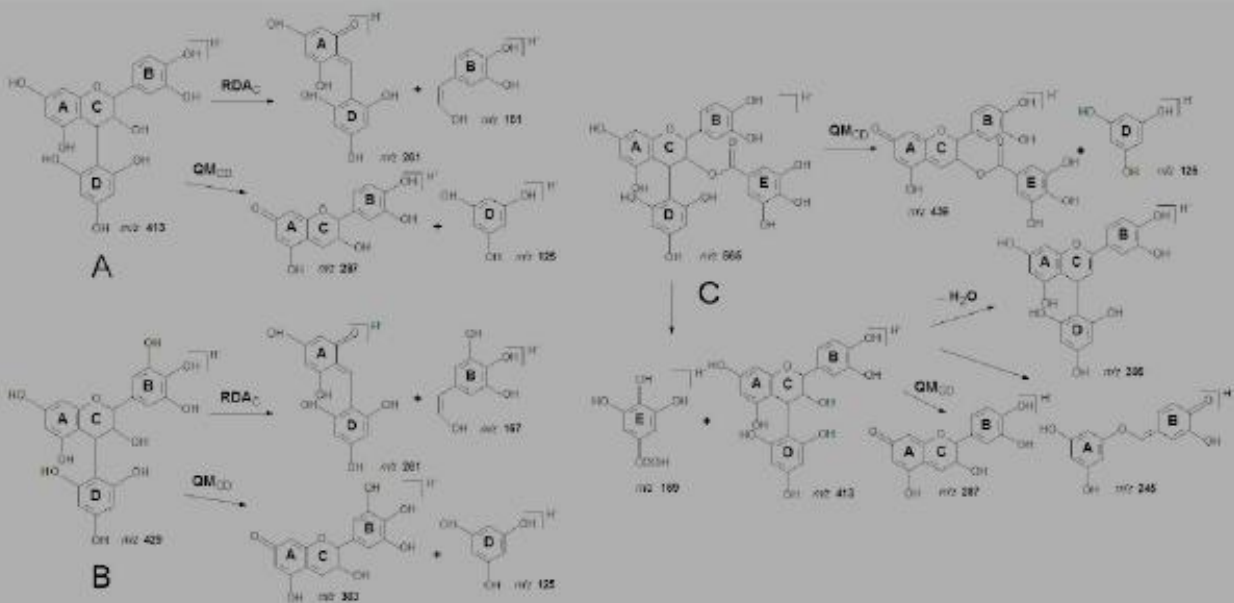




ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΔΠΜΣ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ-ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Παρακολούθηση της μεταβολής των δομικών χαρακτηριστικών των ταννινών, τεσσάρων οίνων από γηγενείς Κρητικές ποικιλίες μετά από την οξειδωτική και αναγωγική τους παλαίωση



Characteristic fragmentation of flavan-3-ols phloroglucinol adducts. (A) (+)-Catechin or (-)-epicatechin; (B) (-)-Epigallocatechin; (C) (-)-Epicatechin-3-O-gallate.

ΝΙΚΗ Α. ΝΙΚΟΛΗ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Σταματίνα Καλλιθρακα

ΑΘΗΝΑ 2017



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΔΠΜΣ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ-ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Παρακολούθηση της μεταβολής των δομικών χαρακτηριστικών των ταννινών, τεσσάρων οίνων από γηγενείς Κρητικές ποικιλίες μετά από την οξειδωτική και αναγωγική τους παλαίωση.

ΝΙΚΗ Α. ΝΙΚΟΛΗ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Σταματίνα Καλλιθρακα

ΑΘΗΝΑ 2017



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Παρακολούθηση της μεταβολής των δομικών χαρακτηριστικών των ταννινών, τεσσάρων οίνων από γηγενείς Κρητικές ποικιλίες μετά από την οξειδωτική και αναγωγική τους παλαίωση.

ΝΙΚΗ Α. ΝΙΚΟΛΗ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Σταματίνα Καλλιθρακα

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καλλιθρακα Στ., Επίκουρος καθηγήτρια, τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου

Κοτσερίδης Γ., Επίκουρος καθηγητής, τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου

Μπινιάρη Αικ., Επίκουρος καθηγήτρια, τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε ο βαθμός πολυμερισμού mDP, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G και το ποσοστό των προδελφινιδών %P, των ταννινών, για τέσσερις κρητικές ποικιλίες και το κατά πόσο τα αποτελέσματα αυτά διαφέρουν μεταξύ των διαφορετικών περιεκτών στους οποίους πραγματοποιήθηκε η ωρίμανση των οίνων αλλά και κατά πόσο επηρεάζονται από την χρονική διάρκεια της οξειδωτικής και αναγωγικής τους παλαίωσης.

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε για τον τρύγο του 2013 στο Ηράκλειο της Κρήτης, και οι ποικιλίες ήταν δύο ερυθρές: Μανδηλαριά και Κοτσιφάλι και δύο λευκές: Βηλάνα και Δαφνί. Για την ωρίμανση των λευκών ποικιλιών χρησιμοποιήθηκαν βαρέλια από Ακακία, Γαλλική και Αμερικάνικη δρυ, δεξαμενή και δεξαμενή με ρινίσματα δρυός, ενώ για τις ερυθρές χρησιμοποιήθηκε επίσης βαρέλι από Καστανιά. Η οξειδωτική παλαίωση στους περιέκτες διήρκησε συνολικά ένα έτος, με τις δειγματοληψίες να πραγματοποιούνται στους 6 και 9 μήνες για τις λευκές και στους 3,6 και 9 μήνες για τις ερυθρές. Η αναγωγική παλαίωση στις φιάλες διήρκησε επίσης ένα έτος, με τις δειγματοληψίες να πραγματοποιούνται στους 15, 18 και 21 μήνες.

Οι αναλύσεις για τον προσδιορισμό του μέσου βαθμού πολυμερισμού, του ποσοστού εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G και του ποσοστού των προδελφινιδών %P, πραγματοποιήθηκαν με χρήση HPLC.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο κάθε περιέκτης έχει διαφορετικά επίδραση στην κάθε ποικιλία, γενικά όμως οι υψηλότερες τιμές

παρατηρήθηκαν στη γαλλική δρυ. Ως προς το χρόνο, δεν προέκυψε κάποιο γενικό συμπέρασμα, ενώ μεταξύ των ποικιλιών παρατηρήθηκε πως οι ερυθρές ποικιλίες έχουν μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού και μικρότερο ποσοστό προδελφινιδών από ότι οι λευκές, το οποίο δικαιολογεί την μεγαλύτερη στυφή αίσθηση που προσδίδουν.

Επιστημονική περιοχή εργασίας: Ηράκλειο Κρήτης

Λέξεις κλειδιά: βαθμός πολυμερισμού (mDP), ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G) , ποσοστό των προδελφινιδών (%P), κρητικές ποικιλίες, ωρίμανση, παλαίωση

ABSTRACT

The purpose of this particular experimental study, was to investigate the the proanthocyanidin composition: mean degree of polymerization of tannins (mDP), percentage of galloylation (% G) and percentage of prodelphinidins (% P) of four Greek- Cretan varieties and how much the results differ between the different types of aging and between the duration of their aging. The experiments carried on two red grape varieties (Mandilaria and Kotsifali) and on two white (Dafni and Bilana), for the vintage of 2013 at Hrakleio of Greece.

The white wines matured through alternative as well as traditional oak barrel systems: stainless steel tanks, stainless steel tanks with chips, barrels of acacia, french and american oak, whereas for the red grape varieties chestnut barrels were also used. After their maturation, wines aged also in bottles. The duration of the maturation was in total for one year, with sampling taking place at 6 and 9 months for the white varieties and at 3,6 and 9 months for the red varieties. The duration of the aging was also for one year, with sampling taking place at 15, 18 and 21 months.

For the determination of their mean degree of polymerization (mDP), percentage of galloylation (% G) and percentage of prodelphinidins (% P), the samples where analysed by HPLC.

The results showed that, each container had a different impact on each variety, but in general french oak barrels gave bigger values. As it concerns the time, no general conclusion arose. Whereas, between the varieties it was observed that the red ones had bigger

mDP and lesser percentage of prodelphinidins, fact that explains the bigger astringency they give at their wines.

Key words: mean degree of polymerization of tannins (mDP), percentage of galloylation (% G), percentage of prodelphinidins (% P), Cretan varieties, maturation, aging

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέποντα καθηγήτρια αυτής μου της εργασίας, την κα Καλλίθρακα Σταματίνα επίκουρου καθηγήτριας του Γ.Π.Α., για τη υποστήριξη και την καθοδήγησή της, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια της στην ορθή εκπόνηση της ερευνητικής μου μελέτης.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαιτέρως, τον επίκουρο καθηγητή του τμήματος κ. Κοτσερίδη Γεώργιο, τόσο για τη συμβουλή του, όσο και για τις πολύτιμες γνώσεις που μου παρείχε κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού αυτού προγράμματος, αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Ακόμα ευχαριστώ θερμά την κα Προξενιά Νίκη Ε.Ε.ΔΙ.Π. του Γ.Π.Α. για την συνεχή υποστήριξη, τις συμβουλές και την πολύτιμη βοήθεια της καθ' όλη τη διάρκεια του πειραματικού μέρους της μεταπτυχιακής μου μελέτης.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στην διδακτορική κ. Μαριάνθη Μπασαλέκου για την υποστήριξη, την υπομονή και την ανοχή που μου έδειξε, αλλά και για το φιλικό κλίμα που δημιούργησε καθώς και για την συνεργασία και τη πολύτιμη βοήθεια της, στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου μελέτης.

Ευχαριστώ επίσης την κ. Μπινιάρη Αικατερίνη και ως μέλος της εξεταστική μου επιτροπής, αλλά και για τις γνώσεις που μου παρείχε κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού μου.

Νίκη Νικολή

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	11
Ο ΚΑΡΠΟΣ ΤΗΣ ΑΜΠΕΛΟΥ	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	13
ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	13
2.1 Μη φλαβανοειδείς φαινόλες	14
2.2 Φλαβανοειδείς φαινόλες	16
2.2.1. Φλαβόνες	17
2.2.2. Ανθοκυάνες.....	18
2.2.3 Ταννίνες	18
2.2.3.1. Συμπυκνωμένες ταννίνες	20
2.2.3.2. Υδρολυμένες ταννίνες	21
2.2.3.3. Προανθοκυανιδίνες φλοιών, γιγάρτων και οίνων.....	23
2.2.3.4 Οργανοληπτική επίδραση των mDP, G%, P% στους οίνους	25
Κεφάλαιο 3 ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΟΙΝΟΥ	30
3.1 Ωρίμανση οίνου σε βαρέλια.....	30
3.1.1. Μη πτητικά φαινολικά συστατικά που εκχυλίζονται κατά την παραμονή του οίνου εντός των βαρελιών	32
3.1.2 Είδη ξύλου	33
3.1.2.1. Δρυς – Γαλλική.....	33
3.1.2.2. Δρυς – Αμερικάνικη	34
3.1.2.3. Καστανιά.....	35
3.1.2.4. Ακακία	35
3.1.2.5. Τσιπς ξύλου δρυός	36
3.2 Παλαίωση οίνου σε φιάλες	37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	39
4.1. Μανδηλαριά	39
4.2. Κοτσιφάλι	40
4.3. Βηλάνα.....	41
4.4. Δαφνί.....	42
Κεφάλαιο 5	43
ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ	43
5.1. Σκοπός του πειράματος.....	43
5.2. Περιγραφή πειραματικού μέρους	44
5.2.1. Υλικά.....	44
5.2.3 Μέθοδοι	46
5.2.3.1. Εξάτμιση – Συμπύκνωση	46
5.2.3.2. Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης	46
5.2.3.3. Εξάτμιση – Συμπύκνωση	47
5.2.3.4. Λυοφιλίωση	47
5.2.3.5. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης	47
Κεφάλαιο 6	52
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	52
6.1 Πίνακας αποτελεσμάτων	53
6.2. Συσχετίσεις της σύστασης των προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) των ποικιλιών, μεταξύ περιεκτών και ανά διάρκεια ωρίμανσης/παλαίωσης.....	60
6.2.1 Μέσοι βαθμοί πολυμερισμού mDP	61
6.2.2 Ποσοστά εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G%.....	70
6.2.3 Ποσοστά προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών	78
6.3 Συσχετίσεις της σύστασης των προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) των ποικιλιών, μεταξύ περιεκτών και ανά μέσο όρο ωρίμανσης/παλαίωσης.....	88
6.3.1 Μέσοι βαθμοί πολυμερισμού mDP	88

6.3.2 Ποσοστά εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G%.....	91
6.3.3. Ποσοστά προδελφινιδών.....	93
6.4 Συγκρίσεις με βιβλιογραφία.....	96
Κεφάλαιο 7	99
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	106

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ο ΚΑΡΠΟΣ ΤΗΣ ΑΜΠΕΛΟΥ

Η ράγα αποτελείται από τον φλοιό, τη σάρκα και τα γίγαρτα.

ΦΛΟΙΟΣ

Ο φλοιός αποτελεί το 15% του συνολικού βάρους της ράγας και αποτελεί την κύρια πηγή αρωματικών ουσιών, πρόδρομων συστατικών της γεύσης και χρωστικών. Στον φλοιό εμπεριέχονται φλαβονοειδή φαινολικά συστατικά (ανθοκυάνες, φλοβονόλες και ταννίνες). (Watson B., 2003). Στις περιπτώσεις των ερυθρών ποικιλιών, ο φλοιός είναι δύο φορές πιο πλούσιος σε πολυφαινόλες σε σύγκριση με τις λευκές. Συγκεκριμένα, στο φλοιό των ερυθρών σταφυλών βρίσκεται η ολότητα των ανθοκυανών, οι οποίες καταλαμβάνουν συνήθως 3-4 σειρές κυττάρων κάτω από την επιδερμίδα. Ο φλοιός αποτελείται από την επιδερμίδα και την υποδερμίδα. (Κουράκου, 1998). Το εξωτερικό τοίχωμα των κυττάρων της επιδερμίδας λέγεται εφυμενίδα, η οποία καλύπτεται από ένα κηρώδες επικάλυμμα, την ανθηρότητα. Ο ρόλος της κέρινης ανθηρότητας είναι πολλαπλός: αποτελεί το σημαντικότερο εμπόδιο στην απώλεια ύδατος της ράγας, ενισχύει την άμυνα στα εγκαύματα που προκαλούν οι ηλιακές ακτίνες, συμβάλλει στην αντοχή στις προσβολές σε παθογόνα και έντομα και συγκρατεί τους ζυμομύκητες. Κάτω από την επιδερμίδα βρίσκεται η υποδερμίδα, η οποία αποτελείται από 6-10 στιβάδες κυττάρων μεγαλύτερων διαστάσεων από εκείνα της επιδερμίδας. Στα χυμοτόπια αυτών των κυττάρων βρίσκονται οι ανθοκυάνες. (Σταυρακάκης, 2013).

ΣΑΡΚΑ

Η σάρκα αποτελεί το 78% του συνολικού βάρους της ράγας και αποτελείται από σάκχαρα (κυρίως γλυκόζη και φρουκτόζη), οργανικά

οξέα (αρχικά τρυγικό και μηλικό), κατιόντα μετάλλων (ιδιαίτερα κάλιο), αζωτούχα συστατικά (διαλυτές πρωτεΐνες, αμμωνία και αμινοξέα), πηκτινικές ουσίες (δομικά στοιχεία των κυτταρικών τοιχωμάτων από πολυμερή των πολυγαλακτουρονικών οξέων) και μη φλαβονοειδή φαινολικά συστατικά (παράγωγα του βενζοϊκού και κινναμωμικού οξέος και στιλβλένια). (Watson, B., 2003). Η σάρκα αποτελείται από το μεσοκάρπιο και το ενδοκάρπιο και περικλείει τα γίγαρτα. Στη σάρκα διακρίνονται τρεις ζώνες κυττάρων χωρίς σαφή διαχωριστικά όρια: Η εξωτερική και μεσαία ζώνη (μεσοκάρπιο) και η εσωτερική ζώνη (ενδοκάρπιο).

ΓΙΓΑΡΤΑ

Τα γίγαρτα αποτελούν το 4% του βάρους της ράγας, εμπεριέχουν μη φλαβονοειδή και φλαβονοειδή φαινολικά συστατικά από τα οποία σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση είναι οι ταννίνες. (Watson B., 2003). Κάθε ράγα μπορεί να περιέχει από 1-4 γίγαρτα (εκτός τις αγίγαρτες ποικιλίες). Αποτελείται από τη σάρκα ή λευκωματώδη ιστό, το έμβρυο και εξωτερικά από το κέλυφος και είναι πλούσιο σε ελαιώδεις ουσίες και φαινολικά παράγωγα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Φαινολικά συστατικά ονομάζονται τα υδροξυλιωμένα παράγωγα των αρωματικών υδρογονανθράκων, τα οποία περιέχουν ένα ή περισσότερα υδροξύλια σε αντικατάσταση ισάριθμων υδρογόνων, συνδεδεμένων με τα άτομα άνθρακα του δακτυλίου (βενζολικός), (Κουράκου, 1998). Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν ένα από τα πιο σημαντικά ποιοτικά χαρακτηριστικά των οίνων, καθώς συνεισφέρουν στα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά και συγκεκριμένα στο χρώμα, στην στυφότητα και στην πικράδα. (Santos-Buelga, et al., 2009). Προσφέρουν αντιοξειδωτική και αντιβακτηριδιακή προστασία και ευθύνονται για τις θετικές ή αρνητικές μεταβολές της οινικής ποιότητας κατά τη συντήρηση και παλαίωση των οίνων. (Κουράκου, Σ., 1998). Τα φαινολικά συστατικά του οίνου προέρχονται κυρίως από το σταφύλι (στον φλοιό των ραγών αλλά και στα γίγαρτα), ενώ δευτερεύουσα πηγή τους είναι το ξύλο των βαρελιών. Πολύ μικρές ποσότητές τους, σχηματίζονται κατά τον μεταβολισμό των ζυμών. Ο ρόλος τους στο σταφύλι είναι κατά κύριο λόγο αντιμικροβιακός, αλλά σε μικρότερο βαθμό προστατεύουν από τις προσβολές από έντομα και από την κατανάλωση από ζώα (Jackson, 2008).

