των κορυφών. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.11., για να υπολογιστεί το W , φέρονται δύο εφαπτόμενες στα σημεία καμπής της κορυφής και προεκτείνονται, έτσι ώστε, αυτές να τέμνονται ακριβώς στο t_R . Οι δύο εφαπτόμενες με τη γραμμή βάσης (baseline) σχηματίζουν ένα τρίγωνο, το οποίο αποτελεί το εύρος της βάσης, W . Διαχωριστική ικανότητα μεγαλύτερη από 1.5 αντιστοιχεί ουσιαστικά σε πλήρη διαχωρισμό των δύο συστατικών, ενώ σε μικρότερες τιμές παρατηρείται αλληλεπικάλυψη των κορυφών (Ho, Stuart, & Prichard, 2003).



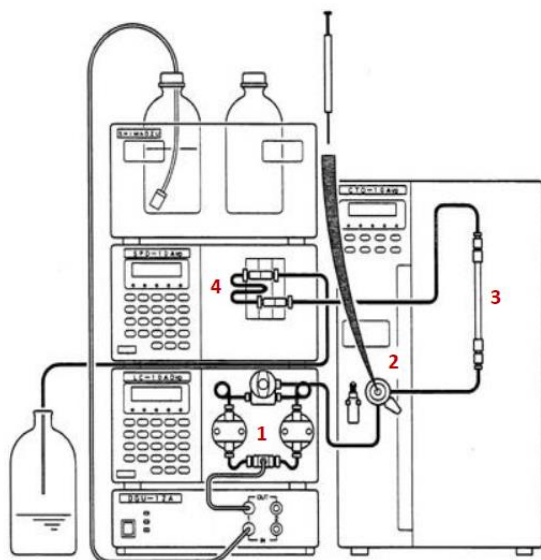
Εικόνα 1.11: Περιγραφή υπολογισμού των παραμέτρων της διαχωριστικής ικανότητας μιας χρωματογραφικής μεθόδου.

1.6.2.4 Ανιχνευτής

Ο ανιχνευτής χρησιμοποιείται για να ανιχνεύει την παρουσία μιας ένωσης που διέρχεται και παρέχει ένα ηλεκτρονικό σήμα σε μια συσκευή απόκτησης δεδομένων. Λεπτομέρειες για τον τύπο του ανιχνευτή δίνονται στην περιγραφή της μεθόδου (§6.5).

1.5.2.5 Μονάδα ελέγχου και επεξεργασίας δεδομένων

Στον Η/Υ είναι εγκατεστημένο κατάλληλο λογισμικό, μέσω του οποίου ρυθμίζονται όλοι οι παράμετροι των επιμέρους τμημάτων του συστήματος HPLC, όπως η θερμοκρασία της στήλης, η σύσταση και η ροή της κινητής φάσης και ο όγκος έγχυσης. Το λογισμικό είναι υπεύθυνο να συλλέγει και να επεξεργάζεται τα αποτελέσματα από τον ανιχνευτή.

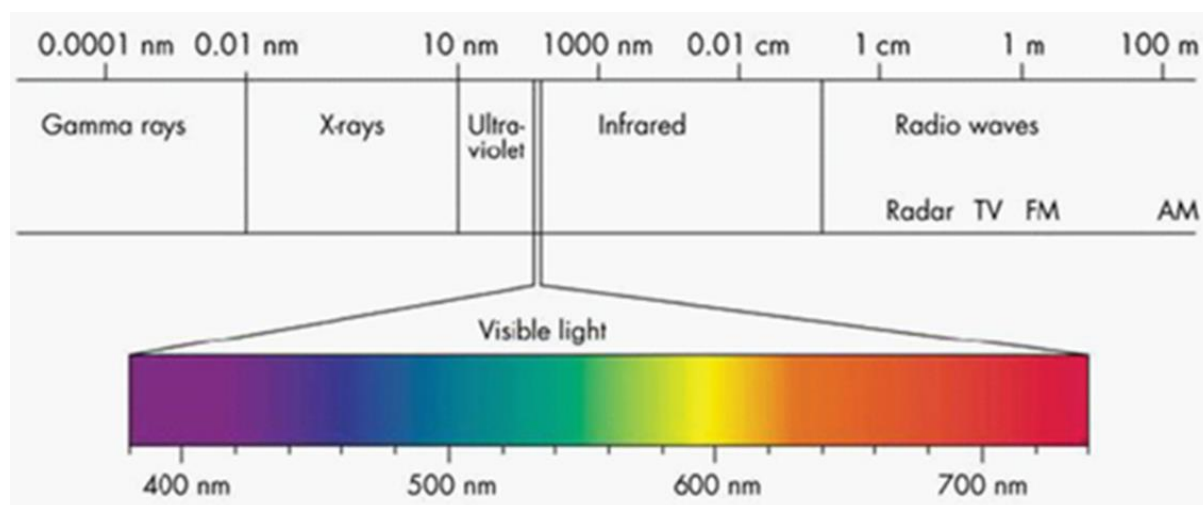


Εικόνα 1.12: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος HPLC. 1. Αντλία, 2. Σύστημα εισαγωγής του δείγματος, 3. Χρωματογραφική Στήλη, 4. Ανιχνευτής.

1.7 Φασματοφωτομετρία Ορατού- Υπεριώδους

1.7.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η Φασματοφωτομετρία Ορατού- Υπεριώδους είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που βασίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους- ορατού. Η περιοχή υπεριώδους- ορατού καλύπτει τα μήκη κύματος από 200- 700 nm (Εικόνα 1.13).



Εικόνα 1.13: Περιοχή UV-Vis ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται για ποιοτική ανάλυση όπως είναι ο προσδιορισμός λειτουργικών ομάδων και ακαθαρσιών. Επίσης αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία για ποσοτική ανάλυση.

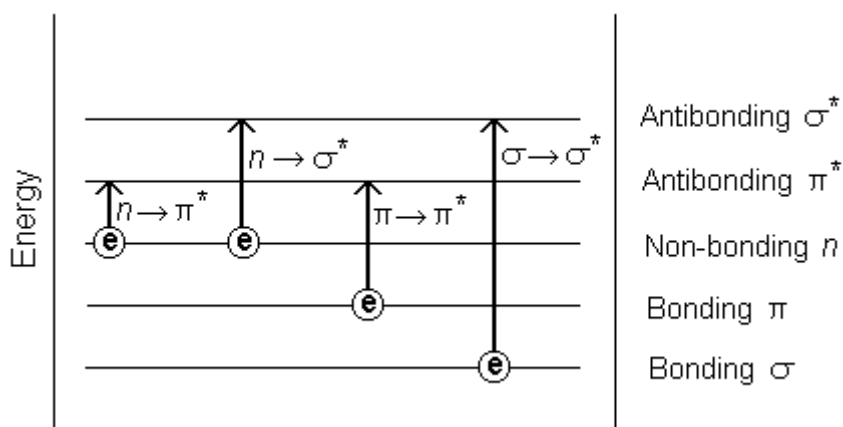
Γενικά οι φασματοφωτομετρικές μέθοδοι, χαρακτηρίζονται από χαμηλά όρια ανίχνευσης της τάξης των 10^{-4} έως 10^{-5} M, καλή ακρίβεια και μέτρια έως μεγάλη εκλεκτικότητα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εύρος εφαρμογών και η συλλογή των αποτελεσμάτων είναι αρκετά εύκολη.

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης, βασίζεται στην απόσβεση ενός παλμού φωτός, όταν αυτός διέλθει από το δείγμα ή μετά από ανάκλαση του από την επιφάνεια του δείγματος. Όσο μεγαλύτερη είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόσβεση του παλμού. Η απορρόφηση είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης του δείγματος η οποία μπορεί να υπολογιστεί με βοήθεια του νόμου του Beer- Lambert (Skoog, Holler, & Nieman, 2005).

Νόμος Beer- Lambert: $A = -\log T = \log P_0/P = \epsilon bc$

Το P_0 συμβολίζει την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια της κυψελίδας που περιέχει το δείγμα, ενώ το P συμβολίζει την ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από την κυψελίδα. Με ϵ συμβολίζεται ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης, με b το μήκος της κυψελίδας και με το c η συγκέντρωση του δείγματος. Συνήθως για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του δείγματος, επιλέγεται η κορυφή σε μήκος κύματος με μέγιστη απορρόφηση (Kumar, 2006).

Τα φάσματα απορρόφησης αποτελούν τα γραφήματα απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος (σε nm). Από τα φάσματα αυτά, μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες των προς ανάλυση ενώσεων. Όταν ενώσεις απορροφήσουν ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού-υπεριώδους, διεγείρονται τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στοιβάδας. Έτσι, τα ηλεκτρόνια αυτά μεταβαίνουν από θεμελιώδη σε μια διεγερμένη κατάσταση. Η απαιτούμενη για την διέγερση ενέργεια, είναι ανάλογη της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των δύο καταστάσεων. Οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται, μπορεί να οφείλονται είτε σε μεταπτώσεις μεταξύ π , σ και n ηλεκτρονίων, είτε σε μεταπτώσεις με ηλεκτρόνια μεταφοράς φορτίου (Εικόνα 1.14). Ωστόσο, πιθανές είναι και ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ d και f ηλεκτρονίων.



Εικόνα 1.14: Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ π, σ, n και π* ηλεκτρονίων

Με την τεχνική της UV-Vis φασματοσκοπίας, μπορούν να μελετηθούν οι μεταπτώσεις μεταξύ η ή π ηλεκτρονίων στην π* διεγερμένη κατάσταση των οργανικών ενώσεων. Οι συγκεκριμένες μεταπτώσεις πραγματοποιούνται στη φασματική περιοχή που καλύπτει η συγκεκριμένη τεχνική, εκμηδενίζοντας έτσι τις πειραματικές δυσκολίες μέτρησης. Οι μεταπτώσεις αυτές, απαιτούν την ύπαρξη τουλάχιστον μιας ακόρεστης χαρακτηριστικής ομάδας στο μόριο της ένωσης, που να περιέχει τα π τροχιακά. Οι ομάδες αυτές ονομάζονται χρωμοφόρες και παραδείγματα, μπορούν να αποτελέσουν οι καρβονυλικές ομάδες (-C=O), οι νίτρο (-NO₂), οι άζο (-N=N-) ομάδες και πολλές άλλες. Με τη σύζευξη δύο ή περισσότερων χρωμοφώρων, σχηματίζεται μια καινούρια χρωμοφόρα ομάδα. Το φάσμα απορρόφησης της ομάδας αυτής, θα χαρακτηρίζεται από μετατόπιση κορυφών σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και με μεγαλύτερη ένταση στη ζώνη απορρόφησης της (Βαλαβανίδης, 2006).

1.7.2 Οργανολογία

Κάθε όργανο απορρόφησης ορατού υπεριώδους αποτελείται από πέντε βασικά τμήματα : την πηγή ακτινοβολίας, τον επιλογέα μήκους κύματος , τον υποδοχέα του δείγματος , τον ανιχνευτή και τον επεξεργαστή σήματος. Τα τμήματα αυτά θα αναλυθούν στην συνέχεια.

1.7.2.1 Πηγή ακτινοβολίας

Η βασικότερη προδιαγραφή για της πηγές ακτινοβολίας είναι η σταθερή ισχύς τους σε όλο το εύρος κύματος που εξετάζεται. Σημαντικότερες πηγές αποτελούν η λυχνία υδρογόνου και δευτερίου και η λυχνία βολφραμίου. Οι λυχνίες υδρογόνου και δευτερίου, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας. Η

ακτινοβολία με αυτή τη λυχνία, παράγεται μετά από διάσπαση ενός διεγερμένου μοριακού είδους σε δύο ατομικά και ένα φωτόνιο με μήκος κύματος 160 nm έως 375 nm. Η λυχνία βολφραμίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού (350 nm-2500 nm). Είναι πιθανή και η χρήση λυχνίας βολφραμίου/αλογόνου που είναι αποτελεσματικότερη και σταθερότερη από τις απλές λυχνίες βολφραμίου.

1.7.2.2 Επιλογέας μήκους κύματος (Μονοχρωμάτορας)

Μονοχρωμάτορας είναι μια διάταξη που διαχωρίζει με μηχανικό τρόπο την ακτινοβολία στα επιμέρους μήκη κύματος και επιλέγει με μεγάλη ακρίβεια το μήκος κύματος που θα περάσει από το δείγμα. Η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος είναι πολύ σημαντική, αφού από την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το δείγμα εξάγονται και οι αντίστοιχες πληροφορίες. Ο τρόπος λοιπόν με τον οποίο γίνεται ο διαχωρισμός της πολυχρωματικής ακτινοβολίας πραγματοποιείται με τον πάρα κάτω τρόπο. Η πολυχρωματική ακτινοβολία που παράγεται από την πηγή ακτινοβολίας, εισέρχεται στο μονοχρωμάτορα μέσα από μια σχισμή εισόδου. Με την βοήθεια ενός κατευθυντήριου φακού ευθυγραμμίζεται και στη συνέχεια κτυπάει ένα στοιχείο εστίασης (π.χ. πρίσμα) υπό γωνία. Έτσι, η δέσμη χωρίζεται στα μήκη κύματος που την απαρτίζουν. Ανάλογα με το επιθυμητό μήκος κύματος, τοποθετείται το πρίσμα σε σχέση με τη σχισμή εξόδου. Αποτέλεσμα είναι η έξοδος δέσμης με μόνο ένα μήκος κύματος από το μονοχρωμάτορα.

1.7.2.3 Υποδοχέας κύματος

Τόσο το δοχείο για το δείγμα όσο και το διάλυμα αναφοράς, πρέπει να είναι διαφανές έτσι ώστε η ακτινοβολία να περάσει μέσα από αυτά. Για το λόγο αυτό, οι κυβέττες του δείγματος για το ορατό φάσμα κατασκευάζονται από γυαλί. Στην περιοχή του υπεριώδους, το γυαλί δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί γιατί οι προσμίξεις του απορροφούν στην περιοχή αυτή. Λύση αποτελεί η χρήση κυψελίδων από κρυσταλλικό πυρίτιο ή χαλαζία (Gauglitz & Dihn, 2003).

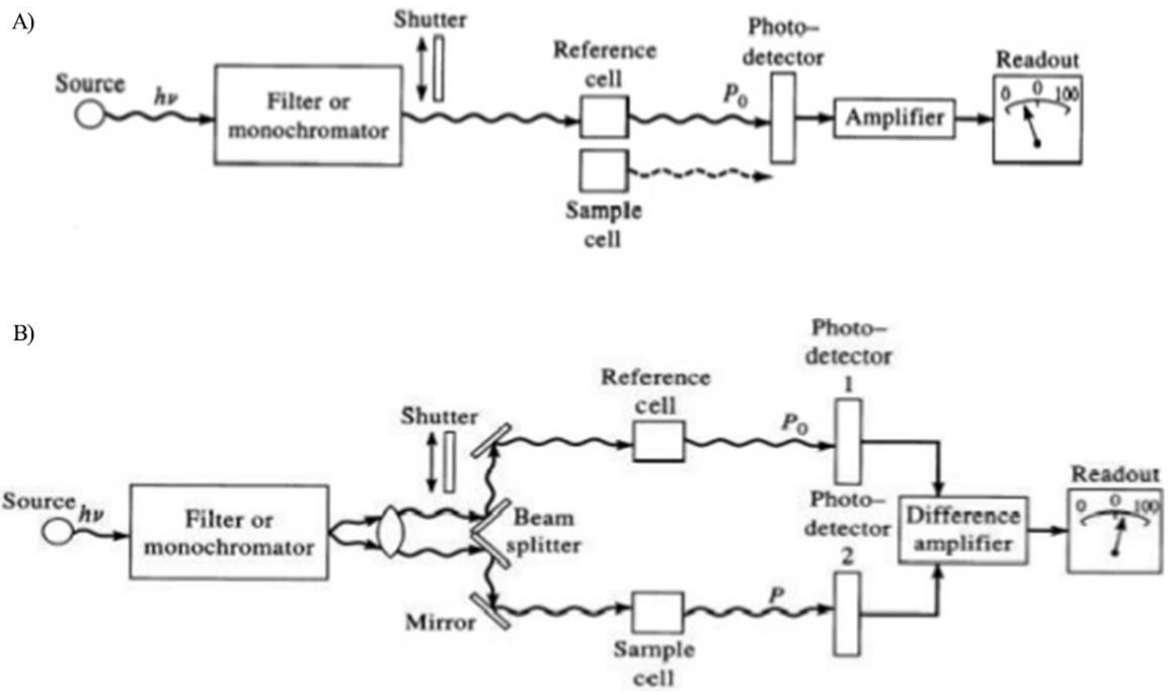
1.7.2.4 Ανιχνευτής

Ο ανιχνευτής αναγνωρίζει μια ουσία με την παραγωγή ηλεκτρικού σήματος, για αυτό πρέπει να χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευαισθησία και υψηλό λόγο σήματος προς θόρυβο. Ο διαχωρισμός τους γίνεται με βάση την απόκριση του σε φωτόνια ή σε θερμότητα. Ως ανιχνευτές απόκρισης σε φωτόνια χρησιμοποιούνται φωτολυχνίες, φωτοπολλαπλασιαστές και φωτοδίοδοι. Οι ανιχνευτές αυτοί χρησιμοποιούν ηλεκτρικό σήμα, με απελευθέρωση ηλεκτρονίων ή με μετακίνηση μη-αγώγιμων ηλεκτρονίων σε ζώνες αγωγιμότητας. Το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται είναι ανάλογο της ισχύος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

1.7.2.5 Επεξεργαστής σήματος

Οι επεξεργαστές σήματος ενισχύουν το ηλεκτρικό σήμα το οποίο παράγεται στο μεταλλάκτη. Μπορεί επίσης να εκτελέσει διάφορες μαθηματικές πράξεις στο ηλεκτρικό σήμα, όπως ολοκλήρωση και διαφόρηση.

Σε αυτή την ερευνητική μελέτη χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV-Vis Spectrophotometer V-530 Jasco το οποίο είναι διπλής δέσμης. Η διαφοροποίηση από τα φασματοφωτόμετρα απλής δέσμης είναι ο διαχωρισμός της ακτινοβολίας από την πηγή σε δύο δέσμες μέσω διαμοιραστή δέσμης. Η μια δέσμη διέρχεται μέσα από το δείγμα αναφοράς το οποίο περιέχει μόνο το διαλύτη του προς ανάλυση δείγματος. Η δεύτερη δέσμη διέρχεται μέσα από το δείγμα. Μερικές φορές οι δύο δέσμες επανενώνονται πριν φτάσουν στο μονοχρωμάτορα, ενώ σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται δύο μονοχρωμάτορες (Skoog et al., 2005).



Εικόνα 1.15: Διάταξη φασματοφωτομέτρου απλής (A) και διπλής (B) δέσμης

Κεφάλαιο 2^ο: Το Άρωμα του Οίνου

Η κατανάλωση τροφίμων και ποτών είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη διέγερση των ανθρώπινων χημικών αισθήσεων της οσμής και της γεύσης. Η αίσθηση της οσμής (όσφρηση) προκαλείται από ιδιαίτερα σύνθετα μίγματα μικρών, κυρίως υδροφοβικών μορίων, από πολλές χημικές τάξεις που υπάρχουν σε συγκεντρώσεις σε ίχνη και ανιχνεύονται από τα κύτταρα υποδοχής του οσφρητικού επιθηλίου της ρινικής κοιλότητας.

Όταν το φαγητό καταναλώνεται, η αλληλεπίδραση της γεύσης, οσμής και του αισθήματος της υψής παρέχει μια συνολική αίσθηση της γεύσης που προσδιορίζεται καλύτερα με τον όρο flavour. Τα συστατικά που είναι υπεύθυνα για τη γεύση (taste) γενικά δεν είναι πτητικά σε θερμοκρασία δωματίου. Όμως, οι μη πτητικοί αυτοί χημικοί μεταφορείς της αίσθησης της γεύσης αντιδρούν με τους υποδοχείς που βρίσκονται στη γλώσσα και μεταβιβάζουν, χωρίς να περιορίζονται από την πολικότητα ή το μέγεθος του μορίου, τέσσερις βασικές γεύσεις: ξινό, γλυκό, πικρό και αλμυρό.

Οι αρωματικές ουσίες είναι πτητικά μόρια που γίνονται αντιληπτά από τις θέσεις υποδοχής, του οργάνου της οσμής δηλ. τον οσφρητικό ιστό της ρινικής κοιλότητας. Αγγίζουν τους υποδοχείς όταν διέρχονται μέσω της μύτης (ρινική αντίχνευση) και μέσω του λαιμού, αφού έχουν απελευθερωθεί με το μάσημα (οπισθορινική αντίχνευση). Η έννοια των αρωματικών ουσιών, όπως και η έννοια των γευστικών ουσιών, θα έπρεπε να χρησιμοποιείται αόριστα εφόσον ένα συστατικό μπορεί να συνεισφέρει στην τυπική γεύση ή οσμή ενός τροφίμου, ενώ σε ένα άλλο τρόφιμο μπορεί να προκαλεί ελαττωματική γεύση ή οσμή, ή και τα δύο. Τα γνωστά πτητικά συστατικά ταξινομούνται ανάλογα με το τρόφιμο και την τάξη τους. Μέχρι σήμερα έχουν καταγραφεί περισσότερα από 8.000 συστατικά σε περισσότερα από 300 τρόφιμα. Από όλα τα πτητικά συστατικά μόνο ένας περιορισμένος αριθμός είναι διαμορφώνει το άρωμα. Συστατικά τα οποία θεωρούνται ότι συμμετέχουν στο άρωμα είναι κυρίως όσα ανιχνεύονται στα τρόφιμα σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από το όριο αντίχνευσης οσμής ή /και γεύσης. Ανάμεσα στα πτητικά συστατικά, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχει εστιαστεί σε αυτές που παρέχουν το χαρακτηριστικό άρωμα των τροφίμων, δηλαδή τις ενώσεις που επιδρούν χαρακτηριστικά (character impact compounds).

Επιπρόσθετα, συστατικά ιδιαίτερου ενδιαφέροντος είναι εκείνα που προσδίδουν σημαντική ιδιαιτερότητα στο άρωμα. Τα πτητικά συστατικά που συνεισφέρουν στο άρωμα των τροφίμων κατέχουν διαφορετικά χημικά χαρακτηριστικά, όπως το σημείο ζέσεως και διαλυτότητας και οι αισθητήριες ιδιότητες του τροφίμου δεν μπορούν να γίνουν κατανοητές μόνο από τη γνώση της σύνθεσης του αρώματος.

2.1 Γενικά

Το άρωμα του οίνου αποτελείται από ένα σύνολο συστατικών οι οποίες είτε προέρχονται από τα σταφύλια, είτε παράγονται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, ή σχηματίζονται μετά το τέλος της ζύμωσης, ενζυμικά ή χημικά. Προέρχεται δηλαδή, είτε από τα χαρακτηριστικά της ποικιλίας που οινοποιήθηκε (πρωτογενές άρωμα), ή εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων του γλεύκους (δευτερογενές άρωμα) και τελικά ολοκληρώνεται στο στάδιο της συντήρησης ή παλαίωσης του κρασιού (τριτογενές άρωμα) (Ζαμπουτσης Γ.Β.& Τσιβεριωτου Μ. 2003; Rapp, A.; Mansdery, H.1986) Σύμφωνα με τους Belitz & Grosch, (Belitz, D.H. & Grosch, W. 1987) τα πτητικά που έχουν ανιχνευτεί στο κρασί, αριθμούν σε μόρια περισσότερα από 600. Παρότι τα συστατικά αυτά έχουν ταυτοποιηθεί, η ακριβής συνεισφορά τους στο τελικό άρωμα του οίνου έχει μελετηθεί μόνο για ορισμένα από αυτά. Ο Ortega-Heras και οι συνεργάτες του (2002) θεωρούν ότι το κρασί είναι από τα πιο πολύπλοκα αλκοολούχα ποτά και σ' αυτό συνεισφέρει το άρωμά του. Η πολυπλοκότητα ενός τέτοιου συστήματος εξηγείται από πολλούς λόγους. Τα πτητικά συστατικά, σύμφωνα με αυτούς, είναι περισσότερα από 800, με πολύ διαφορετική φύση, που καλύπτει μεγάλο εύρος σε πολικότητα, διαλυτότητα, πτητικότητα και pH. Επιπλέον, οι χαμηλές συγκεντρώσεις στις οποίες συμμετέχουν ορισμένες ενώσεις αλλά και η αστάθειά τους είναι παράγοντες που πρέπει να αντιμετωπισθούν από τους ερευνητές. Τέλος, η επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας, μέσω της οποίας θα επιτύχουν ένα εκχύλισμα που θα περιέχει όλα τα πτητικά, είναι ζήτημα που απαιτεί μεγάλη έρευνα.

Οι κατηγορίες στις οποίες μπορούν να κατανεμηθούν τα συστατικά που συμβάλουν στο άρωμα των οίνων είναι οι παρακάτω:

- Εστέρες
- Ανώτερες Αλκοόλες

- Λιπαρά Οξέα
- Καρβονυλικές Ενώσεις
- Λακτόνες
- Ακετάλες
- Πτητικές Φαινόλες
- Θειούχες Ενώσεις
- Πτητικές Αζωτούχες Ενώσεις
- Υδρογονάνθρακες και Παράγωγα
- Τερπένια

Από αυτές τις κατηγορίες μελετήθηκαν και θα αναφερθούν παρακάτω οι Εστέρες, οι Ανώτερες Αλκοόλες και τα Τερπένια.

Υπάρχει γενική ομοφωνία ότι η καλλιέργεια των σταφυλιών αλλά και το έδαφος έχουν κύρια επίδραση στον τύπο του αρώματος και στην ποιότητά του οίνου. Το ίδιο ισχύει και με τα διαφορετικά στελέχη της ζύμης. Τα κύτταρα των ζυμών (*Saccharomyces cerevisiae*) παράγουν, πτητικές ουσίες κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους, σε συγκεντρώσεις που συσχετίζονται άμεσα με το αρχικό μέγεθος του πληθυσμού τους (Boulton et al., 1996). Κατά την αλκοολική ζύμωση, από τα κύτταρα των ζυμών παράγονται εστεράσες και λιπάσες. Τα ενζυμα αυτά βοηθούν στον ενζυμικό σχηματισμό εστέρων, με τους κυριότερους να είναι οι οξικός, βουτανοϊκός, εξανοϊκός και οκτανοϊκός αιθυλεστέρας.

Το άρωμα του οίνου, σε αντίθεση με το χρώμα και τη γεύση του, είναι δύσκολο να περιγραφεί. Δεν χαρακτηρίζεται μόνο από ένα στοιχείο, αντίθετα αποτελείται από κράμα αρωμάτων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η πολυπλοκότητα του αρώματος είναι αυτή που δίνει στο κρασί ιδιαίτερο χαρακτήρα. Οι αρωματικές αποχρώσεις ενός κρασιού αποτελούν πλήθος κατηγοριών. Αναφέρονται μερικές από αυτές

- Άρωμα λουλουδιών
- Άρωμα φρούτων
- Άρωμα ξηρών φρούτων και καρπών
- Άρωμα χόρτων
- Άρωμα μπαχαρικών κ.ά.

Όσον αφορά στην ποιότητα του αρώματος, ο οίνος μπορεί να χαρακτηριστεί αρωματικός ή ότι έχει λεπτό άρωμα, κομψό, κοινό, ελαττωματικό κ.λ.π. Η περιεκτικότητά ενός οίνου σε πτητικά συστατικά είναι ο σημαντικότερος παράγοντας για την ποιότητα και τις οργανοληπτικές του ιδιότητες. Οι περισσότερες έρευνες που διεξάγονται στη ανάλυση του αρώματος του κρασιού εστιάζουν, είτε στην ανάλυση των πτητικών, είτε στην ταυτοποίηση συστατικών (υπεύθυνων για πολύ εξειδικευμένες οσμές-γεύσεις). Ενώ προσπάθειες γίνονται για την συσχέτιση συγκεκριμένων πτητικών ενώσεων με τις ποικιλίες.

Η πολυπλοκότητα της χημικής σύνθεσης των πτητικών κλασμάτων, σε συνδυασμό με το εύρος της συγκέντρωσης, με την οποία συμμετέχουν στον οίνο (συνήθως από 1 ng/L έως και ορισμένα g/L), κάνουν την ποιοτική καθώς και ποσοτική ανάλυση των πτητικών συστατικών αυτών μια εξαιρετικά πολύπλοκη και απαιτητική εργασία. Αναμφισβήτητα, το μεγαλύτερο ποσοστό των αρωματικών ενώσεων που βρίσκονται στους οίνους παράγεται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης και αποτελείται κυρίως από αλκοόλες, αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων, οξικούς εστέρες αλκοολών, αλειφατικά οξέα και καρβονυλικές ενώσεις (Rapp, A.; Mansdery, H.1986).

2.2 Πτητικοί Εστέρες

Παρόλο που οι Πτητικοί Εστέρες εντοπίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις στους οίνους, συχνά σε ίχνη, αποτελούν μία σημαντική κατηγορία ενώσεων για τον σχηματισμό του τελικού αρώματος του οίνου.

Οι πτητικοί εστέρες παρουσιάζουν υψηλό ενδιαφέρον στην βιομηχανία του οίνου, λόγω του εξαιρετικού αρώματος φρούτων που προσδίδουν (Suomalainen,. 1981, Meilgaard,. 1991, Dutour et al., 2002, Aritomi et al., 2004)

Πίνακας 2.1: Περιγραφή του Αρώματος των κύριων Εστέρων του Οίνου

Εστέρας	Περιγραφή αρώματος
Φορμικός αιθυλεστέρας	Αιθέριο, φρουτώδες, σαν ρούμι
Οξικός αιθυλεστέρας	Αιθέριο, δριμύ, σαν κρασί-μπράντυ
Προπανοϊκός αιθυλεστέρας	Έντονο, αιθέριο, φρουτώδες, σαν ρούμι

Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	Αιθέριο, φρουτώδες, βουτυρώδες
Πεντανοϊκός αιθυλεστέρας	Έντονο, φρουτώδες, σαν μήλο
Εξανοϊκός αιθυλεστέρας	Έντονο, άρωμα λουλουδιού, σαν μήλο, μπανάνα, ροδάκινο
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	Φρουτώδες, γλυκό, άρωμα λουλουδιού
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	Γλυκό, λιπώδες, σαν καρύδι, κρασί-κονιάκ
Οξικός βουτυλεστέρας	Έντονο, φρουτώδες
Οξικός πεντυλεστέρας	
Οξικός εξυλεστέρας	Γλυκό, φρουτώδες, σαν αγλάδι
Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας	Άρωμα λουλουδιού, φρουτώδες σαν ξηρό δαμάσκηνο, καπνώδες, πικάντικο,
Κιναμωμικός αιθυλεστέρας	Γλυκό, βαλσαμικό, φρουτώδες, σαν μέλι
Οξικός 3-μεθυλο-βουτυλεστέρας	Έντονο, ευχάριστο, σαν μπανάνα
2-Υδροξυ-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	Φρουτώδες, άρωμα λουλουδιού
Οξικός 2-μεθυλο-προπυλεστέρας	
2-Μεθυλο-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	
3-Μεθυλο-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	Φρουτώδες

Οι εστέρες εμφανίζουν γενικά μικρό κατώφλι αντίληψης στον οίνο, όπως φαίνονται στον πίνακα 2. Εξαιτίας δε του ότι οι συγκεντρώσεις τους, που προκύπτουν από την ΑΖ κυμαίνονται κοντά κατώφλι αντίληψης τους, μικρές αλλαγές στην συγκέντρωση τους επιφέρουν μεγάλες διαφοροποιήσεις στον οργανοληπτικό προφίλ του οίνου. Επομένως, η κατανόηση του μηχανισμού βιοσύνθεσης είναι άκρως σημαντική στην βιομηχανία του οίνου.

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες εστέρων που συμμετέχουν στην διαμόρφωση του αρώματος των οίνων. Η πρώτη κατηγορία είναι οι **Οξικοί Εστέρες των αλκοολών**. Αυτοί οι εστέρες έχουν ως όξινη ομάδα ένα οξικό και σαν αλκοολική ομάδα μια αιθανόλη ή μια σύνθετη αλκοόλη όπως για παράδειγμα ο οξικός αιθυλεστέρας isoamyl acetate, phenyl ethyl acetate κτλ. Με χαρακτηριστική οσμή μπανάνας, ο isoamyl acetate είναι ο οξικός αιθυλεστέρας με την μεγαλύτερη επίδραση στο άρωμα των οίνων, κυρίως των λευκών.

Η δεύτερη κατηγορία είναι οι **Αιθυλεστέρες των Λιπαρών οξέων**, ανήκουν εστέρες που αποτελούνται από ένα λιπαρό οξύ μέσης αλυσίδας σαν όξινη ομάδα και μια αιθανόλη σαν αλκοολική ομάδα. Σημαντικοί αιθυλεστέρες που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία είναι ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας και ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας.

Ο οξικός αιθυλεστέρας δεν συνεισφέρει σε χαμηλές συγκεντρώσεις ενώ προσδίδει αρνητικές οσμές όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Στατιστικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί για το άρωμα του οίνου συσχετίζουν θετικά την ποιότητά του με τη συγκέντρωση των αιθυλεστέρων των C6, C8 και C10 λιπαρών οξέων, του οξικού αιθυλεστέρα, του οξικού εστέρα της 3-μεθυλο-βουτανόλης, της 2-φαινυλοαιθανόλης (phenylethyl alcohol) και της εξανόλης (1-hexanol). Άλλοι εστέρες που θεωρείται ότι συνεισφέρουν σημαντικά στο άρωμα του οίνου είναι ο αιθυλεστέρας του δεκ-9-ενοϊκού οξέος και του 2-υδροξυ-προπανοϊκού οξέος (propanoic acid, 2-hydroxy ethyl ester) (Etievant, X.P. 1991).

Πίνακας 2.2: Κατώφλι Αντίληψης ορισμένων σημαντικών Εστέρων στον οίνο.

Ενωση	Κατώφλι αντίληψης (ppm)	Εύρος συγκέντρωσης (ppm)	Περιγραφή οσμής
Οξικός αιθυλεστέρας	7,5	22,5-63,5	Βερνίκι νυχιών, φρουτώδης
Οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης	0,03	0,1-3,4	Μπανάνα, Ροδάκινο
Οξική φαινυλοαιθανόλη	0,25	0-18,5	Τριαντάφυλλο, Λουλούδια
Οξικός εξυλεστέρας	0,7	0-4,8	Γλυκιά

Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	0,02	0,01-1,8	Λουλούδια, Φρουτώδης
Εξανοϊκός αιθυλεστέρας	0,05	0,03-3,4	Πράσινο μήλο
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	0,02	0,05-3,8	Γλυκό, Σαπούνι, Μήλο
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,2	0-2,1	Λουλούδια, Σαπούνι

Από τις δύο αυτές κύριες ομάδες εστέρων στον οίνο, οι οξικοί εστέρες έχουν μελετηθεί πιο εκτεταμένα, όχι λόγω του ότι είναι πιο σημαντικοί για το άρωμα των οίνων, αλλά κυρίως γιατί παράγονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και επομένως ήταν ευκολότερη η ανίχνευση και η μέτρηση τους. Από την άλλη πλευρά, από νεότερες έρευνες έχουν προκύψει αρκετά γονίδια και βιομηχανικά μονοπάτια που αφορούν την βιοσύνθεση των αιθυλεστέρων (Saerens S. et al. 2010).

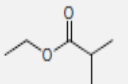
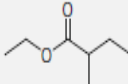
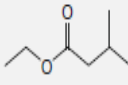
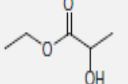
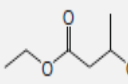
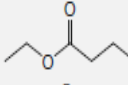
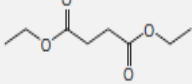
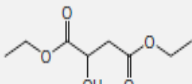
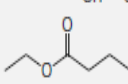
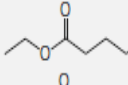
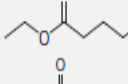
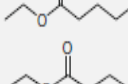
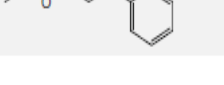
Εστέρες που συμμετέχουν ενεργά στην διαμόρφωση του αρώματος του οίνου, σχηματίζονται εντός των κυττάρων των ζυμών, κατά την ΑΖ. Στην συνέχεια, όντας ενώσεις λιποδιαλυτές, μπορούν να περάσουν μέσα από την κυτταρική μεμβράνη και να διαχυθούν στο μέσο ανάπτυξης, που στην περίπτωση των οίνων είναι ο εν ζυμώση μούστος. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι δύο κατηγορίες εστέρων παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες σε ότι αφορά την απελευθέρωση τους από τα κύτταρα των ζυμών. Στην πρώτη περίπτωση, οι οξικοί αιθυλεστέρες διαχέονται στο μέσο ανάπτυξης ολοκληρωτικά, σε όλη την συγκέντρωσή τους και με αρκετά γρήγορο ρυθμό. Αντίθετα, η διάχυση των αιθυλεστέρων είναι εξαρτώμενη από την σύνθεσή τους. Συγκεκριμένα, η διάχυση από τα κύτταρα των ζυμών στο μέσο ανάπτυξης, μειώνεται δραματικά με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας των αιθυλεστέρων. Έχει παρατηρηθεί ότι η διάχυση φτάνει σε ποσοστό 100% για τον εξανοϊκό αιθυλεστέρα, το 54-68% για τον οκτανοϊκό αιθυλεστέρα, ενώ μόλις το 8-17% για τον δεκανοϊκό αιθυλεστέρα. (Nykanen and Nykanen 1977).

Ο ρυθμός σχηματισμού των εστέρων είναι εξαρτώμενος από τρεις παράγοντες. Την συγκέντρωση των δύο επιμέρους υποστρωμάτων, του Ακέτυλο-συνενζύμου Α και της αλκοόλης, καθώς και από την δράση των ενζύμων που συμμετέχουν στην σύνθεσή τους. Επομένως, όλοι οι παράγοντες που επιδρούν στην συγκέντρωση των

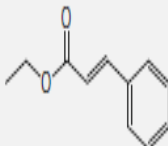
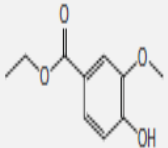
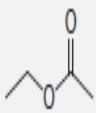
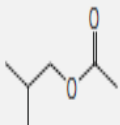
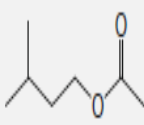
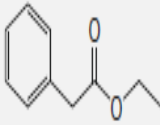
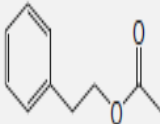
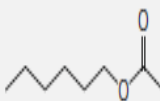
υποστρωμάτων και στην ενζυμική δραστηριότητα, μπορούν να επηρεάσουν την παραγωγή εστέρων.

Από την ανακάλυψη της συνθάσης των εστέρων (Nordstrom 1962) έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στο να κατανοήσουμε τα βιοχημικά μονοπάτια της σύνθεσης των εστέρων, όπως ο προσδιορισμός των ενζύμων που έχουν ενεργό ρόλο στην σύνθεση, καθώς και τους παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό σύνθεσης τους. Παρόλα αυτά, ο σκοπός για τον οποίο πραγματοποιείται η βιοσύνθεση των εστέρων από το κύτταρο δεν έχει ακόμα αποσαφηνιστεί. Έχει διατυπωθεί η πρόταση ότι οι εστέρες που συμμετέχουν στο άρωμα του οίνου, αποτελούν παραπροϊόντα του μεταβολισμού των σακχάρων κατά την AZ και ουσιαστικά το κύτταρο δεν επωφελείται επ' ουδενί από αυτές τις ενώσεις, ακόμα κι αν αυτές παράγονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις. Οι Mason και Dufour(2000), υποστήριξαν ότι ο σχηματισμός των πτητικών εστέρων έχει μία πολύ συγκεκριμένη λειτουργία για το κύτταρο, που ίσως αφορά μια συγκεκριμένη περίοδο ανάπτυξης του ή συγκεκριμένων περιβαλλοντικών παραγόντων, που έχουν σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό πτητικών εστέρων, ως παραπροϊόντων.

Πίνακας 2.3: Κύριοι Ετέρες του Οίνου, Χημική δομή και περιγραφή του αρώματος. (Krista M. et al.,2009)

Compound (common name)	Structure	CAS-RN	Reported aroma characteristics ^a	Reported concentration in wine (mg/l) ^b	Aroma threshold (mg/l) ^c
<i>Ethyl esters</i>					
Ethyl 2-methylpropanoate (ethyl isobutyrate)		97-62-1	Fruity, strawberry, lemon	0.01–0.48 ^{3,4,5}	0.001, 0.015 ^{4,5} , 5.0 ^b
Ethyl 2-methylbutanoate		7452-79-1	Apple, strawberry, berry, sweet, cider, anise	Trace–0.03 ^{3,4}	0.0001, 0.001 ⁴ , 0.018 ⁴
Ethyl 3-methylbutanoate (ethyl isovalerate)		108-64-5	Sweet fruit, pineapple, lemon, anise, floral	Trace–0.07 ^{1,3,4,5}	0.0001, 0.003 ^{4,5} , 1.3 ^b
Ethyl 2-hydroxypropanoate (ethyl lactate)		97-64-3	Milk, soapy, buttery, fruity	3.05–297.5 ^{1,4,6}	0.05–0.2, 150 ^w
Ethyl 3-hydroxybutanoate		5405-41-4	Fruity (winey), green, marshmallow	0.05–0.58 ^{4,6}	20
Ethyl 4-hydroxybutanoate		999-10-0	Caramel	6.61 ⁶	NR
Diethyl butanedioate (diethyl succinate)		123-25-1	Fruity, fermented, floral	1.21–61.11 ^{1,4,6}	NR
Diethyl hydroxybutandioate (diethyl malate)		7554-12-3	Brown sugar, sweet	0.81 ⁶	NR
Ethyl butanoate		105-54-4	Floral, fruity, strawberry, sweet	0.07–0.53 ^{1,3,4,5}	0.001, 0.02 ⁴ , 0.4 ^b
Ethyl hexanoate		123-66-0	Fruity, strawberry, green apple, anise	0.15–1.64 ^{1,3,4,5}	0.005 ^{4,5} , 0.08 ^w , 0.85 ^w
Ethyl octanoate		106-32-1	Sweet, fruity, ripe fruit, bumed, beer	0.14–2.61 ^{1,3,4,5,6}	0.002 ⁵ , 0.005 ⁴ , 0.012, 0.58 ^w
Ethyl decanoate		110-38-3	Oily, fruity (grape), floral	0.01–0.70 ^{1,3,4,6}	0.2 ⁴ , 0.012, 0.51 ^w
Ethyl 3-phenylpropanoate (ethyl dihydrocinnamate)		2021-28-5	Flower	Trace–0.003 ^{3,4}	0.002 ⁵

Πίνακας 2.3: (Συνέχεια Πίνακα) Κύριοι Ετέρες του Οίνου, Χημική δομή και περιγραφή του αρώματος. (Krista M. et al.,2009)

Compound (common name)	Structure	CAS-RN	Reported aroma characteristics ^a	Reported concentration in wine (mg/l) ^b	Aroma threshold (mg/l) ^c
Ethyl 3-phenylprop-2-enoate (Ethyl cinnamate)		103-36-6	Honey, cinnamon	Trace-0.01 ^{3,4,5}	0.001 ⁴ , 0.048 ^W
Ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate (Ethyl vanillate)		617-05-0	Flower, fruit, sweet, vanilla	0.46 ⁶	NR
Acetates					
Ethyl acetate		141-78-6	Fruity (at >100 mg ml ⁻¹) ² , solvent, balsamic	5.0-63.5 ^{4,5}	7.5 ⁴ , 60, 1227 ^W
2-Methylpropyl acetate (isobutyl acetate)		110-19-0	Fruity, apple	Trace-0.17 ⁴	1.6 ⁶
3-Methylbutyl acetate (isoamyl acetate)		123-2-2	Banana, fruity	0.03-5.52 ^{13,4,5}	0.03 ⁴ , 0.16 ^W
Ethyl 2-phenylacetate		101-97-3	Rose, floral	0.03-0.39 ¹⁴	NR
2-Phenylethyl acetate		103-45-7	Flowery, rose	Trace-0.26 ^{3,5,6}	0.25 ⁴ , 0.65, 1.80 ^W
Hexyl acetate		142-92-7	Green, herbaceous, fruit, grape	Trace-3.90 ¹	0.002-0.48, 0.67/2.4 ^W

^a Aroma characteristics collated from: Aznar and Arroyo (2007), Clarke and Bakker (2004), Gomez-Miguez et al. (2007), and Gurbuz et al. (2006).

^b Concentration range derived from indicated sources: ¹Aznar and Arroyo (2007), ²Clarke and Bakker (2004), ³Ferreira et al. (2000), ⁴Gomez-Miguez et al. (2007), ⁵Guth (1997), and ⁶Rocha et al. (2004).

^c Aroma thresholds collated from indicated sources. Values determined in water except where specified (⁴, 10% (v/v) aqueous ethanol; ^b, beer; ⁵, synthetic wine [11% (v/v) ethanol, 7 g/l glycerol, 5 g/l tartaric acid, pH 3.4]; ^W, wine).

2.3 Ανώτερες αλκοόλες

Οι αλκοόλες με αριθμό ατόμων άνθρακα μεγαλύτερο από δύο, ονομάζονται ανώτερες. Οι κυριότερες από αυτές είναι η 1-προπανόλη, 2-προπανόλη, 1-βουτανόλη, 1-εξανόλη, 2-φαίνυλ-αιθανόλη κτλ.

Οι Ανώτερες Αλκοόλες δημιουργούνται κατά την οξειδωτική απαμίνωση των αμινοξέων διαμέσου των α -κετονοξέων (οδός Enrilich) (Reyneau and Guimberteau, 1962). Όμως η συγκεκριμένη μεταβολική οδός δεν μπορεί να ερμηνεύσει την υψηλή συγκέντρωση των Ανώτερων Αλκοολών των οίνων (Lafon-Lafoucarde and Reyneau, 1959 και Bertrand, 1978) και επομένως το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής τους πρέπει να προέρχεται από τον καταβολισμό των σακχάρων σε α -κετονοξέα με ενδιάμεσο προϊόν το πυροσταφυλικό οξύ. Η 1-εξανόλη προέρχεται από την ενζυματική οξείδωση του Λινολεϊκού οξέος και Λινολενικού οξέος (Deawert, 1974). Η συγκέντρωσή τους στον οίνο επηρεάζεται από τον τρόπο συλλογής των σταφυλιών (μηχανικός τρύγος, ή χειρωνακτική συλλογή), καθώς και από την οινοποίηση.

Πίνακας 2.4: Συγκεντρώσεις των κυριότερων Αλκοολών σύμφωνα με τον Dubois (1994)

Αλκοόλες	Εύρος Συγκέντρωσης (mg/L)	Συνήθεις Συγκέντρωση (mg/L)
Προπανόλη-1	5-125	25
Ισοβουτανόλη	9-174	70
Αμυλική αλκοόλη	8-150	300
Ισοαμυλική αλκοόλη	6-490	300
2-Φαινυλαιθανόλη	4-197	35

Η συγκέντρωση των ανώτερων αλκοολών είναι ευθέως ανάλογη με τη βιομάζα των ζυμομυκήτων που παράγεται κατά τη διάρκεια της AZ (Castino, 1988). Επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία της οινοποίησης, το pH, και την μέθοδο οινοποίησης (Souffleros and Bertrand, 1981). Η θερμοοινοποίηση προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσής τους (Bertrand, 1978), ενώ μείωση της συγκέντρωσής τους προκαλεί η οινοποίηση σε ατμόσφαιρα CO₂. Διεξοδικά έχει μελετηθεί τέλος, η επίδραση της περιεκτικότητας του ολικού αζώτου του γλεύκους στην συγκέντρωση των Ανώτερων

Αλκοολών. Όπως αποδείχθηκε, η συγκέντρωση των ισοαμυλικών αλκοολών συσχετίζεται αρνητικά με την συγκέντρωση των ελεύθερων αμινοξέων του γλεύκους (Cantaguel, 1982 and Sakmon, 1985), γεγονός που αποδείχθηκε και για την 2-φαινυλοαιθανόλη (Cantaguel, 1982 και Rapp and Versini, 1991).

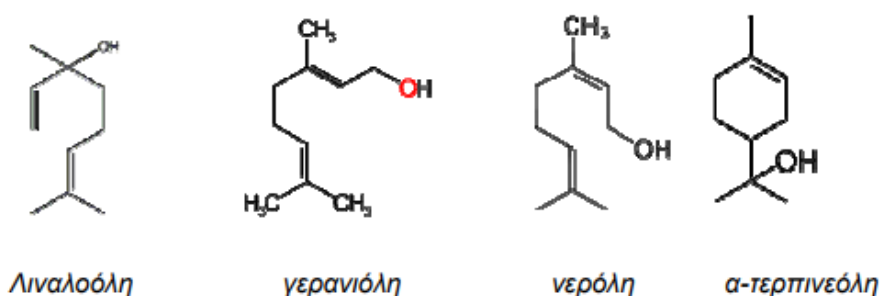
Οργανοληπτικά, οι Ανώτερες Αλκοόλες έχουν κατά κανόνα αρώματα βαριά, δυσάρεστα και επιθετικά, όταν δε η συνολική τους συγκέντρωση ξεπεράσει τα 500 mg/L, υποβαθμίζουν την ποιότητα των οίνων (Bertrand, 1981). Παρόλα αυτά, αναφέρεται ότι σε περιπτώσεις που η συγκέντρωση των Ανωτέρων Αλκοολών είναι μικρότερη από 300 mg/L, ασκείται μια θετική επίδραση στην πολυπλοκότητα του αρώματος των οίνων αυτών (Rapp and Versini, 1991).

Πιο συγκεκριμένα, η προπανόλη φαίνεται να μην ασκεί μεγάλη επίδραση στο άρωμα των οίνων, γιατί έχει ουδέτερη οσμή. Οι αμυλικές αλκοόλες φαίνεται επίσης να μην έχουν ευνοϊκή επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων. Η εξανόλη-1, η οποία προέρχεται από το σταφύλι, δίνει στους οίνους χορτώδη οσμή και γεύση (Σουφλερός Ε.ΗΡ. 1997α). Ποσοτικά, οι πιο σημαντικές μονο-αλκοόλες είναι η προπανόλη, η 2-μεθυλο-προπανόλη (ισοβουτανόλη), οι αμυλικές αλκοόλες (3-μεθυλο- και 2-μεθυλο-βουτανόλη) και η 2-φαινυλοαιθανόλη. Οι περισσότεροι βέβαια ερευνητές θεωρούν ότι συνεισφέρουν περισσότερο στην ένταση του αρώματος του οίνου παρά στην ποιότητά του, η οποία μειώνεται σημαντικά εάν ξεπερνούν τα 400 mg/L (Etievant, X.P. 1991; Rapp, A.; Mansdery, H.1986). Εξάιρεση αποτελεί η 2-φαινυλοαιθανόλη, της οποίας η συγκέντρωση στους οίνους έχει συσχετισθεί θετικά με την ποιότητά τους. Η ένωση αυτή έχει άρωμα τριαντάφυλλου και είναι βασικό πτητικό συστατικό των κρασιών Muscadine. Αν και περιέχεται σε μικρές ποσότητες στους οίνους, εντούτοις γίνεται αντιληπτή σε χαμηλές περιεκτικότητες (Σουφλερός Ε.ΗΡ. 1997α; Lamikanra O. Et al., 1996). Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι η φαινυλοαιθανόλη, χαρακτηρίζεται από οσμή τριαντάφυλλου ή πικάντικη (spicy) (Gurbuz, O. Et al 2006) ή μελιού ή λουλουδιών (Rocha, S.M et al., 2004).

2.4 Τερπένια

Τα τερπένια αποτελούν μια σημαντική κατηγορία ενώσεων, διότι καθορίζουν τον αρωματικό χαρακτήρα ορισμένων ποικιλιών. Σε αντίθεση με τις περισσότερες ενώσεις που ανιχνεύονται στους οίνους, τα τερπένια προέρχονται από τα σταφύλια. Συναντώνται υπό τη μορφή των μονοτερπενοειδών αλκοολών ή των οξειδίων τους, ενώσεις οι οποίες είναι πτητικές και συνεισφέρουν στο άρωμα των οίνων. Ένα σημαντικό επίσης ποσοστό τερπενίων, υπάρχει υπό τη μορφή συμπλέγματος με γλυκοσίδες ή ως διόλες ή τριόλες. Οι δομές αυτές όμως δεν είναι πτητικές, οπότε δεν συνεισφέρουν στο άρωμα. Ωστόσο, είναι δυνατόν με ενζυμική υδρόλυση αυτών των συστατικών, να απελευθερωθούν τερπένια και με αυτόν τον τρόπο να ενισχυθεί το άρωμα πολλών οίνων (Bonnländer, B. 1998; Zoecklein, W.B. 1997).

Το περιεχόμενο των τερπενίων δεν επηρεάζεται από την τεχνική οινοποίησης, αλλά εξαρτάται από την ποικιλία του πρέμνου. Σημαντικές ποσότητες τερπενίων ανιχνεύονται στις ποικιλίες Muscat, Reisling και Scheurebe. Κυριαρχούν οι μονοτερπενοειδείς αλκοόλες λιναλοόλη, γερανιόλη, νερόλη, κιτρονελλόλη, και α-τερπινεόλη. Κατά τη διάρκεια παλαίωσης των οίνων, το περιεχόμενο και η σύσταση των τερπενίων μεταβάλλεται ενώ γενικότερα, το ποσό των τερπενίων φθίνει με την παρέλευση του χρόνου (Jackson, S.R. 2000; Mateo, J.J.; Jimenez, M. 2000; Rapp, A., Mandery, H. 1986).



Εικόνα 2.5: Χημική δομή των κυριότερων τερπενίων

Κεφάλαιο 3^ο: Οργανικά Οξέα

Τα οργανικά οξέα αποτελούν μια σπουδαία ομάδα συστατικών των οίνων και είναι υπεύθυνα όχι μόνο για την όξινη γεύση των οίνων αλλά και για την προστασία αυτών από τις μικροβιολογικές ή χημικές προσβολές. Καθώς επίσης και για τη διατήρηση του χρώματος. Το ενδιαφέρον για τα οξέα αυτά γίνεται ακόμα μεγαλύτερο μια και ορισμένα από αυτά προσβάλλονται, μερικές φορές, από τους μικροοργανισμούς.

Το γλεύκος και ο οίνος περιέχουν ανόργανα και οργανικά οξέα, καθώς και ικανή ποσότητα βάσεων οι οποίες εξουδετερώνουν το σύνολο των ανόργανων οξέων, ως πιο ισχυρά και μέρος των οργανικών. Εφόσον μέρος από τα οργανικά οξέα μένει ελεύθερο, είναι φυσικό η όξινη αντίδραση του γλεύκους και του οίνου να οφείλονται σε αυτά.

Επομένως, τα οργανικά οξέα γίνονται ρυθμιστές τόσο της ολικής ή ογκομετρούμενης οξύτητας γλεύκους και οίνου, όσο και του pH ή ενεργού οξύτητας. Όπως είναι ήδη γνωστό, η ολική οξύτητα είναι το σύνολο των ελεύθερων καρβοξυλομάδων των οξέων, είτε βρίσκονται σε διάσταση, είτε όχι, ενώ το pH ορίζεται από το σύνολο των καρβοξυλομάδων που βρίσκονται σε διάσταση και οι οποίες ρυθμίζουν την όξινη γεύση του οίνου. Οπωσδήποτε όμως η φαινομενική όξινη γεύση που αντιλαμβανόμαστε επηρεάζεται αισθητά και από άλλα συστατικά, όπως είναι η αλκοόλη, τα σάκχαρα, οι ταννίνες κτλ.

Όπως θα δούμε και στην μικροβιολογία του οίνου, η υψηλή οξύτητα ή το χαμηλό pH αυτού είναι περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξη των διαφόρων μικροοργανισμών και μάλιστα των βακτηρίων που ευθύνονται για αλλοιώσεις και την υποβάθμιση της ποιότητας του οίνου. Από την περιεκτικότητα, επομένως, των οίνων σε οργανικά οξέα, θα εξαρτηθεί και η προστασία του από τις βακτηριακές προσβολές. Επίσης το pH ασκεί ευνοϊκή επίδραση στην ζωηρότητα του χρώματος των οίνων.

Τα οργανικά οξέα που περιέχονται στον οίνο μπορούν να προέρχονται είτε από το σταφύλι, είτε σχηματίζονται κατά την διάρκεια των ζυμώσεων του γλεύκους και τυχών μικροβιολογικών προσβολών του γλεύκους ή του οίνου. Τα κυριότερα από αυτά φαίνονται παρακάτω. (Σουφλερός Ε., 1997)

Οξέα Σταφυλιού

- Τρυγικό οξύ
- Μηλικό οξύ
- Κιτρικό οξύ
- Ουρονικά οξέα
- Γλυκονικό οξύ
- Οξαλικό οξύ
- Ασκορβικό οξύ

Οξέα Ζυμώσεων και Προσβολών

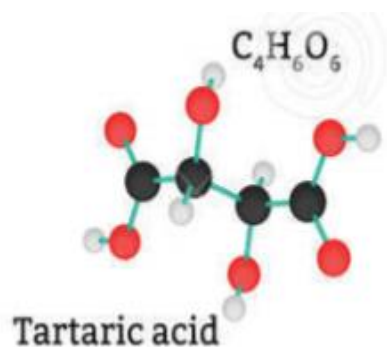
- Ηλεκτρικό οξύ
- Γαλακτικό οξύ
- Κιτρομηλικό οξύ
- Διμεθυλογλυκερικό οξύ
- Πυροσταφυλικό οξύ
- α-Κετογλουταρικό οξύ
- Οξικό οξύ
- Μυρμηκικό οξύ
- Προπιονικό οξύ
- Ισοβουτυρικό οξύ
- Βουτυρικό οξύ

Παρακάτω θα αναφερθούμε αναλυτικότερα στα κυριότερα οξέα του οίνου.

3.1 Σημαντικότερα Οργανικά Οξέα Σταφυλιού

3.1.1 Τρυγικό οξύ

Το τρυγικό οξύ που συναντάμε στους οίνους είναι της μορφής D-τρυγικό. Το οξύ αυτό θεωρείται ως το ειδικό οξύ του σταφυλιού και των προϊόντων αυτού, επειδή εκτός από το σταφύλι είναι σχετικά ελάχιστα διαδεδομένο στη φύση.



Εικόνα 3.1: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Τρυγικού οξέος

Το τρυγικό οξύ είναι το σπουδαιότερο από τα οξέα του οίνου, είναι το πιο ισχυρό και παρουσιάζει την μεγαλύτερη σταθερά διάστασης ($pK=3.01$) σε σχέση με τα άλλα οξέα, γεγονός που επηρεάζει ουσιαστικά την ενεργό οξύτητα του οίνου. Από τα τρία κυριότερα οξέα του σταφυλιού (τρυγικό, μηλικό, κιτρικό), το τρυγικό οξύ είναι το ανθεκτικότερο σε βακτηριακές προσβολές και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται κυρίως στις διορθώσεις οξύτητας του γλεύκους στα οινοποιεία.

Η περιεκτικότητα του τρυγικού οξέος στο πράσινο σταφύλι ανέρχεται περίπου σε 15g/L. Με την πάροδο του χρόνου όμως και την ωρίμανση, ένα μέρος του τρυγικού οξέος ‘‘καίγεται’’, ενώ το υπόλοιπο διαλύεται στις νέες ποσότητες νερού που διογκώνουν τις ράγες, έτσι ώστε η περιεκτικότητά του στο ώριμο σταφύλι να κατέρχεται στα 7.5 g/L περίπου.

Κατά την διάρκεια της Αλκοολικής Ζύμωσης, η παραγωγή αλκοόλης μειώνει την διαλυτότητα του όξινου τρυγικού καλίου με αποτέλεσμα την καθίζηση του και την μείωση της οξύτητας στον οίνο (2,5-4g/L).

3.1.2 Μηλικό οξύ

Το μηλικό οξύ αντίθετα προς το τρυγικό, είναι πολύ διαδεδομένο στο φυτικό βασίλειο και συναντάται στα φύλλα και στους καρπούς των φυτών. Το φυσικό μηλικό οξύ είναι το L-ισομερές. Στα πράσινα σταφύλια, η περιεκτικότητα του κυμαίνεται από 15-25 g/L, ενώ στα ώριμα σταφύλια κατέρχεται στα 2-4g/L. Το μηλικό οξύ είναι πιο ευπαθές από το τρυγικό και προσβάλλεται από τους μικροοργανισμούς (ζύμες και βακτήρια).



Εικόνα 3.2: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Μηλικού οξέος

Όπως αναφέρθηκε και στην ωρίμανση των σταφυλιών, η περιεκτικότητα του οξέος αυτού μεταβάλλεται πάρα πολύ σύμφωνα με την ποικιλία και τις καιρικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, στην οινολογία, το μηλικό οξύ αποτελεί το κλειδί, τόσο για την ωρίμανση των σταφυλιών όσο και την επεξεργασία των οίνων.

Το μηλικό οξύ ασκεί σημαντική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων, δίνοντας σε αυτούς χορτώδη οσμή και γεύση και τους κάνουν πιο στυφούς.

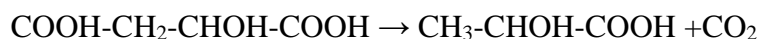
Η αστάθεια του μηλικού οξέος απέναντι στους μικροοργανισμούς και η επίδραση, που ασκεί στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου, κάνει πολλούς επιστήμονες να ισχυρίζονται ότι δεν είναι δυνατό να υπάρξει οίνος εξαιρετικής ποιότητας, όσο περιέχεται σε αυτόν μηλικό (Σουφλερός 2012).

Η περιεκτικότητα του μηλικού οξέος στον οίνο συνήθως δεν επηρεάζεται από τις περισσότερες ζύμες που προκαλούν την Αλκοολική Ζύμωση. Παρόλα αυτά υπάρχουν μερικές ζύμες όπως είναι η *Schizosaccharomyces pombe*, οι οποίες μετατρέπουν το μηλικό οξύ σε αλκοόλη.



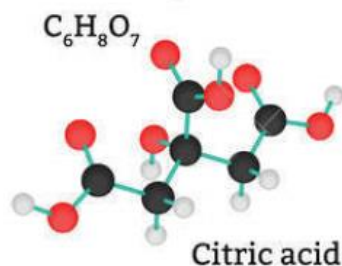
Η μετατροπή αυτή αποτελεί ίσως την πιο ιδανική μείωση της οξύτητας των οίνων και καλείται Μηλοαλκοολική Ζύμωση.

Σε άλλες περιπτώσεις η μείωση του μηλικού οξέος πραγματοποιείται από την δράση βακτηρίων, μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης, τα οποία μετατρέπουν το μηλικό οξύ σε γαλακτικό οξύ και CO₂. Η διαδικασία αυτή καλείται Μηλογαλακτική Ζύμωση.



3.1.3 Κιτρικό οξύ

Το κιτρικό οξύ είναι το χαρακτηριστικό οξύ του λεμονιού και των εσπεριδοειδών. Στο σταφύλι βρίσκεται σε μικρές ποσότητες που δεν ξεπερνούν τα 0.5 g/L. Ορισμένοι όμως οίνοι (liquoreux de Sauternes), που παράγονται από σταφύλια που έχουν προσβληθεί από την ευγενή σήψη (*Botrytis cinerea*) περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες κιτρικού οξέος, οι οποίες μπορούν να φτάσουν και τα 0,8-1 g/L.

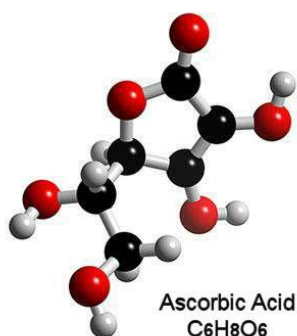


Εικόνα 3.3: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Κιτρικού οξέος

Το κιτρικό οξύ προέρχεται αποκλειστικά από τα σταφύλια και δεν παράγεται από την Αλκοολική Ζύμωση, σε αντίθεση με το κιτρομηλικό οξύ, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την άνοδο της ολικής οξύτητας και την γευστική βελτίωση των οίνων.

3.1.4 Ασκορβικό οξύ

Το ασκορβικό οξύ είναι ένα σύνηθες οξύ που βρίσκεται σε πολλά φυτά στην φύση. Στο γλεύκος περιέχεται σε μικρές ποσότητες, συνήθως 50-100 mg/L, το οποίο όμως καταναλώνεται από τις ζύμες κατά την Αλκοολική Ζύμωση και έτσι δεν βρίσκεται στους οίνους. Παρόλα αυτά, επιτρέπεται η προσθήκη του για την προστασία του οίνου από την οξείδωση. Το ασκορβικό οξύ εμποδίζει την οξείδωση του δισθενή σιδήρου σε τρισθενή, εμποδίζοντας τον σχηματισμό θολωμάτων σιδήρου στους οίνους και επιπλέον προστατεύει από οξείδωση τα αρωματικά συστατικά του οίνου, συμβάλλοντας στην φρεσκάδα του.



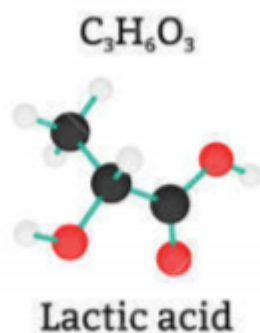
Εικόνα 3.4: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Ασκορβικού οξέος

Το ασκορβικό οξύ όμως πρέπει πάντα να προστίθεται με προσοχή, λίγο πριν την εμφιάλωση και με επαρκή ποσότητα οξυγόνου, διαφορετικά το ασκορβικό οξειδώνεται σε δευδροασκορβικό και παράγεται H₂O₂ με αποτέλεσμα να οξειδώνει τον οίνο πολύ περισσότερο.

3.2 Σημαντικότερα Οργανικά Οξέα Ζυμώσεων και Προσβολών

3.2.1 Γαλακτικό οξύ

Το γαλακτικό οξύ είναι ένα από τα οργανικά οξέα που απαντάμε μόνο στον οίνο και όχι στα γλεύκη. Από χημικής άποψης, το γαλακτικό οξύ, είναι το μόνο που σε καθαρή κατάσταση δε βρίσκεται σε κρυσταλλική μορφή, αλλά σε μορφή παχύρρευστου υγρού, από το οποίο προκύπτει με όξινη υδρόλυση.



Εικόνα 3.5: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Γαλακτικού οξέος

Το γαλακτικό οξύ μπορεί να βρεθεί στους οίνους και με τα δύο ισομερή του (D- και L-) και η προέλευση του μπορεί να είναι:

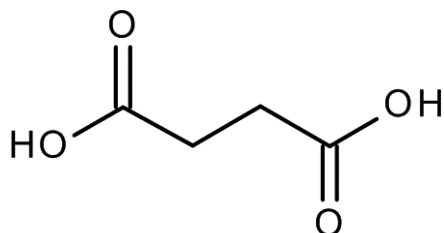
Από τις ζύμες κατά την Αλκοολική Ζύμωση, όπου παράγεται το D-γαλακτικό οξύ σε ποσότητες 0,1-0,4 g/L.

Από την Μηλογαλακτική Ζύμωση, κατά την οποία παράγεται το L-γαλακτικό οξύ σε ποσοστά έως 3 g/L.