Η φαινολική σύσταση των οίνων εξαρτάται από:

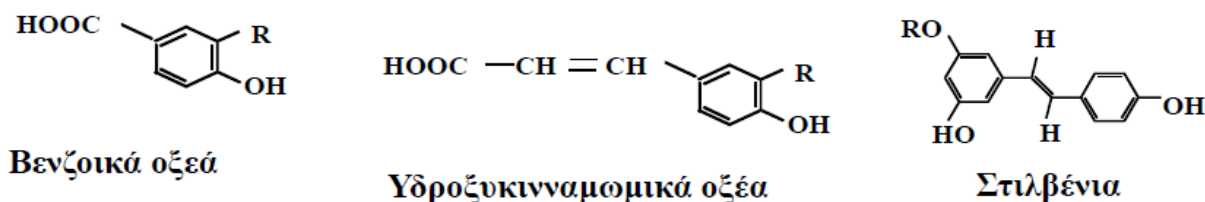
- την ποικιλία (διαφορετικές ποσότητες, αναλογίες)
- το μικροκλίμα (θερμοκρασία, βροχοπτώσεις, ηλιοφάνεια)
- τις καλλιεργητικές τεχνικές
- τον τρόπο οινοποίησης

-την ωρίμανση

Οι φαινόλες ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις μη φλαβανοειδείς φαινόλες και τις φλαβανοειδείς φαινόλες.

2.1 Μη φλαβανοειδείς φαινόλες

Στις μη φλαβανοειδείς υπάγονται τα μονομοριακά φαινολικά παράγωγα που βρίσκονται στο σταφύλι και στον οίνο. Η παρουσία τους στον οίνο οφείλεται είτε στο σταφύλι, όπου απαντούν στους φλοιούς και στη σάρκα, είτε στο ξύλο των βαρελιών που χρησιμοποιήθηκαν για την ωρίμανση. Κύριοι εκπρόσωποι είναι τα φαινολοξέα και ειδικότερα τα παράγωγα του βενζοϊκού (Σχήμα 1, Πίνακας 1) και του κινναμωμικού οξέος (Σχήμα 1, Πίνακας 2) και τα στυλβένια (Σχήμα 1). (Σουφλερός, Ε.Η. 2000). Τα φαινολοξέα απαντούν στα σταφύλια ως ετεροζίτες ή εστέρες (ταννίνες γαλλικού και ελλαγικού), όμως κατά την οινοποίηση και συντήρηση των οίνων υδρολύονται αργά, με όξινη υδρόλυση οι ετεροζίτες και με αλκαλική οι εστέρες, με αποτέλεσμα στους οίνους να βρίσκονται και σε ελεύθερη μορφή.



Σχήμα 1: Χημική δομή βενζοϊκού οξέος, υδροξυκινναμωμικού οξέος, στυλβένιου

Πίνακας 1 : Φαινολικά οξέα, παράγωγα του βενζοϊκού οξέος.

Βενζοϊκό οξύ	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Π-υδροξυβενζοϊκό	H	H	OH	H
Πρωτοκατεχινικό οξύ	H	OH	OH	H
Βανιλλικό οξύ	H	OCH ₃	OH	H
Γαλλικό οξύ	H	OH	OH	OH
Συριγγικό οξύ	H	OCH ₃	OH	OCH ₃
Σαλικυλικό οξύ	OH	H	H	H

Πίνακας 2 :Φαινολικά οξέα, παράγωγα του κανναμωμικού οξέος.

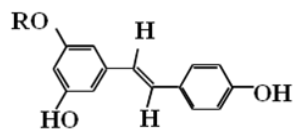
Κινναμωμικό οξύ	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Π-κουμαρικό οξύ	H	H	OH	H
Καφεϊκό οξύ	H	OH	OH	H
Φερουλικό οξύ	H	OCH ₃	OH	H
Σιναπικό οξύ	H	OCH ₃	OH	OCH ₃

Από τα βενζοϊκά οξέα το σταφύλι περιέχει κυρίως γαλλικό οξύ, το οποίο βρίσκεται συνήθως υπό τη μορφή εστέρων των φλαβονολών-3 (κατεχίνες).

Από τα κινναμωμικά οξέα, μια μικρή ποσότητα βρίσκεται σε ελεύθερη μορφή, τα περισσότερα είναι εστεροποιημένα, κυρίως με τρυγικό οξύ, ενώ κάποια είναι ενωμένα με γλυκόζη. Τα υδροξυκινναμωμικά οξέα είναι και τα επικρατέστερα στο σταφύλι και βρίσκονται στα χυμοτόπια των κυττάρων του φλοιού και της σάρκας υπό τη μορφή των εστέρων με τρυγικό οξύ (καφεοτρυγικό, π-κουμαροτρυγικό, φερουλοτρυγικό). Οι εστέρες αυτοί είναι ιδιαίτερα ευοξειδωτα συστατικά του γλεύκους και ευθύνονται για το καφέτιασμα των λευκών γλευκών. (Ribéreau-Gayon, et al., 2006)

Από τα στυλβένια το κυριότερο που υπάρχει στα σταφύλια είναι η ρεσβερατρόλη (3,5,4'-τρι-υδροξυ-στυλβένιο) η οποία βρίσκεται με τη μορφή *trans*- καθώς και το παράγωγό της με τη γλυκόζη (Σχήμα 4) . Παράγεται σε περιπτώσεις στρες, όπως μετά από προσβολή από

μύκητες. Η ρεσβερατρόλη, που έχει σημαντικές θεραπευτικές ιδιότητες, εκχυλίζεται από τους φλοιούς κατά την ερυθρά οينوποίηση. Η περιεκτικότητα της στους οίνους είναι της τάξης των 1-3mg/L.



Στιλβένιο

(Σχήμα 4. 3,5,4' -τρι-υδροξυ-στιλβένιο
(ρεσβερατρόλη)

Οι ερυθρές ποικιλίες και οίνοι περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες μη φλαβονοειδών φαινόλων σε σχέση με τις αντίστοιχα λευκές, στους ερυθρούς οίνους οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από 100 έως 200 mg/L, ενώ στους λευκούς από 10 έως 20 mg/L. Στην συγκέντρωση αυτή των λευκών οίνων περιλαμβάνονται κυρίως βενζοϊκά και κινναμωμικά οξέα. (Ribereau-Gayon, 1964, Weinges and Piretti,1972)

2.2 Φλαβανοειδείς φαινόλες

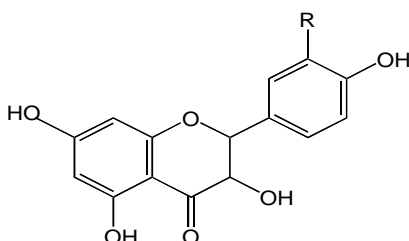
Στις φλαβανοειδείς φαινόλες ανήκουν οι φαινόλες που αποτελούνται από δύο βενζολικούς δακτύλιους ενωμένους με ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο πυρουλίου και χαρακτηρίζονται από ένα βασικό σκελετό με 15 άτομα άνθρακα (C₆-C₃-C₆). Με τον όρο πολυφαινόλες προσδιορίζονται και τα παράγωγα των φαινολικών συστατικών που προκύπτουν με υποκατάσταση της βασική τους δομής (π.χ. εστέρες, μεθυλεστέρες, γλυκοζίτες).

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι:

- ❖ Φλαβόνες
- ❖ Ανθοκυάνες
- ❖ Ταννίνες

2.2.1.Φλαβόνες

Οι 3-υδροξυ-φλαβόνες ή φλαβονόλες (Σχήμα 4) αποτελούν τις κίτρινες χρωστικές των φυτών και διακρίνονται ανάλογα με την μορφή του πλάγιου δακτυλίου σε καιμπφερόλη, κερκετίνη και μυρισετίνη. Στο σταφύλι βρίσκονται στο υπόδερμα του φλοιού της ράγας στις 2-3 πρώτες στοιβάδες των κυττάρων. Τα συστατικά αυτά περιέχονται στους φλοιούς των σταφυλιών με τη μορφή των μονογλυκοζιτών-3 ή των μονογλυκουρονοζιτών. Στους ερυθρούς οίνους, λόγω της εύκολης υδρόλυσης των συστατικών αυτών, συναντώνται ελεύθερα τα άγλυκα συστατικά τους και οι συγκεντρώσεις (περίπου 10 mg/L) διαφοροποιούνται σε σχέση με τις αντίστοιχες των σταφυλιών (Σουφλερός, Ε.Η. 2000). Οι ποικιλίες σταφυλιών που έχουν παχύ φλοιό ή μεγάλη τιμή λόγου φλοιού / όγκου ράγας οδηγούν στην παραγωγή οίνων με μεγάλη περιεκτικότητα σε αυτές τις ουσίες, η παρουσία των οποίων συμβάλλει σημαντικά στην σταθερότητα του χρώματος του οίνου. (McDonald et al., 1998)



Σχήμα 4. Φλαβόνη

2.2.2. Ανθοκυάνες

Είναι οι κυριότερες ερυθρές χρωστικές του φυτικού βασιλείου. Στο σταφύλι βρίσκονται στο υπόδερμα του φλοιού της ράγας στις 2-3 πρώτες στοιβάδες των κυττάρων. Από χημική άποψη οι ανθοκυάνες είναι παράγωγα του φαινυλ-2 βενζοπυριλίου. Από το μόριο του φαινυλο-2 βενζοπυριλίου προκύπτουν οι διάφορες ανθοκυανιδίνες του σταφυλιού, που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τον έναν πλευρικό δακτύλιο. Ανάλογα με την μορφή του πλευρικού δακτυλίου διακρίνουμε τις εξής ανθοκυανιδίνες: κυανιδίνη, παιονιδίνη, δελφινιδίνη, πετουνιδίνη και μαλβιδίνη. Οι ανθοκυανιδίνες στη φύση συναντώνται ενωμένες με κάποιο σάκχαρο στο μόριό τους, που στην περίπτωση των σταφυλιών αυτό το σάκχαρο είναι η γλυκόζη και ονομάζονται ανθοκυανίνες.

2.2.3 Ταννίνες

Οι ταννίνες είναι φαινολικά συστατικά του σταφυλιού που βρίσκονται στους φλοιούς, στα γίγαρτα και στους βοστρύχους. Είναι ενώσεις χωρίς ομοιομορφία στη χημική τους δομή για αυτό και είναι δύσκολο να δοθεί συγκεκριμένος ορισμός. Μπορούν όμως να οριστούν με βάση την ιδιότητα τους να ενώνονται με τις πρωτεΐνες ή άλλα πολυμερή, όπως οι πολυζαχαρίτες, και να σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις. (Gawel, R., 1998, Ribéreau-Gayon, et al., 2006, McRae JM

et al.,2010) Σε αυτήν τους την ιδιότητα οφείλεται η πικρή γεύση και η στυφότητα που προσδίδουν στους οίνους. Η στυφότητα δεν είναι γεύση αλλά μια αίσθηση ξηρότητας που οφείλεται στην χημική αντίδραση που προκαλείται από την συγκόλληση των ταννινών με τις πρωτεΐνες της σιέλου, με αποτέλεσμα η σιέλος να χάνει την λειτουργία της και την δυνατότητα της να υγραίνει το στόμα.

Από χημική άποψη οι ταννίνες είναι μεγαλομόρια με φαινολικό δακτύλιο, που προκύπτουν από τον πολυμερισμό απλών φαινολών. Το μοριακό βάρος των δραστικών ταννινών πρέπει να κυμαίνεται από 500 έως 3.500 για να δώσουν τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες. Αν τα μόρια των ταννινών είναι πολύ μικρά δεν υπάρχουν αρκετές ενεργές θέσεις με συνέπεια οι ενώσεις που σχηματίζονται με τις πρωτεΐνες να είναι ασταθής. Αν πάλι τα μόρια είναι υπερβολικά μεγάλα τότε δεν μπορούν να πλησιάσουν αρκετά τις πρωτεΐνες και έτσι δεν μπορούν να ενωθούν. (Gawel, R., 1998, Ribéreau-Gayon, et al., 2006, McRae JM et al.,2010)

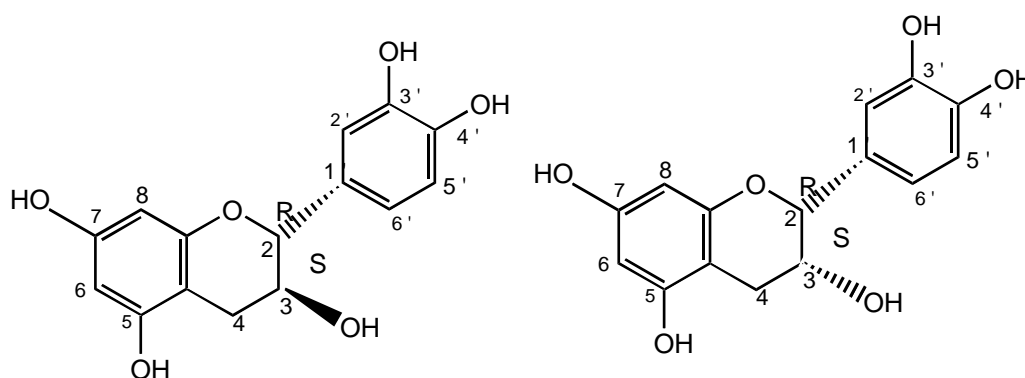
Ανάλογα με την φύση της βασικής μονάδας οι ταννίνες διακρίνονται σε συμπυκνωμένες ταννίνες (ή ταννίνες της κατεχίνης με δομική μονάδα τη φλαβανόλη-3: Μονομερής, ολιγομερής ή πολυμερής φλαβάν-3-όλες ή προανθοκυανιδίνες) (Cheynier et al., 2006, Vidal et al.,2003) και σε υδρολυόμενες ταννίνες (ή ταννίνες του γαλλικού οξέος, με δομική μονάδα το γαλλικό ή ελλαγικό οξύ). (Σουφλερός, E.H. 2000)

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

mg/L σε οίνους από μη απολασπωμένα γλεύκη (Κοτσερίδης, Γ., 2006).

2.2.3.1. Συμπυκνωμένες ταννίνες

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες ή αλλιώς προανθοκυανιδίνες, βρίσκονται στο σταφύλι, σε φλοιούς και γίγαρτα. Η ονομασία προανθοκυανιδίνες προέρχεται από το γεγονός ότι με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον απελευθερώνουν ανθοκυανιδίνες. Είναι οι πιο άφθονες φαινολικές ενώσεις, αντιπροσωπεύοντας το 25-50% των συνολικών φαινολικών ενώσεων που συναντιόνται στο σταφύλι. (Somers, 1971) Σχηματίζονται από αντιδράσεις πολυμερισμού της προκυανιδίνης. Είναι πολυμερή, περισσότερο ή λιγότερο πολύπλοκα, της φλαβονολης-3 (κατεχίνη), και συγκεκριμένα της (+) κατεχίνης και της (-) επικατεχίνης (Σχήμα 6). (Σουφλερός, Ε.Η. 2000, Dixon et al., 2005)



Σειρά κατεχίνης

(+) κατεχίνη = 2R, 3S

(-) κατεχίνη = 2S, 3R

Σειρά επικατεχίνης

(+) επικατεχίνη = 2S, 3S

(-) επικατεχίνη = 2R, 3R

(Σχήμα 5. Δομή των φλαβανολών-3, προδρόμων των προκυανιδινών και των ταννινών.)

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες συνεισφέρουν σημαντικά στην στυφάδα και πικράδα των σταφυλιών και των οίνων και συμμετέχουν στα διάφορα στάδια της ωρίμανσης των οίνων. (Gawel, 1998, Peleg et al., 1999, Cheynier et al., 2006, Vidal et al., 2003) Προσφέρουν στους οίνους αντιοξειδωτική και αντιβακτηριακή προστασία, συμμετέχουν στο ανεπιθύμητο σιδηρικό θόλωμα των οίνων μέσω των ενώσεων που σχηματίζουν με το σίδηρο και κατά τη συντήρηση και τη παλαίωση του οίνου εξακολουθούν να πολυμερίζονται δημιουργώντας μεγαλομοριακά σύμπλοκα στα οποία οφείλονται τα ιζήματα των χρωστικών ουσιών. Με την ωρίμανση οι ταννίνες αλληλεπιδρούν λιγότερο με τις πρωτεΐνες με αποτέλεσμα την μείωση της στυφής γεύσης του οίνου. Τέλος, η μεταβολή του χρώματος στους οίνους από ζωηρό ερυθρό σε κεραμιδί καθώς και η σταθεροποίηση του, είναι αποτέλεσμα του πολυμερισμού των ταννινών σε συνδυασμό με την επίδραση του οξυγόνου, του σιδήρου αλλά και άλλων παραγόντων. (Somers, 1971, Ribéreau-Gayon, 2006, Cheynier et al., 2006). Συμπερασματικά, στις ερυθρές ποικιλίες, οι ταννίνες δίνουν γεύση, δομή, σώμα, σταθερότητα στο χρώμα και αντοχή στον χρόνο ενώ προκαλούν καφέτιασμα στις λευκές ποικιλίες. Για αυτό, όχι άδικα, θεωρούνται ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες της ποιότητας των οίνων. (Singleton 1992, Dixon et al., 2005, Fulcrand et al., 2006).