Τέλος μπορεί να προέρχεται από βακτηριακή προσβολή σακχάρων, γλυκερίνης, αλλά και του τρυγικού οξέος. Κατά την περίπτωση αυτή παράγονται και τα δύο ισομερή του γαλακτικού οξέος σε ποσότητες που εξαρτώνται από τον βαθμό της προσβολής και μπορούν να φτάσουν έως και τα 10 g/L.

3.2.2 Ηλεκτρικό οξύ

Το ηλεκτρικό οξύ παράγεται από την Αλκοολική Ζύμωση των σακχάρων ως ένα από τα δευτερογενή προϊόντα της. Η περιεκτικότητά του στους οίνους ανέρχεται σε 0,5-1,5 g/L. Και βρίσκεται σε αναλογία 1:100 (κατά βάρος) με την αλκοόλη.

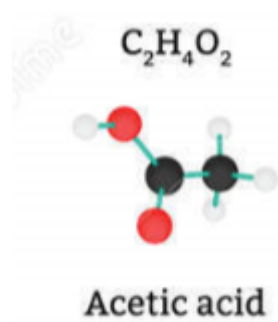


Εικόνα 3.6: Απεικόνιση χημικού τύπου του Ηλεκτρικού οξέος

Το ηλεκτρικό οξύ είναι από τα πιο ανθεκτικά σε βακτηριακές προσβολές οξέα και διαμορφώνει τον οργανοληπτικό χαρακτήρα του οίνου αφού δίνει ξινή, αλμυρή και πικρή γεύση.

3.2.3 Οξικό οξύ

Το οξικό οξύ είναι ένα από τα πτητικά οξέα που εμφανίζονται στον οίνο και η προέλευση του είναι κατά βάση οι βακτηριακές προσβολές, αν και ίχνη οξικού οξέος έχει βρεθεί ότι παράγονται από την Αλκοολική Ζύμωση.



Εικόνα 3.7: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Οξικού οξέος

Το γεγονός ότι το οξικό οξύ παράγεται σε μεγάλες ποσότητες μόνο από βακτηριακές προσβολές των οίνων και το μέγεθος της περιεκτικότητας του αποτελεί κριτήριο για την υγιεινή κατάσταση αυτών, καθώς και για τις συνθήκες οινοποίησης και διατήρησης, συνηγορεί στο ότι το οξικό οξύ αποτελεί ίχνος μια κακής οινοποίησης ή μιας ασθένειας. Η παρουσία του στους οίνους οργανοληπτικά έχει σαν αποτέλεσμα μια δυσάρεστη οσμή και γεύση ξυδιού.

Κεφάλαιο 4^ο: Αμαύρωση Οίνων

4.1 Θεωρία Αμαύρωσης των Οίνων

Στον οίνο παρατηρούνται δύο διακριτές διαδικασίες οξείδωσης, η ενζυμική και η μη-ενζυμική, οι οποίες εμφανίζουν παρόμοια πορεία εξέλιξης. Σε κάθε περίπτωση, ο οίνος είναι ικανός να αντιδράσει με μία σημαντική ποσότητα οξυγόνου, ειδικά ο ερυθρός οίνος που περιέχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες. Κάποιος βαθμός οξείδωσης ίσως είναι επιθυμητός στους ερυθρούς οίνους, καθώς συμβάλλει στην σταθεροποίηση του χρώματος, όμως στους λευκούς οίνους η έκθεση στο οξυγόνο οδηγεί σε υποβάθμιση της ποιότητας τους. Παρόλα αυτά στο φαινόμενο της οξείδωσης/αμαύρωσης του οίνου, συμμετέχουν αρκετές χημικές ενώσεις, όπως είναι ο SO₂, δεσμεύοντας το οξυγόνο και προστατεύουν από την οξείδωση (Damlewicz, 2003).

Η διαδικασία της αμαύρωσης ξεκινά με την οξείδωση των παραγώγων κατεχόλης, όπως το γαλλικό οξύ, το καφεϊκό οξύ και η κατεχίνη, τα οποία είναι οι πιο οξειδώσιμες ενώσεις στον οίνο. Παρόλα αυτά δεν είναι ίδιος ο βαθμός αμαύρωσης που προκαλείται από κάθε κατηγορία ενώσεων και έχει παρατηρηθεί ότι ακόμα και η οξείδωση φλαβονολών, όπως είναι οι κατεχίνες μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στην αμαύρωση και το τελικό καφέτιαμα του οίνου (Bauron, Mayen, Merida & Medina 2000, Guyot, Vercauteren & Cheymer 1996).

Παρόλα τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που θα μπορούσαν να επηρεάσουν σημαντικά ως αποτέλεσμα της εκτεταμένης αμαύρωσης των οίνων, δεν είναι εύκολο να προβλέψουμε και άλλες αλλαγές που προκαλούνται στους οίνους. Το γεγονός αυτό συμβαίνει γιατί κατά την αμαύρωση του οίνου, εκτός από την οξείδωση των αντιοξειδωτικών, πραγματοποιείται και οξείδωση πολυφαινολών, που μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό νέων αντιοξειδωτικών (Makris & Rossiter, 2001). Εχοντας υπόψιν τα παραπάνω, είναι σχεδόν αδύνατον να μπορέσουμε να προβλέψουμε την αντιοξειδωτική ικανότητα ενός οίνου που έχει αρχίσει η αμαύρωση του.

Εξαιτίας της σημαντικής επίδρασης της οξείδωσης των οίνων (κυρίως των λευκών) στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους, αλλά και στο αντιοξειδωτικό δυναμικό τους, είναι απαραίτητη η γνώση της πορείας της αμαύρωσης στους οίνους, αλλά και σε ποιο ποσοστό μπορεί να αμαυρωθεί ένας οίνος.

Κεφάλαιο 5^ο: Οργανοληπτικός έλεγχος

5.1 Ιστορία Οργανοληπτικού Ελέγχου

Οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν τις αισθήσεις τους για να αξιολογήσουν τις τροφές εδώ και χιλιάδες χρόνια. Δεδομένου ότι πολλές φυτοτοξίνες και βακτηριακοί μεταβολίτες έχουν πικρή, ξινή ή γεύση ταγγισμένου, η ανθρωπότητα έχει χρησιμοποιήσει την γευστική δοκιμή πιθανότατα πριν και από τον *Homo sapiens*. Διαφορετικά άτομα μπορούν συχνά να πουν με βάση την όραση, την όσφρηση, την γεύση και, σε ένα μικρότερο βαθμό την αφή, κατά πόσο η δοθείσα τροφή ή ποτό είναι καλό ή κακό (π.χ., ασφαλής ή τοξική). Με την ανάπτυξη των πολιτισμών και την εξάπλωση του εμπορίου, δημιουργήθηκαν και οι βάσεις για την οργανοληπτική ανάλυση και αξιολόγηση όπως είναι γνωστή στις μέρες μας. Πιθανοί αγοραστές τροφίμων ή ποτών δοκίμαζαν και αξιολογούσαν ένα δείγμα των προϊόντων ελπίζοντας ότι αντιπροσώπευε το σύνολο ή ολόκληρη τη συγκεκριμένη παρτίδα του προϊόντος. Με βάση λοιπόν την σχετική ποιότητα του προϊόντος, γινόταν αργότερα και η τιμολόγηση του. Η διαδικασία της ταξινόμησης των προϊόντων που βασίστηκε στην τυποποιημένη ποιότητα τους (ο πρόδρομος της σύγχρονης οργανοληπτικής εξέτασης), προέκυψε στη συνέχεια. 13 Στις αρχές της δεκαετίας του 1900 (Εικόνα 5.1), διάφορες βιομηχανίες τροφίμων και ποτών άρχισαν να χρησιμοποιούν καταρτισμένα στην γευστιγνωσία άτομα (Meilgaard et al., 1999), ενώ κατά τη δεκαετία του 1940 αναπτύχθηκε η τριγωνική δοκιμή στη Σκανδιναβία (Bengtsson & Helm, 1946; Helm & Trolle, 1946).



Εικόνα 5.1: Χρονοδιάγραμμα εξέλιξης Οργανοληπτικού Ελέγχου

Την ίδια περίοδο και μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1950 η οργανοληπτική ανάλυση κέντρισε το ενδιαφέρον και του αμερικάνικου στρατού και του ινστιτούτου εμπορευματοκιβωτίων. Ωστόσο η έρευνα τους περιορίστηκε στην αποδοχή των τροφίμων από τις ένοπλες δυνάμεις και όχι τόσο στην παροχή υγιεινής και επαρκούς διατροφής (Peryam et al., 1954). Γι' αυτό και μέσα στην επόμενη δεκαετία (1960-1970), η κυβέρνηση των ΗΠΑ απέτυχε στην προσπάθεια οργανοληπτικής αξιολόγησης τροφίμων που είχαν παραχθεί για υποσιτισμένα άτομα σε διάφορες χώρες, καταλήγοντας συχνά σε απόρριψη των εν λόγω τροφίμων (Stone and Sidel, 2004). Η αποτυχία αυτή της κυβέρνησης κέντρισε το ενδιαφέρον της βιομηχανίας τροφίμων, η οποία έσπευσε να υιοθετήσει τον οργανοληπτικό έλεγχο (Stone and Sidel, 2004).

Είχε γίνει αντιληπτό ότι η γευστική δοκιμή μπορούσε να προσφέρει πολύτιμες και άμεσα αξιοποιήσιμες πληροφορίες στο τομέα του marketing. Η οργάνωση μιας γευστικής δοκιμής μέσα από μια βασική δομή, χρησιμοποιώντας καλά καθορισμένα κριτήρια (π.χ., επίσημα αιτήματα δοκιμής, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου για το δείγμα ελέγχου) και την επιλογή των θεμάτων, με βάση την αισθητηριακή ικανότητα ή την αγορά-στόχο, αρκούσε για να αποδείξει το βάσιμο αυτής της νέας επιστήμης. Έτσι, αυτό το αναδυόμενο πεδίο της επιστήμης που σχετίζεται με τις αισθήσεις, αύξησε σταδιακά το ποσοστό αποδοχής της ως αναπόσπαστο κομμάτι της διαδικασίας της έρευνας και ανάπτυξης. Η υιοθέτηση του από εταιρίες είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του κέρδους και την μακροπρόθεσμη επιτυχία τους. Η αντίστοιχη έρευνα σε πανεπιστημιακό επίπεδο πρωτοεμφανίστηκε στα τέλη του 1940 με αρχές του 1950 (Stone and Sidel, 2004).

Συγκεκριμένα, το πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια Davis, της Μασαχουσέτης, του Όρεγκον και το Rutgers ήταν από τα πρώτα στις ΗΠΑ που πρόσφεραν μαθήματα οργανοληπτικού ελέγχου από το 1950. Από το 1960 μέχρι και το 1980, υπήρξε μια ραγδαία ανάπτυξη αισθητήρων που εξυπηρετούσαν την βιομηχανία τροφίμων και που τελικά οδήγησε στην ηλεκτρονική μύτη και την ηλεκτρονική γλώσσα (Deisingh et al., 2004). Μια από τις πρώτες αναφορές εφαρμογής της ηλεκτρονικής μύτης για την ανίχνευση πτητικών ενώσεων σε σύνθετα μείγματα, ακόμα και σε συγκεντρώσεις της τάξης του p.p.b εμφανίστηκε το 1995 (Hodgins και Simmonds, 1995; Ampuero και Bosset, 2003; Harper, 2001), ενώ η ανάπτυξη και η χρήση της ηλεκτρονικής γλώσσας βρίσκεται ακόμα σε αρχικά στάδια (Deisingh et al., 2004).

Η έρευνα στο πεδίο της χημείας πτητικών και μη-πτητικών ενώσεων που συνεισφέρουν στο άρωμα και τη γεύση συνεχίζεται μέχρι και σήμερα, με την ταυτοποίηση των πηγών επιθυμητών και μη γεύσεων και οσμών να παραμένει μια περιοχή ιδιαίτερου ενδιαφέροντος στη βιομηχανία. Ωστόσο, ακόμα δεν υπάρχει κάποιο όργανο ή μέσο που να αναπαράγει πλήρως την ανθρώπινη αντίληψη της γεύσης και της όσφρησης. Επομένως, η οργανοληπτική εξέταση παραμένει ο ακρογωνιαίος λίθος σε ένα σύστημα ανάπτυξης προϊόντων, ποιοτικού ελέγχου, έρευνας αγοράς και marketing.

Η ποιότητα ενός προϊόντος τροφίμου θα μπορούσε να ορίζεται από διαφορετικούς από ένα τρόπους. Μία από τις πιο συνηθισμένες έννοιες που καθορίζουν την ποιότητα σύμφωνα με τις απαιτήσεις και την αποδοχή του καταναλωτή, καθορίζεται από τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους, τη χημική σύνθεση, τις φυσικές ιδιότητες, και το επίπεδο των μικροβιολογικών και τοξικολογικών μολυσματικών παραγόντων, τη διάρκεια ζωής, τη συσκευασία και την επισήμανση. Για τη διαχείριση της ποιότητας των τροφίμων, οι περισσότερες βιομηχανίες έχουν ορίσει την ποιότητα των προγραμμάτων ελέγχου και διασφάλισης ποιότητας. (Riu-Aumatell, 2011)

Τα τελευταία χρόνια, πολλές εταιρείες έχουν δημιουργήσει έναν έλεγχο ποιότητας μέσω οργανοληπτικών προγραμμάτων, ειδικά για τη βιομηχανία τροφίμων. Συχνά ο έλεγχος της ποιότητας ενός τροφίμου χρειάζεται κάποιες διεπιστημονικές προσεγγίσεις. Κατά τα τελευταία χρόνια, η εξέλιξη στις οργανικές τεχνικές ήταν τεράστια, με όλο και περισσότερη ευαισθησία και επιλεκτικότητα της ανίχνευσης αναλυτών, για στον έλεγχο της χημικής σύνθεσης. (Muñoz, 2002) Οι αναλύσεις αυτές μπορούν να προσδιορίσουν τα συστατικά των τροφίμων, ωστόσο δίνουν μόνο την ‘ανατομία’ του και αφήνουν να διαφύγουν τα στοιχεία εκείνα τα οποία, αν και περιέχονται σε πολύ μικρότερες ποσότητες, φαίνεται να είναι υπεύθυνα για το ‘χαρακτήρα’ του. (Σουφλερός, 1997) Έτσι, η αντίληψη της γεύσης του προϊόντος συνήθως πρέπει να μετριέται με οργανοληπτική ανάλυση (Muñoz, 2002).

Η οργανοληπτική ανάλυση είναι μια αρχή πειθαρχίας στην οποία ο άνθρωπος είναι ένα μέσο μέτρησης. Συχνά ορίζεται ως ‘μια πειθαρχία που χρησιμοποιείται για να προκαλέσει, μετρήσει, αναλύσει και ερμηνεύσει αντιδράσεις στα χαρακτηριστικά των τροφίμων και παρόμοια υλικά, όπως αυτά γίνονται αντιληπτά από την αίσθηση της

όρασης, όσφρησης, γεύσης, αφής και ακοής' (McIlveen & Armstrong, 1996; Piggott, Simpson, & Williams, 1998). Η πειθαρχία των αισθήσεων γίνεται με τη χρήση επιστημονικών αναλύσεων που βρίσκονται πίσω από την επιστήμη των τροφίμων, τη φυσιολογία, την ψυχολογία και τα στατιστικά στοιχεία (Piggott et al., 1998) Η οργανοληπτική ποιότητα είναι πολύ δύσκολη, επειδή εξαρτάται όχι μόνο από τα χαρακτηριστικά των τροφίμων, αλλά και του καταναλωτή (Costell, 2002).

Η οργανοληπτική ανάλυση έχει διαφορετικές προσεγγίσεις, απαιτήσεις και πρακτικές εφαρμογές και συνήθως απαιτεί πολύ χρόνο, δυσκολίες στην ανάλυση των δεδομένων και την τεχνογνωσία που δεν είναι πάντα διαθέσιμες. Είναι δύσκολο να οργανωθεί ένα εκπαιδευμένο πάνελ- τεστ, για να έχουν τα κατάλληλα πρότυπα αναφοράς, και υπάρχουν δυσκολίες στο επίκεντρο του στόχου για την ανάλυση, ώστε να εκτελεστεί η βέλτιστη οργανοληπτική δοκιμή. (Riu-Aumatell, 2011) Γι' αυτό, είναι σημαντικό να έχουμε ένα ποσοτικό μέσο για την αξιολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με ένα εύλογο τρόπο ώστε να ανταποκρίνονται γρήγορα στις μεταβαλλόμενες απαιτήσεις τόσο των καταναλωτών όσο και της αγοράς. Το άρωμα και η γεύση είναι από τις πιο σημαντικές ιδιότητες για τον καταναλωτή, και πολυάριθμες μελέτες έχουν διεξαχθεί σε προσπάθειες να βρεθούν συσχετίσεις μεταξύ των οργανοληπτικών ιδιοτήτων και των αντικειμενικών μετρήσεων. (Cozzolino et al., 2005)

5.2 Μέθοδοι δοκιμών

Η οργανοληπτική μεθοδολογία θα μπορούσε να χωριστεί με διαφορετικούς τρόπους, αλλά οι πιο συνήθεις και εύκολες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ποιότητας θα μπορούσαν να είναι διαιρούμενοι σε διακριτικές και περιγραφικές αναλύσεις (Riu-Aumatell, 2011). Σύμφωνα με Muñoz et al., (1992), οι οργανοληπτικές μέθοδοι για τον έλεγχο της ποιότητας θα μπορούσαν να χωριστούν σε οκτώ κατηγορίες: δοκιμή γενικής διαφοράς, διαφορά από τον έλεγχο, χαρακτηριστική ή περιγραφική δοκιμή, in/out από τις προδιαγραφές, δοκιμή για τις προτιμήσεις και άλλα των καταναλωτών, τυπικές μετρήσεις, ποιοτική περιγραφή των χαρακτηριστικών παραγωγής και βαθμολόγηση της ποιότητας. Όλες αυτές οι μέθοδοι παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και ιδιαιτερότητες. Παρ' όλα αυτά, ένα τεστ για τον έλεγχο της οργανοληπτικής ποιότητας για να είναι κατάλληλο πρέπει να καθιστάτε δυνατή η μέτρηση ενός μεγέθους της μεταβλητότητας μεταξύ του προϊόντος και του

καθορισμένο standard. Έτσι, η δοκιμή διαφοράς ή η δοκιμή αποδοχής δεν είναι επαρκείς. Η δοκιμή διαφοράς είναι πολύ ευαίσθητη σε μικρές διαφορές μεταξύ των προϊόντων και δεν καθορίζει την έκταση της διαφοράς, ενώ η δοκιμή αποδοχής με μια μικρή ομάδα δοκιμαστών δεν αντιπροσωπεύει τον πληθυσμό των καταναλωτών. (Costell, 2002) Οι οργανοληπτικές μέθοδοι για τον έλεγχο της οργανοληπτικής ποιότητας συνήθως χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- A. Δοκιμή διαφοράς
- B. Συναισθηματική δοκιμή
- C. Περιγραφική δοκιμή (Riu-Aumatell, 2011)

5.2.1 Δοκιμή διαφοράς

Η δοκιμή διαφοράς πήρε το όνομά της από τις διαφορετικές διατάξεις, αλλά συνήθως θα μπορούσε να χωρίζεται σε δύο διατάξεις: τη συνολική δοκιμή διαφοράς και τη δοκιμή διαφορετικού χαρακτηριστικού. Η δοκιμή διαφορετικού χαρακτηριστικού μετρά για ένα μόνο χαρακτηριστικό ενός δείγματος, το οποίο δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχει και συνολική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων. Επιπλέον, η δοκιμή αυτή περιλαμβάνει τη δοκιμή κατευθυντήριας διαφοράς που ονομάζεται επίσης ως δοκιμή σύγκρισης ζευγών ή δοκιμή ζεύγους σοφούς κατάταξης. (Riu-Aumatell, 2011)

5.2.1.1 Σύγκριση ζευγών

Κατά την δοκιμή σύγκρισης ζευγών (paired comparison), παρουσιάζονται δύο ποτήρια ταυτόχρονα ή διαδοχικά. Ο δοκιμαστής καλείται να απαντήσει στην ερώτηση: 'Υπάρχει διαφορά ανάμεσα στα δύο δείγματα;' ή 'Ποιο από τα δύο δείγματα είναι το καλύτερο;' (Σουφλερός Ε., 1997) Σε αυτή τη περίπτωση γίνεται σύγκριση μεταξύ δύο δειγμάτων ως προς συγκεκριμένα χαρακτηριστικά με καθορισμένα κριτήρια. Η σύγκριση κατά ζεύγη χρησιμοποιείται για τον καθορισμό διαφορών ως προς ένα συγκεκριμένο χαρακτηριστικό (π.χ. γλυκύτητα), για την επιλογή και επίβλεψη των δοκιμαστών και για τη σύγκριση δύο προϊόντων ως προς την προτίμηση στα πλαίσια δοκιμών για καταναλωτές.

Όσον αφορά τη διαδικασία οι δοκιμαστές λαμβάνουν ένα σετ δύο δειγμάτων και καλούνται να επιλέξουν το δείγμα που φέρει πιο έντονα το υπό εξέταση

χαρακτηριστικό. Ένα από τα δείγματα μπορεί να είναι πρότυπο. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η απλότητα εφαρμογής της ενώ δεν συνίσταται σε περιπτώσεις που απαιτούνται πολλές επαναλήψεις. (Dove, 1947).

Για την ανίχνευση της συνολικής διαφοράς μεταξύ των δειγμάτων χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων η τριγωνική δοκιμή, η δυαδική – τριαδική (duo – trio) μέθοδος, η δοκιμή two-out-of-five, η δοκιμή A – όχι A (A – not A) και η δοκιμή διαφορά από το control. (Riu-Aumatell, 2011)

Στη δοκιμή αυτή δίνονται τρία άγνωστα δείγματα, τα δύο είναι όμοια και οι δοκιμαστές καλούνται να βρουν το τρίτο, το διαφορετικό. Τα δείγματα προσφέρονται για δοκιμή κατά τυχαία σειρά. Είναι μία διαδικασία που χρησιμοποιείται για να καθοριστεί αν είναι αισθητή μία οργανοληπτική διαφορά ή ομοιότητα μεταξύ δύο προϊόντων και έχει την μορφή της αναγκαστικής επιλογής. Δύο από τα προϊόντα είναι απολύτως όμοια και οι δοκιμαστές καλούνται να αναγνωρίσουν ποιο είναι αυτό που διαφέρει (ISO 4120:2004). Χρησιμοποιείται κυρίως όταν η φύση της διαφοράς είναι άγνωστη, καθώς και για την εκπαίδευση και επιλογή των δοκιμαστών. Υστερεί ως προς το κόστος και την αυξημένη κόπωση που μπορεί να παρουσιάσουν οι δοκιμαστές εξαιτίας των πολλών δειγμάτων.

5.2.1.2 Δυαδική – Τριαδική Δοκιμή

Στη δυαδική – τριαδική (duo – trio) μέθοδο, δίνονται επίσης τρία ποτήρια στον δοκιμαστή, εκ των οποίων το ένα είναι γνωστό και χρησιμεύει ως βάση σύγκρισης και τα άλλα δύο άγνωστα, ο δοκιμαστής καλείται να προσδιορίσει πιο δείγμα είναι διαφορετικό από το πρότυπο. Η δοκιμή αυτή χρησιμοποιείται για να καθοριστεί εάν υπάρχει κάποια διαφορά ή ομοιότητα μεταξύ του πρότυπου δείγματος και των άλλων. Είναι κατάλληλο όταν οι δοκιμαστές είναι εξοικειωμένοι με το πρότυπο δείγμα, όπως π.χ. εμπορικά δείγματα. Είναι ακατάλληλο για δείγματα που αφήνουν ισχυρή επίγευση. (Σουφλερός Ε., 1997)

5.2.1.3 Δοκιμή Δύο από τα Πέντε

Κατά τη δοκιμή two-out-of-five, όπου είναι ένα τεστ διαφοροποίησης δίνονται πέντε κωδικοποιημένα δείγματα. Τα δύο είναι ενός τύπου και τα άλλα τρία ενός άλλου και απαιτείται ομαδοποίησή τους σε δύο κατηγορίες. Στατιστικά αυτή η μέθοδος είναι πιο αποτελεσματική και πιο οικονομική. Το μειονέκτημα αυτού του τεστ είναι η

οργανοληπτική κόπωση. Χρησιμοποιείται κυρίως για αξιολόγηση της όρασης. (O'Mahony, Masuoka, & Ishii, 1994).

5.2.1.4 Δοκιμή A- όχι A

Στο A – όχι A (A - not A) τεστ, αρχικά γίνεται εκπαίδευση των δοκιμαστών για την αναγνώριση του δείγματος A. Στη συνέχεια δίνεται μία σειρά δειγμάτων και οι δοκιμαστές καλούνται να πουν ποια από αυτά είναι A και ποια όχι. Η δοκιμή αυτή χρησιμοποιείται για δείγματα με διαφορές στην εμφάνιση ή με ισχυρή επίγευση.

Για τον καθορισμό εάν μια διαφορά θα μπορούσε να αναγνωριστεί μεταξύ ενός δείγματος και ενός control, καθώς επίσης και να εκτιμηθεί το μέγεθος της διαφοράς χρησιμοποιείται η δοκιμή διαφορά από το control. Συνήθως, ένα δείγμα ορίζεται ως control, και η διαφορά που εντοπίζεται στο δείγμα αξιολογείται με βάση το control. Οι δοκιμαστές πρέπει να αξιολογήσουν τις διαφορές ανάμεσα σε ένα δείγμα ή δείγματα και του control. Τις περισσότερες φορές χρειάζονται 20 ή 50 παρουσιάσεις του δείγματος. Για τον προσδιορισμό της κατεύθυνσης μιας ανιχνεύσιμης διαφοράς αξιολογώντας τη διαφορά μεταξύ των χαρακτηριστικών του δείγματος, είναι καλό να χρησιμοποιηθεί μια κλίμακα, όπου στη μέση θα βρίσκεται το control. (Riu-Aumatell, 2011)

5.2.2 Συναισθηματική δοκιμή

Η δοκιμή αυτή, αξιολογεί την προσωπική απάντηση (προτίμησης ή αποδοχής) σε ένα νέο προϊόν, ή ένα μόνο χαρακτηριστικό ενός προϊόντος. Η συναισθηματική δοκιμή περιλαμβάνει τη μέθοδο αποδοχής, τη μέθοδο προτίμησης και τα διαγνωστικά χαρακτηριστικά. Η πιο συνηθισμένη δοκιμασία για να αξιολογηθεί μια προτίμηση ενός προϊόντος περιλαμβάνει ζεύγη προτιμήσεων, το βαθμό προτίμησης ή ζεύγη πολλαπλών προτιμήσεων. Αυτά τα τεστ βασίζονται στη δοκιμή τροφίμων με τη σειρά προτίμησης. Η δοκιμή αποδοχής χρησιμοποιείται για την κατάταξη των προϊόντων σε μια κλίμακα αποδοχής, ενώ τα διαγνωστικά χαρακτηριστικά συνίστανται στην κατάταξη των κυριότερων χαρακτηριστικών που προσδιορίζουν την αποδοχή ή την προτίμηση των προϊόντων. (Riu-Aumatell, 2011).

Ο Costell (2002), αναφέρει ότι η συναισθηματική δοκιμή ή οι δοκιμές διαφοράς δεν είναι κατάλληλες για ανάλυση ρουτίνας. Οι συγγραφείς Sidel & Stone (1993), γνωστοποιούν, ότι παρ' όλο που πιθανώς οι καταναλωτές δεν είναι διατεθειμένοι να προσδιορίσουν τις γεύσεις και μερικές φορές δεν είναι διατεθειμένοι

να εξηγούν γιατί τους αρέσει ή αντιπαθούν ένα δείγμα, η συναισθηματική δοκιμή θα μπορούσε να προσφέρει μια άμεση σύνδεση μεταξύ του καταναλωτή και της ανάπτυξης του προϊόντος. Οι πλέον κατάλληλες οργανοληπτικές μέθοδοι για τον έλεγχο της ποιότητας ενός προϊόντος, είναι εκείνες που μετρούν το μέγεθος μιας μεταβλητότητας ενός δείγματος και ενός standard. Ο στόχος των μεθόδων περιλαμβάνει την σύγκριση με ένα standard για να αξιολογηθεί η διαφορά μεταξύ ενός προϊόντος και ενός standard.

Η αξιολόγηση της διαφοράς μεταξύ ενός δείγματος και ενός control είναι χρήσιμη όταν ένα τρόφιμο δεν έχει πολύ περίπλοκα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Γενικά ένα δείγμα θεωρήθηκε ως control ή standard και ο στόχος είναι η αξιολόγηση του πόσο διαφορετικό είναι το δείγμα-στόχος από το control. Επίσης, ο δοκιμαστής καλείται συνήθως να ορίσει το μέγεθος της διαφοράς. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια κλίμακα όπου στην οποία το control να βρίσκεται στο κεντρικό σημείο.

Αυτό θα μπορούσε να είναι χρήσιμο για την κατανόηση των διαφορών μεταξύ του δείγματος και του control. Το panel δοκιμαστών θα πρέπει να εκπαιδευτεί μόνο όταν η διαφορά μεταξύ του control και του δείγματος ληφθεί υπόψη. Δύο μέθοδοι για να αξιολογηθεί η διαφορά από ένα νοητικό standard είναι η in/out μέθοδος και η μέθοδος αξιολόγησης συνολικής ποιότητας. (Riu-Aumatell, 2011)

Η μέθοδος in/out είναι χρήσιμη μόνο όταν οι διαφορές είναι πολύ σαφής ή θεωρεί μια offflavour. Στη μέθοδο αυτή εάν οι δοκιμαστές δεν είναι έμπειροι και η ομάδα δοκιμαστών αποτελείται από ένα ή μια μικρή ομάδα ανθρώπων σε μια εταιρεία που δεν έχει την απαραίτητη τεχνογνωσία, τότε τα αποτελέσματα θα είναι εξαιρετικά μεταβλητά και υποκειμενικά. (Costell, 2002).

Μια άλλη μέθοδος είναι η μέθοδος αξιολόγησης συνολικής ποιότητας. Αυτή η μέθοδος θα μπορούσε να θεωρηθεί ένα μίγμα μεταξύ της δοκιμής αποδοχής και της δοκιμής διαφοράς. Στη μέθοδο αυτή, τα αποτελέσματα που θα επιτευχθούν δεν είναι εύκολο να αντιμετωπιστούν. Για να θεωρηθεί ικανή η μέθοδος, πρέπει μια ομάδα εκπαιδευμένων δοκιμαστών με κοινά νοητικά standards να μπορέσουν να αξιολογήσουν την συνολική ποιότητα ενός τροφίμου. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν δεν μεταφράζονται σε αλλαγές στα τρόφιμα διότι δεν συνάπτουν προς ποια κατεύθυνση και πως η ποιότητα του τροφίμου διαφέρει από το νοητικό standard. Ως εκ τούτου, μια άλλη μέθοδος που θα μπορούσε να είναι περισσότερο χρήσιμη είναι η

μέθοδος ταξινόμησης της ποιότητας. Αυτή η μέθοδος αναλύει τις βασικές ιδιότητες χρώμα, γεύση, υφή και εμφάνιση. Τα χαρακτηριστικά αξιολογούνται από απλές κλίμακες σύμφωνα με υψηλή ποιότητα, αποδεκτή ποιότητα και απόρριψη τροφίμων. Οι δοκιμαστές πρέπει να είναι πολύ καλά εκπαιδευμένοι, προκειμένου να ληφθούν σημαντικά αποτελέσματα (Riu-Aumatell, 2011).

5.2.3 Περιγραφική δοκιμή

Η περιγραφικές δοκιμή είναι η πιο εξελιγμένη μέθοδος οργανοληπτικής ανάλυσης και περιλαμβάνει την ανίχνευση και την περιγραφή των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών ενός τροφίμου από ένα εκπαιδευμένο πάνελ δοκιμαστών. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ενός προϊόντος περιλαμβάνουν το άρωμα, την εμφάνιση, τη γεύση, την υφή και την επίγευση και οι εκπαιδευμένοι δοκιμαστές πρέπει να ποσοτικοποιήσουν αυτές τις παραμέτρους για να περιγράψουν ένα προϊόν-στόχο.

Η περιγραφική ανάλυση χρησιμοποιείται με πολλούς τρόπους, όπως τον έλεγχο της ποιότητας, για σύγκριση του πρωτότυπου προϊόντος, για την οργανοληπτική χαρτογράφηση και την αντιστοίχιση του προϊόντος. (Murray, Delahunty, & Baxter, 2001) Το εκπαιδευμένο πάνελ δοκιμαστών πρέπει να είναι ομοιογενής. Οι δοκιμαστές είναι καλύτερο να βρίσκονται σε μικρές ομάδες και να είναι συνηθισμένοι να εργάζονται μαζί και να γνωρίζουν τις ικανότητές τους. Ο κάθε δοκιμαστής οφείλει να εργάζεται μόνος και να σημειώνει τις παρατηρήσεις του μεμονωμένα και ανεξάρτητα, χωρίς να βλέπει τις αντιδράσεις των συναδέλφων του και χωρίς να ακούει τις εκτιμήσεις τους. (Σουφλερός, 1997) Οι δοκιμαστές πρέπει να ακολουθούν αυστηρά τι λίστα όρων για την περιγραφική ανάλυση και ο κατάλογος των χαρακτηριστικών συμφωνείται κάτω από την εποπτεία του επικεφαλής του πάνελ. Συνήθως η κατάρτιση του πίνακα γίνεται με πρότυπο αναφοράς, με δοκιμές κατάταξης της έντασης και μερικές φορές με δείγματα τροφίμων εμπλουτισμένα με τις περιγραφές που προσδιορίζονται στα δείγματα. (Riu-Aumatell, 2011)

Σύμφωνα με τον Simpson et al. (2001), για να επιλεγθεί το λεξιλόγιο ακολουθείται ο εξής οδηγός:

- Χρησιμοποιείστε μία γεύση για κάθε λέξη
- Χρησιμοποιήστε το μικρότερο οργανοληπτικό λεξιλόγιο μαζί με οργανοληπτική περιγραφή
- Αποφύγετε την υποκειμενική άποψη (καλή / κακή)

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 6^ο: Υλικά και Μέθοδοι

6.1 Οίνοι που χρησιμοποιήθηκαν

Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν δείγματα οίνου από 3 λευκές ελληνικές ποικιλίες, που προέρχονται από 8 διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας. Επιπρόσθετα, άλλες 3 ποικιλίες από επιπλέον 2 περιοχές μελετήθηκαν σε μικρό αριθμό δειγμάτων, ως προς το Αρωματικό προφίλ, την συγκέντρωση σε Οργανικά οξέα και το δυναμικό Αμαύρωσης, με σκοπό να δούμε εάν υπάρχει ενδιαφέρον στην περαιτέρω μελέτη τους.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν όλα εμπορικοί οίνοι, εμφιαλωμένοι από οινοποιεία των περιοχών που αναφέρονται και παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 6.1: Περιγραφή των δειγμάτων που μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία.

Δείγμα- Ποικιλία	Χρονιά Οινοποίησης	Περιοχή
Ασσύρτικο 1	2015	Δράμα
Ασσύρτικο 2	2015	Αττική
Ασσύρτικο 3	2015	Σαντορίνη
Ασσύρτικο 4	2015	Δράμα
Ασσύρτικο 5	2015	Σαντορίνη
Ασσύρτικο 6	2015	Σαντορίνη
Ασσύρτικο 7	2015	Αίγιο
Ασσύρτικο 8	2015	Αταλάντη
Μαλαγουζια 1	2015	Δράμα
Μαλαγουζια 2	2015	Αττική
Μαλαγουζια 3	2015	Αίγιο
Μαλαγουζια 4	2015	Αταλάντη
Μαλαγουζια 5	2015	Χαλκιδική
Μαλαγουζια 6	2015	Βοιοτία
Μαλαγουζια 7	2015	Επανομή
Μαλαγουζια 8	2015	Πιερία
Μαλαγουζια 9	2016	Αίγιο

Μαλαγουζια 10	2016	Δράμα
Μαλαγουζια 11	2016	Πιερία
Μαλαγουζια 12	2016	Αττική
Μαλαγουζια 13	2016	Επανομή
Μαλαγουζια 14	2016	Αταλάντη
Μαλαγουζια 15	2016	Χαλκιδική
Μαλαγουζια 16	2016	Αμόνταιο
Βιδιανο 1	2015	Κρήτη
Βιδιανο 2	2015	Κρήτη
Βιδιανο 3	2015	Κρήτη
Βιδιανο 4	2015	Κρήτη
Βιδιανο 5	2015	Κρήτη
Βιδιανο 6	2015	Κρήτη
Βιδιανο 7	2015	Κρήτη
Βιδιανο 8	2015	Κρήτη
Βιδιανο 9	2015	Κρήτη
Βιδιανο 10	2015	Κρήτη
Βιδιανο 11	2015	Κρήτη
Βιλάνα	2015	Κρήτη
Βιλάνα	2015	Κρήτη
Αηδάνι	2015	Σαντορίνη
Αθήρι	2015	Σαντορίνη

6.2 Κλασσικές Αναλύσεις Οίνων

Σε όλα τα δείγματα οίνου που αναλύθηκαν, πραγματοποιήθηκαν οι Κλασσικές αναλύσεις οίνου. Συγκεκριμένα, μετρήθηκαν το **pH**, η **Ογκομετρούμενη Οξύτητα** (Acidity) , ο **Ελεύθερος** (FreeSO₂) και ο **Ολικός Θειώδης Ανυδρίτης** (TotalSO₂) και τέλος η **Αλκοόλη** (Alc%) των δειγμάτων.

Οι αναλύσεις αυτές έγιναν με βάση τις πρότυπες μεθόδους του ΟΙV από το εγχειρίδιο Compendium of International Methods of Analysis. Η ακριβής μέθοδος για κάθε ανάλυση φαίνεται παρακάτω.

pH: Method OIV-MA-AS313-15

Ογκομετρούμενη Οξύτητα: Method OIV-MA-AS313-01

Ελεύθερος και Ολικός SO₂: Method OIV-MA-AS323-04B

Αλκοόλη: Method OIV-MA-AS312-01A

6.3 Εκχύλιση Υγρού -Υγρού (Liquid-Liquid Extraction)

6.3.2 Διαδικασία Υγρής-Υγρής Μικροεκχύλισης

Στην παρούσα μελέτη η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε ήταν αυτή της Μικροεκχύλισης υγρού-υγρού. Κατά την συγκεκριμένη διαδικασία, δείγμα οίνου ίσο με 25 mL τοποθετήθηκε σε falcon των 50 mL μαζί με 1.5 g Χλωριούχου νατρίου (NaCl) και 3 mL (CH₂Cl₂). Επιπλέον έγινε η προσθήκη 25 μL των προτύπων ουσιών 3-Οκτανόλη και Καρνοφυλένιο με μικροπιπέτα των 20-200 μL. Στην συνέχεια το δείγμα κλείνεται ερμητικά με το καπάκι του falcon, αναδεύεται για να διαλυθεί το χλωριούχο νάτριο και τοποθετείται σε παγόλουτρο για 5 min.

Μετά το πέρας του χρόνου, το δείγμα φυγοκεντρείται για 15 min στις 9000 rpm και σε θερμοκρασία 5°C και στην συνέχεια συλλέγεται το διχλωρομεθάνιο που είναι η υποκείμενη φάση. Στην συνέχεια προστίθενται επιπλέον 3 mL διχλωρομεθανίου και ακολουθεί η ίδια διαδικασία φυγοκέντρωσης και συλλογής του.

Στο επόμενο βήμα της διαδικασίας, προστίθεται 0.5 g άλας θειϊκού νατρίου (Na₂SO₄) στο διάλυμα του διχλωρομεθανίου. Ακολουθεί ισχυρή ανάδευση στον μαγνητικό ζυγό και διήθηση του διαλύματος. Στη διήθηση χρησιμοποιήθηκαν φίλτρο χάρτου και 1 mL διχλωρομεθάνιο για το ξέπλυμα των φιαλιδίων.

Τέλος, το δείγμα διχλωρομεθανίου πλέον, που περιείχε τα πτητικά συστατικά που συμβάλλουν στο άρωμα του δείγματος, συμπυκνώθηκαν από τα 7 mL διχλωρομεθανίου θεωρητικά, στα 0,3 mL, απ' όπου και έγινε η ένεση στον Αέριο χρωματογράφο.

6.4 Μέθοδος Αερίας Χρωματογραφίας – Φασματοσκοπίας Μαζών

Η ανάλυση Αερίας Χρωματογραφίας των πτητικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το Trace GC-Ultra, εφοδιασμένο με μία στήλη Thermo -5MS (30m x 0.25 mm ID x 0.25 μm film thickness). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το Ήλιο, με ροή 1 mL/min. Ο όγκος ένεσης ήταν 1 μL. Η θερμοκρασία εισαγωγής καθορίστηκε να είναι στους 220°C. Η αρχική θερμοκρασία του φούρνου ήταν 40 °C για 3 min, στην συνέχεια αυξήθηκε έως τους 160 °C με ρυθμό 3 °C/min και έως τους 240 °C με ρυθμό 10 °C/min. Στους 240 °C η θερμοκρασία έμεινε σταθερή για 10 min.

Τέλος, οι ενώσεις ποσοτικοποιήθηκαν με την μέθοδο Selected Ion Monitoring (SIM), επιλέγοντας κάθε φορά τα πιο χαρακτηριστικά ιόντα κάθε ένωσης. Ένα για ποσοτική ανάλυση και δύο για ποιοτική ανάλυση/ταυτοποίηση. Στην περίπτωση των εσωτερικών προτύπων χρησιμοποιήθηκε μόνο ένα ιόν για την ποιοτική ανάλυση. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ενώσεων έγινε με καμπύλη αναφοράς 5 σημείων για κάθε ένωση, με την χρήση προτύπων ενώσεων.

Πίνακας 6.2: Πτητικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν με GC-MS, μαζί με το ιόν ποσοτικοποίησης τους και το κατώφλι αντίληψης στον οίνο

RT (min)	Χημική ένωση	Ιόν Ποσοτικοποίησης	Κατώφλι Αντίληψης (mg/L) ^a
4,19	Ισοαμυλική αλκοόλη (Isoamyl alcohol)	55	30
6,05	Βουτυρικός αιθυλεστέρας (Ethyl butyrate)	71	0,125
7,79	2- μεθυλβουτανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl-2-methyl butanoate)	57	0,018
7,99	3-μεθυλβουτανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl isovalerate)	88	0,003
8,66	1-εξανόλη (1-hexanol)	56	8
9,00	Οξικός εστέρας ισοαμυλικής αλκοόλης (Isoamyl acetate)	70	0,03
14,70	3-οκτανόλη (3-Octanol)	59	-
14,75	Εξανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl caproate)	87,98	0,062
15,48	Οξικός εξυλεστέρας (Hexyl acetate)	56	1,5
19,80	Λιναλόλη (Linalool)	71	0,025
20,94	Φαινυλαιθανόλη (Phenethyl alcohol)	91	
24,55	Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl octanoate)	88	0,06
25,93	Γερανιόλη (Geraniol)	69	0,02
26,20	Κιτρονελόλη (Citronelol)	69	0,1
27,56	Οξικός φαιναιθυλεστέρας (Phenethyl acetate)	104	0,25
33,61	Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl decanoate)	88	0,2
34,58	Καρυοφυλένιο (Caryophyllene)	133	-
41,79	Δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl laurate)	88	1,5

a: Κατώφλι αντίληψης σύμφωνα με τους Herrero et al., (2016)

6.4.1 Πρότυπες Καμπύλες Συστατικών Αρώματος

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των συστατικών του Αρώματος, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες καμπύλες αναφοράς. Οι καμπύλες αναφοράς είχαν 5 σημεία που αντιστοιχούσαν σε 5 γνωστές συγκεντρώσεις, για κάθε ένα συστατικό του αρώματος που μελετήθηκε. Οι συγκεντρώσεις που επιλέχτηκαν ήταν οι 0.12, 0.24, 0.36, 0.48 και 0.60 mg/L. Κάθε συγκέντρωση διαλύθηκε σε EtOH και στην συνέχεια ακολούθησε η διαδικασία της Υγρής-Υγρής Μικροεκχύλισης και η ανάλυση στον Αέριο-Χρωματογράφο.

Οι Πρότυπες Καμπύλες Αναφοράς που προέκυψαν δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 6.3: Πρότυπες Καμπύλες Αναφοράς για τα συστατικά του Αρώματος

Χημική ένωση	Προτυπη Καμπύλη Αναφοράς	R ²
Ισοαμυλική αλκοόλη (Isoamyl alcohol)	$y = 2,8389x - 0,1231$	0,9721
Βουτυρικός αιθυλεστέρας (Ethyl butyrate)	$y = 1,4979x + 0,0235$	0,9915
2- μεθυλβουτανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl-2-methyl butanoate)	$y = 0,5588x - 0,0067$	0,9599
3-μεθυλβουτανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl isovalerate)	$y = 0,4264x - 0,0071$	0,9504
1-εξανόλη (1-hexanol)	$y = 2,5815x - 0,1938$	0,996
Οξικός εστέρας ισοαμυλικής αλκοόλης (Isoamyl acetate)	$y = 2,7407x - 0,0301$	0,9878
Εξανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl caproate)	$y = 1,5026x + 0,0059$	0,9999
Οξικός εξυλεστέρας (Hexyl acetate)	$y = 0,5826x - 0,014$	0,9303
Λιναλόλη (Linalool)	$y = 21,727x - 0,728$	0,9781
Φαινυλαιθανόλη (Phenethyl alcohol)		
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl octanoate)	$y = 2,1181x + 0,029$	0,9846
Γερανιόλη (Geraniol)	$y = 29,729x - 1,5205$	0,9795
Κιτρονελόλη (Citronelol)	$y = 34,748x - 1,0155$	0,979
Οξικός φαινυλαιθυλεστέρας (Phenethyl acetate)	$y = 5,4442x$	0,9728
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl decanoate)	$y = 2,5062x + 0,0445$	0,9942
Δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας (Ethyl laurate)	$y = 2,3257x$	0,9876

6.5 Μέθοδος Προσδιορισμού Οργανικών Οξέων με HPLC

Τα δείγματα οίνου φιλτραρίστηκαν από φίλτρο 0,2 μm και ακολούθησε η ανάλυση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC). Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ο χρωματογράφος Waters 2695 separations module με ανιχνευτή Waters 2996 Photodiode Array Detector και αυτόματο δειγματολήπτη. Η στήλη ήταν της Rezex ROA-Organic Acid H⁺ LC Column 300 mm x 7.8 mm.

Η ένεση που πραγματοποιήθηκε για κάθε δείγμα ήταν 20μL και ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν H₂SO₄ 10 mM σε ισοκρατική ροή της τάξης του 0,5 mL/min. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 40°C. Τέλος, ο προσδιορισμός του εμβαδού για κάθε οξύ, έγινε στα 210 nm με εξαίρεση το Ασκορβικό οξύ που έγινε στα 260 nm.

Για την ταυτοποίηση των κορυφών για κάθε οξύ χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα του εμπορίου, από τα οποία έγιναν και οι πρότυπες καμπύλες αναφοράς, για την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των οξέων.

6.5.1 Πρότυπες Καμπύλες Οργανικών Οξέων

Οι πρότυπες καμπύλες αναφοράς για τα Οργανικά οξέα φαίνονται στον Πίνακα 6.4 που ακολουθεί. Για τον προσδιορισμό των καμπυλών κάθε συγκέντρωση Οργανικού οξέος διαλύθηκε σε διάλυμα H₂SO₄ 10 Mm και στην συνέχεια ακολούθησε ανάλυση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης, σύμφωνα με την μέθοδο των Οργανικών οξέων. Κάθε πρότυπη καμπύλη είχε 5 σημεία συγκεντρώσεων.

Πίνακας 6.4: Πρότυπες Καμπύλες Αναφοράς για τα για τα Οργανικά Οξέα του οίνου

Οργανικά Οξέα	Εύρος Συγκέντρωσης (g/L)	Πρότυπη Καμπύλη Αναφοράς	R ²
Τρυγικό οξύ	1-5	$y = 10^7x - 10^6$	0,9977
Μηλικό οξύ	0,5-2,5	$y = 9 \cdot 10^7x - 52011$	0,9999
Κιτρικό οξύ	0,25-2	$y = 10^8x - 101367$	0,9999
Ηλεκτρικό οξύ	0,25-2	$y = 7 \cdot 10^7x - 89076$	0,9999
Γαλακτικό οξύ	0,25-2	$y = 8 \cdot 10^{10}x - 111322$	0,9999
Οξικό οξύ	0,25-2	$y = 7 \cdot 10^7x - 97970$	0,9999
Ασκορβικό οξύ	0,0625-1	$y = 2 \cdot 10^8x + 94533$	0,9968

6.6 Μέθοδος Ταχείας Αμαύρωσης

Για τον προσδιορισμό της Ταχείας Αμαύρωσης των οίνων πραγματοποιήθηκε η μέθοδος ταχείας αμαύρωσης, όπως αυτή περιγράφεται από τους Sioumis et al., 2006. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα φυαλίδια χωρητικότητας 45 mL, στα οποία τοποθετήθηκαν 30 mL φιλτραρισμένου οίνου (φίλτρο διηθητικού χαρτιού), ώστε ο κενός χώρος πάνω από την επιφάνεια του οίνου να είναι ίσος με 2,5 cm ύψος.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σταθερές συνθήκες $55 \pm 0,2$ °C, με την βοήθεια υδατόλουτρου και υπό συνθήκες σκότους. Στα δείγματα οίνου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις απορρόφησης με την χρήση φασματοφωτομέτρου, στα 420 nm, με την χρήση κυψελίδων υάλου διαμέτρου 1 cm. Οι μετρήσεις επαναλαμβάνονταν καθημερινά για 12 μέρες, ενώ πάρθηκε και μέτρηση σε χρόνο $t=0$ πριν τα δείγματα θερμανθούν. Η μέθοδος της Ταχείας Αμαύρωσης πραγματοποιήθηκε 3 φορές για κάθε δείγμα οίνου.

Οι απορροφήσεις των δειγμάτων οίνου στα 420 nm χρησιμοποιήθηκαν στην συνέχεια για να προσδιοριστούν, ο ρυθμός αμαύρωσης του οίνου ($K \cdot 10^3$) και το ποσοστό επί τοις % μεταβολής της αμαύρωσης ($\Delta A\%$).

Ρυθμός Αμαύρωσης του οίνου ($K \cdot 10^3$)

Για τον προσδιορισμό του ρυθμού αμαύρωσης των δειγμάτων του οίνου, χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα της απορρόφησης στα 420 nm, από χρόνο $t=0$ έως τον χρόνο $t=12$ μέρες. Από τα δεδομένα αυτά χαράχτηκε μία ευθεία της μορφής $y = ax + \beta$, όπου το a ισούται με τον ρυθμό αμαύρωσης του οίνου K .

Με τον ρυθμό K , μπορούμε να αντιληφθούμε ως ένα βαθμό την ταχύτητα με την οποία οξειδώνεται ο οίνος και να εκτιμήσουμε κατά πόσο ήταν ικανοποιητικές οι επεμβάσεις προστασίας του στο οινοποιείο. Ακόμα ο ρυθμός αμαύρωσης, μπορεί να αποτελέσει έναν παράγοντα σύγκρισης των οίνων μεταξύ τους.

Ποσοστό επί τοις % μεταβολής της Αμαύρωσης ($\Delta A\%$)

Η επί τοις % μεταβολή της Αμαύρωσης προσδιορίστηκε ως η διαφορά της Αρχικής και της τελικής τιμής αμαύρωσης, προς την αρχική τιμή, με βάση τον παρακάτω τύπο.

$$\Delta A\% = ((d^{12}-d^0)/d^0)*100$$

Ο δείκτης $\Delta A\%$, αποτελεί ένα εργαλείο για την σύγκριση οίνων, αφού δίνει μια σχετικά εύκολη ένδειξη, για το πόσο μπορεί να οξειδωθεί ένας οίνος. Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι από μόνος του και χωρίς τον Ρυθμό Αμαύρωσης δεν μπορεί να δώσει καταλυτικά συμπεράσματα, ως προς το ποιος οίνος είναι πιο ευοξειδωτός.

6.7 Μέθοδος Οργανοληπτικής Εξέτασης Αρώματος

Για την οργανοληπτική εξέταση του αρώματος 12 δειγμάτων Μαλαγουζιάς, από 2 διαφορετικές εσοδείες (2015 & 2016), πραγματοποιήθηκε περιγραφική δοκιμή από πάνελ 8 δοκιμαστών, το οποίο πραγματοποίησε τέσσερις συνεδρίες των 6 δειγμάτων η κάθε μία. Σε κάθε συνεδρία η παρουσίαση των δειγμάτων έγινε με την διάταξη των Λατινικών τετραγώνων. Χρησιμοποιήθηκαν 8 περιγραφικοί όροι που αφορούσαν την ποιότητα και 7 περιγραφικοί όροι που είχαν να κάνουν με το άρωμα των οίνων, με στόχο την καλύτερη περιγραφή των οίνων.

6.8 Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

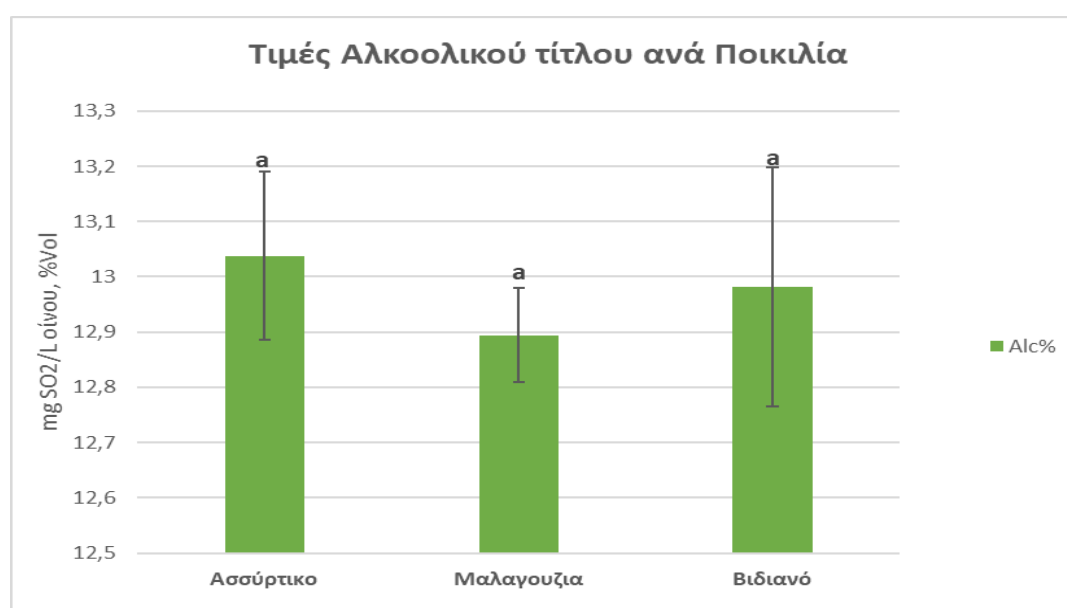
Όλες οι μέθοδοι πραγματοποιήθηκαν με δύο επαναλήψεις, με εξαίρεση την μέθοδο Ταχείας Αμαύρωσης, στην οποία έγιναν τρεις. Στα αποτελέσματα που προέκυψαν, ακολούθησε στατιστική ανάλυση, με το πακέτο Statsoft Statistica 7. Ως η πιο αρμόζουσα ανάλυση επιλέχθηκε η Ανάλυση Διασποράς με έναν Παράγοντα (One Way ANOVA), με έλεγχο πολλαπλών συγκρίσεων κατά Tukey HSD test (Honesty Significant Difference).

Αποτελέσματα – Συζήτηση

Τα αποτελέσματα που ακολουθούν παρουσιάζονται δίνοντας έμφαση στην ποικιλία, στην περιοχή από την οποία προέρχονται και στην περίπτωση της ποικιλίας Μαλαγουζιά, στην εσοδεία του σταφυλιού.

Κεφάλαιο 7^ο: Αποτελέσματα Κλασικών Αναλύσεων

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των κλασικών αναλύσεων των δειγμάτων οίνου. Στην Εικόνα 7.1 βλέπουμε τους μέσους όρους των τιμών Αλκοολικού τίτλου, για τα δείγματα των τριών ποικιλιών που εξετάζουμε.

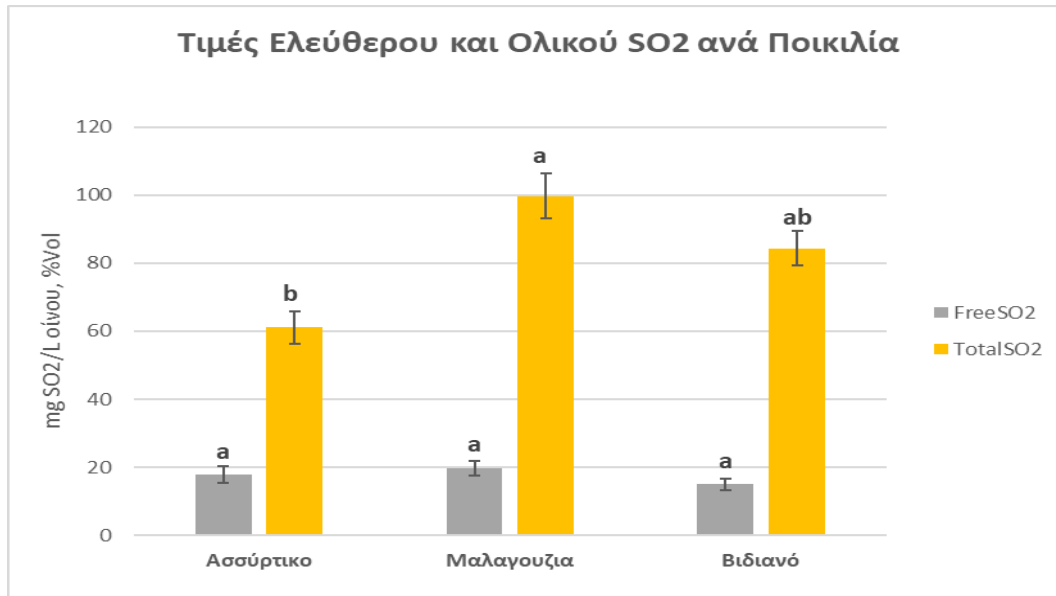


Εικόνα 7.1: Διάγραμμα Αλκοολικού τίτλου, όπως μετρήθηκαν για τις 3 ποικιλίες

Όπως παρατηρούμε και από το διάγραμμα στην Εικόνα 7.1 δεν προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στον Αλκοολικό τίτλο, με τους μέσους όρους των τριών ποικιλιών να κυμαίνονται από 12,89-13,04 % Vol.

Στην Εικόνα 7.2 βλέπουμε αντίστοιχα τους μέσους όρους των δειγμάτων ανά ποικιλία, που αφορούν τον Ελεύθερο SO₂ και τον Ολικό SO₂.

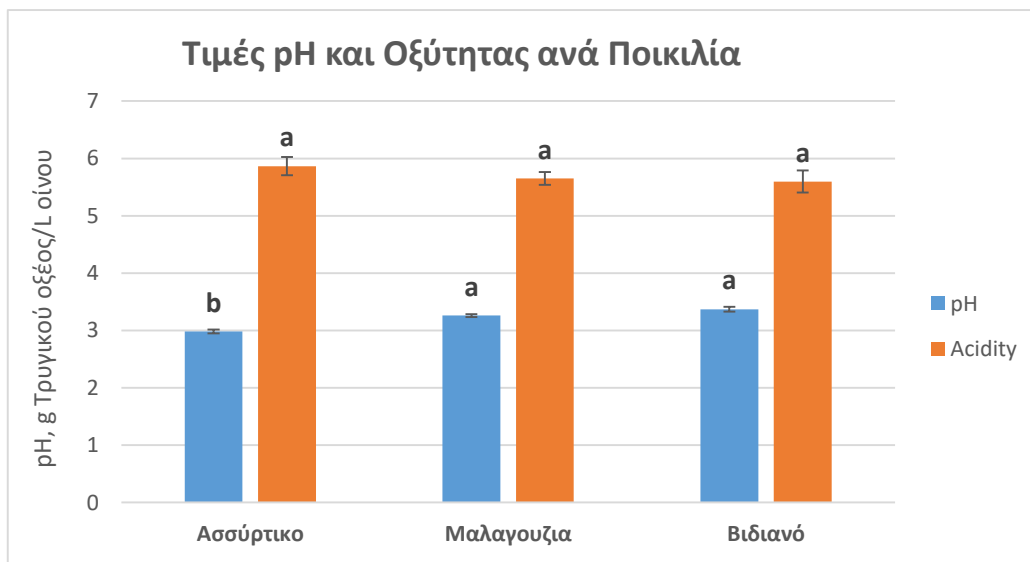
Στις συγκεντρώσεις Ελεύθερου SO₂, δεν εμφανίστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές, με τον Ελεύθερο SO₂ να κυμαίνεται από 14,99-19,83 mg/L.



Εικόνα 7.2: Διάγραμμα Ελεύθερου και Ολικού SO₂, όπως μετρήθηκαν για τις 3 ποικιλίες

Στατιστικά σημαντικές διαφορές προέκυψαν στον Ολικό SO₂, όπου η ποικιλία Μαλαγουζιά, με συγκεντρώσεις της τάξεως των $99,73 \pm 6,65$ mgSO₂/L, διέφερε σημαντικά με την ποικιλία Ασύρτικο ($61,05 \pm 4,71$). Αντίθετα η ποικιλία Βιδιανό ($84,31 \pm 5,09$) δεν διέφερε σημαντικά με τις άλλες δύο.

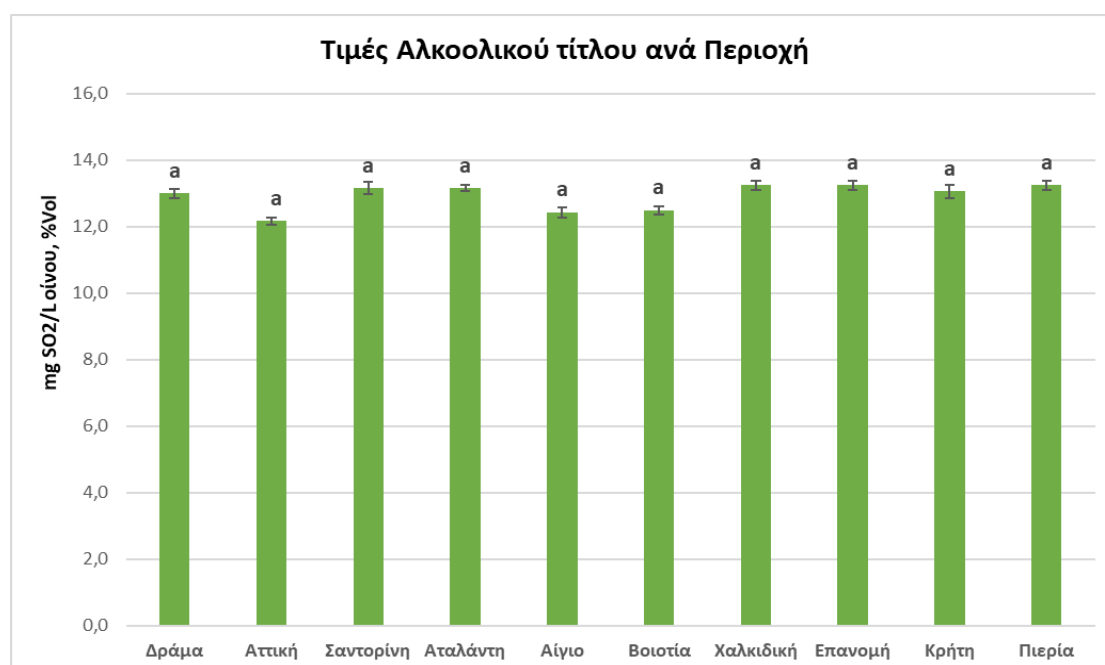
Στην Εικόνα 7.3 βλέπουμε αντίστοιχα τους μέσους όρους των δειγμάτων ανά ποικιλία, που αφορούν το pH και την οξύτητα εκφρασμένης σε gΤρυγικού οξέος/Λοίνου



Εικόνα 7.3: Διάγραμμα pH και Ογκομετρούμενης Οξύτητας όπως μετρήθηκαν για τις 3 ποικιλίες

Όπως μπορούμε να δούμε, η ποικιλία Ασύρτικο παρουσίασε στατιστικά μικρότερο pH σε σχέση με τις ποικιλίες Μαλαγουζιά και Βιδιανό, με τιμή $2,98 \pm 0,03$ σε αντίθεση με τις τιμές $3,26 \pm 0,25$ και $3,37 \pm 0,04$ για Μαλαγουζιά και Βιδιανό αντίστοιχα. Όσον αφορά την ογκομετρούμενη οξύτητα, η ποικιλία Ασύρτικο εμφάνισε μέσο όρο της τάξης του $5,87 \pm 0,16$ gΤρυγικού οξέος/Λοίνου, σε αντίθεση με την Μαλαγουζιά και το Βιδιανό που εμφάνισαν $5,65 \pm 0,11$ και $5,60 \pm 0,19$ αντίστοιχα. Παρά την ελαφρώς υψηλότερη τιμή Ογκομετρούμενης Οξύτητας, οι διαφορές αυτές δεν εμφανίστηκαν στατιστικά σημαντικές.

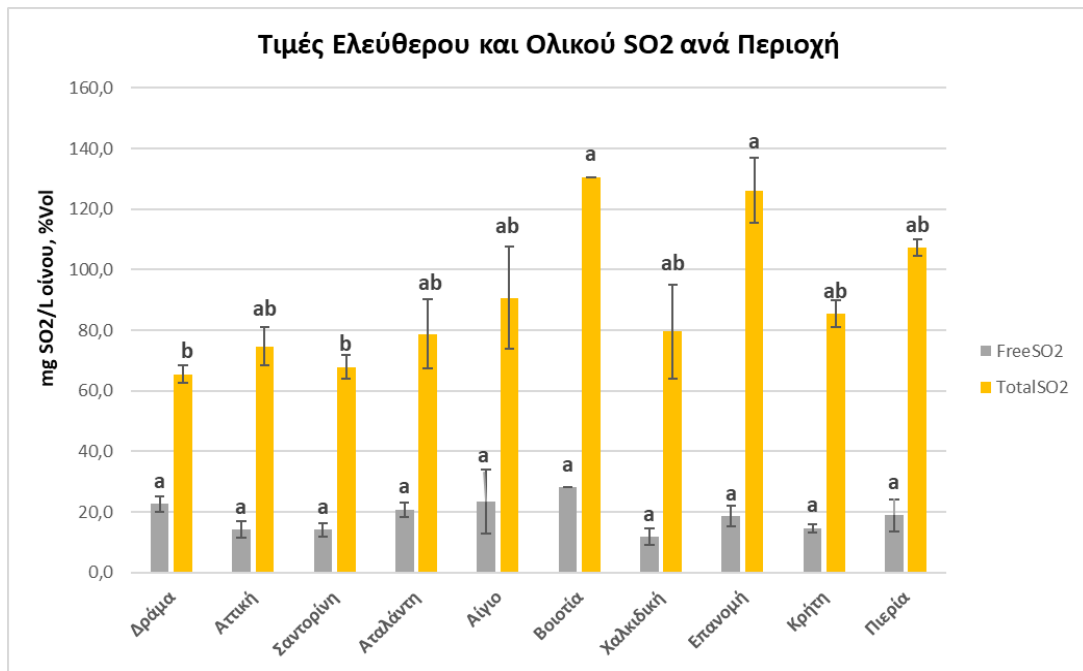
Στην συνέχεια, δίνονται τα αποτελέσματα των κλασικών αναλύσεων των μέσων όρων των δειγμάτων αναφορικά με την περιοχή από την οποία προήλθαν (Εικόνα 7.4, 7.5 και 7,6).