2.2.3.2. Υδρολυμένες ταννίνες

Οι υδρολυμένες ταννίνες αποτελούνται από ένα μόριο σακχάρου, κυρίως γλυκόζης ή ένα μόριο πολυσακχαρίτη, του οποίου πολλά υδροξύλια είναι εστεροποιημένα με διάφορα φαινολικά οξέα. Ανάλογα με το φαινολικό οξύ, οι υδρολυόμενες ταννίνες διακρίνονται σε ελλαγικές ταννίνες και γαλλοτανίνες από τις οποίες απελευθερώνεται ελλαγικό και γαλλικό οξύ αντίστοιχα κατά την όξινη υδρόλυση τους. (Ribéreau-Gayon, et al., 2006)

Οι δύο κύριες ελλαγικές ταννίνες είναι η βεσκαλαγίνη και η κασταλαγίνη. Οι ελλαγικές ταννίνες αντιπροσωπεύουν το 10% του ξηρού βάρους του ξύλου της δρυός (Scalbert, et al., 1988), με την κασταλαγίνη να αντιπροσωπεύει το 40% του βάρους των ελλαγικών και την βεσκαλαγίνη το 60% (Fernández de Simón, et al., 1999). Έχει βρεθεί επίσης, πως έχουν σπουδαία αντιοξειδωτική δράση και προστατεύουν τα υπόλοιπα συστατικά του οίνου από την οξείδωση. (Navarro et al., 2016) Οι υδρολυόμενες ταννίνες δεν συναντώνται στο σταφύλι αλλά αφθονούν στο ξύλο της δρυός καθώς επίσης αποτελούν τις κύριες εμπορικές ταννίνες που χρησιμοποιούνται στην κατεργασία των οίνων. (Ribéreau-Gayon, et al., 2006)

Έρευνες έχουν δείξει πως όσο χαμηλότερο το PH του οίνου τόσο μεγαλύτερη είναι η εκχύλιση ελλαγικών ταννινών από το ξύλο στον οίνο. Αυτό σημαίνει ότι λευκοί οίνοι κατά την ωρίμανση μέσα σε βαρέλι ή με χρήση oak chip, αποκτούν περισσότερες ελλαγικές ταννίνες από ότι οι ερυθροί κάτω από αντίστοιχες συνθήκες. (María Navarro, et al., 2016)

Για το κάψιμο του ξύλου, έχει βρεθεί πως όσο αυξάνεται τόσο μειώνεται η συγκέντρωση των ελλαγικών ταννινών. Οι συνολικές ελλαγικές ταννίνες με χαμηλό κάψιμο ξύλου είναι τρεις φορές

περισσότερες από ότι με μεσαίο κάψιμο και πέντε φορές μεγαλύτερες από ότι με υψηλό. (María Navarro, et al., 2016)

Όσον αφορά τα έτη χρήσης του βαρελιού, έχει βρεθεί πως μετά το δεύτερο έτος χρήσης, το ποσοστό των ελλαγικών ταννινών μειώνεται κατά 60%. (María Navarro, et al., 2016)

2.2.3.3. Προανθοκυανιδίνες φλοιών, γιγάρτων και οίνων

Οι προανθοκυανιδίνες των γιγάρτων αποτελούνται μόνο από προκυανιδίνες, δηλαδή από μονομερής, ολιγομερής και πολυμερής φλαβαν-3-όλες, (Prieur, et al., 1994, Souquet, et al., 1996) και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από ότι των φλοιών. (Escribano-Bailon et al., 1995, Sun, B. S et al., 1999, De Freitas et al., 2000) Συγκεκριμένα αποτελούνται από: (+)-κατεχίνη (C), και (-)-επικατεχίνη (EC), είναι εστεροποιημένες με γαλλικό οξύ-%G (γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης) (ECG) (Prieur et al., 1994, Romeyer et al., 1986, Czochanska et al., 1979) και έχουν μέσο βαθμό πολυμερισμού- mDP 12.

Οι προανθοκυανιδίνες των φλοιών αποτελούνται από προκυανιδίνες και προδελφινιδίνες. Οι προκυανιδίνες είναι η (+)-κατεχίνη (C) και η (-) -επικατεχίνη (EC), και αποτελούνται και από προδελφινιδίνη ή αλλιώς επιγαλλοκατεχίνη (EGC) (Prieur, et al., 1994, Souquet, et al., 1996), είναι εστεροποιημένες με γαλλικό οξύ (ECG), σε μικρότερο ποσοστό (%G), από ότι των γιγάρτων. (Cheynier, et al., 2006) και έχουν μέσο βαθμό πολυμερισμού-mDP 30.

Οι ταννίνες των φλοιών δηλαδή, διαφέρουν από τις ταννίνες των γιγάρτων ως προς την παρουσία προδελφινιδίνης-P, μεγαλύτερου μέσου βαθμού πολυμερισμού-mDP και μικρότερου ποσοστού

εστεροποίησης με γαλλικό οξύ-%G. (Vidal et al., 2003, Chira et al., 2009, Lorrain et al., 2011)

Οι προανθοκυανιδική σύσταση των οίνων αποτελείται από προκυανιδίνες και προδελφινιδίνες. (Gonzalez-Manzano, et al., 2004). Η συγκέντρωσή των οποίων εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες. Αρχικά, εξαρτάται από την προανθοκυανιδική σύσταση των φλοιών και των γιγάρτων των σταφυλιών από τα οποία προέρχεται, τα οποία εξαρτώνται από την ποικιλία της αμπέλου. Ποικιλίες με μικρές ράγες (πχ Pinot noir) ή μεγάλο αριθμό γιγάρτων ανά ράγα (πχ Ξινόμαυρο, Μανδηλαριά) περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις προκυανιδινών. Η διάρκεια της εκχύλισης (παραμονή γλεύκους με στέμφυλα) καθώς και η τεχνική οινοποίησης επίσης επηρεάζει σημαντικά την συγκέντρωση των προκυανιδινών. Κατά την πρώτη φάση της ερυθρής οινοποίησης εκχυλίζεται κυρίως η κατεχίνη, η οποία είναι ευδιάλυτη και μονομοριακή, από τους φλοιούς των ραγών. Στην συνέχεια εκχυλίζονται οι κατεχίνες και οι προκυανιδίνες από τα γίγαρτα. (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Αυτό σημαίνει ότι σε μικρής διάρκειας εκχύλισης, για τα ερυθρά σταφύλια, πχ 5-6 μέρες, δεν προλαβαίνουν να εκχυλιστούν οι κατεχίνες και οι προκυανιδίνες από τα γίγαρτα. Ενώ για τις λευκές ποικιλίες, που συνήθως δεν εφαρμόζεται καθόλου εκχύλιση, οι αντίστοιχοι οίνοι αποκτούν ελάχιστες προκυανιδίνες σε σχέση με τους ερυθρούς οίνους. Έχει βρεθεί πως σε ξηρούς λευκούς οίνους η συνολική περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά κυμαίνεται από 50 μέχρι 250 mg/L, δηλαδή λιγότερο από το 10% της αντίστοιχης τιμής στους ερυθρούς οίνους. (Ribéreau-Gayon, et al., 2006). Από τις φλαβονοειδείς φαινόλες, στους λευκούς οίνους συναντώνται: κατεχίνες, προκυανιδίνες και φλαβονόλες. (Ribereau-Gayon, 1964, Weinges et al.,1972)

Στους οίνους οι προανθοκυανιδίνες προέρχονται κυρίως από τα γίγαρτα. Η εκχύλιση από τους φλοιούς παρεμποδίζεται λόγω

μεγαλύτερου βαθμού πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών των φλοιών από ότι των γιγάρτων, με αποτέλεσμα την προσρόφηση τους σε στερεά σωματίδια, την ένωση τους με πρωτεΐνες, την οξείδωση και τον πολυμερισμό. Δηλαδή, τα μονομερή και ολιγομερή φαινολικά (των γιγάρτων) εκχυλίζονται πιο εύκολα, ενώ τα πολυμερή (των φλοιών) εκχυλίζονται δυσκολότερα ή δεν εκχυλίζονται καθόλου.

Οι προανθοκυανιδίνες επηρεάζουν σε πολύ σημαντικό βαθμό τους οίνους. Εκτός από την στυφάδα και την πικράδα που αποδίδουν στους οίνους, επηρεάζουν και άλλες παραμέτρους. Η σταθεροποίηση του χρώματος των ερυθρών οίνων επιτυγχάνεται μέσω της ένωσης των ανθοκυανών με τις ταννίνες μέσω φαινόμενων συγχρωματισμού και συμπύκνωσης (Somers T.C, et al., 1974). Καθοριστική είναι και η συμβολή τους στην παλαίωση των οίνων, καθώς συμμετέχουν στα διάφορα στάδια της δρώντας αντιοξειδωτικά και αντιβακτηριδιακά ενώ συμμετέχουν και στο ανεπιθύμητο σιδηρικό θόλωμα των οίνων μέσω των ενώσεων που σχηματίζουν με το Fe. (Ribéreau-Gayon, et al., 2006). Συμπερασματικά, οι προανθοκυανιδίνες αποδίδουν σώμα, αντοχή στο χρόνο και σταθερότητα του χρώματος των οίνων κατά την παλαίωση.

2.2.3.4 Οργανοληπτική επίδραση των mDP, G%, P% στους οίνους

Η συμβολή του μέσου βαθμού πολυμερισμού- mDP, του ποσοστού εστεροποίησης με γαλλικό οξύ-%G και του ποσοστού των προδελφινιδίων-%P των ταννινών, στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων είναι πολύ σημαντική.

Στυφάδα - βαθμός πολυμερισμού

Η ένταση της στυφάδας σχετίζεται με την συγκέντρωση των προανθοκυανιδινών αλλά και με τον μέσο βαθμό πολυμερισμού

τους. Έρευνα έχει δείξει πως συγκέντρωση ταννινών ως και 2,5 g/l οίνου, έχει ως αποτέλεσμα ο οίνος να είναι μαλακός και ισορροπημένος ενώ συγκέντρωση ταννινών άνω των 2,5 g/l έχει ως αποτέλεσμα ο οίνος να είναι στυφός και πικρός. (De Freitas, 1995)

Για το αν η στυφάδα αυξάνεται ή μειώνεται με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού δεν υπάρχει συμφωνία μεταξύ των ερευνητών. Σύμφωνα με τους Glories (1994) και Ribéreau-Gayon et al., (2006) η στυφάδα των συμπυκνωμένων ταννινών μειώνεται με τον πολυμερισμό. Ενώ σύμφωνα με άλλες έρευνες (Peleg et al., 1999, Chira et al., 2009, Scollary et al., 2012, Wen Ma, et al., 2014) όσο αυξάνεται ο βαθμός πολυμερισμού των ταννινών τόσο αυξάνεται η στυφάδα του οίνου. Άλλη έρευνα (Mirabel, 2000) υποστηρίζει πως η στυφάδα αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των προανθοκυανιδινών, (έως 20 μονάδες φλαβονολών) και έπειτα μειώνεται, όταν πλέον το μόριο δεν είναι διαλυτό ή πολύ ογκώδες για να δεσμευτεί από τις πρωτεΐνες. Τα ίδια αποτελέσματα βρέθηκαν και από άλλους ερευνητές (Sun et al., 2013) με την μόνη διαφορά στον αριθμό των μονάδων φλαβονολών- 8 με 10 μονάδες φλαβονολών αντί για 20.

Για την σχέση του βαθμού πολυμερισμού με την παλαίωση τα αποτελέσματα των ερευνών είναι ξανά αντικρουόμενα. Σύμφωνα με τους McRae McRae, et al., (2012) κατά την ωρίμανση του οίνου, ο βαθμός πολυμερισμού αυξάνεται ενώ σύμφωνα με τους Lorrain, et al., (2011) και Chira (2012) ο βαθμός πολυμερισμού μειώνεται.

Ανεξάρτητα όμως με την αύξηση ή την μείωση του βαθμού πολυμερισμού, όσο ωριμάζει ένας οίνος τόσο λιγότερο επιδρούν οι ταννίνες με τις πρωτεΐνες, με αποτέλεσμα την μείωση της επιθετικής στυφάδας και το μαλάκωμα του οίνου.

Στυφάδα- ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ-G%,

Για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ-G%, έχει βρεθεί πως αυξανόμενο, αυξάνει την ένταση της στυφής αίσθησης του οίνου (Charlton, et al., 2002) καθώς αυξάνει τα σημεία σύνδεσης των ταννινών με τις PRPs πρωτεΐνες (πρωτεΐνες πλούσιες σε προλίνη) της σιέλου. (Wen Ma, et al., 2014)

Στυφάδα- ποσοστό των προδελφινιδών-% P

Για το ποσοστό των προδελφινιδών-% P, στους οίνους, υπάρχει αρνητική συσχέτιση μεταξύ αυτού και της στυφάδας. Δηλαδή όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό των προδελφινιδών, τόσο χαμηλότερη είναι και η στυφάδα του οίνου. (Cosme et al., 2009, Chira et al., 2015) Η συμβολή του στην μείωση της στυφής αίσθησης έχει βρεθεί πως είναι πολύ σημαντική καθώς σε έρευνα (Fernandez, et al., 2007) που πραγματοποιήθηκε σε οίνους Carmenere και Cabernet Sauvignon, βρέθηκε πως οι οίνοι της ποικιλίας Carmenere ήταν λιγότερο στυφοί από ότι οι οίνοι της ποικιλίας Cabernet Sauvignon, παρόλο που είχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση προκυανιδινών και μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού, αυτό το αποτέλεσμα οφείλεται πιθανότατα στο μεγαλύτερο ποσοστό προδελφινιδών που έχουν οι οίνοι Carmenere. Ωστόσο, άλλη μελέτη (Vidal et al., 2003) υποστηρίζει πως τα κύρια χαρακτηριστικά των ταννινών που επηρεάζουν την στυφή αίσθηση, είναι ο βαθμός πολυμερισμού και το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ.

Πικράδα – βαθμός πολυμερισμού

Στους οίνους, η πικρή γεύση οφείλεται κυρίως στις φλαβαν-3-όλες και στα πολυμερή τους (Hufnagel et al., 2008, Noble, 1994), ωστόσο μπορεί επίσης να οφείλεται σε κάποιες φλαβονόλες (Saenz-

Navajas, et al., 2010), καθώς και σε υδροξυκινναμωμικά και βενζοϊκά οξέα οξέα (Peleg et al., 1995, Verette, et al., 1988). Όσον αφορά το μοριακό μέγεθος των προκυανιδινών, έχει βρεθεί πως τα μονομερή αποδίδουν πιο πικρή γεύση από ότι τα πολυμερή (Arnold et al., 1980, Robichaud et al., 1990, Noble 1999, Peleg et al., 1999, Ribéreau-Gayon et al., 2006). Μελέτη (Peleg et al., 1999) απέδειξε πως τα μονομερή είναι περισσότερο πικρά από ότι στυφά, τα τριμερή είναι περισσότερο στυφά από ότι πικρά, ενώ τα διμερή είναι εξίσου πικρά και στυφά. Όσο αυξάνεται δηλαδή η ωρίμανση του οίνου, η πικράδα μειώνεται, καθώς αυξάνεται ο βαθμός πολυμερισμού. (Noble, 1994, Peleg et al., 1999, Wen Ma, et al., 2014) Για αυτό η γεύση των νέων οίνων που περιλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες ολιγομερών (φλαβονοειδή με λιγότερες από 4 μονάδες, κυρίως διμερή και τριμερή) περιγράφεται ως σκληρή (πικρή και στυφή) ενώ η γεύση των ώριμων οίνων που περιλαμβάνουν περισσότερες πολυμερισμένες φαινόλες (πολυμερή με 8-10 ή και περισσότερες μονάδες) περιγράφεται ως πιο ήπια (λιγότερο πικρή αλλά στυφή). (Noble, 1994)

Πικράδα- ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ-G%,

Για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ-G%, έχει βρεθεί πως αυξανόμενο επιφέρει αύξηση της πικράδας του οίνου. (Arnold & Noble, 1978, Robichaud et al., 1990, Vidal et al., 2003, Wen Ma, et al., 2014)

Πικράδα- ποσοστό των προδελφινιδών-% P

Μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε φλοιούς δύο ποικιλιών της Κροατίας (Plavac mali και Babic) έδειξε πως υπάρχει αρνητική

συσχέτιση μεταξύ του ποσοστού προδελφινιδών και της πικράδας.
(N. Curko et al., 2013)

Κεφάλαιο 3

ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΟΙΝΟΥ

3.1 Ωρίμανση οίνου σε βαρέλια

Η παλαίωση του οίνου σε βαρέλια, είναι μια πολύ γνωστή πλέον οινολογική πρακτική για την βελτίωση της ποιότητας του οίνου και των οργανοληπτικών του χαρακτηριστικών. Η πρακτική αυτή τροποποιεί τη σύνθεση του οίνου χάρη στα συστατικά που εκχυλίζονται από το ξύλο αλλά και των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα όταν το οξυγόνο διαπερνά τους πόρους του ξύλου. (Castro-Vazquez et al., 2011, Jarauta et al., 2005)

Τα συστατικά που εκχυλίζονται από το ξύλο διακρίνονται σε πτητικά και μη. Τα πτητικά συστατικά που εκχυλίζονται, βελτιώνουν το άρωμα του οίνου και είναι τα cis και trans ισομερή της ουίσκι λακτόνη, η φουρφουράλη και τα παράγωγα της, οι φαινολικές αλδεύδες όπως η βανιλίνη και η συριναλδεύδη και πτητικές φαινόλες όπως η ευγενόλη, η γουαϊακόλη και οι αιθύλ και βινυλ-φαινόλες. (Kleopatra et al.,2013)

Τα μη πτητικά συστατικά είναι η λιγνίνη, οι υδρολυόμενες ταννίνες, και οι αλδεύδες. (Kleopatra et al.,2013) Αυτά προσδίδουν στον οίνο αντιοξειδωτική προστασία (Alanon et al., 2011) και έχουν επίδραση στην στυφάδα και στην πικράδα. (Glabasnia et al., 2006, Saenz-Navajas, et al, 2012a, 2012b).