Εικόνα 7.4: Διάγραμμα Αλκοολικού τίτλου όπως μετρήθηκαν για τις περιοχές των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

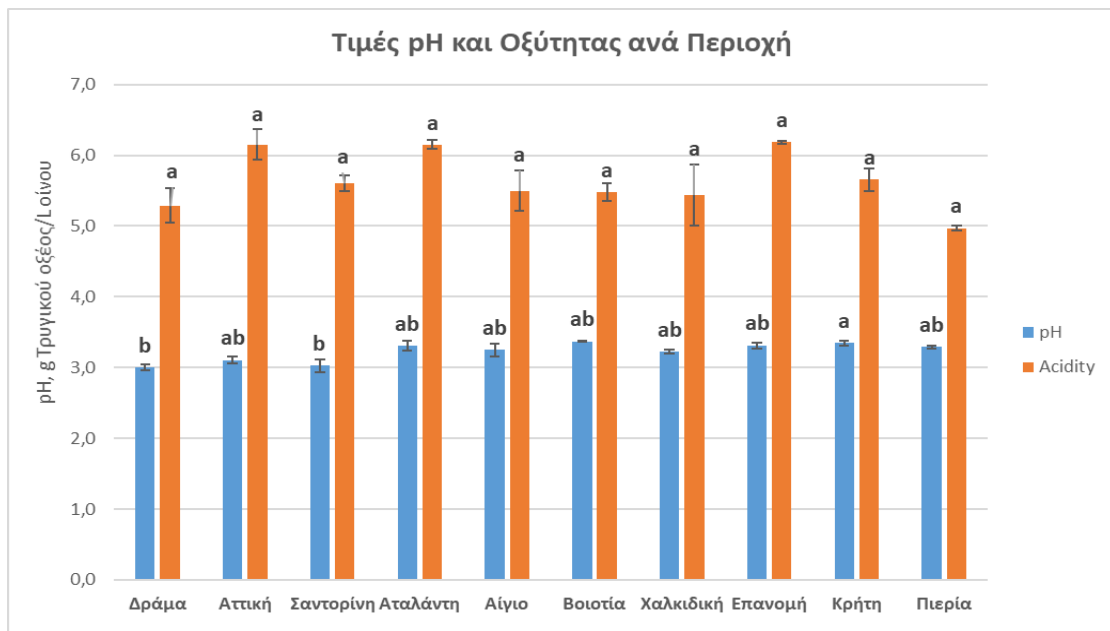
Επίσης, στην περίπτωση των αναλύσεων ανά Περιοχή, τα αποτελέσματα δεν διέφεραν, σε σχέση με τον Αλκοολικό τίτλο και δεν είχαμε στατιστικά σημαντικές διαφορές (12,2-13,3 % Vol).

Στα διαγράμματα που ακολουθούν μπορούμε να δούμε τα αποτελέσματα για τον Ελεύθερο και Ολικό SO₂ (Εικόνα 7.5), καθώς και για το pH σε συνδυασμό με την Ογκομετρούμενη οξύτητα (Εικόνα 7.6)



Εικόνα 7.5: Διάγραμμα Ελεύθερου και Ολικού SO₂, όπως μετρήθηκαν για τις περιοχές των δειγμάτων που μελετήθηκαν

Όπως προκύπτει και από τα παραπάνω αποτελέσματα δεν είχαμε στατιστικά σημαντικές διαφορές σχετικά με τον Ελεύθερο SO₂ (14,12-28,16 mg/L). Παρόλα αυτά προέκυψαν διαφορές μεταξύ των περιοχών της Βοιωτία και της Επανομής, οι οποίες εμφάνισαν υψηλότερη συγκέντρωση Ολικού SO₂, σε σύγκριση με αυτές της Δράμας και της Σαντορίνης. Δεν προέκυψαν διαφορές μεταξύ των υπόλοιπων περιοχών.



Εικόνα 7.6: Διάγραμμα pH και Ογκομετρούμενης Οξύτητας όπως μετρήθηκαν για τις περιοχές των δειγμάτων που μελετήθηκαν

Όπως μπορούμε να δούμε, οι περιοχές της Σαντορίνης ($3,03 \pm 0,09$) και της Δράμας ($3,00 \pm 0,04$), παρουσίασαν στατιστικά μικρότερο pH από αυτό της περιοχής της Κρήτης ($3,35 \pm 0,04$) κατά 0,3 μονάδες περίπου. Δεν εμφανίστηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των υπόλοιπων περιοχών που μελετήθηκαν.

Σχετικά με την Ογκομετρούμενη Οξύτητα, οι περιοχές που μελετήθηκαν δεν παρουσίασαν διαφορές μεταξύ τους ($4,97-6,53$ g/L). Οι περιοχές της Επανομής και της Βοιωτίας ήταν οι περιοχές που εμφάνισαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Ολικού SO₂ σε σχέση με τις περιοχές της Δράμας και της Σαντορίνης, χωρίς να έχουν στατιστικές διαφορές με τις υπόλοιπες περιοχές.

Τα αποτελέσματα των Κλασικών αναλύσεων για κάθε δείγμα οίνου, παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος Α.

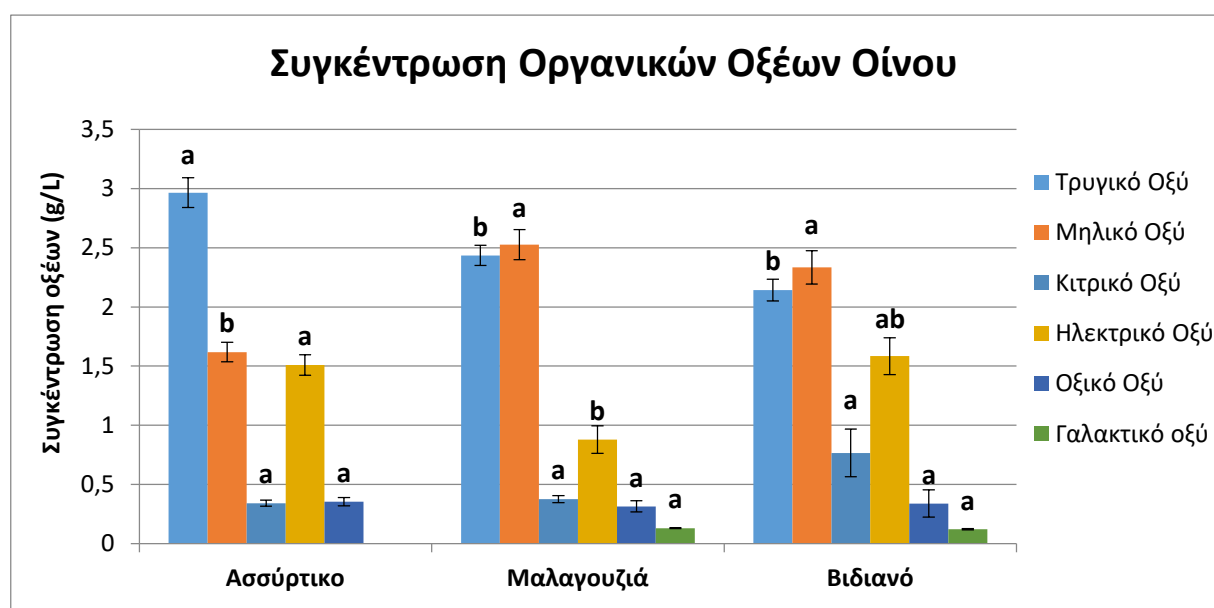
Κεφάλαιο 8^ο: Αποτελέσματα Οργανικών Οξέων

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης αναλυθήκαν οι συγκεντρώσεις, των δειγμάτων οίνου, σε Οργανικά οξέα. Τα αποτελέσματα ως μέσος όρος για κάθε ποικιλία αναφέρονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι λόγω μικρής διακριτικής ικανότητας της στήλης που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν δυνατό να ανιχνευθεί συκέντρωση Ασκορβικού οξέος, μικρότερη από 200 mg/L στα δείγματα οίνου.

8.1 Συγκεντρώσεις Οργανικών Οξέων Οίνου

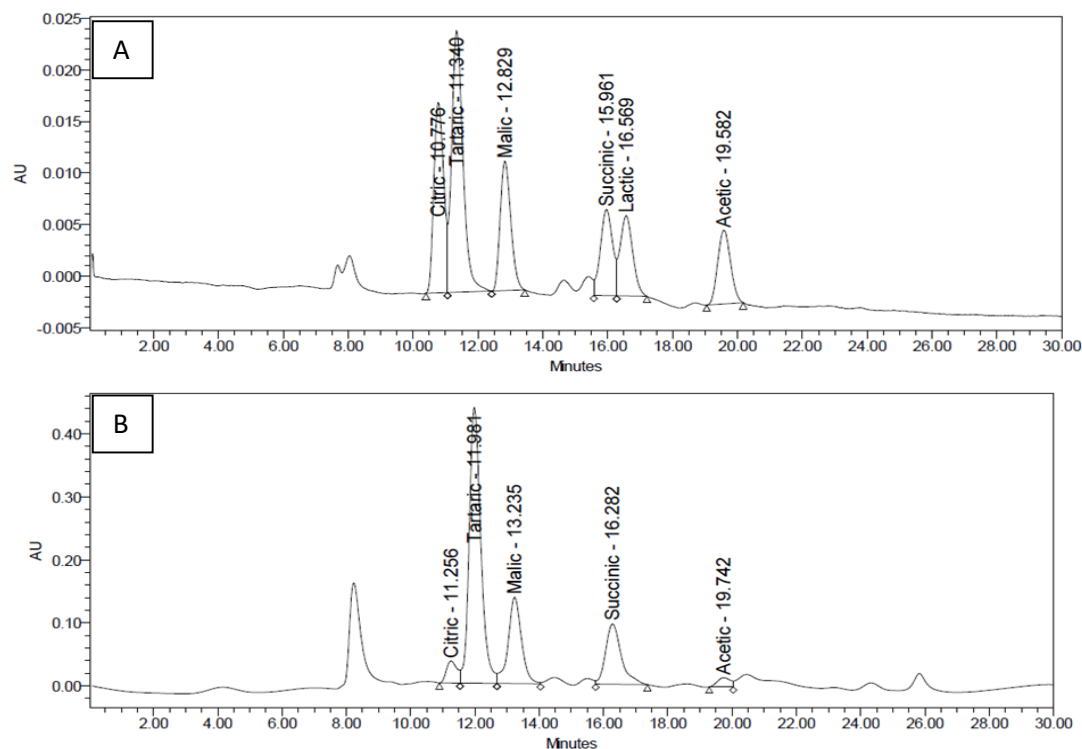
Όσον αφορά τον διαχωρισμό ως προς τις ποικιλίες (Εικόνα 9.1), το Ασύρτικο περιείχε στατιστικά υψηλότερες συγκεντρώσεις Τρυγικού οξέος της τάξης των $2,97 \pm 0,13$ g/L, συγκριτικά με τα $2,44 \pm 0,08$ g/L της ποικιλίας Μαλαγουζιά και τα $2,14 \pm 0,09$ g/L της ποικιλίας Βιδιανό. Αντιθέτως, οι ποικιλίες Μαλαγουζιά και Βιδιανό με περιεκτικότητες σε Μηλικό οξύ, $2,53 \pm 0,13$ και $2,34 \pm 0,14$ g/L αντίστοιχα είχαν στατιστικά υψηλότερη συκέντρωση από την ποικιλία Ασύρτικο ($1,62 \pm 0,08$ g/L), χωρίς αυτές να διαφέρουν μεταξύ τους.



Εικόνα 8.1: Διάγραμμα Οργανικών Οξέων, όπως μετρήθηκαν ανά ποικιλία

Αξίζει να σημειωθεί, ότι η ποικιλία Ασύρτικο είχε σημαντικά υψηλότερη συκέντρωση Ηλεκτρικού οξέος σε σχέση με την ποικιλία Μαλαγουζιά, $1,51 \pm 0,09$ έναντι $0,88 \pm 0,12$ g/L. η ποικιλία Βιδιανό δεν εμφάνισε σημαντική διαφορά από τις δύο άλλες, όσον αφορά το Ηλεκτρικό οξύ. Στις ποικιλίες Μαλαγουζιά και Βιδιανό

βρέθηκε μικρή συγκέντρωση Γαλακτικού οξέος, της τάξης των $0,13 \pm 0,02$ g/L και $0,12 \pm 0,02$ g/L αντίστοιχα, ενώ δεν ανιχνεύθηκε στην περίπτωση της ποικιλίας Ασύρτικο. Τέλος, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές ως προς την περιεκτικότητα σε Οξικό ($0,31-0,35$ g/L) και Κιτρικό οξύ ($0,37-0,77$ g/L).



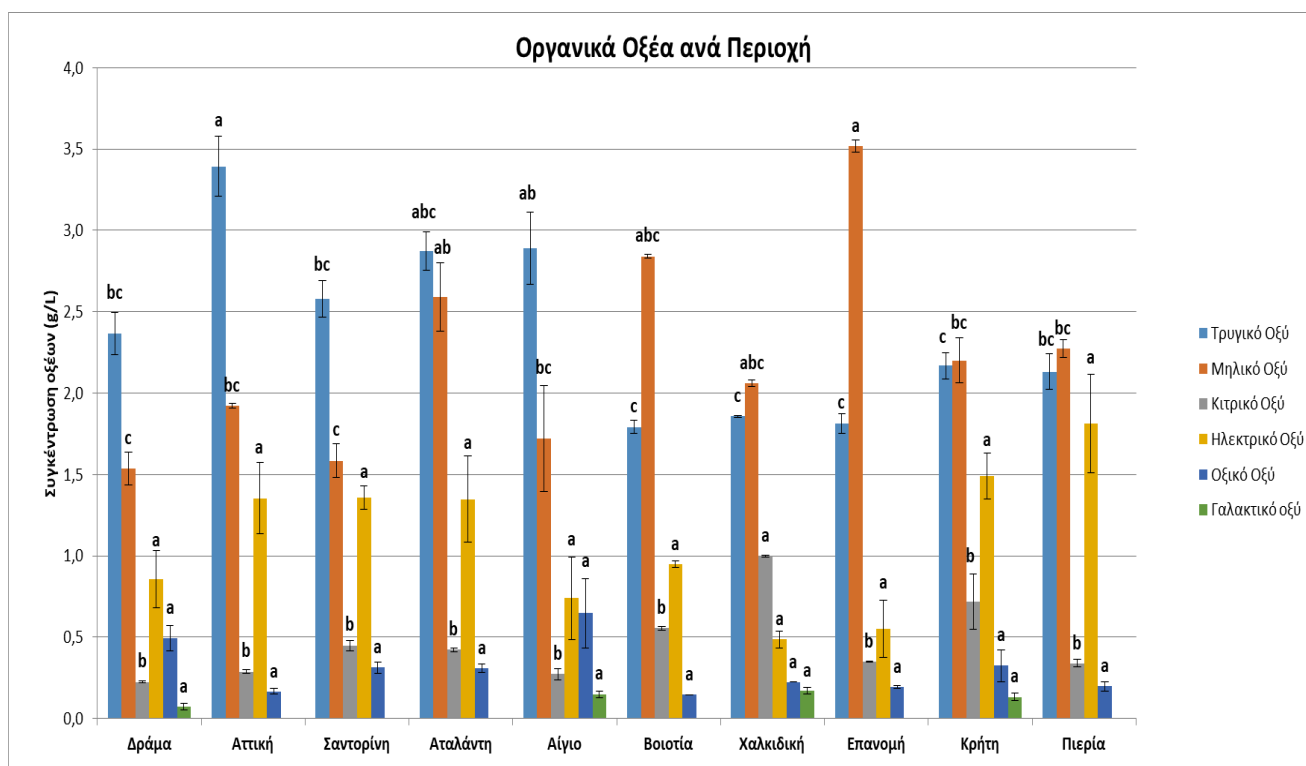
Εικόνα 8.2 : Αποτελέσματα HPLC-DAD. Στο χρωματογράφημα A φαίνονται οι Χρόνοι Κατακράτησης (RT) και η σειρά εμφάνισης των Οργανικών Οξέων που μελετήθηκαν. Το χρωματογράφημα B απεικονίζει δείγμα οίνου

Μπορούμε να διακρίνουμε, ότι στην περίπτωση της ποικιλίας Ασύρτικο, το Τρυγικό οξύ είναι το κυρίαρχο οξύ, ενώ στην περίπτωση των ποικιλιών Μαλαγουζιά και Βιδιανό είναι κυρίαρχα εξίσου το Τρυγικό και το Μηλικό οξύ.

Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των οργανικών οξέων ανά ποικιλία, τα αποτελέσματα ανά περιοχή (Εικόνα 9.3) δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς, το Ηλεκτρικό, το Οξικό και το Γαλακτικό οξύ. Εξαιρέση αποτελούν οι περιοχές Αττική και Σαντορίνη στα δείγματα των οποίων δεν βρέθηκε Γαλακτικό οξύ.

Όσον αφορά το Τρυγικό οξύ, τα δείγματα από την περιοχή της Αττικής ($3,39 \pm 0,18$ g/L) φάνηκαν να παρουσιάζουν αρκετά υψηλή συγκέντρωση σε σχέση με τις περιοχές της Δράμας, της Σαντορίνης, της Κρήτης, της Επανομής και της Χαλκιδικής.

Δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές με τις περιοχές του Αιγίου και της Αταλάντης. Επίσης, οι περιοχές του Αιγίου και της Αταλάντης, είχαν στατιστικά υψηλότερη συγκέντρωση Τρυγικού οξέος σε σχέση με τις περιοχές της Χαλκιδικής, της Επανομής και της Κρήτης, ενώ δεν διέφεραν από τις υπόλοιπες.



Εικόνα 8.3: Διάγραμμα Οργανικών Οξέων, όπως μετρήθηκαν ανά περιοχή προέλευσης των δειγμάτων

Ανάλογη φαίνεται να είναι η εικόνα της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε Μηλικό οξύ. Τα δείγματα της περιοχής της Επανομής είχαν στατιστικά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές, εκτός της Χαλκιδικής, με την οποία δεν στοιχειοθετήθηκαν διαφορές.

Τέλος, η περιοχή της; Χαλκιδικής εμφάνισε στατιστικά υψηλότερες συγκεντρώσεις Κιτρικού οξέος, συγκρινόμενη με τις υπόλοιπες περιοχές ($0,98 \pm 0,12$ g/L).

Στον Πίνακα 5 του Παραρτήματος Α, παρατίθενται τα αποτελέσματα των οργανικών οξέων που μελετήθηκαν, για κάθε δείγμα οίνου.

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των Οργανικών οξέων, κατά μέσο όρο για κάθε ποικιλία, βοηθούν στο να ερμηνευτεί η διαφορά που προέκυψε μεταξύ της ποικιλίας Ασύρτικο, Μαλαγουζιά και Βιδιανό. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 7 όπου παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα των Κλασσικών αναλύσεων, η ποικιλία Ασύρτικο είχε στατιστικά χαμηλότερη τιμή pH από αυτές των άλλων δύο ποικιλιών. Αντιθέτως, δεν προέκυψαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των ποικιλιών στην Ογκομετρούμενη οξύτητα. Το γεγονός αυτό εξηγείται από τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των Οργανικών οξέων. Παραπάνω είδαμε ότι η ποικιλία Ασύρτικο είχε στατιστικά υψηλότερη συγκέντρωση στο ισχυρό Τρυγικό οξύ, σε σύγκριση με τις άλλες δύο ποικιλίες. Επομένως, δικαιολογείται η διαφορά που εμφανίστηκε στην τιμή του pH να μην συμβαδίζει με τις τιμές της Ογκομετρούμενης οξύτητας.

Τα Οργανικά οξέα του οίνου και ιδιαίτερα αυτά που προέρχονται από βακτηριακές προσβολές, όπως είναι το Οξικό οξύ και το Γαλακτικό οξύ, θα πρέπει να παρακολουθούνται στενά. Ο κυριότερος λόγος για την τακτική παρακολούθηση τους είναι ότι επηρεάζουν το pH σε σημαντικό βαθμό, αλλά και τον οργανοληπτικό χαρακτήρα των οίνων, δηλαδή το άρωμα, την γεύση (Tusseau & Benoit, 1987; Garcia Romero & Siinchez Mufioz, 1993) και το χρώμα (Caccamo et al., 1986).

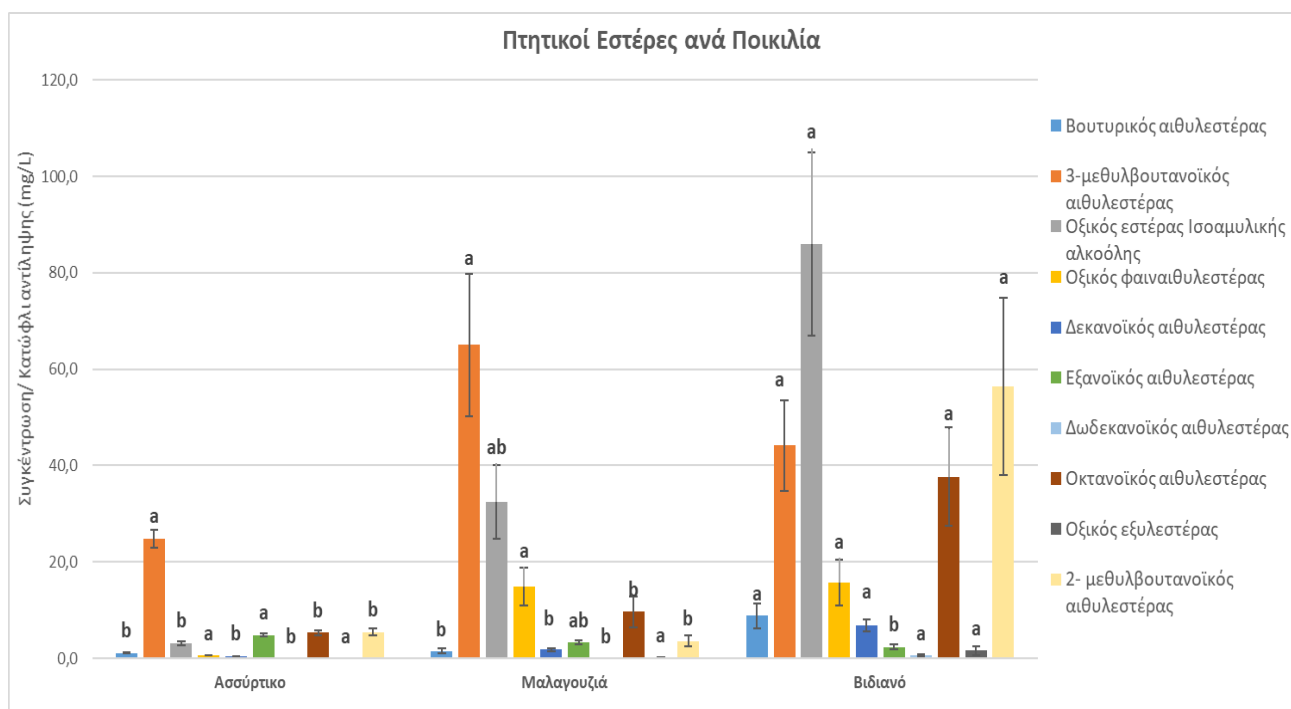
Η συγκέντρωση του κιτρικού οξέος θα πρέπει επίσης να μην ξεπερνά το 1 g/L, όπως ορίζεται από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία (Tusseau & Benoit, 1987). Στα δείγματα που μελετήθηκαν δεν βρέθηκε κάποιο που υπερέβαινε αυτό το όριο, ενώ δεν παρατηρήθηκαν και στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων.

Κεφάλαιο 9^ο: Αποτελέσματα Πτητικών Συστατικών του Αρώματος

Μεγάλη έμφαση δόθηκε στον προσδιορισμό των συστατικών που συμβάλλουν στην διαμόρφωση του αρώματος των ποικιλιών Ασσύρτικο, Μαλαγουζιά και Βιδιανό. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις σε mg/L για τους κυριότερους Πτητικούς Εστέρες, Ανώτερες Αλκοόλες και Τερπένια. Αξίζει να σημειωθεί ότι από την κατηγορία των Τερπενίων δεν καταφέραμε να ανιχνεύσουμε στα δείγματά μας τις ενώσεις γερανιόλη και κιτρονελόλη.

9.1 Συγκεντρώσεις Πτητικών Εστέρων, Ανώτερων Αλκοολών & Τερπενίων

Στις Εικόνες 9.1 και 9.2 μπορούμε να δούμε τους μέσους όρους, του Δείκτη Συγκέντρωσης/ Κατώφλι αντίληψης των Πτητικών Εστέρων, Ανώτερων Αλκοολών και Τερπενίων των δειγμάτων, σε σχέση με την ποικιλία από την οποία προήλθαν.

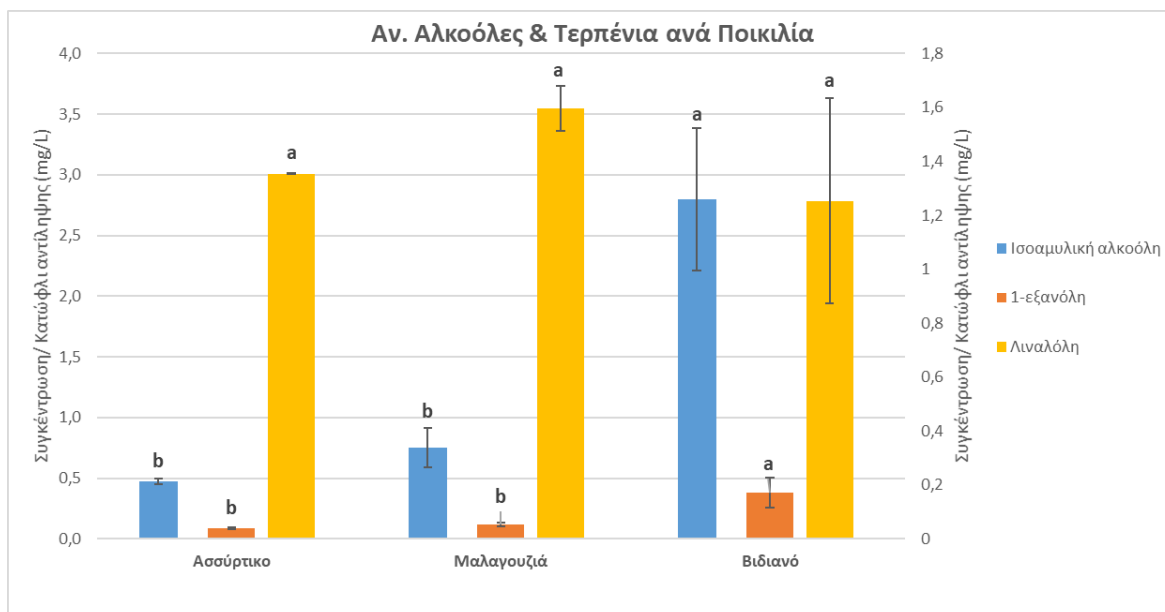


Εικόνα 9.1: Διάγραμμα Πτητικών Εστέρων, όπως μετρήθηκαν ανά ποικιλία

Η ποικιλία Βιδιανό εμφάνισε στατιστικά υψηλότερους δείκτες συγκέντρωσης/ κατώφλι αντίληψης στους Πτητικούς Εστέρες σε σχέση με την ποικιλία Ασσύρτικο, με εξαίρεση τον εξανοϊκό αιθυλεστέρα στον οποίο η ποικιλία Μαλαγουζιά εμφάνισε μεγαλύτερες τιμές δείκτη και τον 3-μεθυλβουτανοϊκό αιθυλεστέρα.

Αντίστοιχα, η ποικιλία Βιδιανό εμφάνισε στατιστικά υψηλότερο δείκτη σε σχέση με την ποικιλία Μαλαγουζιά στους Πτητικούς Εστέρες, βουτυρικό αιθυλεστέρα, δεκανοϊκό αιθυλεστέρα, οκτανοϊκό αιθυλεστέρα και 2-μεθυλβουτανοϊκό αιθυλεστέρα. Στις υπόλοιπες ενώσεις δεν εμφανίστηκαν σημαντικές διαφορές.

Επίσης, η ποικιλία Μαλαγουζιά δεν εμφάνισε στατιστικά σημαντικές διαφορές στους δείκτες συγκεντρώσης/ κατώφλι αντίληψης, σε σχέση με την ποικιλία Ασύρτικο, όσον αφορά τους Πτητικούς Εστέρες.



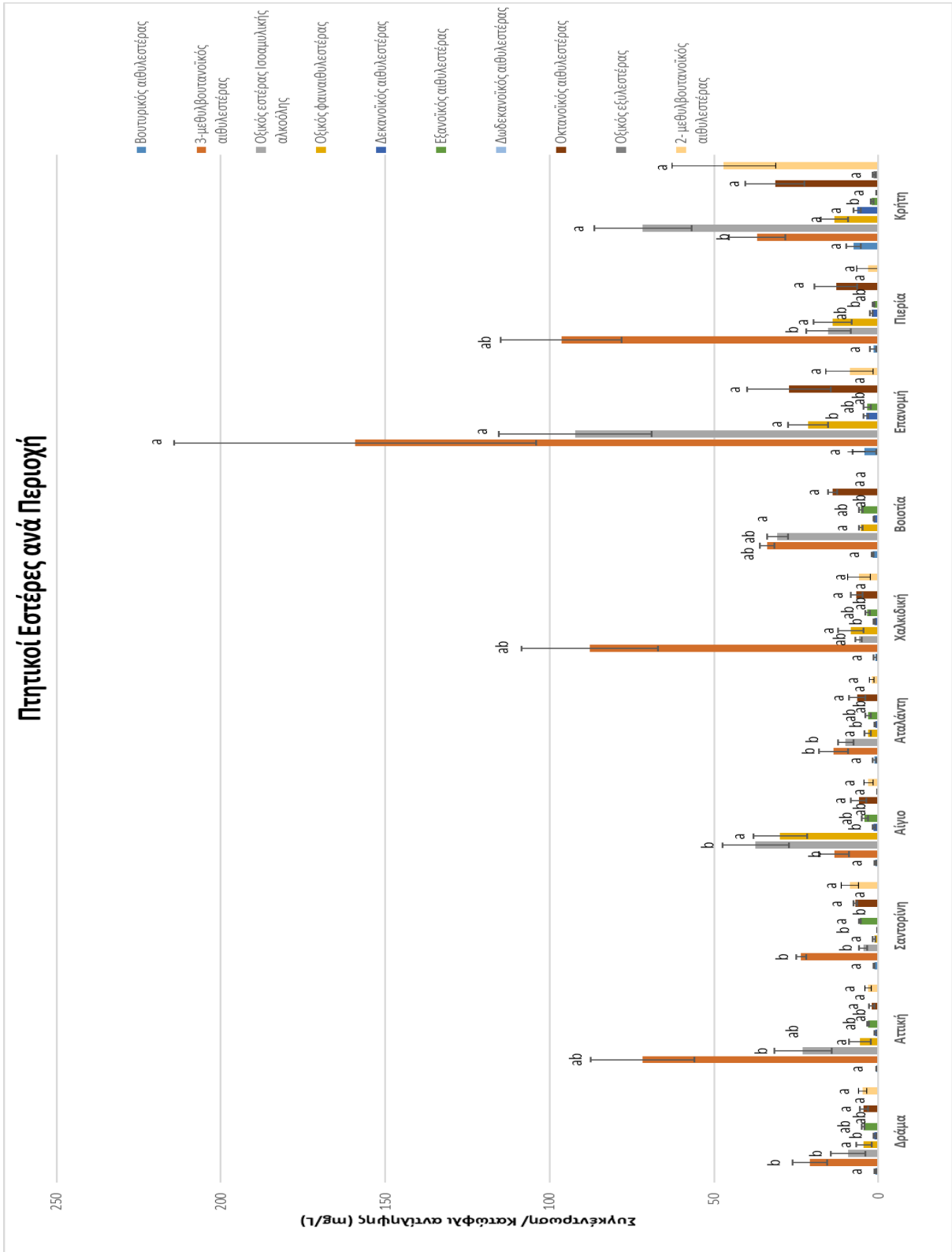
Εικόνα 9.2: Διάγραμμα Ανώτερων Αλκοολών και Τερπενίων, όπως μετρήθηκαν ανά ποικιλία

Η ποικιλία Βιδιανό, εμφάνισε και στατιστικά υψηλότερες συγκεντρώσεις αναφορικά με τις Ανώτερες Αλκοόλες, σε σχέση με τις άλλες δύο ποικιλίες, που δεν διέφεραν σημαντικά μεταξύ τους. Ενώ δεν παρουσιάστηκαν διαφορές σχετικά με την περιεκτικότητα των ποικιλιών σε Τερπένια και συγκεκριμένα σε λιναλόλη.

Αναφορικά με τα αποτελέσματα σχετικά με την περιοχή (Εικόνα 9.3 και 9.4), θα σταθούμε περισσότερο στην σύγκριση Κρήτης, με Σαντορίνη και Δράμα. Μιας και η Κρήτη αποτελεί την περιοχή που αποκλειστικά καλλιεργείται το Βιδιανό, ενώ στην Σαντορίνη και την Δράμα καλλιεργείται Ασύρτικο που δίνει εξαιρετικούς λευκούς οίνους.