Από τους πόρους του ξύλου εισέρχονται μικρό-ποσότητες οξυγόνου (1,66-2,5 ml ανά λίτρο οίνου, ανά μήνα (Nevares et al., 2008)) που συμμετέχουν στην οξείδωση των συστατικών των οίνων και σε φυσικό-χημικά φαινόμενα που σταθεροποιούν το χρώμα και

βελτιώνουν το άρωμα των οίνων. (L.J. Perez-Pietro et al.,2002) Ακόμα, μέρος της οξειδωτικής επίδρασης στον οίνο κατά τη διάρκεια της παλαίωσης σε βαρέλι, αποτελεί η μείωση των φαινολικών συστατικών, λόγω της συμπύκνωσης που λαμβάνει χώρα μεταξύ των ελεύθερων ανθοκυανών και των ταννινών.

Επιπλέον, η διαύγεια και η σταθεροποίηση του οίνου ευνοείται όταν αυτός ωριμάζει σε βαρέλια, λόγω του μικρού μεγέθους των βαρελιών και άρα της μικρότερης απόστασης που έχουν να διανύσουν τα σωματίδια. Η διαύγηση επίσης ευνοείται λόγω της απορρόφησης ορισμένων αιωρούμενων σωματιδίων του οίνου από τους πόρους του ξύλου. Η καθίζηση των κολλοειδών αιωρημάτων, που ευνοείται από την χαμηλή θερμοκρασία, καθίσταται ευκολότερη και αποτελεσματικότερη. (Σουφλερός, Ε.Η. 2000).

Επίσης σημαντική επίδραση των βαρελιών παρατηρείται και στο χρώμα του οίνου, καθώς το χρώμα του σταθεροποιείται χάρη στην αντίδραση των ελεύθερων ανθοκυανών με τις ταννίνες και την παρουσία της ακεταλδεύδης που παράγεται από την μερική οξείδωση της αιθανόλης από το οξυγόνο. Τέλος, ο οίνος παρουσιάζεται πιο "μαλακός" στη γεύση λόγω της καθίζησης των ταννινών έπειτα από την συμπύκνωσή τους. (Σουφλερός, Ε.Η. 2000).

Η διάρκεια της παλαίωσης σε βαρέλι που απαιτείται για να παραχθεί οίνος με την επιθυμητή ποιότητα εξαρτάται από τον τύπο του οίνου που θέλει να παράξει ο οινοποιός, από τις δυνατότητες της ποικιλίας και από το είδος της οινοποίησης που ακολουθήθηκε. Ένας οίνος με ισορροπημένη ταννική δομή, που έχει ήδη διαμορφωθεί σωστά, είναι πιθανό να υποβαθμιστεί σε περίπτωση παρατεταμένης παλαίωσης. Αντίθετα, ένας οίνος με υψηλή συγκέντρωση φαινολικών συστατικών απαιτεί πιο μακροχρόνια παλαίωση προκειμένου να μαλακώσουν οι ταννίνες.

Οι δεξαμενές αποτελούν ένα αδρανές μέσο πλήρως αεροστεγές, το καταλληλότερο για την αποθήκευση του οίνου, όχι όμως ευεργετικό για την ωρίμανση του εξαιτίας της αδυναμίας αλληλεπίδρασης αυτών των δύο μέσων (οίνου και μετάλλου). (Σουφλερός, Ε.Η. 2000).

3.1.1. Μη πτητικά φαινολικά συστατικά που εκχυλίζονται κατά την παραμονή του οίνου εντός των βαρελιών

Οι μη πτητικές φαινολικές ενώσεις που εκχυλίζονται από τα συστατικά του ξύλου στον οίνο, είναι κυρίως οι υδρολυόμενες ταννίνες, οι οποίες περιλαμβάνουν τις ελλαγικές ταννίνες και τις γαλλοταννίνες. Από τις δύο τελευταίες ενώσεις απελευθερώνονται ελλαγικό και γαλλικό οξύ, αντίστοιχα, έπειτα από την όξινη υδρόλυσή τους.

Οι δύο κύριες ελλαγικές ταννίνες είναι η βεσκαλαγίνη και η κασταλαγίνη διαλυτές στο νερό και εξαιρετικά διαλυτές σε αλκοολικά διαλύματα. Άλλη μια ομάδα ενώσεων οι οποίες έχουν ανιχνευθεί σε οίνους που παλαιώνουν σε βαρέλια είναι οι κουμαρίνες. Πρόκειται για ενώσεις οι οποίες παράγονται από τα κινναμωμικά οξέα. Οι κουμαρίνες είναι μόρια που βρίσκονται κατά κύριο λόγο στο ξύλο της δρυός του οποίου η υγρασία μειώνεται στα επιθυμητά επίπεδα με φυσικό και όχι με τεχνητό τρόπο. Εντοπίζονται είτε με την μορφή γλυκοζιτών είτε ως άγλυκες ενώσεις. Παρά το γεγονός ότι η συγκέντρωσή τους στον παλαιωμένο οίνο είναι σε πολύ μικρά ποσά, η επίδρασή τους στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου είναι σημαντική.

Ακόμα από το ξύλο της δρυός εκχυλίζονται φαινολικά οξέα, με κύριο οξύ, το γαλλικό, τα οποία παράγονται από την υδρόλυση των γαλλοταννινών και ενδεχομένως της λιγνίνης. Επίσης εκχυλίζονται και στυλβένια όπως η ρεσβερατρόλη που έχει σπουδαία αντιοξειδωτική δράση.

Η οργανοληπτική επίδραση της εκχύλισης των μη πτητικών συστατικών στους οίνους είναι η εξής : Τα φαινολικά οξέα (γαλλικό οξύ) προσδίδουν όξινη γεύση, οι κουμαρίνες (άγλυκα) έχουν δριμεία γεύση, ενώ οι γλυκοζίτες τους είναι πολύ πικροί, οι ελλαγικές ταννίνες είναι πιο στυφές σε σύγκριση με τις γαλλικές ταννίνες, οι οποίες δίνουν μια πικρή, όξινη εντύπωση.

Συμπερασματικά βλέπουμε πως η παραμονή του οίνου στο βαρέλι μπορεί να έχει δύο αντίθετα αποτελέσματα . Αφενός ενισχύει την τραχύτητα λόγω των φαινολικών συστατικών που απελευθερώνει και αφετέρου μαλακώνει τις συμπυκνωμένες ταννίνες λόγω της αύξησης του βαθμού πολυμερισμού τους, και τελικά της κατακρήμνισης τους. Το τελικό αποτέλεσμα εξαρτάται από τις σχετικές εντάσεις αυτών των δύο αντίθετων φαινομένων. Υπάρχει δηλαδή ο κίνδυνος ο οίνος να γίνει πιο σκληρός, ανάλογα με την ταννική δομή του και τα χαρακτηριστικά των βαρελιών (προέλευση, τύπος, κατασκευή κ.λπ).

3.1.2 Είδη ξύλου

3.1.2.1. Δρυς – Γαλλική

Το κυριότερο είδος ξύλου που χρησιμοποιείται για την κατασκευή βαρελιών είναι η δρυς (βελανιδιά). Έχουν βρεθεί περισσότερα από

150 είδη δρυς αλλά μόνο τρία χρησιμοποιούνται στην παλαίωση των οίνων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται δύο γαλλικές δρυς, η *Quercus robur* και *Quercus petraea* και μια αμερικάνικη η *Quercus alba* (λευκή δρυς). Η *Quercus petraea* και η *Quercus alba* θεωρούνται ότι συνεισφέρουν στον οίνο περισσότερα αρωματικά συστατικά από ότι *Quercus robur*. Η τελευταία θεωρείται ότι παρέχει τις περισσότερες ελλαγικές ταννίνες, ενώ η *Q. alba* τις λιγότερες. (Masson et al., 1994, Díaz-Maroto et al., 2008). Στη βαρελοποιεία χρησιμοποιούνται κυρίως η *Q. petraea* και *Q. alba* (Vivas, 2002).

Η γαλλική δρυς δίνει μαλακές ταννίνες με αίσθηση ελαφριάς γλυκύτητας σε συνδυασμό με φρουτώδη αρώματα. Αποδίδει οσμές μπαχαρικών, ξηρών καρπών σε συνδυασμό με αρώματα ώριμων κόκκινων φρούτων στους ερυθρούς οίνους και οσμές πυρηνόκαρπων και αρώματα λουλουδιών όπως γιασεμί και τριαντάφυλλο στους λευκούς.

Η παλαίωση ερυθρών οίνων σε γαλλικά δρύινα βαρέλια, έχει βρεθεί ακόμα, πως οδηγεί σε σταθεροποίηση του χρώματος, χαμηλότερη στυφότητα και μηδενισμό των χορτωδών αρωμάτων (Garde-Cerdán, et al., 2006).

3.1.2.2. Δρυς – Αμερικάνικη

Η αμερικάνικη δρυς (*Quercus alba*), είναι λευκή δρυς με σχετικά γρήγορη ανάπτυξη, πλατείς ιστούς και χαμηλή συγκέντρωση ταννινών στο ξύλο. Η αμερικανική δρυς προσδίδει στον οίνο πιο έντονο άρωμα στόματος από ότι η γαλλική με πιο γλυκιά και χροιά βανίλιας, καθώς η αμερικανική έχει δύο έως τέσσερις φορές περισσότερες λακτόνες. Από την γαλλική δρυς μόνο το 20 με 25% του δέντρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή βαρελιού,

ενώ η αμερικανική δρυς μπορεί να προιονιστεί, γεγονός που την καθιστά τουλάχιστον δυο φορές πιο οικονομική. Η εντονότερη οξειδωση και η ταχύτερη απελευθέρωση των αρωμάτων της, βοηθάει τους οίνους να χάσουν τη στυπτικότητα και την τραχύτητα γρηγορότερα, το οποίο καθιστά την αμερικανική δρυ το ξύλο επιλογής για συντομότερες ωριμάνσεις - έξι έως δέκα μήνες.

3.1.2.3. Καστανιά

Η καστανιά (*Castanea sativa*) είναι το δεύτερο ξύλο, μαζί με την δρυ, που εγκρίνεται από τον ΟΙV για την παλαίωση του οίνου. Εμφανίζει παρόμοιο πολυφαινολικό προφίλ με την δρυ, ωστόσο περιέχει υψηλότερη συγκέντρωση πολυφαινολών χαμηλού μοριακού βάρους (παρέχοντας μεγαλύτερη αντιοξειδωτική προστασία στους οίνους), περισσότερες ταννίνες και δίνει ξύλο πλουσιότερο σε γαλλικό οξύ και γαλλόταννίνες. (Alañón, et al., 2012, Canas, et al., 2000, Sanz et al., 2010) Έχει χαμηλότερο κόστος από τη δρυ και λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης ταννινών χρησιμοποιείται για την παραγωγή οινολογικών προϊόντων εμπλουτισμού σε ταννίνες. Τα βαρέλια της καστανιάς έχουν μεγάλο πορώδες, για αυτό και θα πρέπει να επικαλύπτονται με παραφίνη για να αποτραπεί η υπερβολική απώλεια οίνου μέσω της εξάτμισης καθώς και η οξειδωση του οίνου.

3.1.2.4. Ακακία

Η ακακία (*Robinia pseudoacacia*), δίνει ξύλο μεγάλης πυκνότητας και τραχύ, ενώ παρουσιάζει μικρή περιεκτικότητα σε υδρολυόμενες ταννίνες με αποτέλεσμα να προσδίδει στο οίνο πολύ μικρές ποσότητες τόσο σε ελλαγικό όσο και γαλλικό οξύ, σε σχέση με την δρυ. (M. Sanz, et al., 2010) Δίνει πολύ καλά αποτελέσματα σε λευκούς οίνους κυρίως λόγω της έλλειψης της έντονης γεύσης

ξύλου, προσδίδοντας τους χαρακτηριστικά ανθέων και φρούτων. Έχει χρησιμοποιηθεί σε οίνους όπως Sauvignon Blanc, Pinot Blanc, Viognier and Chardonnay, δίνοντας καλά αποτελέσματα, προσδίδοντας τους φρεσκάδα και τροπικές νότες. (<http://www.winesandvines.com/template.cfm?section=news&content=72757>) Επίσης, έχει αυξηθεί η χρήση της στην οξοποίηση, χάρη στην καλή μεταφορά του αέρα διαμέσου του ξύλου, η οποία ευνοεί την αύξηση του ρυθμού οξοποίησης. (M.J. Torija et al., 2009)

3.1.2.5. Τσιπς ξύλου δρυός

Η χρήση των τσιπς ξύλου δρυός (oak chips) είναι μια μέθοδος ωρίμανσης των οίνων που χρησιμοποιείται εδώ και λίγα χρόνια ως εναλλακτική μέθοδος για την ωρίμανση του οίνου έναντι της χρήσης βαρελιού. (Alamo et al., 2006) Τα oak chips είναι μικρά κομμάτια ξύλου βελανιδιάς που εμβαπτίζονται μέσα στον οίνο. Ο οίνος δηλαδή περιβάλλει το ξύλο, ενώ στο βαρέλι συμβαίνει το αντίθετο, το ξύλο περιβάλλει τον οίνο. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι αυτής του βαρελιού. Αρχικά πετυχαίνουμε αύξηση της επιφάνειας εκχύλισης καθώς όπως αναφέρθηκε το ξύλο βρίσκεται όλο μέσα στον οίνο οπότε εκμεταλλευόμαστε όλη την επιφάνεια του, ενώ με την χρήση του βαρελιού εκμεταλλευόμαστε μόνο ένα 40% του ξύλου του. (Arapitsas et al., 2004, Koussissi et al., 2009) Επιπλέον, με τη μέθοδο αυτή ο χρόνος που απαιτείται για την ωρίμανση των οίνων είναι αρκετά μικρότερος από ότι με το βαρέλι (A. Pollnitz et al., 1999) και επιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμός πολυμερισμού των φαινολών. (M. Del Alamo et al., 2004) Επίσης, από αυτά προκύπτει πως η χρήση των oak chips στην ωρίμανση των οίνων, είναι αρκετά οικονομικότερη από ότι η χρήση των βαρελιών καθώς η παρασκευή τους είναι ευκολότερη,

αξιοποιείται όλο το μέρος του δέντρου που κόβεται και η διάρκεια της παλαίωσης είναι πιο σύντομη.

Δύο σημαντικές διαφορές στις μεθόδους αυτές είναι ότι: Πρώτων με την χρήση των oak chips είναι καλό να εφαρμόζεται ανάδευση εντός της δεξαμενής, για να επιτευχθεί καλύτερη εκχύλιση των φαινολικών και αρωματικών συστατικών. Επίσης, στην μέθοδο με το βαρέλι επιτυγχάνεται οξυγόνωση του οίνου διαμέσου των πόρων του ξύλου και των χασμάτων των σανίδων ενώ με τα chips επειδή δεν συμβαίνει αυτό είναι απαραίτητη η μικρο-οξυγόνωση του οίνου για την πραγματοποίηση των απαραίτητων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Τα oak chips απαντούν στις εξής μορφές: σε μορφή σκόνης (poudre), σε πριονίδι (broyats) και σε τεμαχίδια ξύλου (medium size). Κάθε μια από αυτές τις μορφές απαντάται σε διάφορους βαθμούς καψίματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση σκόνης δεν επιτρέπεται από την νομοθεσία.

3.2 Παλαίωση οίνου σε φιάλες

Στην φιάλη ο οίνος υπόκειται σε αναγωγική παλαίωση, καθώς το κλείσιμο της φιάλης με πώμα εξασφαλίζει σχεδόν απόλυτη απουσία οξυγόνου. Στην πραγματικότητα εισέρχεται μια πολύ μικρή ποσότητα οξυγόνου, δια μέσου των πόρων του φελλού και του κενού που υπάρχει ανάμεσα στον οίνο και στο φελλό. (Σουφλερός, Ε.Η. 2000) Η ποσότητα του οξυγόνου υπολογίζεται από 0,1 έως 8 μl ανά ημέρα. (Lopez N,et al.,2009). Αυτό ισχύει στην περίπτωση χρήσης φυσικού φελλού και χωρίς να χρησιμοποιείται αδρανές αέριο (άζωτο ή αργό) στο κενό που υπάρχει μέσα στη φιάλη. Η παλαίωση του οίνου μέσα στο σχεδόν αυτό αναερόβιο περιβάλλον επιτρέπει την ανάπτυξη του

«μπουκέτου» δίνοντας ιδιαίτερη και ευχάριστη οσμή στον οίνο, καθώς και αυξάνει το «λιπαρό» και το «ξώδες» του οίνου. (Σουφλερός, Ε.Η. 2000)

Η επίδραση της φιάλης στην παλαίωση του οίνου είναι πολύ σημαντική. Περιλαμβάνει αύξηση της σταθερότητας του χρώματος οίνου, διαύγηση και αύξηση της πολυπλοκότητας των φαινολικών συστατικών. Η πολυπλοκότητα των φαινολικών συστατικών αυξάνεται λόγω της συμπύκνωσης και του πολυμερισμού των φαινολικών συστατικών που υπάρχουν στον οίνο. (Alamo, D. M., et al., 2006)

Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης του οίνου στη φιάλη, οι φαινολικές ενώσεις συμμετέχουν σε πολύαριθμες χημικές αντιδράσεις. Οι συμπυκνωμένες χρωστικές μετασχηματίζονται με σταδιακό ρυθμό ανάμεσα σε ελεύθερες ανθοκυάνες και σε άγχρωμες φαινόλες (κυρίως πολυμερή και μονομερή φλαβανόλες). Αυτές οι ενώσεις σχηματίζονται τόσο παρουσία όσο και απουσία οξυγόνου, οι αντιδράσεις πολυμερισμού που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της παλαίωσης του οίνου σε φιάλη είναι κυρίως αναερόβιες και επηρεάζονται κυρίως από την θερμοκρασία παρά από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. (Gómez Plaza, et al., 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ

4.1. Μανδηλαριά

Η καλλιέργεια της ποικιλίας συνιστάται στις περιοχές των Κυκλάδων, των Δωδεκανήσων, του Λασιθίου, του Ηρακλείου, του Ρεθύμνου και των Χανίων. Απαντάται και με τα συνώνυμα Κουντούρα μαύρη, Δουμπραίνα μαύρη και Μαντηλάρι. Το φύλλο της είναι μεγάλο, πεντάκολπο, πεντάλοβο, παχύ, σκληρό και ανθεκτικό. Η άνω επιφάνεια του ελάσματος είναι βαθυπράσινη, λεία, ενώ η κάτω έχει χρώμα καστανό, εξαιτίας του πυκνού βαμβακώδους χνοασμού. Ο μισχικός κόλπος έχει σχήμα λύρας ή V κλειστού. Το σταφύλι είναι μέτριο ως μεγάλο, απλό, κωνικό ή κυλινδροκωνικό και έντονα πυκνόρραγο. Η ράγα είναι μεγάλη, σχεδόν σφαιρική, καλυμμένη από μεγάλες ποσότητες κηρρώδους ανθηρότητας. Η επιδερμίδα είναι παχιά, σκληρή και με χρώμα σκούρο μπλε. Είναι έγχρωμη ποικιλία, παραγωγική, μέσης πρωιμότητας, με πλήρη ωρίμανση από τις αρχές του Σεπτεμβρίου. Δίνει γλεύκος με περιεκτικότητα σε σάκχαρα ως 22 % και σε οξύτητα 5 % σε τρυγικό, ανάλογα με την περιοχή που καλλιεργείται. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό γνώρισμα της ποικιλίας είναι η μεγάλη περιεκτικότητα των ραγών σε ταννίνη και χρωστικές, είναι μια από τις πιο πλούσιες σε χρώμα ερυθρές ποικιλίες. Εξαιτίας της ιδιαιτερότητας αυτής το γλεύκος χρησιμοποιείται για την ενίσχυση του χρώματος του γλεύκους άλλων ποικιλιών, όπως είναι το Κοτσιφάλι, το Αθήρι και το Ασύρτικο. (Σταυρακάκης, Μ. 2010).

4.2. Κοτσιφάλι

Το Κοτσιφάλι είναι μια εκλεκτή έγχρωμη ελληνική ποικιλία οινοποιίας που καλλιεργείται κυρίως στην Κρήτη και σποραδικά στις Κυκλάδες. Οι περισσότερες καλλιεργούμενες εκτάσεις (περίπου 11.500 στρέμματα) βρίσκονται στο νομό Ηρακλείου την Κρήτης, όπου και παράγονται οι οίνοι Ονομασίας Προέλευσης Ανωτέρας Ποιότητας (Ο.Π.Α.Π.) "Πεζά" και "Αρχάνες". Οι οίνοι αυτοί παράγονται από συνοινοποίηση της ποικιλίας Κοτσιφάλι (70-75%) με την ποικιλία Μανδηλαριά (25-30%). Είναι ποικιλία ζωνρή και παραγωγική, με μεγάλη γονιμότητα οφθαλμών. Διαμορφώνεται σε κυπελλοειδή αλλά κυρίως σε γραμμοειδή σχήματα μόρφωσης Royat (ιδιαίτερα μετά από τις αναμπελώσεις) και δέχεται βραχύ κλάδεμα καρποφορίας. Παράγει κατά μέσο όρο δύο σταφύλια ανά καρποφόρο βλαστό, τα οποία βρίσκονται συνήθως στον τρίτο και τέταρτο κόμβο. Τα σταφύλια της είναι συνήθως μετρίου μεγέθους, πυκνόρραγα και έχουν κυλινδροκωνικό σχήμα. Οι ράγες είναι μετρίου μεγέθους και ελλειψοειδούς σχήματος. Ο φλοιός έχει ερυθρομελανό χρώμα και η σάρκα είναι μαλακιά, άχρωμη και χυμώδης. Χαρακτηριστικό της ποικιλίας είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα που εύκολα αποκτούν τα σταφύλια και η έλλειψη σταθερότητας του χρώματος των παραγόμενων οίνων. Η ποικιλία αυτή από μόνη της δίνει οίνους μέτριου κόκκινου χρώματος με υψηλή περιεκτικότητα σε αλκοόλη και πλούσιο άρωμα. Συνήθως όμως συνοινοποιείται με την ποικιλία Μανδηλαριά, η οποία προσφέρει άφθονο και σταθερό χρώμα. Οι οίνοι Ο.Π.Α.Π. που παράγονται στην Κρήτη, από αυτή τη συνοινοποίηση, χαρακτηρίζονται από το άρωμα και την ευχάριστη γεύση της ποικιλίας Κοτσιφάλι και από το ρουμπινί χρώμα που δίνει η ποικιλία Μανδηλαριά. Πρόκειται για ερυθρούς ξηρούς οίνους για τους οποίους απαιτείται ελάχιστος χρόνος παλαίωσης σε βαρέλι ένα έτος. (Σταύρακας, 2010)

4.3. Βηλάννα

Λευκή ποικιλία της Κρήτης, καλλιεργούμενη στους νομούς Ηρακλείου και Λασιθίου και σποραδικά στους νομούς Ρεθύμνης και Χανίων, καταλαμβάνοντας συνολικά μια έκταση κοντά στα 3.500 στρέμματα. Είναι ζωηρό, εύρωστο, πολύ παραγωγικό φυτό, ανθεκτικό στην φόμοψη, αλλά ευαίσθητο στο ωίδιο, τον περονόσπορο, το βοτρυτή (κυρίως όταν το σύστημα διαμόρφωσης που ακολουθείται δημιουργεί αυξημένη υγρασία και έλλειψη αερισμού στην περιοχή των σταφυλιών) και την ξηρασία. Παρουσιάζει καλή συγγένεια με τα περισσότερα υποκείμενα που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν, καθώς και με αυτά που χρησιμοποιούνται σήμερα στην Ελλάδα. Διαμορφώνεται σε κύπελλο και γραμμικό αμφίπλευρο κορδόνι (Royat) και δέχεται κλάδεμα κοντό στα 2 μάτια. Καλύτερες αποστάσεις φύτευσης για την ποικιλία αυτή και για τις συνθήκες της Κρήτης θεωρούνται οι 2,20 x 1,40μ (325 φυτά/στρέμμα). Δίνει πιο ποιοτικά προϊόντα σε λοφώδεις περιοχές, σε επικλινή ξηρικά, αργιλασβεστώδη, αλλά και αργιλοαμμώδη εδάφη, που δέχονται την επίδραση της θάλασσας (ευνοϊκότερες για την ωρίμανση θερμοκρασίες). Αυξημένες στρεμματικές αποδόσεις, κοντό κορυφολόγημα, είναι παράγοντες υποβάθμισης της ποιότητας των σταφυλιών της Βηλάννα. Ξεκινά τη βλάστηση στα τέλη του Μάρτη και ωριμάζει μετά τα μέσα Σεπτεμβρη. Κάθε καρποφόρα κληματίδα φέρνει 2-3 σταφύλια μέτρια, που ξεπερνούν τα 350g, κωνικά, πυκνόρραγα, που κόβονται δύσκολα (Εικ.3.3) . Οι ράγες είναι μέτριες, 2,4g, σφαιρικές ως ελαφρά ωοειδείς, με φλοιό λεπτό, κιτρινόλευκου χρωματισμού, με στίγματα (πρέκνες) και σάρκα γλυκιά, εύγευστη, με 1-3 μικρά γίγαρτα. Οι ράγες αντιπροσωπεύουν το 96,5% του βάρους του σταφυλιού. Το κρασί της Βηλάννα, όταν αυτή καλλιεργείται σωστά, στα κατάλληλα εδάφη και με μικρό φορτίο ανά πρέμνο, είναι μετρίου ως υψηλού

αλκοολικού τίτλου, καλής οξύτητας, μέτρια αρωματικό, με τάση οξειδωσης, γι' αυτό και χρειάζεται προσοχή στην οινοποίηση. Από την ποικιλία αυτή παράγεται ο λευκός ξηρός οίνος Ονομασίας Προελεύσεως "Πεζά", ο λευκός ξηρός οίνος Ονομασίας Προελεύσεως "Σητεία" (μαζί με το Θραψαθήρι), καθώς και ορισμένοι Τοπικοί Οίνοι (Κρητικός, Λασιθιώτικος, Ηρακλειώτικος, Κισσάμου). (Σταύρακας, 2010)

4.4. Δαφνί

Λευκή ποικιλία που καλλιεργείται στους νομούς Ηρακλείου της Κρήτης και τις Κυκλάδες. Είναι μια από τις σπάνιες και αρχαιότερες κρητικές ποικιλίες που είχε εγκαταλειφθεί από τους παραγωγούς και πρόσφατα σώθηκε από την εξαφάνιση. Η ποικιλία οφείλει το όνομα της στο ομώνυμο φυτό (τη Δάφνη) λόγω της ομοιότητας που παρουσιάζουν τα αρώματά τους. Χαρακτηριστικό της ποικιλίας είναι τα θαυμάσια πρωτογενή αρώματα τα οποία βρίσκονται συγκεντρωμένα κυρίως στο φλοιό της ράγας. Είναι ποικιλία ζωηρή, μέτρια παραγωγικό, ανθεκτική στην ξηρασία, με ράγες μεγάλες, σφαιρικές, με διάφανη, μετρίου πάχους, κιτρινοπράσινη φλούδα, και σάρκα μέτρια γλυκιά, ελαφρά υπόξινη, αρωματική. Το παραγόμενο κρασί είναι σχετικά χαμηλής έως μετρίου περιεκτικότητας σε αλκοόλ, μέτριας οξύτητας με άρωμα που θυμίζει αυτό της δάφνης, μεγάλης έντασης και διάρκειας που φανερώνουν καθαρά την ποικιλία από την οποία προέρχεται, και με πλούσια γεύση. (Κονταξάκης, 2009)

Κεφάλαιο 5

ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

5.1. Σκοπός του πειράματος

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής είναι η μελέτη του μέσου βαθμού πολυμερισμού (mDP) και της προανθοκυανιδικής σύστασης (όσον αφορά το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G) και το ποσοστό προδελφινιδών (%P), τεσσάρων οίνων από Κρητικές ποικιλίες μετά από την οξειδωτική και αναγωγική τους παλαίωση. Οι μονοποικιλιακοί οίνοι είναι δύο ερυθροί: Μανδηλαριά και Κοτσιφάλι, δύο λευκοί: Βηλάνα και Δαφνί.

Για τις ανάγκες της μελέτης αυτής, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις αντιπροσωπευτικοί αμπελώνες των τεσσάρων ποικιλιών, από τη Ζώνη Π.Ο.Π Πεζά (περιοχή Αλαγνίου και Πανοράματος) στο Ηράκλειο Κρήτης.

Η διαδικασία οινοποίησης πραγματοποιήθηκε στο οινοποιείο «Λυραράκη» κατά τον τρύγο του 2013. Ακολουθήθηκε η κλασική μέθοδος οινοποίησης τόσο για τις ερυθρές όσο και για τις λευκές ποικιλίες. Μετά το τέλος της ζύμωσης οι οίνοι μεταφέρθηκαν σε περιέκτες για ωρίμανση. Για το Κοτσιφάλι και τη Μανδηλαριά επιλέχτηκαν 6 περιέκτες: δεξαμενή, δεξαμενή με ρυνίσματα δρυός, βαρέλια από Γαλλική και Αμερικάνικη δρυ, βαρέλια από Ακακία και βαρέλια από Καστανιά. Για τη Βηλάνα και το Δαφνί, επιλέχτηκαν 5 περιέκτες: δεξαμενή, δεξαμενή με ρυνίσματα δρυός, βαρέλια από Γαλλική και Αμερικάνικη δρυ και βαρέλια από Ακακία. Τα βαρέλια είχαν υποστεί μεσαίο κάψιμο και ανά συνθήκη χρησιμοποιήθηκε ένα

βαρέλι. Μετά την έναρξη της ωρίμανσης, κατά τα διαστήματα τριών, έξι και εννέα μηνών, εμφιαλώνονται δύο φιάλες από κάθε δείγμα οίνου. Η μια φιάλη χρησιμοποιείται άμεσα για αναλύσεις ενώ η δεύτερη φιάλη παραμένει σε αναγωγική παλαίωση. Τα δείγματα της αναγωγικής παλαίωσης αναλύονται μετά από ένα χρόνο παραμονής στη φιάλη, δηλαδή στα διαστήματα 15, 18 και 21 μηνών από τον χρόνο παραγωγής τους.

5.2. Περιγραφή πειραματικού μέρους

5.2.1. Υλικά

Για την διεξαγωγή των πειραματικών μεθόδων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά:

Υλικά Εργαστηρίου

- ❖ Πλαστικοί περιέκτες με αντίστοιχα πώματα
- ❖ Γυάλινοι περιέκτες με αντίστοιχα πώματα
- ❖ Εσφυρισμένες κωνικές φιάλες των 250 ml
- ❖ Κωνικές φιάλες διαφόρων μεγεθών.
- ❖ Ποτήρια ζέσεως διαφόρων μεγεθών
- ❖ Γυάλινες πιπέτες των 5, 20, 25 ml
- ❖ Ογκομετρικές φιάλες των 20, 50 ml
- ❖ Ογκομετρικοί κύλινδροι των 25, 50 ml
- ❖ Μαγνήτες διαφόρων μεγεθών για την ανάδευση των διαλυμάτων
- ❖ Πλαστικό πουάρ
- ❖ Ρολό parafilm
- ❖ Πλαστικά γάντια μιας χρήσης

- ❖ Πλαστικά δοχεία αποβλήτων
- ❖ Στήλες στερεάς εκχύλισης
- ❖ Erpendorf
- ❖ 0,2μm φίλτρα
- ❖ Σύριγγα HPLC
- ❖ Σύριγγα για το δείγμα
- ❖ Διηθητικό χαρτί
- ❖ Γυάλινα χωνιά
- ❖ Μικροπιπέτες των 100, 500 και 1000 μl με τα αντίστοιχα τους tips
- ❖ Πλαστικά κουταλάκια και μεταλλικές σπάτουλες

Αντιδραστήρια-Διαλύτες

- ❖ Απιονισμένο νερό
- ❖ Απιονισμένο-απεσταγμένο νερό
- ❖ Μεθανόλη
- ❖ Φλωρογλουσικόλη
- ❖ Ασκορβικό οξύ
- ❖ 37 % υδροχλωρικό οξύ
- ❖ Οξικό νάτριο

Συσκευές

- ❖ Εξάτμιση υπό κενό
- ❖ Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης
- ❖ Λυοφιλίωση

- ❖ Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης
- ❖ Φίλτρο νερού
- ❖ Αναλυτικός ζυγός
- ❖ Θερμοθάλαμος στους 50°C
- ❖ Θάλαμος - κατάψυξη στους 0°C

5.2.3 Μέθοδοι

5.2.3.1. Εξάτμιση – Συμπύκνωση

Σε δείγμα 10 mL οίνου για τους ερυθρούς οίνους και σε 50 ml για τους λευκούς, γίνεται εξάτμιση υπό κενό στους 40 °C, για την απομάκρυνση της αιθανόλης και την συμπύκνωση του δείγματος μέχρι τα 8 mL για τους ερυθρούς και 20 ml για τους λευκούς οίνους. Το υγρό υπόλειμμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη 20 mL και συμπληρώνεται ο όγκος με νερό. Τα δείγματα φυλάσσονται στην κατάψυξη.

5.2.3.2. Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης

Σε συσκευή μικροεκχύλισης στερεάς φάσης τοποθετείται στηλάκι C₁₈-(5 g/25 mL) και στην αποχέτευσή της πλαστικός περιέκτης 50 mL. Η συσκευή συνδέεται με αντλία κενού και ρυθμίζεται η ταχύτητα ροής περίπου σε 1σταγόνα/2 sec (-20 KPa). Όταν ο γεμίζει περιέκτης διακόπτεται η λειτουργία της αντλίας, ανοίγει ο θάλαμος και απομακρύνονται τα απόβλητα.