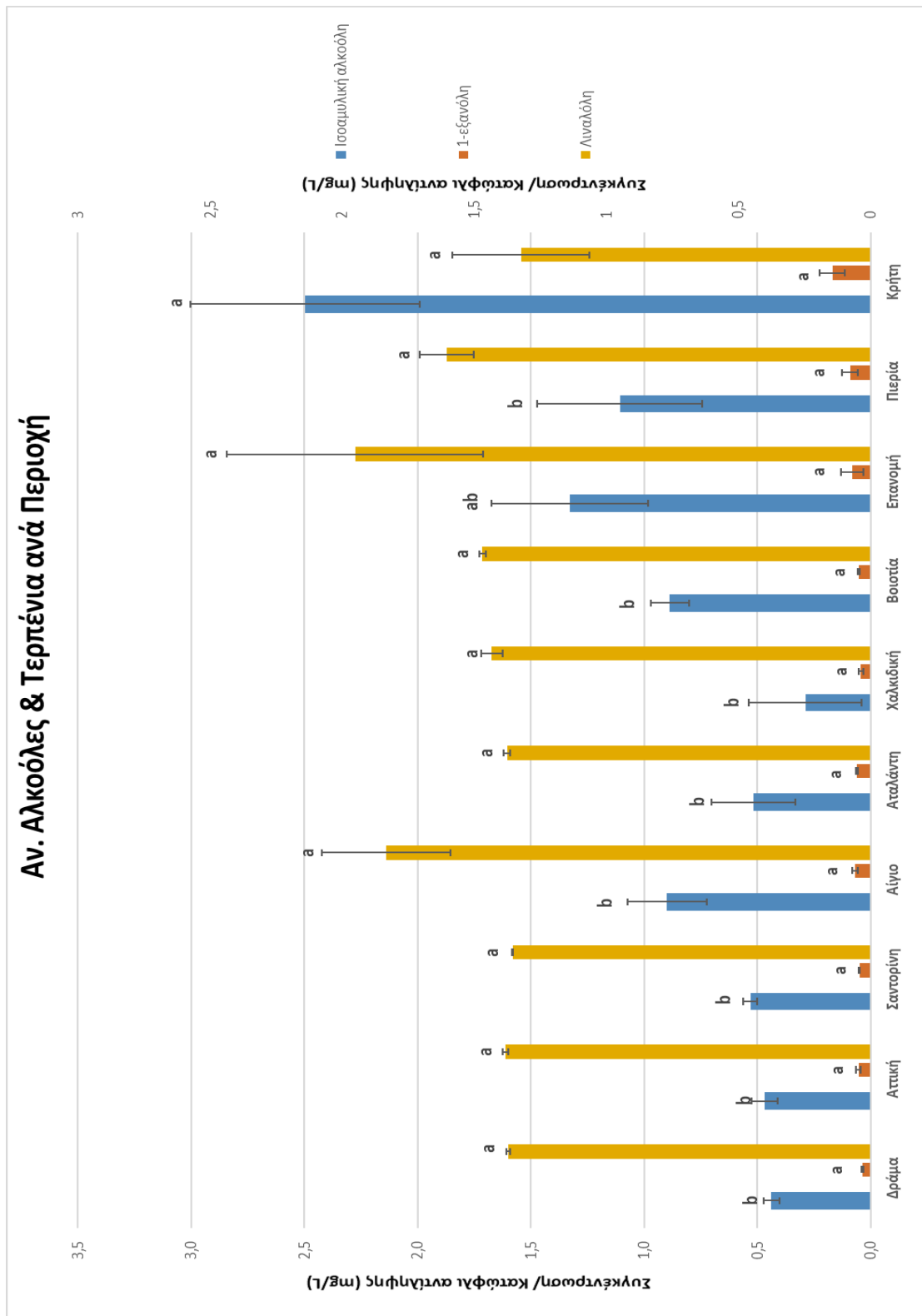
Η Κρήτη εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με την Δράμα, αλλά και την Σαντορίνη, σε ότι αφορά τις ενώσεις, οξικός εστέρας ισοαμυλικής αλκοόλης, δεκανοϊκός αιθυλεστέρας και ισοαμυλική αλκοόλη.

Πτητικοί Εστέρες ανά Περιοχή



Εικόνα 9.3: Διάγραμμα Πτητικών Εστέρων, όπως μετρήθηκαν ανά περιοχή προέλευσης των δειγμάτων

Αν. Αλκοόλες & Τερπένια ανά Περιοχή



Εικόνα 9.4: Διάγραμμα Ανώτερων Αλκοολών και Τερπενίων, όπως μετρήθηκαν ανά περιοχή προέλευσης των δειγμάτων

Αναλυτικά τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα οίνου, από κάθε ποικιλία που αναλύθηκε, βρίσκονται στους πίνακες 2,3 και 4 του παραρτήματος Α.

Συνοψίζοντας, παρατηρούμε ότι η ποικιλία Βιδιανό εμφάνισε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις σε όλες τις κατηγορίες ενώσεων που συμβάλουν στο άρωμα του οίνου. Ιδιαίτερα στους Πτητικούς Εστέρες που συμβάλουν στο φρουτώδες άρωμα του οίνου (Francioli et al., 2003, Jackson R.S., 2014 Herrero P., 2016). Η παραγωγή Εστέρων και Ανώτερων Αλκοολών επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες, όπως η περιεκτικότητα σε οξυγόνο, η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων, των ανώτερων αλκοολών και των πρόδρομων ενώσεων τους στο γλεύκος, καθώς και όσον αφορά τους Εστέρες, το στέλεχος του ζυμομύκητα (Cabrera et al., 1988, Patel & Shibamoto 2002, Plata et al., 2003). Η ποικιλία Βιδιανό εμφάνισε υψηλές συγκεντρώσεις στον Οξικό εστέρα της ισοαμυλικής αλκοόλης, που έχει άρωμα μπανάνας και αχλαδιού, στον Δεκανοϊκό αιθυλεστέρα, που έχει ελαφρύ άρωμα φρούτων, στον Οκτανοϊκό αιθυλεστέρα, με άρωμα που περιγράφεται σαν συνδυασμός μελιού, κεριού και ανανά, ενώ είχε υψηλή συγκέντρωση και στον Οξικό εξυλεστέρα, που δίνει χαρακτηριστικό άρωμα αχλαδιού. Επίσης, στο άρωμα της ποικιλίας φαίνεται ότι συμβάλουν σε σημαντικό βαθμό η ισοαμυλική αλκοόλη με άρωμα μπανάνας.

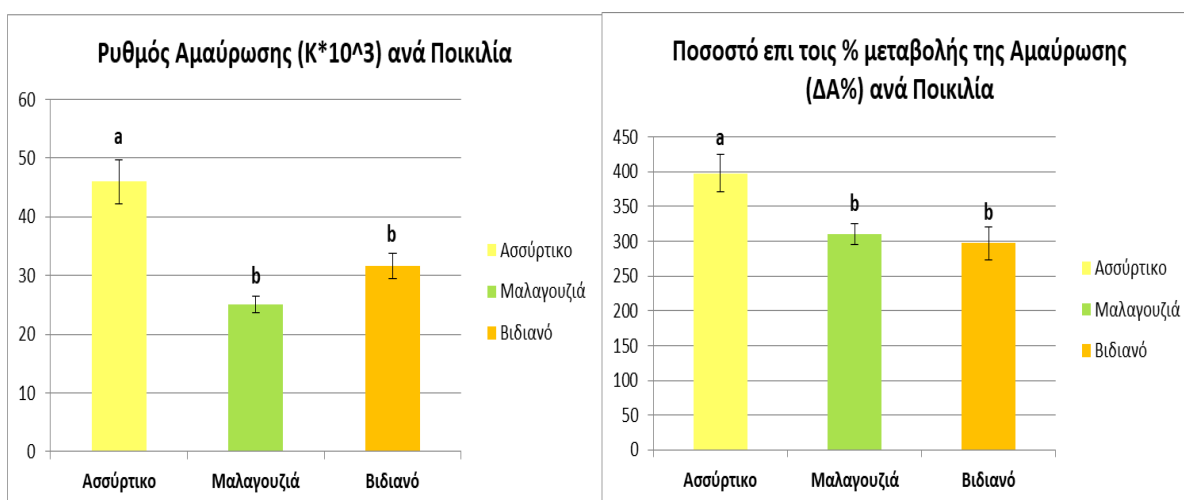
Σύμφωνα με τους Herrero P. Et al. (2016), η ποικιλία Βιδιανό είχε υψηλότερη συγκέντρωση από το κατώφλι αντίληψης στις ενώσεις, ισοαμυλική αλκοόλη, δεκανοϊκός, οκτανοϊκός και εξανοϊκός αιθυλεστέρας, οξικός φαιναιθυλεστέρας, οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης και τέλος στην λιναλόλη. Επίσης, με εξαίρεση την ισοαμυλική αλκοόλη, οι οίνοι από την ποικιλία Βιδιανό, είχαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στις συγκεκριμένες ενώσεις, από αντίστοιχους οίνους της ποικιλίας Chardonnay (Herrero P. Et al., 2016; Jiang & Zhang, 2010). Αντιθέτως, η ποικιλία Ασύρτικο εμφάνισε μικρότερες συγκεντρώσεις από το κατώφλι αντίληψης των ενώσεων δεκανοϊκός και οκτανοϊκός αιθυλεστέρας και οξικός φαιναιθυλεστέρας.

Όλες οι ποικιλίες που μελετήθηκαν είχαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις από το κατώφλι αντίληψης των ενώσεων 1-εξανόλη και οξικός εξυλεστέρας (Herrero P. Et al., 2016).

Κεφάλαιο 10^ο: Αποτελέσματα Δοκιμής Ταχείας Αμαύρωσης

Το δυναμικό Αμαύρωσης των δειγμάτων οίνου, προσδιορίστηκε με την μέτρηση της απορρόφησης στα 420 nm. Ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των δειγμάτων για τον Ρυθμό Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$) και για το ποσοστό επί τοις % Μεταβολής της Αμαύρωσης ($\Delta A\%$) φαίνεται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

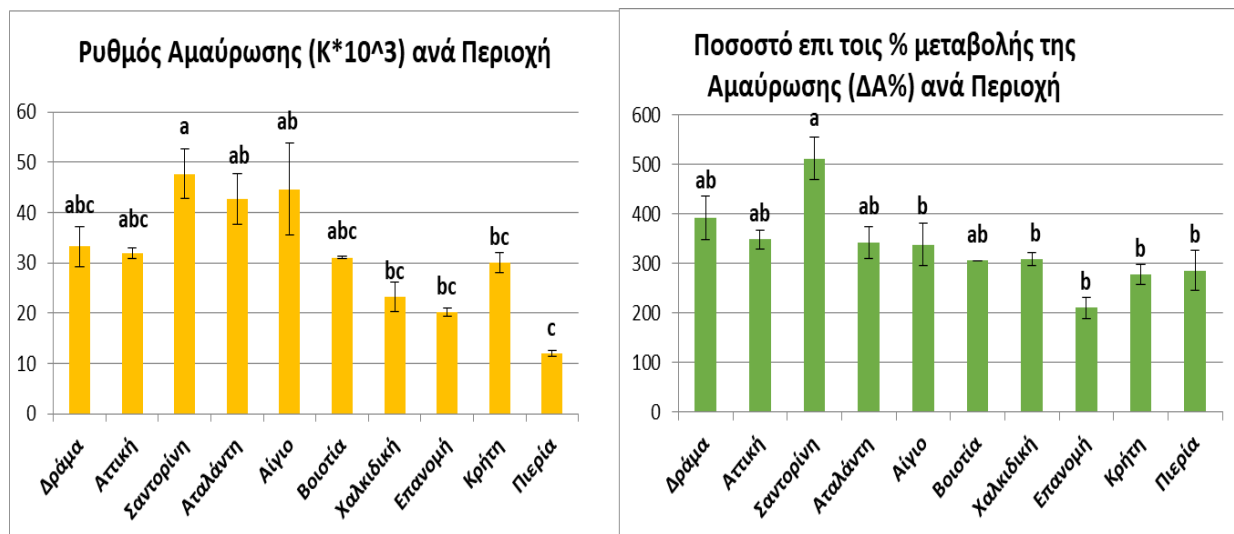
Στην Εικόνα 10.1, βλέπουμε τον Ρυθμό Αμαύρωσης και το ποσοστό μεταβολής της Αμαύρωσης επί τοις % των δειγμάτων, εκφρασμένα σε μέσο όρο ανά ποικιλία. Παρατηρούμε, ότι τα δείγματα της ποικιλίας Ασσύρτικο διέφεραν στατιστικά σημαντικά, από τις άλλες δύο ποικιλίες, έχοντας $K \cdot 10^3$ ίσο με $45,96 \pm 3,66$ και $\Delta A\%$ ίσο με $397,89 \pm 27,07$. Η ποικιλία Μαλαγουζιά εμφάνισε σημαντικά χαμηλότερες τιμές, έχοντας $K \cdot 10^3$ ίσο με $25,02 \pm 1,44$ και $\Delta A\%$ $309,79 \pm 14,76$ %. Δεν παρατηρήσαμε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των ποικιλιών Μαλαγουζιά και Βιδιανό, με την τελευταία να έχει $K \cdot 10^3$ ίσο με $31,64 \pm 2,22$ και $\Delta A\%$ ίσο με $297,20 \pm 23,31$ %.



Εικόνα 10.1: Διάγραμμα Ρυθμού Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$) και Μεταβολής της Αμαύρωσης ($\Delta A\%$), όπως μετρήθηκαν ανά ποικιλία

Στην Εικόνα 10.2 παρατηρούμε τα αντίστοιχα αποτελέσματα, αυτήν την φορά εκφρασμένα ανά περιοχή προέλευσης των δειγμάτων. Και στην περίπτωση αυτή, η Σαντορίνη (με τις ποικιλίες Ασσύρτικο, Αθήρι και Αηδάνι) παρουσιάζει στατιστικά υψηλότερους δείκτες $K \cdot 10^3$ και $\Delta A\%$ με τιμές $54,85 \pm 4,03$ και $564,99 \pm 41,17$ % αντίστοιχα. Συγκρινόμενη κυρίως με τις περιοχές της Δράμας (Ασσύρτικο και Μαλαγουζιά) και της Κρήτης (Βιδιανό), αλλά και με τις περιοχές Χαλκιδική, Επανομή και Πιερία, η περιοχή της Σαντορίνης εμφανίζει υψηλότερο $K \cdot 10^3$ ενώ δεν διαφέρει σημαντικά με την Αττική, το Αίγιο και την Αταλάντη. Αντιθέτως, έχει σημαντικά

υψηλότερο δείκτη ΔΑ% από τις περιοχές της Επανομής, Χαλκιδικής, Κρήτης, Πιερίας και Αιγίου.



Εικόνα 10.2: Διάγραμμα Ρυθμού Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$) και Μεταβολής της Αμαύρωσης (ΔΑ%), όπως μετρήθηκαν ανά περιοχή προέλευσης των δειγμάτων

Στον Πίνακα 6 του Παραρτήματος Α που ακολουθεί, φαίνονται οι τιμές του ρυθμού Αμαύρωσης και του ποσοστού μεταβολής της Αμαύρωσης, για κάθε δείγμα οίνου που μελετήθηκε.



Εικόνα 10.4: Πορεία Αμαύρωσης, για δείγμα οίνου που μελετήθηκε με την μέθοδο της Ταχείας Αμαύρωσης

Η εκτίμηση του δυναμικού Αμαύρωσης είναι ουσιαστική, λόγω της μεγάλης επίδρασης που μπορεί να επιφέρει η Αμαύρωση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων (Sioumis et al., 2006)

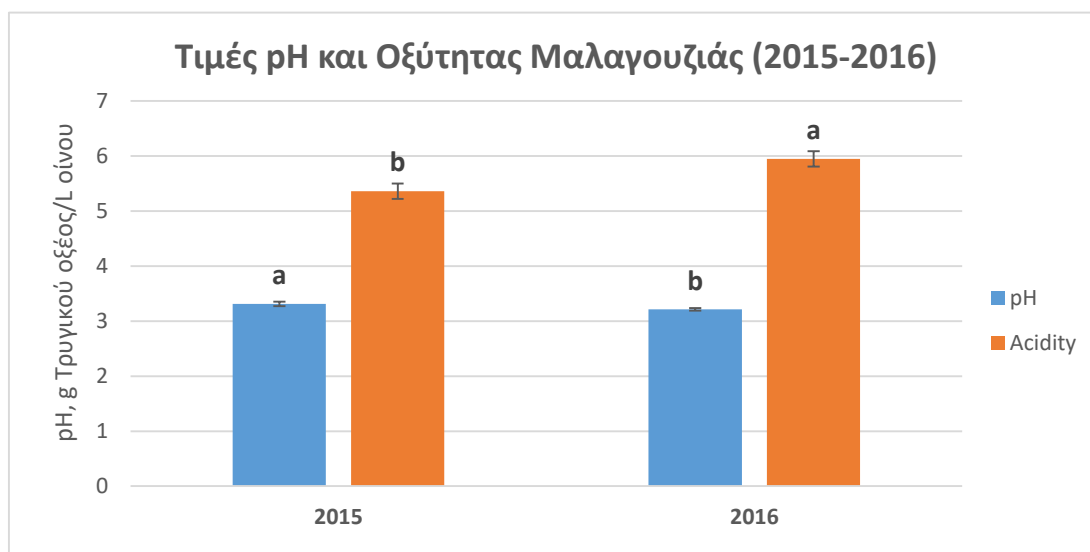
Οι μέσοι όροι του ρυθμού Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$) για τις τρεις ποικιλίες που μελετήθηκαν παρουσιάζουν ομοιότητες με τους αντίστοιχους ρυθμούς για Ελληνικές ποικιλίες, όπως περιγράφονται από τους Sioumis et al. (2006). Η διαφορά που προκύπτει ανάμεσα στις περιοχές της Σαντορίνης και της Δράμας υποδηλώνει ότι αυτές οι περιοχές μπορούν να δώσουν οίνους με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, ακόμα κι αν προέρχονται από την ίδια ποικιλία. Αρνητικό σημείο στον ισχυρισμό αυτόν αποτελεί το μικρό μέγεθος δειγμάτων που είχαμε στην διάθεση μας.

Η μεταβολή της Αμαύρωσης ($\Delta A\%$), φάνηκε να μην μπορεί να παρακολουθήσει τις αλλαγές του δυναμικού Αμαύρωσης των οίνων και επομένως δεν ήταν κατάλληλος δείκτης για να συμβάλλει στην κατάταξη τους. Κυριότερος λόγος για τον οποίο συνέβη αυτό ήταν ότι τα ίδια τα δείγματα οίνου δεν ξεκινούσαν από μία κοινή βάση, όσον αφορά το ποσοστό Αμαύρωσης τους.

Κεφάλαιο 11º: Αποτελέσματα Δειγμάτων Μαλαγουζιάς 2015-2016

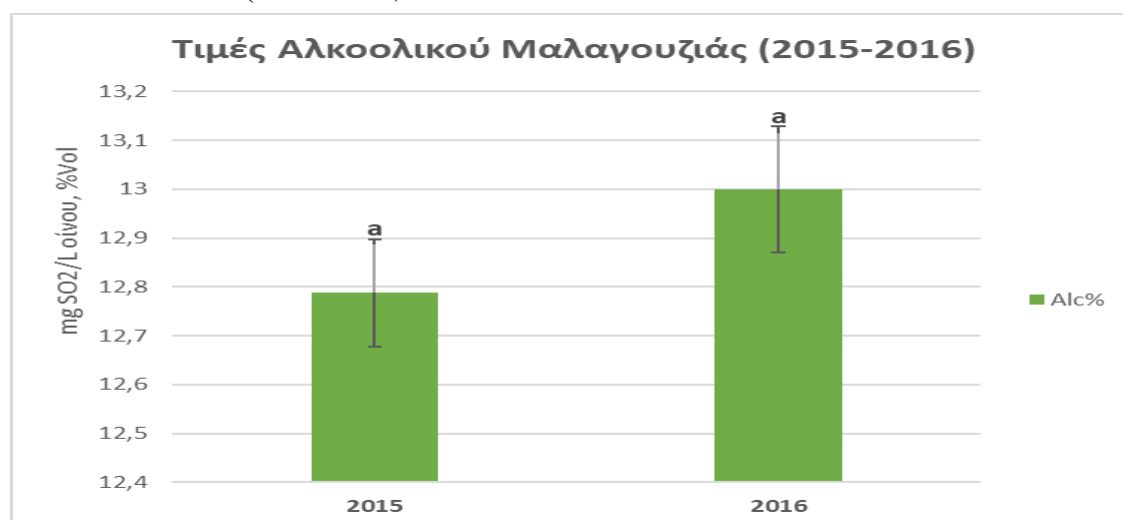
11.1 Κλασσικές Αναλύσεις Δειγμάτων Μαλαγουζιάς

Όσον αφορά τις διαφορετικές εσοδείες της ποικιλίας Μαλαγουζιά (Εικόνα 7.5), τα δείγματα που προήλθαν από σταφύλια της χρονιάς 2016, εμφάνισαν στατιστικά μεγαλύτερη Ογκομετρούμενη Οξύτητα, $5,95 \pm 0,14$ σε σχέση με τα $5,36 \pm 0,14$ του 2015, καθώς και χαμηλότερο pH της τάξης του $3,21 \pm 0,02$ σε σχέση με το $3,31 \pm 0,04$ του 2015.



Εικόνα 11.1: Διάγραμμα pH και Ογκομετρούμενης Οξύτητας όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά

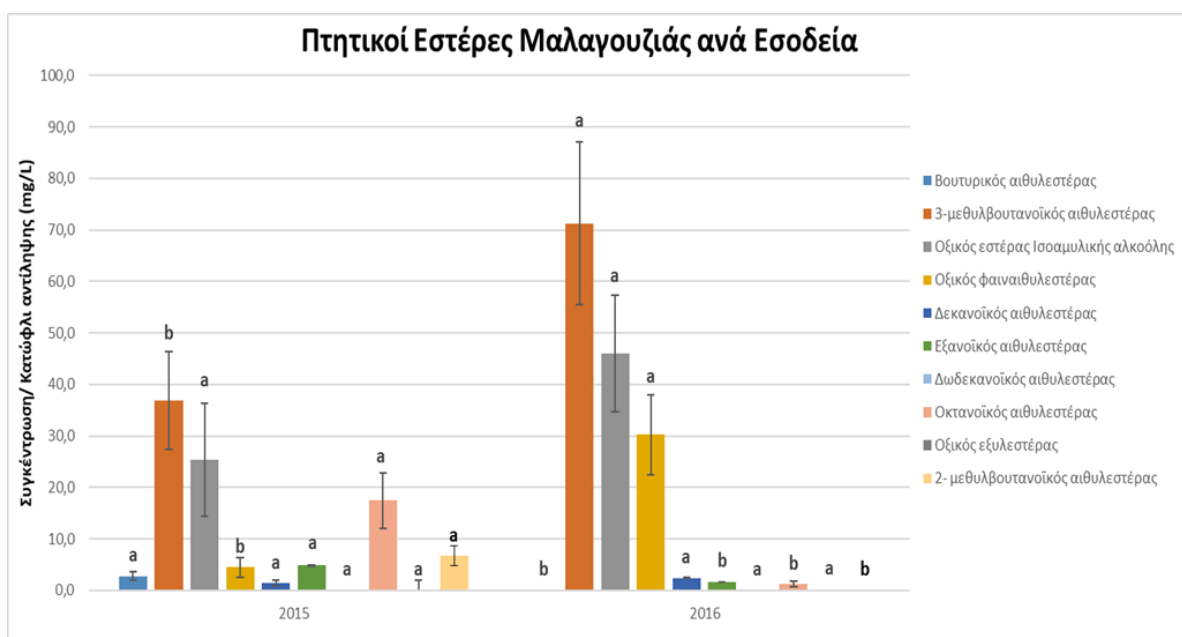
Στην περίπτωση των διαφορετικών εσοδειών της ποικιλίας Μαλαγουζιά, δεν παρουσιάστηκαν διαφορές σχετικά με τον Ελεύθερο και Ολικό SO₂, καθώς και τον Αλκοολικό τίτλο. (Εικόνα 7.6).



Εικόνα 11.2: Διάγραμμα Αλκοολικού τίτλου όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά

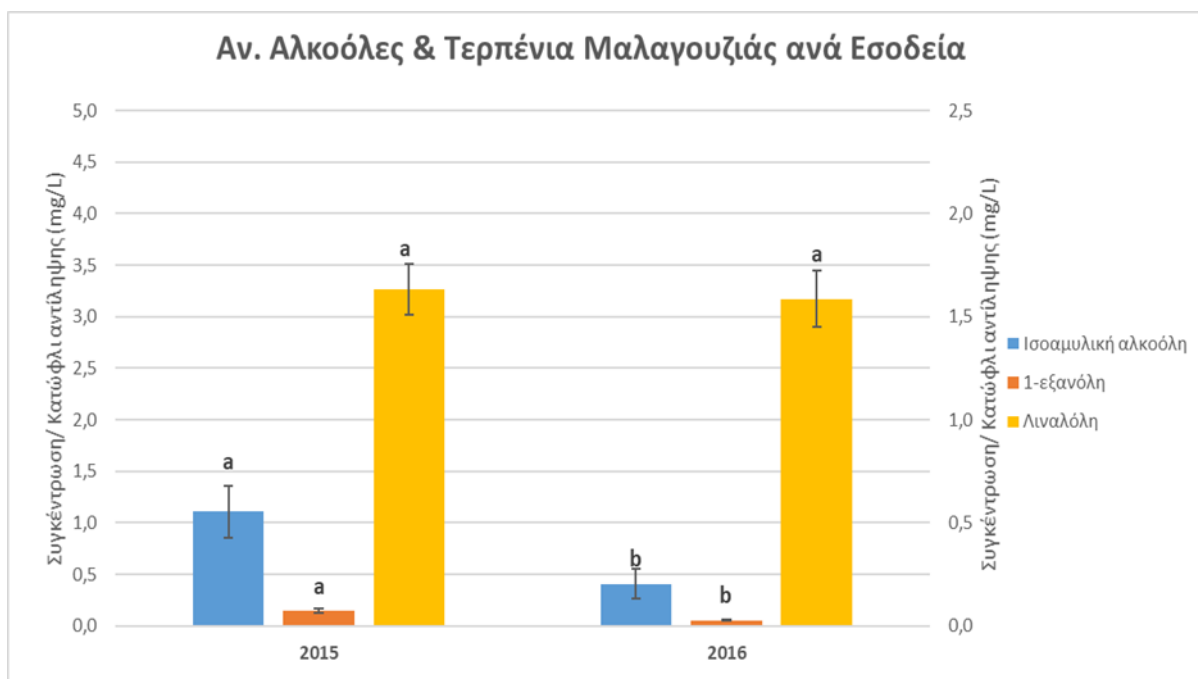
11.2 Συγκεντρώσεις Πτητικών Συστατικών Δειγμάτων Μαλαγουζιάς

Στην ποικιλία Μαλαγουζιά, οι διαφορετικές εσοδείες είχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε ενώσεις που συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων (Εικόνα 11.3). Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα οίνου που προέρχονταν από το 2016, είχαν στατιστικά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το 2015, στις ενώσεις, 3-μεθυλβουτανοϊκός αιθυλεστέρας, 2-μεθυλβουτανοϊκός αιθυλεστέρας και οξικός φαιναιθυλεστέρας. Αντιθέτως, παρουσίασαν στατιστικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις στις ενώσεις εξανοϊκός και οκτανοϊκός αιθυλεστέρας. Δεν προέκυψαν διαφορές μεταξύ των υπολοίπων ενώσεων.



Εικόνα 11.3: Διάγραμμα Πτητικών Εστέρων, όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά

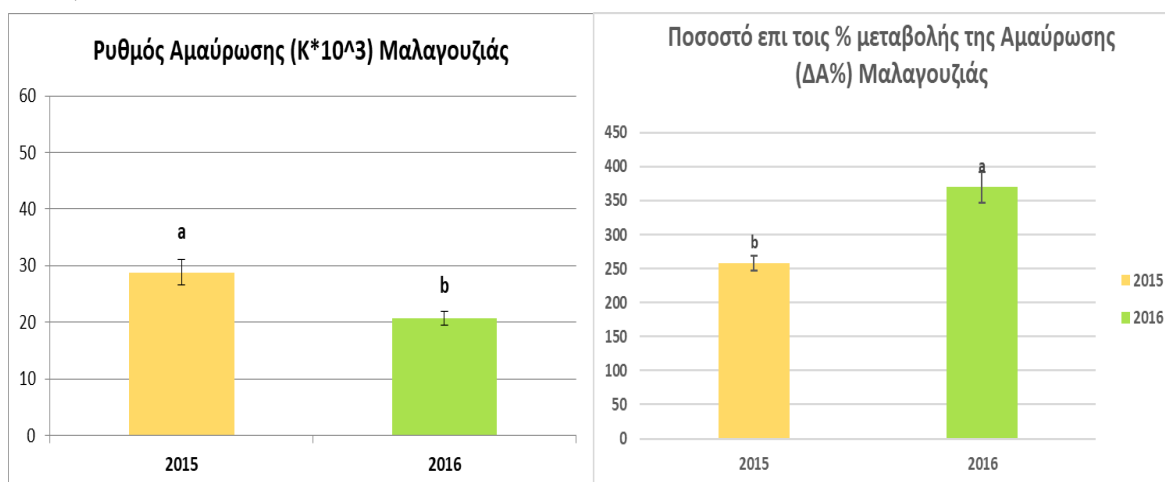
Επίσης, η εσοδεία 2015 είχε υψηλότερη συγκέντρωση στην 1-εξανόλη σε σχέση με αυτή του 2016, ενώ δεν υπήρχαν διαφορές στην ισοαμυλική αλκοόλη και στην λιναλόλη (Εικόνα 11.4).



Εικόνα 11.4: Διάγραμμα Ανώτερων Αλκοολών και Τερπενίων, όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά

11.3 Αποτελέσματα Δοκιμής Ταχείας Αμαύρωσης Δειγμάτων Μαλαγουζιάς

Στα δείγματα Μαλαγουζιάς, από δύο διαδοχικές χρονιές (Εικόνα 10.3) μπορούμε να διακρίνουμε, ότι αυτά του 2016 εμφάνισαν μέσους όρους που είχαν στατιστικά μικρότερο ρυθμό $K \cdot 10^3$, $20,69 \pm 1,25$ σε σχέση με το $28,80 \pm 2,21$ για το 2015. Γεγονός που όμως δεν ισχύει και για τον δείκτη $\Delta A\%$, όπου το 2016 εμφάνισε μεταβολή ίση με $369,39 \pm 23,16 \%$, ενώ οι αντίστοιχες τιμές του 2015 ήταν $257,64 \pm 10,94 \%$.

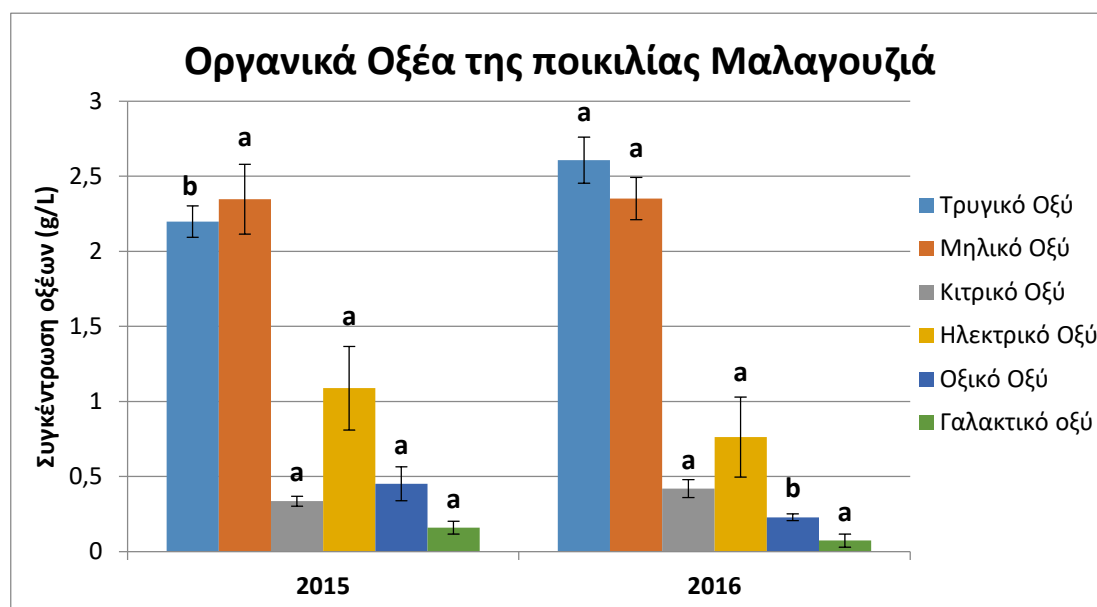


Εικόνα 11.5: Διάγραμμα Ρυθμού Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$) και Μεταβολής της Αμαύρωσης ($\Delta A\%$), όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά

Το γεγονός ότι τα δείγματα οίνου της ποικιλίας Μαλαγουζιά για την χρονιά είχε χαμηλότερο δείκτη ΔΑ%, δικαιολογείται από το γεγονός ότι η απορρόφηση στα 420 nm ξεκινούσε με αρκετά υψηλότερη αρχική τιμή για τα δείγματα του 2015, συγκριτικά με αυτά του 2016.

11.4 Αποτελέσματα Περιεκτικότητας Οργανικών οξέων Δειγμάτων Μαλαγουζιάς

Σχετικά με τα δείγματα της ποικιλίας Μαλαγουζιά από τις διαδοχικές χρονιές (Εικόνα 11.6), παρατηρούμε ότι αυτά του 2016 παρουσίασαν στατιστικά υψηλότερη συγκέντρωση Τρυγικού οξέος και μικρότερη συγκέντρωση Οξικού οξέος, από τα αντίστοιχα του 2015. Δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές, αναφορικά με τα υπόλοιπα οργανικά οξέα που μελετήθηκαν.