Αρχικά γίνεται η ενεργοποίηση-καθαρισμός της στήλης με 25 mL μεθανόλης και στη συνέχεια με 25 mL απιονισμένου νερού

Κατόπιν από τη στήλη περνάει το δείγμα (20 mL). Ακολουθεί έκπλυση με 50 mL απιονισμένου νερού για την απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών συστατικών και μετά στέγνωμα για 15 min.

Για την παραλαβή των ουσιών που μας ενδιαφέρουν, στην αποχέτευση της στήλης μπαίνει καινούριος περιέκτης 50 mL και ξανά συνδέεται η αντλία κενού. Από την στήλη περνάνε 50 mL μεθανόλης και συλλέγονται.

Η στήλη ξεπλένεται επιπλέον με ακόμα 25 mL μεθανόλης τα οποία και απορρίπτονται.

Τα δείγματα φυλάσσονται στην κατάψυξη.

5.2.3.3. Εξάτμιση – Συμπύκνωση

Τα δείγματα εξατμίζονται υπό κενό στη συσκευή rotary evaporation, στους 40 °C, για την απομάκρυνση της μεθανόλης, μέχρι ξηρού υπολείμματος. Στο ξηρό υπόλειμμα προστίθενται 3 ml απιονισμένου νερού και μεταφέρεται σε προζυγισμένους γυάλινους περιέκτες. Τα δείγματα φυλάσσονται στην κατάψυξη.

5.2.3.4. Λυοφιλίωση

Από τα γυάλινα μπουκαλάκια με τα δείγματα αφαιρούνται τα καπάκια, καλύπτονται με διηθητικό χαρτί και τοποθετούνται στο σύστημα της λυοφιλίωσης για 24 ώρες.

5.2.3.5. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης

Για τον προσδιορισμό του βαθμού πολυμερισμού των ταννινών χρησιμοποιείται η χρωματογραφία HPLC (High Pressure Liquid

Chromatography -Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης). Τα δείγματα του οίνου, που έπειτα από την λυοφιλίωση, βρίσκονται σε μορφή σκόνης, διαλύονται σε ποσότητα μεθανόλης, έτσι ώστε να έχουμε συγκέντρωση 20 mg φαινολικών σε 1 ml μεθανόλης.

Παρασκευάζονται τα εξής διαλύματα:

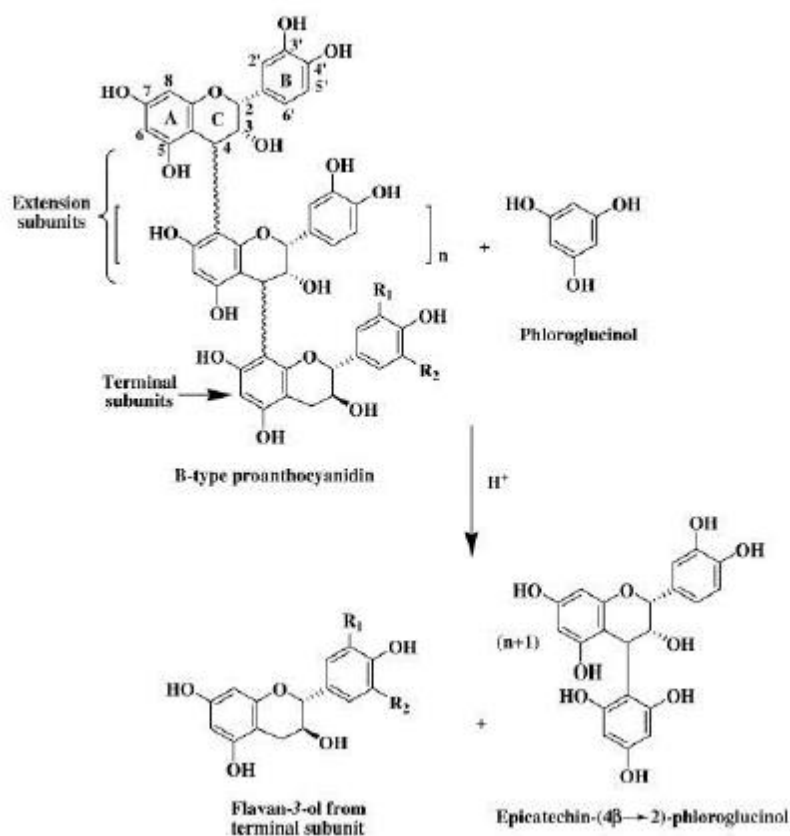
Διάλυμα φλωρογλουσικόλης: Διαλύονται 1 g φλωρογλουσικόλης, 0.2 g ασκορβικό οξύ και 0.17 mL 37 % υδροχλωρικό οξύ σε μεθανόλη και ο όγκος συμπληρώνεται μέχρι τα 20 mL. Το διάλυμα διατηρείται στην κατάψυξη για 15 μέρες καλυμμένο με αλουμινόχαρτο.

Διάλυμα οξικού νατρίου 40Mm: Διαλύονται σε απιονισμένο-απεσταγμένο νερό 0.164 g οξικού νατρίου και συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι τα 50 mL.

Η αντίδραση της φλωρογλουσικόλης απαιτείται για την όξινη υδρόλυση των δεσμών, ώστε να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η ταυτοποίηση του βαθμού πολυμερισμών των πολυμερών. (Σχήμα 6)

Σε μικρά γυάλινα μπουκαλάκια των 2 ml προστίθενται 100μl δείγματος και 100μl διαλύματος-φλωρογλουσικόλης, γίνεται ανάδευση και το διάλυμα παραμένει για 30λεπτά στους 50°C. Στο τέλος του χρόνου η αντίδραση σταματάει με την προσθήκη 1ml διαλύματος οξικού νατρίου. Το δείγμα φιλτράρεται με 0,2μm φίλτρο σύριγγας και τοποθετείται σε μπουκαλάκι και με ένεση δια χειρός ακολουθεί η έγχυση στην HPLC στήλη και ακολουθεί η χρωματογραφία. Για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται δυο ενέσεις από τις οποίες προκύπτουν δυο χρωματογραφήματα προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα του πειράματος.

Μέσω των χρωματογραφημάτων της HPLC και συγκεκριμένα μέσω του χρόνου συγκράτησης των κορυφών και των αντίστοιχων εμβαδών, πραγματοποιείται η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων φλωρογλουσικόλης και των τερματικών μονάδων που ελευθερώνονται. Μέσω αυτών υπολογίζεται ο βαθμός πολυμερισμού (mDP), το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ (%G) και το ποσοστό προδελφινιδών %P. (Kennedy et al.,2001, Chira et al., 2009, Lorrain et al.,2011). Παραδείγματα χρωματογραφημάτων υπάρχουν στο παράρτημα.



(Σχήμα 6. Μηχανισμός αντίδρασης φλωρολουσικόλης)

Οι τερματικές μονάδες και επεκτατικές υπομονάδες που ανιχνεύονται είναι οι εξής:

Τερματικές υπομονάδες:

(+)-κατεχίνη (C)
(-)-επικατεχίνη (EC)
(-)-επιγαλλοκατεχίνη (EGC)
γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης (ECG)

Επεκτατικές υπομονάδες:

κατεχίνη-φλωρογλουσικόλη (C-P)
επικατεχίνη-φλωρογλουσικόλη (EC-P)
επιγαλλοκατεχίνη-φλωρογλουσικόλη (EGC-P)
γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης-φλωρογλουσικόλη (ECG-P)
(Kallithraka et al., 2006)

Η στήλη της HPLC είναι XTerra RP18 (3.5 μ m, 4.6x100mm). Η κινητή φάση αποτελείται από τον διαλύτη (A) υδατικό διάλυμα 0,1% οξικού οξέος και το διάλυμα (B) μεθανόλη. Ο ρυθμός ροής είναι 1ml/min, με όγκο δείγματος 20 μ l, ανίχνευση στα UV-280nm και το πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης είναι το εξής:

Πίνακας 3: Πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης HPLC

Χρόνος (min)	Διαλύτης A (0,1% οξικό οξύ σε dH ₂ O)	Διαλύτης B Μεθανόλη
αρχικές συνθήκες	95	5
1	84	16
7	78	22
8	65	35
15	58	42
16	0	100
19	0	100
20	95	5

Κεφάλαιο 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Για τον υπολογισμό του μέσου βαθμού πολυμερισμού mDP, του ποσοστού εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G και του ποσοστού των προδελφινιδών %P, εκτελούνται οι παρακάτω μαθηματικές πράξεις :

$$mDP = (EGC-P + CP + ECP + C + EGC + EC + ECGP + ECG) / (C + EGC + EC + ECG)$$

$$\%G = ((ECG-P + ECG) / (EGC-P + C-P + EC-P + C + EGC + EC + ECG-P + ECG)) * 100$$

$$\%P = ((EGC + EGC-P) / (EGC-P + C-P + EC-P + C + EGC + EC + ECG-P + ECG)) * 100$$

Όπου :

C = κατεχίνη

EC = επικατεχίνη

EGC = επιγαλλοκατεχίνη

ECG =γαλλικός εστέρα της επικατεχίνης

C-P = κατεχίνη-φλωρογλουσικόλη

EC-P = επικατεχίνη-φλωρογλουσικόλη

EGC-P = επιγαλλοκατεχίνη-φλωρογλουσικόλη

ECG-P = γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης-φλωρογλουσικόλη

6.1 Πίνακας αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν για την σύσταση των προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) για τις ποικιλίες Κοτσιφάλι, Μανδηλαριά, Βηλάνα και Δαφνί κατά την ωρίμανση τους περιέκτες και την παλαίωση τους στις φιάλες, είναι τα εξής:

Πίνακας 4: Σύσταση προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) της ποικιλίας Κοτσιφάλι κατά την ωρίμανση (3,6,9 μήνες) και κατά την παλαίωση (15,18,21 μήνες)

Κοτσιφάλι									
Τύπος περιέκτη	3 μήνες			6 μήνες			9 μήνες		
	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P
Δεξανμενή	2,54+- 0,00	19,28+- 0,3	14,22+- 0,18	2,05+- 0,05	26,51+- 0,2	7,03+- 0,17	2,34+- 0,00	17,57+- 0,13	23,25+- 0,31
Δεξαμενή με ρινίσματα δρυος	2,44+- 0,02	26,5+- 0,38	16,74+- 0,01	2,09+- 0,00	22,1+- 0,55	17,66+- 0,26	2,05+- 0,01	13,59+- 0,23	28,97+- 0,68
Αμερικάνικη δρυς	2,53+- 0,05	20,3+- 0,31	14,68+- 0,05	2,06+- 0,07	23,4+- 0,27	14,43+- 0,25	2,04+- 0,02	14,71+- 0,65	24,38+- 0,38

Ακακία	2,32+- 0,03	22,04+- 0,32	15,27+- 0,05	2,11+0,00	26,34+- 0,93	8,66+- 0,02	1,75+- 0,01	11,4+- 0,11	12,44+- 0,1
Γαλλική δρυς	2,57+- 0,02	27,32+- 0,05	7,97+- 0,14	2,03+- 0,06	28,6+- 0,13	8,35+- 0,36	2,15+- 0,02	13,51+- 0,5	22,06+- 0,35
Καστανιά	2,17+- 0,08	16,89+- 0,43	16,21+- 0,2	1,87+- 0,06	22,18+- 0,24	7,38+-0,1	1,59+- 0,06	9,7+-0,02	28,15+- 1,44
Τύπος περιέκτη	15 μήνες			18 μήνες			21 μήνες		
	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P
Δεξαμενή	1,86+- 0,02	17,9+- 0,55	21,8+- 0,35	1,89+- 0,01	16,64+- 0,33	18,64+- 0,28	1,66+- 0,07	20,37+- 0,59	19,57+- 0,41
Δεξαμενή με ρινίσματα δρυς	1,65+- 0,04	16,18+- 0,17	22,62+- 0,37	1,85+- 0,05	14,76+- 0,07	18,77+- 0,13	1,55+- 0,02	18,9+- 0,27	23,59+- 0,4
Αμερικάνικη δρυς	1,94+- 0,00	18,53+- 0,18	22,17+- 0,62	2,03+- 0,04	17,79+- 0,46	19,94+- 0,37	1,83+- 0,01	20,59+- 0,46	20,57+- 0,48
Ακακία	1,53+- 0,00	22,69+- 0,26	17,85+- 0,14	1,62+- 0,02	17,37+- 0,05	15,69+- 0,35	1,54+- 0,00	15,74+- 0,06	18,14+- 0,17
Γαλλική δρυς	1,85+- 0,02	19,21+- 0,64	18,02+- 0,41	1,84+- 0,02	16,34+- 0,35	19,72+- 0,12	1,74+- 0,00	15,74+- 0,06	18,14+- 0,17
Καστανιά	1,78+- 0,01	20,65+- 0,42	19,49+- 0,27	1,88+- 0,02	17,5+- 0,49	18,33+- 0,24	1,59+- 0,02	17,56+- 0,62	16,69+- 0,07

Πίνακας 5: Σύσταση προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) της ποικιλίας Μανδηλαριά, κατά την ωρίμανση (3,6,9 μήνες) και κατά την παλαίωση (15,18,21 μήνες)

Μανδηλαριά									
Τύπος περιέκτη	3 μήνες			6 μήνες			9 μήνες		
	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P
Δεξαμενή	2,38+- 0,03	21,52+- 0,29	9,81+- 0,22	2,31+- 0,02	24,59+- 0,03	6,73+- 0,08	2,42+- 0,02	8,94+- 0,17	15,01+- -0,13
Δεξαμενη με ρινίσματα									
δρυος	2,36+- 0,05	20,68+- 0,12	11,7+- 0,45	2,32+- 0,03	16,45+- 0,43	10,59+- 0,1	2,31+- 0,01	8,84+- 0,52	16,88+- -0,08
Αμερικάνικη δρυος	2,49+- 0,07	16,78+- 0,11	11,45+- 0,14	2,17+- 0,03	20,43+- 0,19	7,49+- 0,62	2,43+- 0,00	8,49+- 0,05	15,02+- -0,49
Ακακία	2,74+- 0,09	15,55+- 0,55	10,24+- 0,48	2,48+- 0,02	18,45+- 0,37	7,72+-0,2	1,91+- 0,02	9,47+- 0,12	14,65+- -0,16
Γαλλική δρυος	2,72+- 0,08	20,31+- 0,2	9,92+- 0,55	2,34+- 0,00	24,64+- 0,38	6,45+- 0,61	2,33+- 0,03	8,25+- 0,17	13,95+- -0,52
Καστανιά	2,62+- 0,03	16,08+- 0,18	10,22+- 0,06	2,18+- 0,08	20,56+- 0,09	8,59+- 0,49	2,08+- 0,01	8,45+- 0,07	15,81+- -0,23
Τύπος περιέκτη	15 μήνες			18 μήνες			21 μήνες		
	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P
Δεξαμενή	1,96+- 0,00	8,42+- 0,46	15,03+- 0,18	2,3+-0,01	10,85+- 0,09	13,18+- 0,02	1,87+- 0,05	13,61+- 0,34	12,9+- 0,06
Δεξαμενή με ρινίσματα									
δρυος	1,79+- 0,03	7,62+- 0,52	18,67+- 0,05	2,01+-0,03	10,16+- 0,13	14,06+- 0,34	1,82+- 0,02	13,75+- 0,03	13,64+- -0,12

Αμερικάνικη δρυς	1,83+- 0,01	13,47+- 0,59	13,22+- 0,06	2,24+- 0,01	10,61+- 0,19	12,87+- 0,23	1,77+- 0,06	12,59+- 0,07	12,67+- -0,19
Ακακία	1,89+- 0,05	11,22+- 0,12	16,33+- 0,03	2,14+- 0,01	9,12+- 0,06	12,46+- 0,05	1,57+- 0,02	12,01+- 0,64	12,29+- -0,06
Γαλλική δρυς	2,11+- 0,01	10,03+- 0,05	14,85+- 0,62	2,07+- 0,01	8,51+- 0,04	13,32+- 0,01	1,67+- 0,05	13,26+- 0,14	12,67+- -0,25
Καστανιά	2,16+- 0,00	9,28+- 0,14	14,1+- 0,69	2,26+- 0,01	9,73+- 0,1	12,19+- 0,12	1,73+- 0,00	12,76+- 0,15	13,08+- -0,03

Πίνακας 6: Σύσταση προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) της ποικιλίας Βηλάνα κατά την ωρίμανση (6,9 μήνες) και κατά την παλαίωση (15,18,21 μήνες)

Βηλάνα						
Τύπος περιέκτη	6 μήνες			9 μήνες		
	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P
Δεξαμενή	1,72+-0,00	15,5+-0,22	22,13+-0,17	1,44+-0,00	17,2+-0,05	18,08+-0,64
Δεξαμενή με ρινίσματα δρυς	1,76+-0,07	12,02+-0,53	20,86+-0,63	1,49+-0,02	19,49+-0,01	15,81+-0,29
Αμερικάνικη δρυς	1,9+-0,01	16,11+-0,71	25,41+-0,25	1,39+-0,04	18,72+-0,21	17+-0,53
Ακακία	1,75+-0,02	12,71+-0,06	13,51+-0,05	1,38+-0,06	10,06+-0,59	6,92+-0,27
Γαλλική δρυς	1,93+-0,03	14,72+-0,23	28,63+-0,54	1,39+-0,00	17,04+-0,05	15,92+-0,56

Τύπος περιέκτη	15 μήνες			18 μήνες			21 μήνες		
	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P
Δεξαμενή	1,51+-0,01	22,94+- 0,04	22,16+- 0,19	1,65+- 0,00	15,49+- 0,62	21,72+- 0,62	1,37+- 0,00	16,26+- 0,06	24,76+- 0,03
Δεξαμενή με ρινίσματα	1,53+-0,05	22,53+- 0,65	20,54+- 0,7	1,72+- 0,02	12,52+- 0,15	20,17+- 0,21	1,37+- 0,02	16,76+- 0,21	24,22+- 0,16

δρυος									
Αμερικάνικη δρυος	1,4+-0,04	21,3+- 0,37	20,0+- 0,01	1,3+-0,01	17,18+- 0,18	19,11+- 0,08	1,27+- 0,04	18,49+- 0,14	20,48+-0,1
Ακακία	1,45+-0,01	23,37+- 0,09	20,8+- 1,13	1,65+- 0,02	16,42+- 0,41	18,09+- 0,34	1,24+- 0,02	18,6+- 0,47	20,41+- 0,22
Γαλλική δρυος	1,45+-0,01	22,37+- 1,51	20,8+- 1,13	1,49+- 0,11	16,36+- 0,09	22,49+- 0,42	1,38+- 0,06	17,83+- 0,14	22,45+- 0,32

Πίνακας 7: Σύσταση προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) της ποικιλίας Δαφνί κατά την ωρίμανση (6,9 μήνες) και κατά την παλαίωση (15,18,21 μήνες)

Δαφνί						
Τύπος περιέκτη	6 μήνες			9 μήνες		
	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P
Δεξαμενή	2,54+-0,09	11,7+-0,17	34,3+-0,03	1,91+-0,01	16,5+-0,25	27,84+-2,51
Δεξαμενή με ρινίσματα δρυος	2,58+-0,03	10,23+-0,15	25,71+-0,54	2,44+-0,03	16,44+-0,42	25,15+-0,2
Αμερικάνικη δρυος	2,55+-0,04	13,24+-0,31	29,27+-0,35	1,96+-0,06	17,64+-0,35	26,84+-0,54
Ακακία	2,56+-0,01	18,68+-0,23	24,46+-0,28	1,44+-0,01	10,81+-0,12	8,06+-0,02
Γαλλική δρυος	2,47+-0,05	16,65+-0,46	34,13+-0,38	2,09+-0,01	17,28+-0,1	25,29+-0,13

Τύπος περιέκτη	15 μήνες			18 μήνες			21 μήνες		
	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P	mDP	%G	%P
Δεξαμενή	1,54+-0,02	24,72+- 0,2	23,82+- 0,24	1,52+- 0,02	21,67+- 0,02	22,57+- 0,23	1,45+- 0,01	22,89+- 0,36	23,3+- 0,57
Δεξαμενή με ρινίσματα	1,36+-0,01	24,16+- 0,19	24,65+- 0,5	1,51+- 0,03	20,21+- 0,05	19,6+- 0,52	1,35+- 0,05	21,92+- 0,45	22,78+- 0,34

δρυος									
Αμερικάνικη δρυος	1,59+-0,03	22,33+- 0,21	21,89+- 0,07	1,78+- 0,00	15,98+- 0,03	21,71+- 0,23	1,54+- 0,01	22,56+- 0,18	21,59+- 0,44
Ακακία	1,54+-0,03	24,03+- 0,41	22,89+- 0,18	1,64+- 0,03	14,42+- 0,2	19,59+- 0,56	1,35+- 0,01	16,35+- 0,18	22,5+- 0,06
Γαλλική δρυος	1,62+-0,04	22,36+- 0,5	22,57+- 0,21	1,78+- 0,01	16,03+- 0,1	23,8+- 0,1	1,54+- 0,02	20,34+- 0,22	23,82+- 0,07

Η μέση σύσταση των προκυανιδινών σε mDP, G% P% για κάθε ποικιλία είναι:

Πίνακας 8: Μέση σύσταση προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) των ποικιλιών στην ωρίμανση

	mDP	G%	P%
Κοτσιφάλι	2,15	20,1	16
Μανδηλαριά	2,37	16	11,2
Βηλάννα	1,62	15,4	18,4
Δαφνί	2,26	14,9	26,1

Πίνακας 9: Μέση σύσταση προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) των ποικιλιών στην παλαίωση

	mDP	G%	P%
Κοτσιφάλι	1,76	18	19,4
Μανδηλαριά	1,96	10,9	13,8
Βηλάννα	1,45	18,6	21,2
Δαφνί	1,54	20,7	22,5

Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να ξανααναφερθεί πως για τα δείγματα των λευκών οίνων χρησιμοποιήθηκε πενταπλάσια ποσότητα απο ότι των ερυθρών. Παρόλο όμως που η αρχική συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στα δείγματα ήταν πενταπλάσια, ο μέσος βαθμός πολυμερισμού δεν επηρεάζεται καθώς όπως αναφέρθηκε είναι λόγος. Δείχνει το ποσοστό πολυμερισμού των φαινολικών ενώσεων και είναι ανεξάρτητος από την συγκέντρωσή τους.

Τα αποτελέσματα συγκρίνονται παρακάτω μετά από στατιστική επεξεργασία ως προς το βαθμό πολυμερισμού mDP, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% και ποσοστό των προδελφινιδών P%.

Πίνακας 10: Βαθμός πολυμερισμού mDP, ως προς την ποικιλία τον χρόνο και τον περιέκτη

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Variety	3	3	9,203467	63,0003	<,0001*
Time	6	6	11,195413	38,3179	<,0001*
Container	5	5	1,190393	4,8891	0,0003*

Παρατηρείται πως οι παράγοντες ποικιλία (variety) και χρόνος (time), επηρεάζουν στατιστικά σημαντικά ($p < 0,0001$) τον βαθμό πολυμερισμού των δειγμάτων, ενώ το είδος του περιέκτη (container) λιγότερο. Επιπλέον, από το F Ratio, παρατηρείται πως το είδος της ποικιλίας επηρεάζει σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό τον βαθμό πολυμερισμού από ότι ο χρόνος.

Πίνακας 11: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% ως προς την ποικιλία τον χρόνο και τον περιέκτη

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Variety	3	3	2712,3045	39,6371	<,0001*
Time	6	6	2683,7140	19,6096	<,0001*
Container	5	5	602,1734	5,2800	0,0001*

Για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G%, παρατηρείται πως επηρεάζεται στατιστικά σημαντικά από τους παράγοντες ποικιλία και χρόνο, ενώ από το είδος του περιέκτη λιγότερο. Επιπλέον, όπως και στον βαθμό πολυμερισμού, παρατηρείται πως το είδος της ποικιλίας επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ από ότι ο χρόνος.

Πίνακας 12: Ποσοστό των προδελφινιδών P% ως προς την ποικιλία τον χρόνο και τον περιέκτη

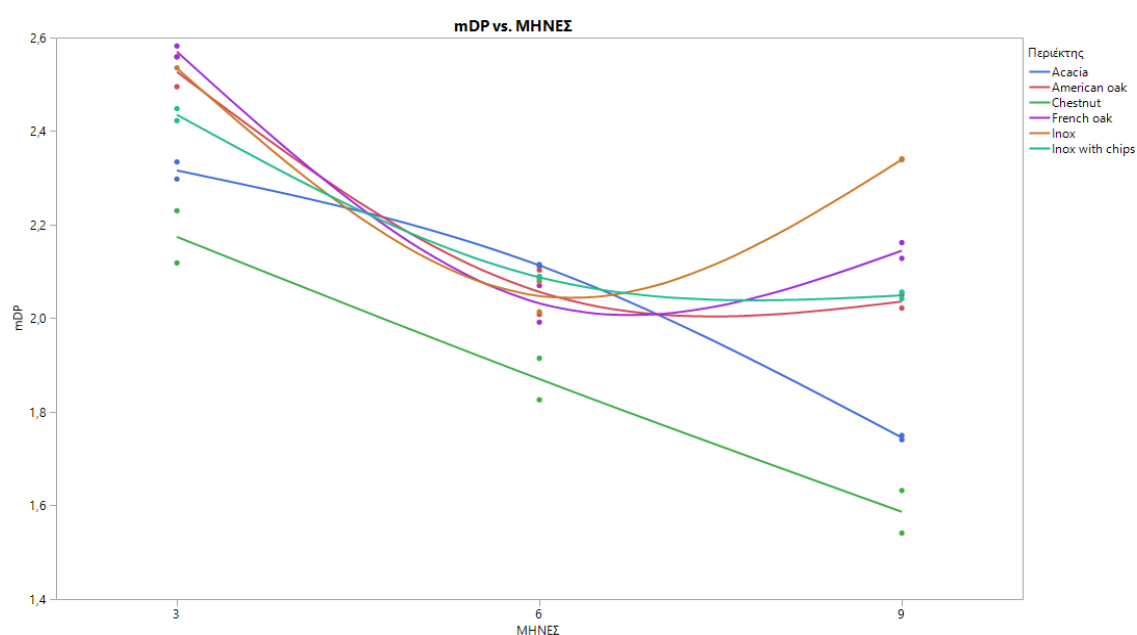
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Variety	3	3	2379,9486	36,3103	<,0001*
Time	6	6	1832,7040	13,9806	<,0001*
Container	5	5	1693,2544	15,5001	<,0001*

Το ποσοστό προδελφινιδών P%, παρατηρείται πως επηρεάζεται στατιστικά σημαντικά από όλους τους παράγοντες, ποικιλία, χρόνος και περιέκτη. Ωστόσο, μεγαλύτερη επιρροή έχει ο παράγοντας ποικιλία και στη συνέχεια ο παράγοντας περιέκτη και χρόνος.

6.2. Συσχετίσεις της σύστασης των προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) των ποικιλιών, μεταξύ περιεκτών και ανά διάρκεια ωρίμανσης/παλαίωσης

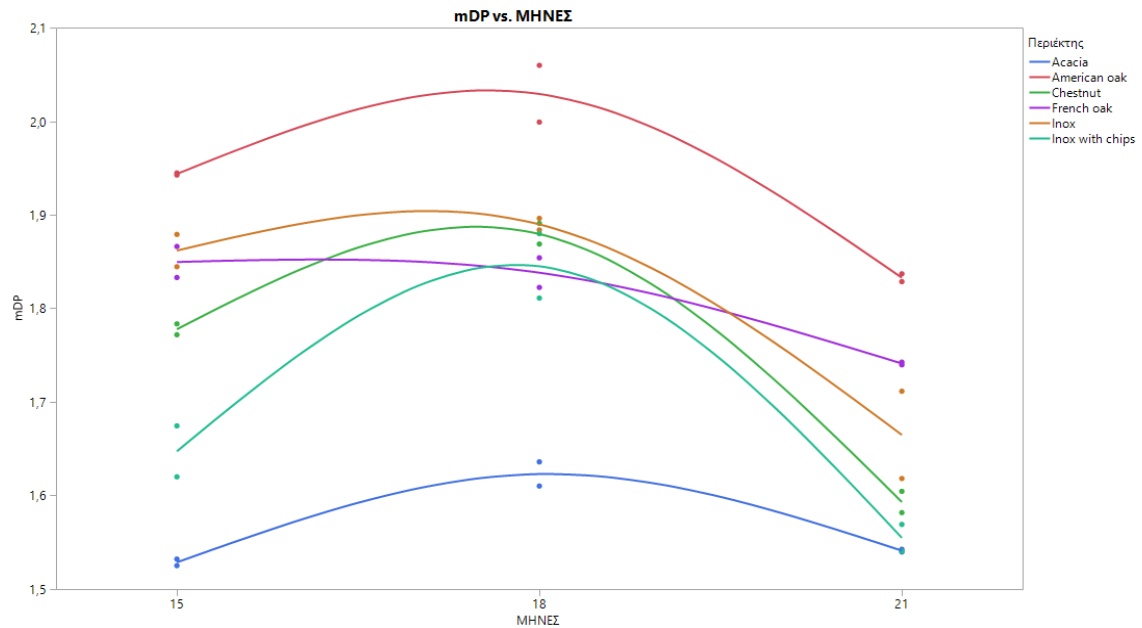
Τα αποτελέσματα για την σύσταση των προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) για τις ποικιλίες Κοτσιφάλι, Μανδηλαριά, Βηλάνα και Δαφνί κατά την ωρίμανση τους περιέκτες και την παλαίωση τους στις φιάλες, παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.

6.2.1 Μέσοι βαθμοί πολυμερισμού mDP



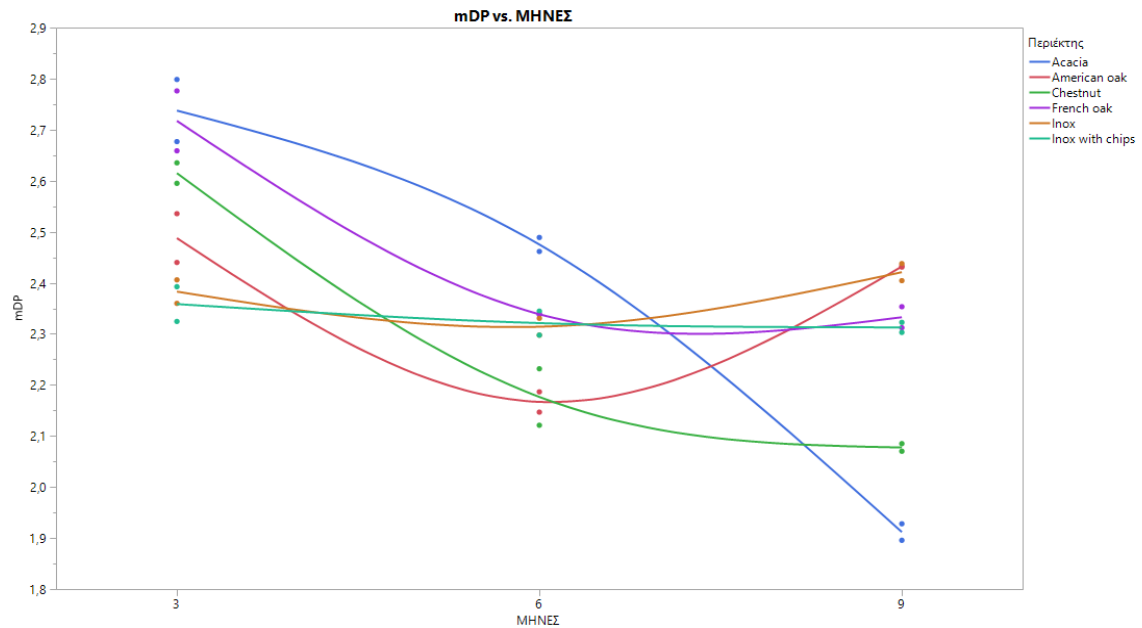
Διάγραμμα 1: Βαθμός πολυμερισμού mDP των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Κοτσιφάλι, κατά την ωρίμανση στους περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 3,6 και 9 μηνών

Για τον οίνο της ποικιλίας Κοτσιφάλι, ο βαθμός πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών κυμαίνεται από 1,55 έως 2,60. Στον βαρέλι της γαλλικής δρυς στο χρονικό διάστημα των 3 μηνών, παρατηρείται η μεγαλύτερη τιμή mDP, ενώ στο βαρέλι της καστανιάς στο χρονικό διάστημα 9 μηνών, η μικρότερη.



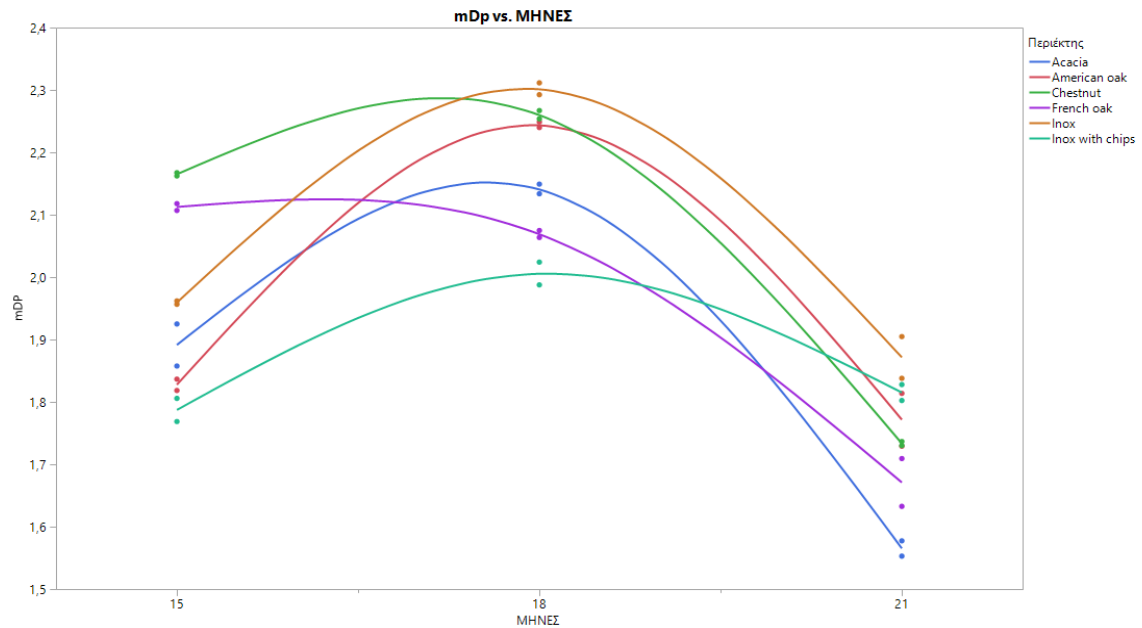
Διάγραμμα 2: Βαθμός πολυμερισμού mDP των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Κοτσιφάλι, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών παλαίωσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

Κατά την παλαίωση του οίνου της ποικιλίας Κοτσιφάλι ο mDP των προανθοκυανιδινών κυμαίνεται από 1,5 έως 2. Χαμηλότερο mDP και με αρκετή διαφορά παρουσιάζει η ακακία, ενώ μεγαλύτερο και επίσης με αρκετή διαφορά η αμερικάνικη δρυς. Σε όλους τους περιέκτες, παρατηρούμε αύξηση του mDP από τους 15 μήνες στους 18 και μείωση από τους 18 στους 21. Όσον αφορά την σύγκριση μεταξύ του βαθμού πολυμερισμού κατά την ωρίμανση και την παλαίωση παρατηρείται μείωση της τάξης του 18%.