Εικόνα 11.6: Διάγραμμα Οργανικών Οξέων, όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά

Οι δύο διαδοχικές χρονιές εμφάνισαν πολύ μικρές διαφορές στην περιεκτικότητα των Οργανικών οξέων, συγκεκριμένα στο Τρυγικό οξύ, όπου τα δείγματα του 2016 είχαν περιεκτικότητα $2,61 \pm 0,15$ g/L και τα δείγματα του 2015 $2,20 \pm 0,11$ g/L. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συνάρτηση με τα αποτελέσματα του οργανοληπτικού ελέγχου που παρουσιάζονται στην συνέχεια (Εικόνα 11.10) και δεν στοιχειοθετούν διαφορά στην Οξύτητα μεταξύ των δειγμάτων.

11.5 Αποτελέσματα Οργανοληπτικού Ελέγχου Δειγμάτων Μαλαγουζιάς

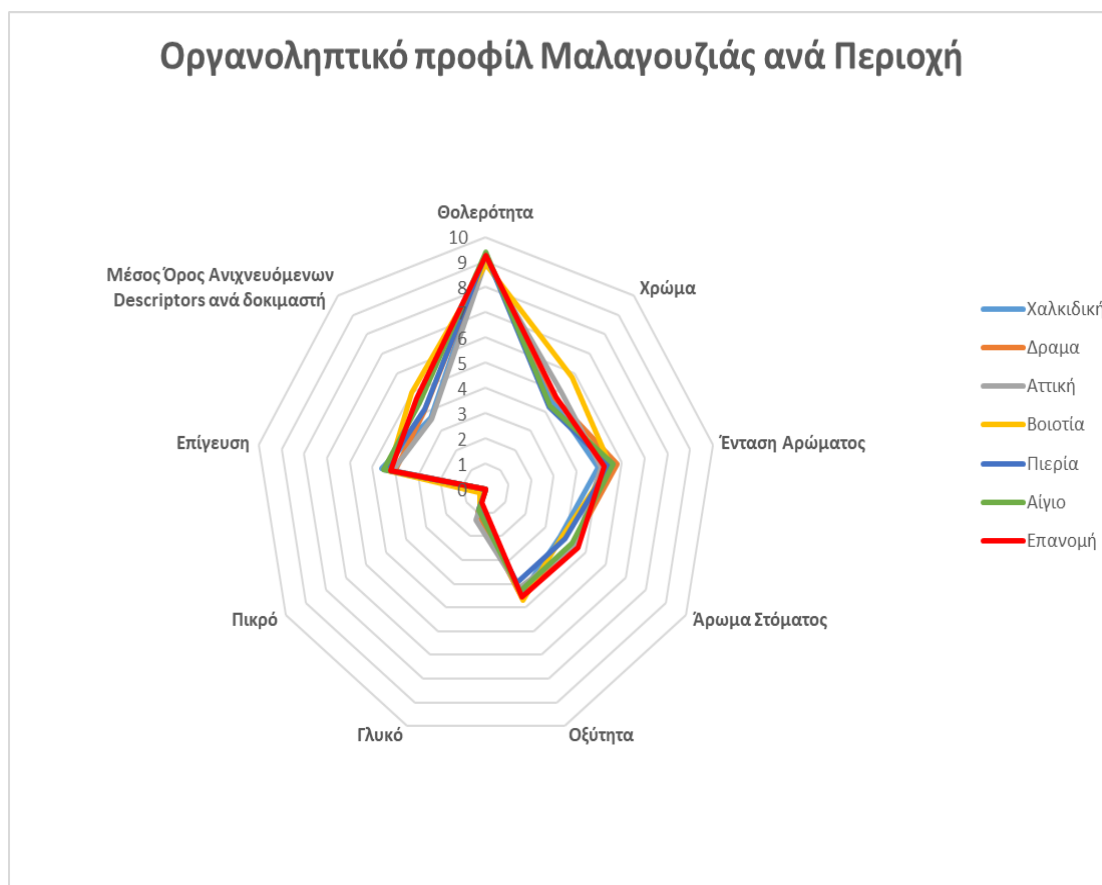
Για τα δείγματα της Μαλαγουζιάς, πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος του αρώματος, χρησιμοποιώντας περιγραφικούς όρους. Οι όροι αυτοί προέκυψαν από δοκιμή των οίνων, από εκπαιδευμένους δοκιμαστές, όπου τους ζητήθηκε να περιγράψουν τα αρώματα που αντιλαμβάνονται στα δείγματα. Από την διαδικασία αυτή προέκυψαν 7 περιγραφικοί όροι, όπως φαίνονται στην Εικόνα 11.7.



Εικόνα 11.7: Διάγραμμα αποτελεσμάτων Οργανοληπτικού ελέγχου Αρώματος για την ποικιλία Μαλαγουζιά, ανά περιοχή

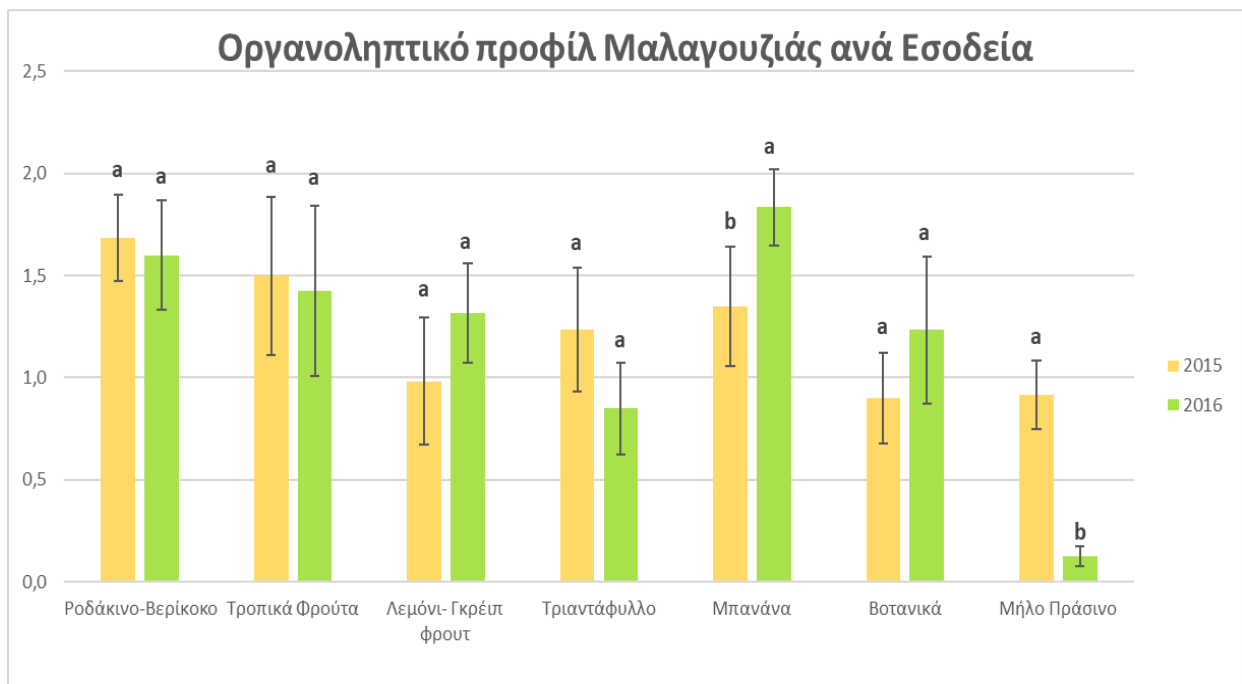
Αναλύοντας τα αποτελέσματα ανά περιοχή, παρατηρούμε ότι η περιοχή της Δράμας, διέφερε σημαντικά στην αντίληψη των δοκιμαστών, ως προς τον περιγραφικό όρο Λεμόνι-Γκρέιπ φρουτ. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί η υψηλή βαθμολογία της περιοχής της Βοιωτίας στο άρωμα Μπανάνας, όπου μαζί με το Αίγιο, διέφεραν σημαντικά από τις υπόλοιπες περιοχές. Η περιοχή της Επανομής στην Θεσσαλονίκη, έλαβε υψηλή βαθμολογία στον περιγραφικό όρο της Βοτανικότητας, χωρίς όμως να υπάρξει σημαντική διαφορά μεταξύ της διαφορετικής χρονιάς των δειγμάτων. Ενώ η περιοχή της Επανομής και της Χαλκιδικής ευρύτερα είχαν υψηλότερες βαθμολογίες ως προς τον περιγραφικό όρο του Ροδάκινου- Βερίκοκου.

Όσον αφορά τους περιγραφικούς όρους ποιότητας των οίνων (Εικόνα 11.8), δεν προέκυψαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των περιοχών. Εξαιρέση αποτελούν οι περιοχές της Βοιωτίας και της Δράμας, τα δείγματα των οποίων χαρακτηρίστηκαν πικρά. Βοιωτία και Δράμα διέφεραν σημαντικά στην βαθμολογία του όρου ‘‘Πικρό’’, με την Βοιωτία να έχει την υψηλότερη, με 0,3 έναντι του 0,05 της Δράμας.



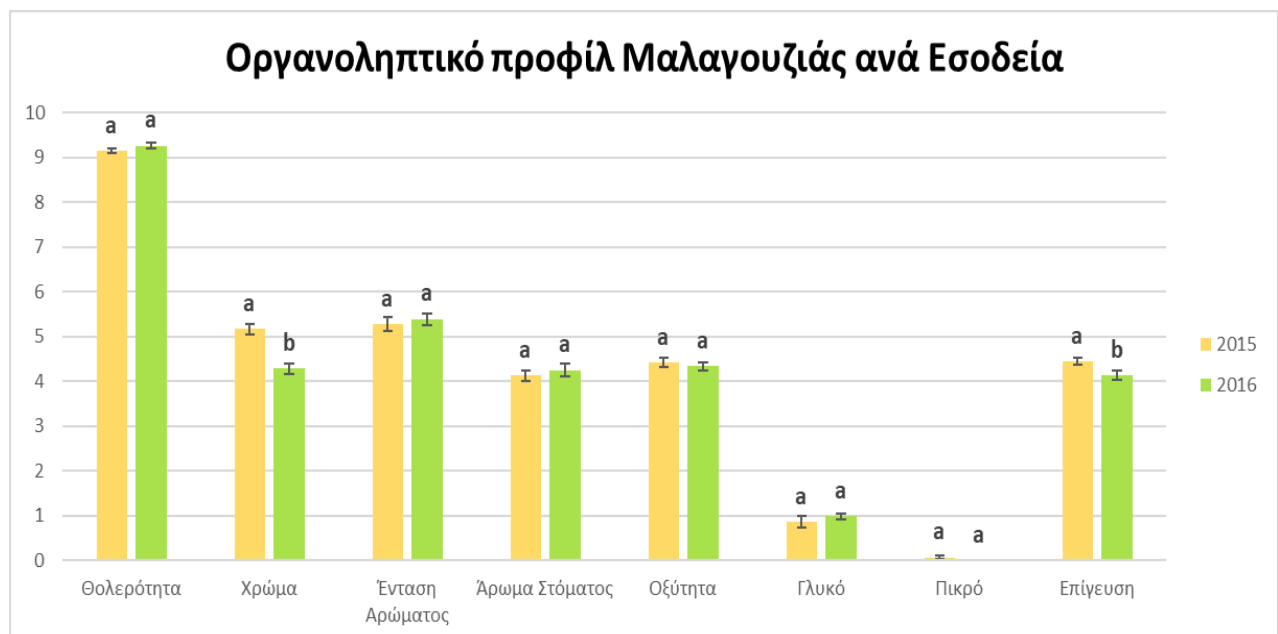
Εικόνα 11.8: Διάγραμμα αποτελεσμάτων Οργανοληπτικού ελέγχου Αρώματος για την ποικιλία Μαλαγουζιά, ανά περιοχή

Εξετάζοντας τα δείγματα Μαλαγουζιάς ανά εσοδεία μπορούμε να διακρίνουμε ελάχιστες, στατιστικά σημαντικές, διαφορές (Εικόνα 11.9). Συγκεκριμένα, οι δοκιμαστές αντιλήφθηκαν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων του 2016 και του 2015, δίνοντας υψηλότερη βαθμολογία στον περιγραφικό όρο που αφορά την Μπανάνα στο 2016. Αντίθετα, διέκριναν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση του αρώματος Πράσινο Μήλο στην εσοδεία του 2015.



Εικόνα 11.9: Διάγραμμα αποτελεσμάτων Οργανοληπτικού ελέγχου Αρώματος για την ποικιλία Μαλαγουζιά, για τις διαφορετικές χρονιές

Διαφορές είχαμε και ως προς τα ποιοτικά χαρακτηριστικά, όπου το 2015 είχε στατιστικά υψηλότερη βαθμολογία στον περιγραφικό όρο του χρώματος, ενώ είχε και σημαντικά υψηλότερη επίγευση σε σχέση με το 2016 (Εικόνα 11.10).



Εικόνα 11.10: Διάγραμμα αποτελεσμάτων Οργανοληπτικού ελέγχου Αρώματος για την ποικιλία Μαλαγουζιά, για τις διαφορετικές χρονιές

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δείγματα τριών λευκών ελληνικών ποικιλιών, οι οποίες καλλιεργούνται σε οχτώ διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, με σκοπό τον προσδιορισμό του Οινολογικού δυναμικού της κάθε μίας από αυτές. Επιπροσθέτως, είναι η πρώτη φορά που γίνεται μια προσπάθεια διερεύνησης των πτητικών συστατικών των ποικιλιών Μαλαγουζιά και Βιδιανό. Οι δύο ποικιλίες αυτές έχουν επανέλθει στο οινολογικό προσκήνιο και καλλιεργούνται σε συνεχώς αυξανόμενες εκτάσεις. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τους ποιοτικούς και ιδιαίτερα αρωματικούς οίνους που μπορούν να δώσουν, κάνει την σε βάθος έρευνα τους αναγκαία.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα, όσον αφορά το αρωματικό δυναμικό των ποικιλιών, η ποικιλία Βιδιανό εμφάνισε σημαντικές συγκεντρώσεις Πτητικών Εστέρων και Ανώτερων Αλκοολών. Οι παραπάνω ενώσεις συμβάλλουν στο αρωματικό προφίλ της ποικιλίας. Επιπροσθέτως, η ποικιλία αυτή είχε αρκετά χαμηλό δείκτη Ρυθμού Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$), ενώ εμφάνισε και μία ισορροπία στις συγκεντρώσεις μεταξύ του Τρυγικού και Μηλικού οξέος. Λαμβάνοντας υπόψιν μας τις ενδείξεις αυτές, θα μπορούσαμε να πούμε ότι, η ποικιλία Βιδιανό παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για περαιτέρω μελέτη και πειραματισμό.

Όσον αφορά την ποικιλία Ασύρτικο, μελετήθηκαν δείγματα οίνων από δύο περιοχές καλλιέργειας της, την Σαντορίνη και την Δράμα. Σε αυτά τα δείγματα παρατηρήθηκε μία διαφοροποίηση αναφορικά με το Δυναμικό Αμαύρωσης, χωρίς όμως να υπάρξει διαφοροποίηση σχετικά με την περιεκτικότητα σε Οργανικά οξέα και τις συγκεντρώσεις ενώσεων που συμβάλλουν στο άρωμα. Λόγω του περιορισμένου αριθμού των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, δεν μπορούμε να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με την διαφοροποίηση του 'χαρακτήρα' της ποικιλίας, ανάλογα με την περιοχή καλλιέργειας.

Στην ποικιλία Μαλαγουζιά δόθηκε ιδιαίτερη βαρύτητα στο Αρωματικό δυναμικό και γενικότερα στο Οινολογικό δυναμικό της ποικιλίας, καθώς και στην εξέλιξη των οίνων με την πάροδο του χρόνου.

Σημαντικές διαφορές προέκυψαν, τόσο στις συγκεντρώσεις Πτητικών Εστέρων και Ανώτερων Αλκοολών των δειγμάτων, στον Ρυθμό Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$) της

ποικιλίας, όσο και στην συγκέντρωση Οξικού οξέος, σε ότι αφορά τα Οργανικά οξέα. Οι διαφοροποιήσεις αυτές δείχνουν ότι, με την πάροδο του χρόνου, έχουμε μικρή αύξηση του Οξικού οξέος, καθώς και του Ρυθμού Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$) του οίνου. Αντιθέτως, όσον αφορά το αρωματικό προφίλ των οίνων, δεν προέκυψε σημαντική διαφοροποίηση, με εξαίρεση τις συγκεντρώσεις ορισμένων Πτητικών Εστέρων. Συνεπώς, με την πάροδο του χρόνου, παρατηρείται μία φυσική εξέλιξη του οίνου που προέρχεται από την ποικιλία Μαλαγουζιά, χωρίς όμως να είναι δυσμενής για τον αρωματικό χαρακτήρα. Στο συμπέρασμα αυτό συνηγορεί και η οργανοληπτική εξέταση των δειγμάτων, στην οποία δεν προέκυψε σημαντική διαφοροποίηση σχετικά με τον χρόνο οινοποίησης. Τα δείγματα της χρονιάς 2016, εμφάνισαν υψηλότερες βαθμολογίες στον περιγραφικό όρο της Μπανάνας, ενώ αυτά του 2015 στον όρο του Μήλου.

Από τον οργανοληπτικό έλεγχο των δειγμάτων της ποικιλίας Μαλαγουζιά, είχαμε για πρώτη φορά το αρωματικό προφίλ της ποικιλίας. Συγκεκριμένα, το άρωμα της ποικιλίας Μαλαγουζιά, μπορεί να χαρακτηριστεί με τους περιγραφικούς όρους, Ροδάκινο-Βερίκοκο, Λεμόνι-Γκρεϊπ φρουτ, Μπανάνα, Βοτανικά αρώματα, Τροπικά φρούτα, Τριαντάφυλλο και Πράσινο μήλο. Επίσης, προέκυψαν διαφορές και ανάμεσα στις διαφορετικές περιοχές καλλιέργειας της ποικιλίας. Συγκεκριμένα, διαφορές προέκυψαν ανάμεσα στην περιοχή της Επανομής και στην περιοχή της Πιερίας, με την πρώτη να έχει υψηλότερες βαθμολογίες στους περιγραφικούς όρους του Ροδάκινου-βερίκοκου και των Βοτανικών αρωμάτων. Οι περιοχές της Βοιωτίας και του Αιγίου, διέφεραν από τις υπόλοιπες, παρουσιάζοντας διαφοροποίηση στον περιγραφικό όρο της Μπανάνας, ενώ η περιοχή της Δράμας στον περιγραφικό όρο Λεμόνι- Γκρεϊπ φρουτ.

Από τον Οργανοληπτικό έλεγχο της ποικιλίας Μαλαγουζιά προέκυψαν αρκετές ενδείξεις όσον αφορά την διαφοροποίηση των οίνων της ποικιλίας, ανάλογα με την περιοχή προέλευσης. Παρόλα αυτά, η μελέτη μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων, για ευρύτερο χρονικό διάστημα, θα οδηγήσει σε ασφαλέστερα συμπεράσματα.

Παράρτημα Α

Πίνακας 1: Αναλυτικά αποτελέσματα δειγμάτων οίνου, ως προς τις Κλασσικές αναλύσεις

Δείγμα- Ποικιλία	pH	Ελεύ. SO ₂ * (mg/L)	Ολικ. SO ₂ * (mg/L)	Ογκ. Οξύτητα (gΤρυγικού οξέος/L)	Αλκοολικός Τίτλος (%Vol)
Ασσύρτικο 1	3,081 ± 0,001	18,944 ± 0,005	57,342 ± 0,002	4,465 ± 0,115	13 ± 0,5
Ασσύρτικο 2	2,971 ± 0,006	22,527 ± 0,001	94,205 ± 0,003	6,755 ± 0,075	12,5 ± 0,5
Ασσύρτικο 3	2,939 ± 0,001	26,112 ± 0,006	56,837 ± 0,005	6,04 ± 0,04	14 ± 0,5
Ασσύρτικο 4	2,817 ± 0,002	33,793 ± 0,001	74,753 ± 0,001	6,265 ± 0,035	13,5 ± 0,5
Ασσύρτικο 5	2,919 ± 0,003	11,204 ± 0,004	75,254 ± 0,01	5,705 ± 0,075	13,5 ± 0,5
Ασσύρτικο 6	2,84 ± 0,04	12,288 ± 0,002	53,238 ± 0,01	5,85 ± 0,075	12,8 ± 0,5
Ασσύρτικο 7	3,07 ± 0,06	2,62 ± 0,06	33,27 ± 0,01	5,7 ± 0,037	12 ± 0,5
Ασσύρτικο 8	3,23 ± 0,03	15,37 ± 0,01	43,54 ± 0,02	6,15 ± 0,045	13 ± 0,5
Μαλαγουζια 1	3,03 ± 0,04	22,528 ± 0,005	58,358 ± 0,01	5,25 ± 0,075	12,5 ± 0,5
Μαλαγουζια 2	3,21 ± 0,01	12,289 ± 0,001	63,473 ± 0,015	5,588 ± 0,037	12 ± 0,5
Μαλαγουζια 3	3,49 ± 0,09	11,264 ± 0,002	65,014 ± 0,01	4,65 ± 0,075	12,8 ± 0,5
Μαλαγουζια 4	3,52 ± 0,04	18,945 ± 0,001	90,629 ± 0,005	6,038 ± 0,037	13 ± 0,5
Μαλαγουζια 5	3,17 ± 0,02	7,163 ± 0,005	35,329 ± 0,011	4,688 ± 0,038	13 ± 0,5
Μαλαγουζια 6	3,37 ± 0,02	28,16 ± 0,03	130,54 ± 0,02	5,475 ± 0,037	12,5 ± 0,5
Μαλαγουζια 7	3,36 ± 0,075	24,576 ± 0,004	144,885 ± 0,011	6,188 ± 0,038	13 ± 0,5
Μαλαγουζια 8	3,32 ± 0,02	9,729 ± 0,001	112,112 ± 0,017	4,988 ± 0,037	13,5 ± 0,5
Μαλαγουζια 9	3,18 ± 0,1	56,385 ± 0,065	173,58 ± 0,5	6,15 ± 0,225	12,5 ± 0,5
Μαλαγουζια 10	3,08 ± 0,03	15,29 ± 0,07	71,6 ± 0,08	5,175 ± 0,15	13 ± 0,5
Μαλαγουζια 11	3,26 ± 0,04	28,075 ± 0,085	102,36 ± 0,04	4,95 ± 0,075	13 ± 0,5
Μαλαγουζια 12	3,14 ± 0,04	7,64 ± 0,04	66,535 ± 0,025	6,113 ± 0,038	12 ± 0,5
Μαλαγουζια 13	3,265 ± 0,075	12,775 ± 0,025	107,465 ± 0,055	6,188 ± 0,037	13,5 ± 0,5
Μαλαγουζια 14	3,17 ± 0,03	28,13 ± 0,03	102,325 ± 0,075	6,263 ± 0,187	13,5 ± 0,5
Μαλαγουζια 15	3,28 ± 0,01	16,379 ± 0,005	123,704 ± 0,2	6,188 ± 0,113	13,5 ± 0,5
Μαλαγουζια 16	3,32 ± 0,02	17,9 ± 0,02	147,8 ± 0,68	6,534 ± 0,117	13 ± 0,5
Βιδιανο 1	3,16 ± 0,04	20,992 ± 0,004	67,062 ± 0,01	6,225 ± 0,375	12,5 ± 0,5
Βιδιανο 2	3,3 ± 0,01	27,138 ± 0,001	91,129 ± 0,007	5,438 ± 0,188	13 ± 0,5
Βιδιανο 3	3,8 ± 0,1	10,755 ± 0,003	46,594 ± 0,002	3,338 ± 0,038	12 ± 0,5
Βιδιανο 4	3,39 ± 0,01	17,406 ± 0,002	86,459 ± 0,07	5,625 ± 0,075	13,5 ± 0,5
Βιδιανο 5	3,44 ± 0,04	25,088 ± 0,03	53,333 ± 0,085	5,138 ± 0,037	13 ± 0,5
Βιδιανο 6	3,41 ± 0,02	11,264 ± 0,004	105,872 ± 0,113	6,563 ± 0,113	14,5 ± 0,5
Βιδιανο 7	3,07 ± 0,04	5,632 ± 0,01	82,417 ± 0,016	6,338 ± 0,038	14,5 ± 0,5
Βιδιανο 8	3,31 ± 0,01	20,987 ± 0,005	115,63 ± 0,082	5,963 ± 0,113	10,8 ± 0,5
Βιδιανο 9	3,37 ± 0,01	9,733 ± 0,005	119,806 ± 0,002	5,925 ± 0,075	13 ± 0,5
Βιδιανο 10	3,49 ± 0,08	7,685 ± 0,005	63,89 ± 0,11	4,875 ± 0,075	13 ± 0,5
Βιδιανο 11	3,34 ± 0,03	8,198 ± 0,005	95,217 ± 0,015	6,15 ± 0,075	13 ± 0,5
Βιλάνα 1	3,27 ± 0,03	13,316 ± 0,004	105,373 ± 0,099	6 ± 0,037	14 ± 0,5
Βιλάνα 2	3,19 ± 0,1	13,362 ± 0,05	77,416 ± 0,104	5,963 ± 0,038	13 ± 0,5
Αηδάνι	2,99 ± 0,03	6,144 ± 0,005	85,507 ± 0,002	5,175 ± 0,075	13 ± 0,5
Αθήρι	3,46 ± 0,34	14,848 ± 0,001	68,607 ± 0,001	5,288 ± 0,038	12,5 ± 0,5

Πίνακας 2: Αναλυτικά αποτελέσματα δειγμάτων οίνου, ως προς τις συγκεντρώσεις Πτητικών Εστέρων, Ανώτερων Αλκοολών και Τερπενίων (Ασσύρτικο, Αηδάνι, Αθήρι, Βιλάνα)

	Ασσύρτικο 1	Ασσύρτικο 2	Ασσύρτικο 3	Ασσύρτικο 4	Ασσύρτικο 5	Ασσύρτικο 6	Ασσύρτικο 7	Ασσύρτικο 8	Αηδάνι	Αθήρι	Βιλάνα 1	Βιλάνα 2
Higher Alcohols												
isoamyl alcohol	13,825 ± 2,506	18,127 ± 0,202	13,202 ± 0,044	9,989 ± 0,059	13,0946 ± 0,561	15,375 ± 0,131	14,3752 ± 0,015	16,143 ± 0,406	19,126 ± 0,134	19,801 ± 1,786	28,615 ± 0,005	33,443 ± 0,958
1-hexanol	0,315 ± 0,05	0,388 ± 0,05	0,308 ± 0,001	0,167 ± 0,001	0,301 ± 0,022	0,346 ± 0,006	0,384 ± 0,001	0,363 ± 0,008	0,323 ± 0,019	0,398 ± 0,037	0,697 ± 0,003	0,147 ± 0,001
ethyl-2-methyl	0,172 ± 0,019	0,066 ± 0,006	0,06 ± 0,014	0,066 ± 0,001	0,072 ± 0,005	0,18 ± 0,003	0,135 ± 0,001	0,033 ± 0,001	0,042 ± 0,001	0,429 ± 0,042	nd	nd
Esters												
ethyl butyrate	0,191 ± 0,044	0,086 ± 0,002	0,123 ± 0,003	0,114 ± 0,005	0,16 ± 0,014	0,153 ± 0,003	0,164 ± 0,003	0,138 ± 0,004	0,111 ± 0,001	0,225 ± 0,023	0,356 ± 0,002	0,327 ± 0,055
isoamyl acetate	0,096 ± 0,017	0,049 ± 0,002	0,069 ± 0,002	0,069 ± 0,001	0,095 ± 0,008	0,062 ± 0,003	0,163 ± 0,001	0,166 ± 0,004	0,115 ± 0,001	0,352 ± 0,032	0,21 ± 0,02	0,431 ± 0,013
phenylethyl acetate	0,018 ± 0,003	0,007 ± 0,002	0,012 ± 0,002	0,012 ± 0,001	0,017 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,031 ± 0,001	0,04 ± 0,002	0,086 ± 0,008	0,049 ± 0,001	0,099 ± 0,001
ethyl decanoate	0,137 ± 0,029	0,041 ± 0,001	0,106 ± 0,002	0,085 ± 0,001	0,074 ± 0,006	0,07 ± 0,001	0,079 ± 0,001	0,135 ± 0,004	0,052 ± 0,024	0,11 ± 0,012	0,403 ± 0,005	0,287 ± 0,001
ethyl octanoate	0,287 ± 0,225	0,124 ± 0,002	0,364 ± 0,001	0,311 ± 0,001	0,414 ± 0,024	0,356 ± 0,003	0,318 ± 0,001	0,38 ± 0,011	0,402 ± 0,008	0,593 ± 0,053	0,058 ± 0,001	nd
ethyl laurate	0,023 ± 0,004	0,019 ± 0,001	0,024 ± 0,002	0,011 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,016 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,048 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,003 ± 0,001	0,028 ± 0,001	0,031 ± 0,001
isovalerate	0,112 ± 0,007	0,087 ± 0,008	0,088 ± 0,004	0,075 ± 0,001	0,07 ± 0,004	0,062 ± 0,001	0,041 ± 0,002	0,057 ± 0,003	0,08 ± 0,002	0,053 ± 0,006	nd	nd
ethyl caproate	0,367 ± 0,043	0,139 ± 0,002	0,298 ± 0,001	0,269 ± 0,004	0,357 ± 0,01	0,346 ± 0,002	0,316 ± 0,006	0,291 ± 0,008	0,305 ± 0,001	0,437 ± 0,019	nd	nd
hexyl acetate	0,141 ± 0,089	0,038 ± 0,002	0,037 ± 0,002	0,028 ± 0,001	0,051 ± 0,001	0,033 ± 0,001	0,066 ± 0,003	0,038 ± 0,001	0,049 ± 0,002	0,169 ± 0,006	0,219 ± 0,001	0,239 ± 0,001
Terpenes												
limonol	0,034 ± 0,0001	0,0338 ± 0,0001	0,0339 ± 0,0001	0,0339 ± 0,0001	0,034 ± 0,0001	0,034 ± 0,0001	0,0336 ± 0,0001	0,0336 ± 0,0004	0,0336 ± 0,0001	0,0338 ± 0,0001	0,034 ± 0,0004	0,0339 ± 0,0005

Πίνακας 3: Αναλυτικά αποτελέσματα δειγμάτων οίνου, ως προς τις συγκεντρώσεις Πτητικών Εστέρων, Ανώτερων Αλκοολών και Τερπενίων (Μαλαγουζιά)

	Μετρήσεις 1	Μετρήσεις 2	Μετρήσεις 3	Μετρήσεις 4	Μετρήσεις 5	Μετρήσεις 6	Μετρήσεις 7	Μετρήσεις 8	Μετρήσεις 9	Μετρήσεις 10	Μετρήσεις 11	Μετρήσεις 12	Μετρήσεις 13	Μετρήσεις 14	Μετρήσεις 15
Higher Alcohols															
isoamyl alcohol	13.036±1.408	13.479±0.125	23.886±2.420	30.050±3.917	30.167±0.709	26.571±2.233	75.517±47.652	66.140±14.612	49.039±0.056	15.627±2.413	0.274±0.009	10.447±3.887	4.186±0.307	0.414±0.021	0.267±0.025
1-hexanol	0.254±0.019	0.543±0.002	0.702±0.073	0.524±0.065	0.412±0.004	0.341±0.027	0.927±0.642	1.024±0.117	0.32±0.002	0.263±0.001	0.202±0.002	0.159±0.001	0.174±0.02	0.363±0.012	0.155±0.006
ethyl-2-methyl	0.106±0.01	0.104±0.003	0.032±0.001	0.073±0.01	0.213±0.005	0.247±0.022	0.316±0.228	0.256±0.024	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Esters															
ethyl butyrate	0.152±0.018	0.134±0.001	0.208±0.026	0.336±0.041	0.228±0.003	0.224±0.025	1.056±0.602	0.395±0.095	0.106±0.012	1.165±0.98	8.545±0.159	4.521±1.433	5.365±0.129	5.595±0.156	8.274±0.145
isoamyl acetate	0.128±0.012	0.143±0.001	0.194±0.021	0.472±0.063	0.227±0.001	0.422±0.095	3.203±3.361	0.788±0.158	3.311±0.078	0.810±0.562	0.128±0.025	1.875±0.016	2.33±0.017	0.385±0.056	0.135±0.013
phenylethyl acetate	0.026±0.003	0.019±0.001	0.043±0.005	0.057±0.008	0.038±0.001	0.132±0.014	0.475±0.335	0.101±0.02	2.158±0.008	0.386±0.001	0.598±0.045	0.406±0.003	0.594±0.001	0.157±0.005	0.376±0.008
ethyl decanoate	0.118±0.014	0.055±0.001	0.161±0.021	0.216±0.028	0.134±0.002	0.269±0.032	0.999±0.757	0.362±0.1	0.555±0.004	0.542±0.005	0.51±0.006	0.449±0.004	0.49±0.004	0.282±0.003	0.315±0.002
ethyl octanoate	0.457±0.048	0.26±0.002	0.768±0.093	0.777±0.103	0.586±0.003	0.830±0.087	3.259±2.433	1.43±0.273	nd	nd	0.12±0.002	nd	nd	nd	0.215±0.02
ethyl laurate	0.026±0.003	0.01±0.001	0.014±0.001	0.051±0.006	0.014±0.001	0.012±0.001	0.093±0.069	0.029±0.007	0.021±0.001	0.022±0.001	0.103±0.001	0.022±0.001	0.008±0.001	nd	nd
isovalerate	0.038±0.004	0.055±0.003	0.078±0.001	0.067±0.01	0.175±0.009	0.102±0.007	0.223±0.116	0.301±0.048	nd	nd	0.555±0.025	0.826±0.0847	nd	nd	0.527±0.018
ethyl caproate	0.310±0.005	0.238±0.003	0.454±0.006	0.253±0.03	0.362±0.016	0.336±0.032	0.332±0.052	0.105±0.038	nd	0.191±0.016	nd	0.187±0.005	0.097±0.002	0.002±0.000	0.055±0.008
hexyl acetate	0.044±0.002	0.079±0.002	0.032±0.001	0.045±0.003	0.051±0.001	0.161±0.014	0.380±0.265	0.238±0.043	1.178±0.154	0.244±0.002	nd	nd	nd	0.289±0.002	nd
Terpenes															
linalool	0.0349±0.0002	0.0353±0.0002	0.0392±0.0007	0.0354±0.0006	0.0376±0.0001	0.0367±0.0003	0.0364±0.0224	0.041±0.0025	0.0353±0.0007	0.0344±0.0001	0.0349±0.0002	0.0344±0.0005	0.0342±0.0005	0.0342±0.0003	0.0341±0.0005

Πίνακας 4: Αναλυτικά αποτελέσματα δειγμάτων οίνου, ως προς τις συγκεντρώσεις Πτητικών Εστέρων, Ανώτερων Αλκοολών και Τερπενίων (Βιδιανό)

	Βιδιανό 1	Βιδιανό 2	Βιδιανό 3	Βιδιανό 4	Βιδιανό 5	Βιδιανό 6	Βιδιανό 7	Βιδιανό 8	Βιδιανό 9	Βιδιανό 10	Βιδιανό 11
Higher Alcohols											
isoamyl alcohol	51,385 ± 2,929	21,322 ± 0,558	232,974 ± 2,295	238,652 ± 1,007	200,360 ± 5,995	36,216 ± 0,323	42,074 ± 7,153	19,316 ± 0,306	55,694 ± 13,267	19,180 ± 0,057	37,279 ± 0,132
1-hexanol	1,097 ± 0,223	0,359 ± 0,007	6,396 ± 0,026	3,533 ± 0,122	2,421 ± 0,455	0,407 ± 0,001	0,324 ± 0,041	0,685 ± 0,034	0,567 ± 0,119	0,427 ± 0,002	0,422 ± 0,004
ethyl-2-methyl	0,193 ± 0,036	0,425 ± 0,01	3,064 ± 0,16	3,089 ± 0,141	3,913 ± 0,241	nd	0,186 ± 0,033	nd	0,103 ± 0,04	nd	nd
Esters											
ethylbutyrate	0,467 ± 0,035	0,396 ± 0,009	4,186 ± 0,103	3,252 ± 0,228	3,073 ± 0,058	0,29 ± 0,013	0,297 ± 0,048	0,548 ± 0,003	0,607 ± 0,138	0,569 ± 0,087	0,644 ± 0,003
isoamyl acetate	0,797 ± 0,133	0,833 ± 0,018	7,975 ± 0,158	5,734 ± 0,255	10,822 ± 2,348	0,409 ± 0,001	0,219 ± 0,035	0,576 ± 0,007	0,892 ± 0,196	0,406 ± 0,025	0,491 ± 0,001
phenylethyl acetate	0,188 ± 0,001	0,106 ± 0,003	0,969 ± 0,015	0,694 ± 0,272	1,606 ± 0,298	0,378 ± 0,003	0,067 ± 0,027	0,158 ± 0,001	0,216 ± 0,047	0,136 ± 0,006	0,369 ± 0,001
ethyldecanoate	0,599 ± 0,004	0,22 ± 0,006	2,019 ± 0,053	1,121 ± 0,136	2,184 ± 0,373	0,322 ± 0,001	0,105 ± 0,034	0,501 ± 0,002	0,528 ± 0,12	0,369 ± 0,007	0,371 ± 0,001
ethyloctanoate	1,816 ± 0,093	0,677 ± 0,017	7,61 ± 0,152	5,344 ± 0,145	6,415 ± 1,028	0,739 ± 0,21	0,799 ± 0,133	0,491 ± 0,297	1,491 ± 0,545	nf	0,019 ± 0,001
ethyl laurate	0,026 ± 0,002	0,068 ± 0,001	0,063 ± 0,002	0,032 ± 0,007	0,365 ± 0,065	0,046 ± 0,001	nd	0,073 ± 0,001	0,022 ± 0,005	0,012 ± 0,001	0,07 ± 0,001
isovalerate	0,194 ± 0,016	0,103 ± 0,003	0,209 ± 0,001	0,47 ± 0,058	0,202 ± 0,03	nd	0,161 ± 0,046	nd	0,11 ± 0,021	nd	nd
ethyl caproate	0,188 ± 0,042	0,416 ± 0,005	0,124 ± 0,006	0,115 ± 0,019	0,093 ± 0,008	0,028 ± 0,001	0,346 ± 0,058	nd	0,164 ± 0,033	nd	0,058 ± 0,004
hexyl acetate	0,182 ± 0,011	0,179 ± 0,001	1,816 ± 0,04	0,794 ± 0,008	1,673 ± 0,248	0,239 ± 0,005	0,039 ± 0,002	0,386 ± 0,012	0,113 ± 0,021	0,261 ± 0,012	0,244 ± 0,005
Terpenes											
linalool	0,0351 ± 0,0002	0,0342 ± 0,0001	0,0411 ± 0,0001	0,0344 ± 0,0004	0,0368 ± 0,0001	0,0339 ± 0,0006	0,0335 ± 0,0001	0,034 ± 0,0003	0,0339 ± 0,0001	0,0361 ± 0,0004	0,0339 ± 0,0003

Πίνακας 5: Αναλυτικά αποτελέσματα δειγμάτων οίνου, ως προς τις συγκεντρώσεις Οργανικών Οξέων

Δείγμα- Ποικιλία	Τρυγικό Οξύ (g/L)	Μηλικό Οξύ (g/L)	Κιτρικό Οξύ (mg/L)	Ηλεκτρικό Οξύ (g/L)	Οξικό Οξύ (mg/L)	Γαλακτικό Οξύ (mg/L)
Ασσύρτικο 1	2,042 ± 0,039	1,213 ± 0,06	202,423 ± 2,395	3,439 ± 0,017	315,391 ± 4,749	nd
Ασσύρτικο 2	3,764 ± 0,002	1,937 ± 0,003	323,634 ± 1,857	5,986 ± 0,051	121,518 ± 5,275	nd
Ασσύρτικο 3	3,001 ± 0,001	1,347 ± 0,021	371,459 ± 5,887	4,948 ± 0,016	342,585 ± 3,105	nd
Ασσύρτικο 4	2,914 ± 0,089	1,391 ± 0,079	210,82 ± 0,155	4,742 ± 0,064	435,508 ± 4,754	nd
Ασσύρτικο 5	2,616 ± 0,02	1,468 ± 0,012	511,51 ± 1,457	4,739 ± 0,029	480,723 ± 79,724	nd
Ασσύρτικο 6	2,852 ± 0,076	1,766 ± 0,18	328,861 ± 2,002	5,095 ± 0,149	216,746 ± 4,433	nd
Ασσύρτικο 7	3,414 ± 0,023	1,648 ± 0,078	362,823 ± 2,949	4,479 ± 0,002	543,238 ± 69,375	nd
Ασσύρτικο 8	3,123 ± 0,011	2,178 ± 0,04	427,336 ± 4,883	2,556 ± 2,038	382,971 ± 7,235	nd
Μαλαγουζια 1	2,398 ± 0,012	1,885 ± 0,001	251,943 ± 3,862	2,816 ± 0,025	851,037 ± 1,437	nd
Μαλαγουζια 2	2,818 ± 0,009	1,939 ± 0,008	270,341 ± 1,459	4,812 ± 0,037	198,851 ± 0,585	nd
Μαλαγουζια 3	2,223 ± 0,033	0,865 ± 0,009	175,934 ± 13,629	2,171 ± 0,035	1277,216 ± 5,42	149,96 ± 5,275
Μαλαγουζια 4	2,507 ± 0,034	3,241 ± 0,025	454,937 ± 3,068	5,324 ± 0,024	230,783 ± 1,829	nd
Μαλαγουζια 5	2,266 ± 0,031	0,633 ± 0,012	nd	3,128 ± 0,03	264,048 ± 1,558	170,021 ± 2,592
Μαλαγουζια 6	1,792 ± 0,04	2,841 ± 0,013	554,704 ± 12,606	3,595 ± 0,068	147,621 ± 0,354	nd
Μαλαγουζια 7	1,711 ± 0,007	3,464 ± 0,038	345,796 ± 1,112	3,719 ± 0,142	205,693 ± 0,248	nd
Μαλαγουζια 8	1,94 ± 0,003	2,198 ± 0,084	299,342 ± 1,113	3,502 ± 0,163	251,268 ± 2,963	nd
Μαλαγουζια 9	3,04 ± 0,02	2,644 ± 0,044	278,482 ± 1,691	2,561 ± 0,053	125,367 ± 0,813	nd
Μαλαγουζια 10	2,114 ± 0,011	1,658 ± 0,019	234,92 ± 2,68	3,531 ± 0,059	376,925 ± 1,349	73,427 ± 3,011
Μαλαγουζια 11	2,326 ± 0,032	2,348 ± 0,03	379,309 ± 11,483	5,904 ± 0,005	144,988 ± 2,662	nd
Μαλαγουζια 12	3,596 ± 0,024	1,893 ± 0,033	273,97 ± 9,767	3,152 ± 0,141	178,965 ± 28,751	nd
Μαλαγουζια 13	1,919 ± 0,002	3,573 ± 0,038	355,275 ± 0,868	2,682 ± 0,167	182,042 ± 2,792	nd
Μαλαγουζια 14	2,993 ± 0,006	2,353 ± 0,034	390,46 ± 4,047	2,687 ± 0,051	314,843 ± 0,803	nd
Μαλαγουζια 15	1,857 ± 0,008	2,061 ± 0,02	998,82 ± 7,242	2,818 ± 0	223,436 ± 0,26	nd
Μαλαγουζια 16	3,011 ± 0,001	2,284 ± 0,012	446,804 ± 8,073	3,06 ± 0,006	284,209 ± 16,982	nd
Βιδιανο 1	1,786 ± 0,003	1,627 ± 0,062	479,37 ± 1,15	2,688 ± 0,114	239,582 ± 2,592	64,83 ± 1,349
Βιδιανο 2	1,966 ± 0,028	2,609 ± 0,043	212,7 ± 132,318	4,234 ± 0,098	170,851 ± 5,598	nd
Βιδιανο 3	1,624 ± 0,01	0,647 ± 0,008	nd	2,767 ± 0,027	312,186 ± 3,011	219,014 ± 6,295
Βιδιανο 4	2,091 ± 0,006	2,417 ± 0,032	434,671 ± 2,272	4,435 ± 0,101	276,699 ± 63,051	nd
Βιδιανο 5	1,881 ± 0,01	2,673 ± 0,055	517,92 ± 3,587	3,895 ± 0,109	1331,806 ± 1163,336	71,326 ± 2,939
Βιδιανο 6	1,995 ± 0,004	2,292 ± 0,015	512,582 ± 1,172	4,829 ± 0,034	300,656 ± 2,674	nd
Βιδιανο 7	2,326 ± 0,013	2,508 ± 0,075	449,047 ± 0,409	4,209 ± 0,006	211,474 ± 2,939	nd
Βιδιανο 8	3,076 ± 0,028	3,12 ± 0,044	477,238 ± 8,772	4,887 ± 0,02	155,986 ± 5,276	nd
Βιδιανο 9	2,153 ± 0,011	2,182 ± 0,001	1648,959 ± 1,572	4,9 ± 0,164	205,981 ± 6,295	nd
Βιδιανο 10	2,531 ± 0,008	0,939 ± 0,008	590,99 ± 1,14	2,377 ± 0,108	109,792 ± 3,584	132,37 ± 5,519
Βιδιανο 11	1,619 ± 0,003	2,979 ± 0,032	2344,37 ± 1880,204	6,386 ± 0,004	392,712 ± 48,674	nd
Βιλάνα 1	1,975 ± 0,008	1,004 ± 0,012	541,166 ± 10,381	3,326 ± 0,064	323,275 ± 6,4	181,016 ± 2,963
Βιλάνα 2	2,629 ± 0,029	2,065 ± 0,027	403,912 ± 11,096	3,068 ± 0,034	174,585 ± 1,23	nd
Αηδάνι	2,05 ± 0,012	1,259 ± 0,008	580,411 ± 3,408	4,269 ± 0,02	310,941 ± 3,806	nd
Αθήρι	2,381 ± 0,032	2,085 ± 0,083	453,623 ± 12,787	4,18 ± 0,138	216,834 ± 5,519	nd

Πίνακας 6: Αναλυτικά αποτελέσματα δειγμάτων οίνου, ως προς τον Ρυθμό Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$) και τον Δείκτη Μεταβολής της Αμαύρωσης ($\Delta A\%$)

Δείγμα- Ποικιλία	$K \cdot 10^3$	$\Delta A\%$
Ασσύρτικο 1	50,77 ± 1,73	617,75 ± 17,57
Ασσύρτικο 2	29,07 ± 1,04	317,18 ± 9,48
Ασσύρτικο 3	53,23 ± 0,47	620,59 ± 4,2
Ασσύρτικο 4	41,03 ± 0,75	348,43 ± 3,85
Ασσύρτικο 5	19,1 ± 0,4	302,83 ± 29,95
Ασσύρτικο 6	37,53 ± 0,09	333,23 ± 0,8
Ασσύρτικο 7	79,53 ± 3,13	324,29 ± 13,12
Ασσύρτικο 8	57,43 ± 0,58	318,85 ± 3,06
Μαλαγουζια 1	19,73 ± 0,64	217,17 ± 17,9
Μαλαγουζια 2	35,07 ± 0,93	308,36 ± 8,27
Μαλαγουζια 3	36,73 ± 1,3	201,72 ± 4,52
Μαλαγουζια 4	46,43 ± 2,22	243,38 ± 12,64
Μαλαγουζια 5	29,57 ± 0,27	335,45 ± 1,88
Μαλαγουζια 6	31,1 ± 0,17	305,98 ± 0,76
Μαλαγουζια 7	20,93 ± 0,87	252,15 ± 24,62
Μαλαγουζια 8	10,87 ± 0,09	196,92 ± 2,54
Μαλαγουζια 9	17,73 ± 0,47	489,51 ± 22,07
Μαλαγουζια 10	21,57 ± 0,19	382,98 ± 2,39
Μαλαγουζια 11	13,23 ± 0,27	376,01 ± 6,43
Μαλαγουζια 12	31,7 ± 0,3	420,22 ± 5,46
Μαλαγουζια 13	19,43 ± 1,43	169,38 ± 2,22
Μαλαγουζια 14	24,23 ± 0,18	464,67 ± 2,11
Μαλαγουζια 15	16,93 ± 0,59	283,01 ± 8,64
Βιδιανο 1	18,93 ± 0,24	241,82 ± 1,81
Βιδιανο 2	40,53 ± 0,9	447,96 ± 6,64
Βιδιανο 3	36,4 ± 0,06	342,23 ± 0,24
Βιδιανο 4	39,77 ± 0,9	272,47 ± 6,94
Βιδιανο 5	53,93 ± 0,28	552,84 ± 3,12
Βιδιανο 6	18,77 ± 0,18	141,74 ± 2,07
Βιδιανο 7	19,9 ± 0,25	162,44 ± 2,82
Βιδιανο 8	27,13 ± 1,97	323,32 ± 23,32
Βιδιανο 9	12,83 ± 0,13	120,6 ± 1,77
Βιδιανο 10	33,6 ± 0,21	233,61 ± 1,94
Βιδιανο 11	46,2 ± 1,31	430,13 ± 11,29
Βιλάννα 1	20,3 ± 0,1	127,12 ± 0,95
Βιλάννα 2	21,73 ± 0,27	223,68 ± 2,35
Αηδάνι	74,8 ± 0,47	674,62 ± 4,05
Αθήρι	53,83 ± 2,37	631,55 ± 24,97

Παράρτημα Β

Κατάλογος Εικόνων Διπλωματικής

Εικόνα 1.1: Η Λευκή Οινοποίηση σχηματικά –σελ. 9

Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση της μετατροπής 1 μορίου γλυκόζης σε 2 μόρια αιθανόλης κατά την ΑΖ. –σελ. 11

Εικόνα 1.3: Σταφυλή της ποικιλίας Ασσύρτικο –σελ. 12

Εικόνα 1.4: Σταφυλή της ποικιλίας Μαλαγουζιά –σελ. 13

Εικόνα 1.5: Σταφυλή της ποικιλίας Βιδιανό –σελ. 14

Εικόνα 1.6: Η διάταξη του αέριου χρωματογράφου (Παπαδογιάννης Ι.Ν, Σαμανίδου Φ.Β, 2001) –σελ. 15

Εικόνα 1.7: Στόμιο έγχυσης δείγματος –σελ. 18

Εικόνα 1.8: Σύστημα εισαγωγής με διαχωρισμό ροής –σελ. 19

Εικόνα 1.9: Τριχοειδής και Πεπληρωμένες στήλες χρωματογραφίας –σελ. 20

Εικόνα 1.10: Σύστημα στο φασματόμετρο μάζας –σελ. 24

Εικόνα 1.11: Περιγραφή υπολογισμού των παραμέτρων της διαχωριστικής ικανότητας μιας χρωματογραφικής μεθόδου. –σελ. 29

Εικόνα 1.12: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος HPLC. 1. Αντλία, 2. Σύστημα εισαγωγής του δείγματος, 3. Χρωματογραφική Στήλη, 4. Ανιχνευτής. –σελ. 30

Εικόνα 1.13: Περιοχή UV-Vis ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας –σελ. 30

Εικόνα 1.14: Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ π , σ , n και π^ ηλεκτρονίων –σελ. 32*

Εικόνα 1.15: Διάταξη φασματοφωτομέτρου απλής (Α) και διπλής (Β) δέσμης –σελ. 35

Εικόνα 2.5: Χημική δομή των κυριότερων τερπενίων –σελ. 48

Εικόνα 3.1: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Τρυγικού οξέος –σελ. 51

Εικόνα 3.2: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Μηλικού οξέος –σελ. 52

Εικόνα 3.3: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Κιτρικού οξέος –σελ. 53

Εικόνα 3.4: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Ασκορβικού οξέος –σελ. 54

Εικόνα 3.5: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Γαλακτικού οξέος –σελ. 55

Εικόνα 3.6: Απεικόνιση χημικού τύπου του Ηλεκτρικού οξέος –σελ. 56

Εικόνα 3.7: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Οξικού οξέος –σελ. 56

Εικόνα 5.1: Χρονοδιάγραμμα εξέλιξης Οργανοληπτικού Ελέγχου –σελ. 58

Εικόνα 7.1: Διάγραμμα Αλκοολικού τίτλου, όπως μετρήθηκαν για τις 3 ποικιλίες –σελ. 75

Εικόνα 7.2: Διάγραμμα Ελεύθερου και Ολικού SO₂, όπως μετρήθηκαν για τις 3 ποικιλίες –σελ. 76

Εικόνα 7.3: Διάγραμμα pH και Ογκομετρούμενης Οξύτητας όπως μετρήθηκαν για τις 3 ποικιλίες –σελ. 76

Εικόνα 7.4: Διάγραμμα Αλκοολικού τίτλου όπως μετρήθηκαν για τις περιοχές των δειγμάτων που μελετήθηκαν –σελ. 77

Εικόνα 7.5: Διάγραμμα Ελεύθερου και Ολικού SO₂, και Αλκοολικού τίτλου όπως μετρήθηκαν για τις περιοχές των δειγμάτων που μελετήθηκαν –σελ. 78

Εικόνα 7.6: Διάγραμμα pH και Ογκομετρούμενης Οξύτητας όπως μετρήθηκαν για τις περιοχές των δειγμάτων που μελετήθηκαν –σελ. 78

Εικόνα 8.1: Διάγραμμα Οργανικών Οξέων, όπως μετρήθηκαν ανά ποικιλία –σελ. 80

Εικόνα 8.2 : Αποτελέσματα HPLC-DAD. Στο χρωματογράφημα **A** φαίνονται οι Χρόνοι Κατακράτησης (RT) και η σειρά εμφάνισης των Οργανικών Οξέων που μελετήθηκαν. Το χρωματογράφημα **B** απεικονίζει δείγμα οίνου –σελ. 81

Εικόνα 8.3: Διάγραμμα Οργανικών Οξέων, όπως μετρήθηκαν ανά περιοχή προέλευσης των δειγμάτων –σελ. 82

Εικόνα 9.1: Διάγραμμα Πτητικών Εστέρων, όπως μετρήθηκαν ανά ποικιλία –σελ. 84

Εικόνα 9.2: Διάγραμμα Ανώτερων Αλκοολών και Τερπενίων, όπως μετρήθηκαν ανά ποικιλία –σελ. 85

Εικόνα 9.3: Διάγραμμα Πτητικών Εστέρων, όπως μετρήθηκαν ανά περιοχή προέλευσης των δειγμάτων –σελ. 86

Εικόνα 9.4: Διάγραμμα Ανώτερων Αλκοολών και Τερπενίων, όπως μετρήθηκαν ανά περιοχή προέλευσης των δειγμάτων –σελ. 87

Εικόνα 10.1: Διάγραμμα Ρυθμού Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$) και Μεταβολής της Αμαύρωσης (ΔΑ%), όπως μετρήθηκαν ανά ποικιλία –σελ. 89

Εικόνα 10.2: Διάγραμμα Ρυθμού Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$) και Μεταβολής της Αμαύρωσης (ΔΑ%), όπως μετρήθηκαν ανά περιοχή προέλευσης των δειγμάτων –σελ. 90

Εικόνα 10.4: Πορεία Αμαύρωσης, για δείγμα οίνου που μελετήθηκε με την μέθοδο της Ταχείας Αμαύρωσης –σελ. 90

Εικόνα 11.1: Διάγραμμα pH και Ογκομετρούμενης Οξύτητας όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά –σελ. 92

Εικόνα 11.2: Διάγραμμα Αλκοολικού τίτλου όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά –σελ. 92

Εικόνα 11.3: Διάγραμμα Πτητικών Εστέρων, όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά –σελ. 93

Εικόνα 11.4: Διάγραμμα Ανώτερων Αλκοολών και Τερπενίων, όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά –σελ. 94

Εικόνα 11.5: Διάγραμμα Ρυθμού Αμαύρωσης ($K \cdot 10^3$) και Μεταβολής της Αμαύρωσης ($\Delta A\%$), όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά –σελ. 94

Εικόνα 11.6: Διάγραμμα Οργανικών Οξέων, όπως μετρήθηκαν για τις διαφορετικές χρονιές της ποικιλίας Μαλαγουζιά –σελ. 95

Εικόνα 11.7: Διάγραμμα αποτελεσμάτων Οργανοληπτικού ελέγχου Αρώματος για την ποικιλία Μαλαγουζιά, ανά περιοχή –σελ. 96

Εικόνα 11.8: Διάγραμμα αποτελεσμάτων Οργανοληπτικού ελέγχου Αρώματος για την ποικιλία Μαλαγουζιά, ανά περιοχή –σελ. 97

Εικόνα 11.9: Διάγραμμα αποτελεσμάτων Οργανοληπτικού ελέγχου Αρώματος για την ποικιλία Μαλαγουζιά, για τις διαφορετικές χρονιές –σελ. 98

Εικόνα 11.10: Διάγραμμα αποτελεσμάτων Οργανοληπτικού ελέγχου Αρώματος για την ποικιλία Μαλαγουζιά, για τις διαφορετικές χρονιές –σελ. 98

Παράρτημα Γ

Κατάλογος Πινάκων Διπλωματικής

Πίνακας 2.1: Περιγραφή του Αρώματος των κύριων Εστέρων του Οίνου –σελ. 39-40

Πίνακας 2.2: Κατώφλι Αντίληψης ορισμένων σημαντικών Εστέρων στον οίνο. –σελ. 41-42

Πίνακας 2.3: Κύριοι Ετέρες του Οίνου, Χημική δομή και περιγραφή του αρώματος. (Krista M. et al.,2009) –σελ. 44-45

Πίνακας 2.4: Συγκεντρώσεις των κυριότερων Αλκοολών σύμφωνα με τον Dubois (1994)–σελ.46

Πίνακας 6.1: Περιγραφή των δειγμάτων που μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία. –σελ.67-68

Πίνακας 6.2: Πτητικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν με GC-MS, μαζί με το ιόν ποσοτικοποίησης τους και το κατώφλι αντίληψης στον οίνο –σελ. 70

Πίνακας 6.3: Πρότυπες Καμπύλες Αναφοράς για τα συστατικά του Αρώματος –σελ. 71

Πίνακας 6.4: Πρότυπες Καμπύλες Αναφοράς για τα για τα Οργανικά Οξέα του οίνου –σελ. 72

Βιβλιογραφία

- Ampuero, S. and J.O. Bosset. 2003. The electronic nose applied to dairy products: A review. In *Sensors and Actuators B: Chemical*. 94 (1). Elsevier Science B.V. p. 1–12.
- Bengtsson, K. and E. Helm. 1946. Principles of taste tasting. *Wallerstein Lab. Commun.* 9:171.
- Bertrand, (1978) *Les levures de la région viticole de Naoussa (Grèce)*. These de l'Univversite de Bordeaux
- Bonnlander, B.; Baderschneider, B.; Messerer, M.; Winterhalter, P. (1998) Isolation of two novel terpenoid glucose esters from Riesling wine. *J. Agric. Food Chem.* 46: 1474-1478.
- Boulton, R., Singleton, V., Bisson, L. & Kunkee, R., 1996. *Principles and Practices of Winemaking*. New York City: Springer Science & Business Media Inc. 36, 118 – 124.
- Castino (1988) *Bull. Oiv*, 61,689-690, 539-553
- Commercial Merlot and Cabernet Sauvignon Wines Using Gas Chromatography-Olfactometry and Gas Chromatography-Mass Spectrometry *J. Agric. Food Chem.* 54: 3990-3996
- Compendium of International Methods of Analysis- OIV (2014)
- Cordonner, Bayonove, (1979) *Comp. Ren. Ac. Sc.*
- Costell, E. (2002). A comparison of sensory methods in quality control. *Food Quality and Preference*, 13(6), 341–353.
- Cozzolino, D., Smyth, H. E., Lattey, K. A., Cynkar, W., Janik, L., Damberg, R. G., Gishen, M. (2005). Relationship between sensory analysis and near infrared spectroscopy in Australian Riesling and Chardonnay wines. *Analytica Chimica Acta*, 539(1–2), 341–348.
- Dubois,(1994) *R. Fr. OEn.*, Mars- Avril
- Etievant, X.P. (1991) *Wine*. In *Volatile compounds in foods and beverages*, eds. H. Maarse, New York, Marcel Dekker, pp. 483-546.
- Fulton G. Kitson, Barbara S. Larsen, Charles n. McEwen, (2000) *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*
- Gauglitz, G., & Dihn, T. V. (2003). *Handbook of spectroscopy*.
- Gurbuz, O.; Rouseff, J.M. & Rouseff R.L. (2006) *Comparison of Aroma Volatiles in*
- Harold M.Mc Nair, James M.Miller, (1998) *Basic Gas Chromatography*, May (1997)

- Ho, W. F., Stuart, B., & Prichard, R. E. (2003). *High Performance Liquid Chromatography*. (R. S. of Chemistry, Ed.).
- Jackson, S.R. (2000) *Wine Science. Principles, Practice, Perception* (2nd edition), Academic Press INC, San Diego
- James, A.T, and Martin, A.J.P. (1952) *Biochem.J*, 50,679
- Krista M. Sumby, Paul R. Grbin, Vladimir Jiranek. (2009) Microbial modulation of aromatic esters in wine: Current knowledge and future prospects. *Food Chemistry* 121 (2010) 1–16
- Kumar, S. (2006). *Organic Chemistry Spectroscopy of organic compounds*.
- Kupiec, T. (2004). *Quality-Control Analytical Methods : High-Performance Liquid Chromatography*, 8(3), 223–227.
- Lamikanra, O.; Grimm, C.; Inyang, D.I. (1996) Formation and occurrence of flavor components in noble muscadine wine. *Food Chem.* 56: 373-376.
- Martin, A.J.P and Synge, R.L.M. (1941) *Biochem.J*,35,1358 Παπαδογιάννης I.N, Σαμανίδου Φ.Β, Ενόργανη χημική ανάλυση I, (2001)
- Mateo, J.J.; Jimenez, M. (2000) Monoterpenes in grape juice and wines. *J. Chromatog. A* 881: 557-567.
- McIlveen, H., & Armstrong, G. (1996). Sensory analysis and the food industry: can computers improve credibility? *Nutrition and Food Science*, 96(1), 36–40.
- Murray, J. ., Delahunty, C. ., & Baxter, I. . (2001). Descriptive sensory analysis: past, present and future. *Food Research International*, 34(6), 461–471.
- O'Mahony, M., Masuoka, S., & Ishii, R. (1994). A Theoretical Note on Difference Tests: Models, Paradoxes and Cognitive Strategies. *Journal of Sensory Studies*, 9(3), 247–272.
- Peynaud, (1980) *Le gout du vin*
- Piggott, J. R., Simpson, S. J., & Williams, S. A. R. (1998). Sensory analysis. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 33, 7–18.
- Rapp, A.; Mandery, H. (1986) Wine aroma. *Experientia* 42: 873-884.
- Rapp, Versini, (1991) *Proc. Int. Symp. On Nitrogen in grapes and wine*. Washington US
- Riu-Aumatell, M. (2011). Sensory analysis in quality control: The gin as an example. *Wide Spectra of Quality Control*, 361–372.

- Rocha, S.M.; Rodrigues, F.; Coutinho, P.; Delgadillo, I. & Coimbra, M.A. (2004). Volatile composition of Baga red wine Assessment of the identification of the would-be impact odourants *Analytica Chimica Acta* 513:257–262
- Sidel, J. L., & Stone, H. (1993). The role of sensory evaluation in the food industry. *Food Quality and Preference*, 4(1–2), 65–73.
- Skoog, D., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2005). Αρχές ενόργανης ανάλυσης.
- Skoog, Holler Nieman, (2000), Αρχές ενόργανης ανάλυσης
- Soufleros, Bertrand, (1980) *Conn. Vigne Vin*. 14(2), 97-109
- terpenes and selected aglycones of white Riesling (*Vitis vinifera* L.) wines. *J. Food Composition Anal.* 10: 55-65.
- Thomas W. Clarkson, *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine* 11:303–317 (1998)
- Twett, M., *Ber.Deut.botan.Ges*, 24, 316,384 (1906)
- Zoecklein, W.B.; Marcy, E.J.; Williams, M.J.; Jasinski Y. (1997) Effect of native yeasts and selected strains of *Saccharomyces cerevisiae* on glycosyl glucose, potential volatile
- Herrero P., Sáenz-Navajas P., Culleré L., Ferreira V., Chatin A., Chaperon V., Litoux-Desrues F., Escudero A. (2016). Chemosensory characterization of Chardonnay and Pinot Noir base wines of Champagne. Two very different varieties for a common product. *Food Chemistry* 207 (2016) 239–250
- Cabrera, M. J., Morero, J., Ortega, J. M., & Medina, M. (1988). Formation of ethanol, higher alcohols, esters and terpenes by five strains in musts from Pedro Ximenez grapes in various degrees of ripeness. *American Journal of Enology and Viticulture*, 39, 283-287.
- Patel, S., & Shibamoto, T. (2002). Effect of different strains of *Saccharomyces cerevisiae* on production of volatiles in Napa Gamay wine and Petite Sirah wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(20), 5649-5653.
- Plata, C., Millan, C., Mauricio, J. C., & Ortega, J. M. (2003). Formation of ethylacetate and isoamyl acetate by various species of wine yeasts. *Food Microbiology*, 20(20), 217-224.
- Jiang, B., & Zhang, Z. (2010). Volatile compounds of young wines from Cabernet Sauvignon, Cabernet Gernischt and Chardonnay varieties grown in the Loess Plateau Region of China. *Molecules*, 15, 9184-9196.

Tusseau D. & Benoit C., (1987) Routine High-Performance Liquid Chromatographic determination of carboxylic acids in wines and Champagne. *Journal of Chromatography*, 395, 323-333

Garcia Romero E. and Siinchez Mufioz G.,(1993). Determination of organic acids in grape musts, wines and vinegars by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 655 111-117

Caccamo F., Carfagnini G., Di Corcia A. and Samperi R., (1986). Improved High-Performance Liquid Chromatographic assay for determining organic acids in wines. *Journal of Chromatography*, 362 47-53

Bogart K., Bisson L. (2006): Persistence of vegetal characters in winegrapes and wine. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 33, 3, 195-211.

Jackson R. S. (2014) *Wine Science Principles and Applications*

McMurry, J. (2005). *Οργανική Χημεία. Τόμος I.*

Βαλαβανίδης, Α. Π. (2006). *Φασματοσκοπία οργανικών ενώσεων. (Ε. Τ. χημείας Π. Αθηνών,Ed.)*.

Καψημάλη Δ. (2008). Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση μεθόδου μορφοειδικού προσδιορισμού μονομεθυλο- και ανόργανου υδραργύρου σε βιολογικά υγρά με μικροεκχύλιση στερεής φάσης από υπερκείμενη αέρια φάση (HS-SPME) και αέρια χρωματογραφία σε σύζευξη με φασματόμετρο μάζας (GC-MS). *Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης*

Σουφλερός, Ε. Η. (1997α) *Οινολογία. Επιστήμη και Τεχνολογία, Τόμος I. Θεσσαλονίκη.*

Σουφλερός, Ε. Η. (1997). *Οίνος και αποστάγματα: Μέθοδοι ανάλυσης. Θεσσαλονίκη :Τυπογραφία Παπαγεωργίου 1997.*

Σταυρακάκης Μ. Ν. (2010). *Αμπελογραφία. Τροπή Εκδόσεις*

Χαρβαλιά Α., Μπένα-Τζούρου Ε. (1982) Τα φαινολικά συστατικά και το χρώμα των ελληνικών οίνων. *Ελληνικά Οινολογικά Χρονικά*, 2: 1-71.