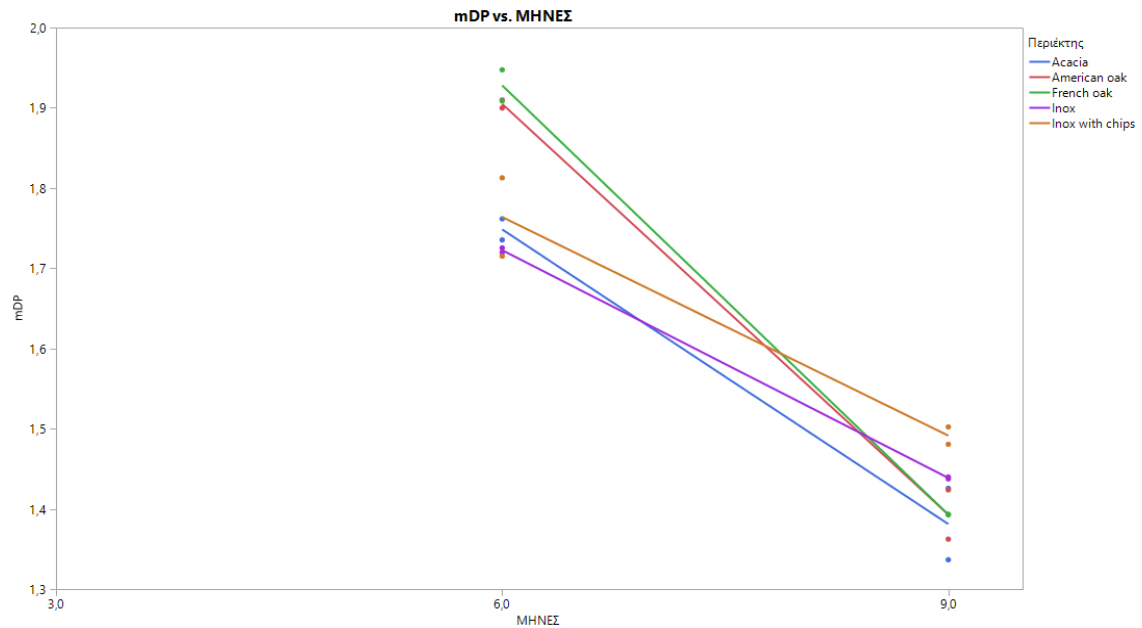
Διάγραμμα 3: Βαθμός πολυμερισμού mDP των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Μανδηλαριά, κατά την ωρίμανση στους περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 3,6 και 9 μηνών

Ο βαθμός πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών για τον οίνο της Μανδηλαριάς, κυμαίνεται από 1,9 έως 2,8. Παρατηρούμε πως η ακακία παρουσιάζει την μεγαλύτερη διακύμανση τιμής mDP σε σχέση με τους άλλους περιέκτες, και έχει επίσης την μεγαλύτερη τιμή από όλους τους περιέκτες, στους 3 μήνες και την χαμηλότερη, στους 9 μήνες. Για την δεξαμενή και την δεξαμενή με chips παρατηρούμε ότι οι τιμές του mDP είναι σχεδόν σταθερές σε όλο το διάστημα της ωρίμανσης



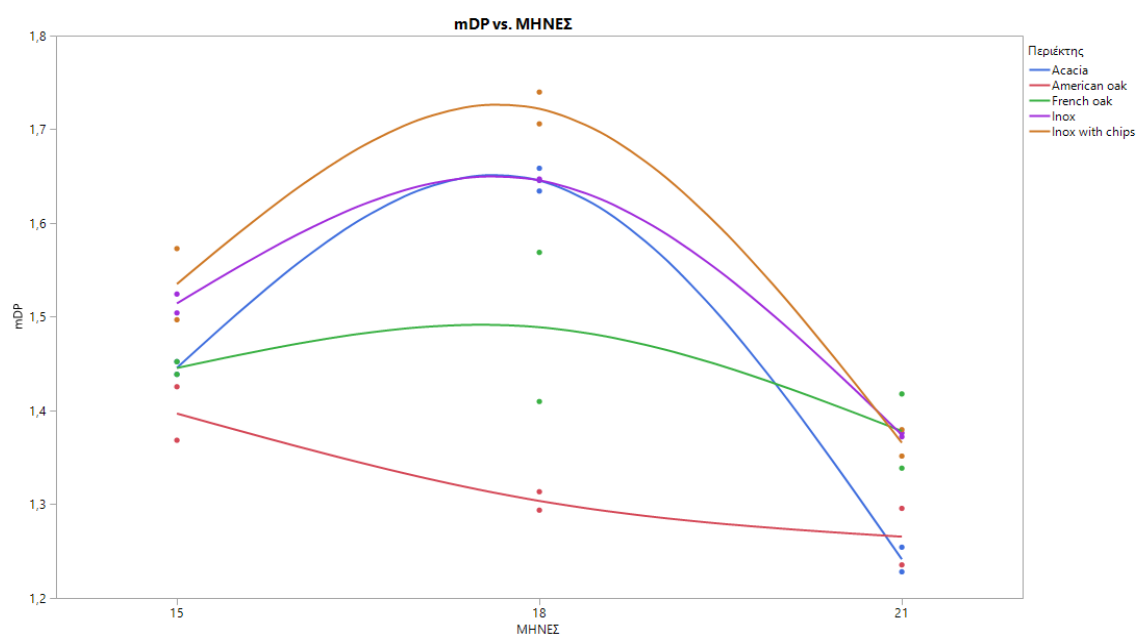
Διάγραμμα 4: Βαθμός πολυμερισμού mDP των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Μανδηλαριά, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

Ο βαθμός πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών κατά την παλαίωση της Μανδηλαριάς, κυμαίνεται από 1,5 έως 2,3. Η μεγαλύτερη τιμή παρατηρείται στους 18 μήνες στην δεξαμενή και η μικρότερη στους 21 στην ακακία. Όσον αφορά την σύγκριση μεταξύ του βαθμού πολυμερισμού κατά την ωρίμανση και την παλαίωση, παρατηρείται και σε αυτή την ποικιλία μείωση, η οποία είναι στο 17%.



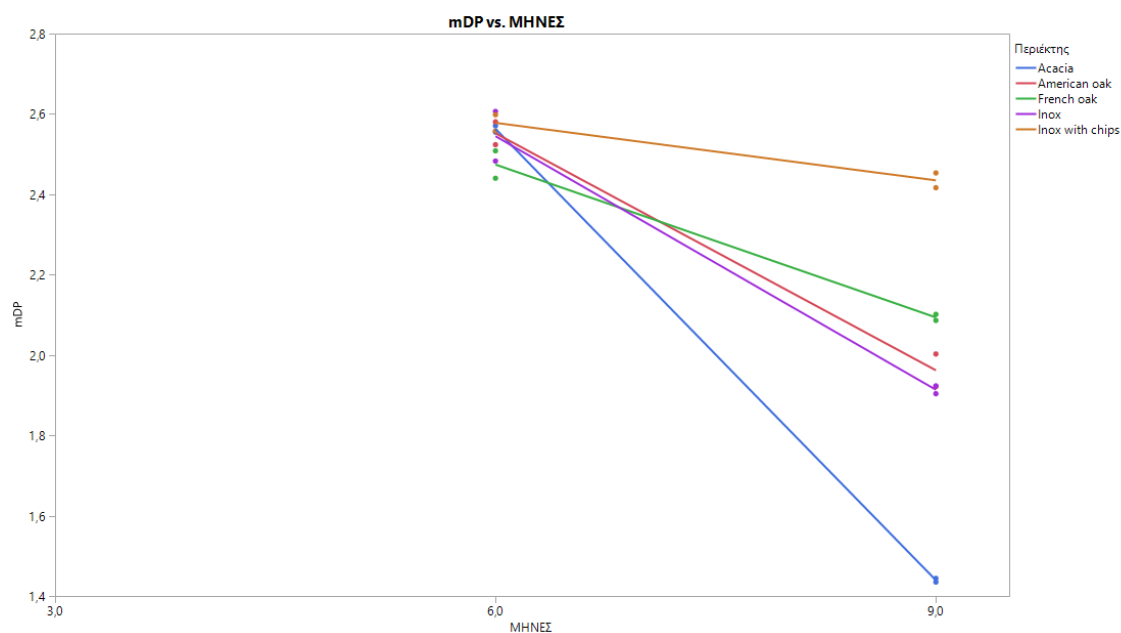
Διάγραμμα 5: Βαθμός πολυμερισμού mDP των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Βηλάνα, κατά την ωρίμανση στους περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 6 και 9 μηνών

Για την Βηλάνα, όπως και για το Δαφνί, έχουμε τιμές για τους 6 και 9 μήνες. Η μεγαλύτερη τιμή mDP παρατηρείται στους 6 μήνες (1,95) και η μικρότερη στους 9 μήνες (1,35). Επίσης παρατηρούμε πως υπάρχει πτώση του mDP από τους 6 στους 9 μήνες, 15-30% για όλους τους περιέκτες.



Διάγραμμα 6: Βαθμός πολυμερισμού mDP των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Βηλάνα, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

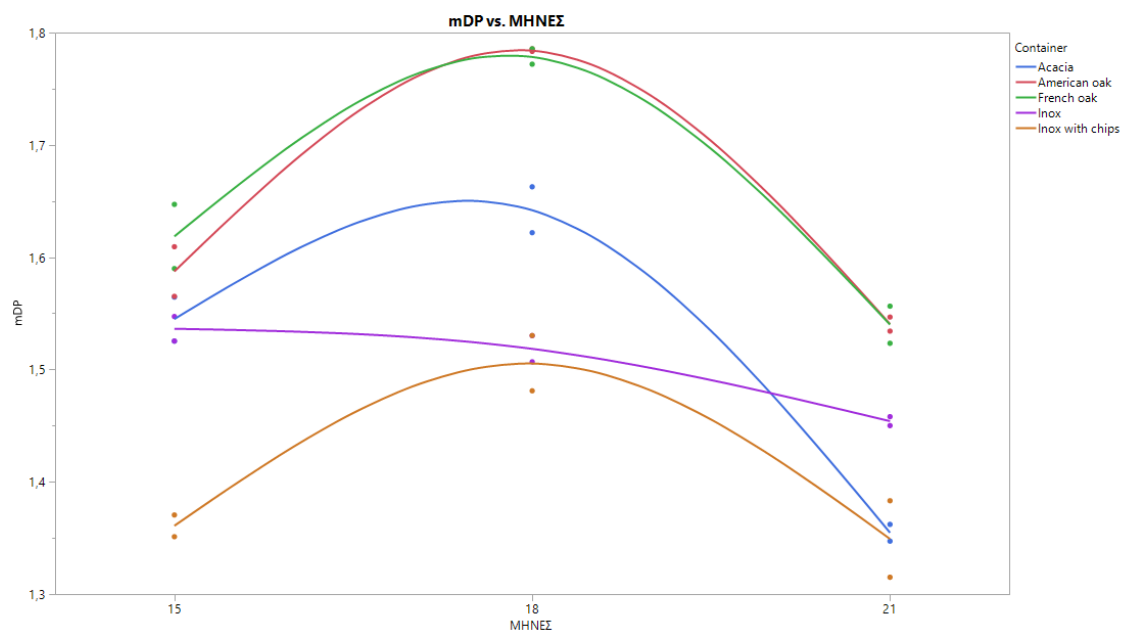
Ο βαθμός πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών στη Βηλάνα, κατά την παλαίωση της, κυμαίνεται από 1,22 έως 1,73. Η μεγαλύτερη τιμή παρουσιάζεται στους 18 μήνες στη δεξαμενή με chips και η μικρότερη στους 21 στην ακακία. Όσον αφορά την σύγκριση μεταξύ του βαθμού πολυμερισμού κατά την ωρίμανση (στους 6 και στους 9 μήνες) και την παλαίωση (στους 18 και στους 21 μήνες), παρατηρείται πτώση 10%.



Διάγραμμα 7: Βαθμός πολυμερισμού mDP των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Δαφνί, κατά την ωρίμανση στους περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 6 και 9 μηνών

Ο βαθμός πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών για το Δαφνί, παρουσιάζει πολύ κοντινές τιμές στους 6 μήνες (2,4-2,6) για όλους τους περιέκτες, μειώνεται όμως ανομοιόρφα από τους 6 στους 9 μήνες. Μεγαλύτερη πτώση(40%) παρουσιάζει και σε αυτήν την

ποικιλία, η ακακία της οποίας η τιμή του mDP φτάνει στο 1,44 ενώ την μικρότερη πτώση την έχει η δεξαμενή με chips με τιμή 2,4



Διάγραμμα 8: Βαθμός πολυμερισμού mDP των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Δαφνί, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

Ο βαθμός πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών στο Δαφνί, κατά την παλαίωση του, κυμαίνεται από 1,34 έως 1,78. Η μεγαλύτερη τιμή παρουσιάζεται στους 18 μήνες για την αμερικάνικη και την γαλλική και η μικρότερη στους 21 για την ακακία και την δεξαμενή με chips. Όσον αφορά την σύγκριση μεταξύ του βαθμού πολυμερισμού κατά την ωρίμανση (στους 6 και στους 9 μήνες) και την παλαίωση (στους 18 και στους 21 μήνες), παρατηρείται πτώση 31%, δηλαδή 3 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στη Βηλάννα.

Συνοπτικά, για τους βαθμούς πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών για κάθε ποικιλία και περιέκτη, ως προς τον χρόνο, παρατηρούνται τα εξής:

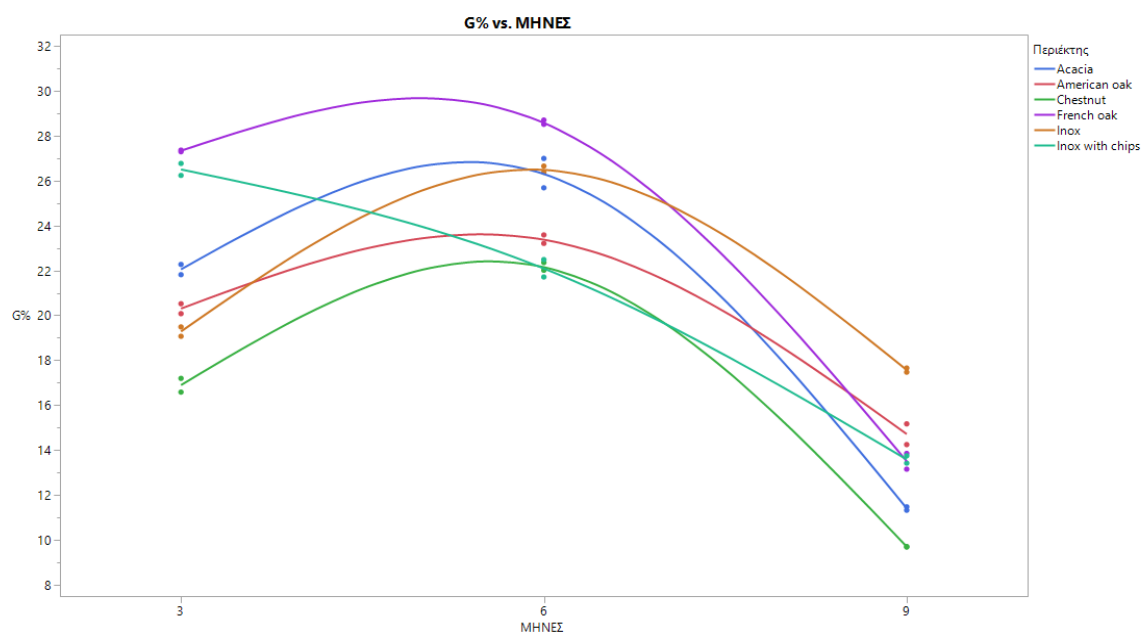
Οι μεγαλύτεροι βαθμοί πολυμερισμού παρουσιάζονται κατά την ωρίμανση των οίνων. Συγκεκριμένα στους 3 μήνες για τα ερυθρά και στους 6 για τα λευκά. Ο μεγαλύτερος βαθμός πολυμερισμού παρατηρείται στην Μαδηλαριά (2,3-2,8) ακολουθεί το Κοτσιφάλι (2,1-2,5) με το Δαφνί (2,4-2,6) και τις χαμηλότερες τιμές τις έχει η Βηλάννα (1,7-1,9). Η μανδαλαρία ως γνωστό, παρουσιάζει το μεγαλύτερο πλήθος και βάρος γιγάρτων ανά ράγα από τις υπόλοιπες ποικιλίες, οπότε ήταν αναμενόμενο να έχει τον μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού.

Κατά την παλαίωση οι μέγιστοι βαθμοί πολυμερισμού παρατηρούνται στους 18 μήνες για όλες τις ποικιλίες και για όλους τους περιέκτες. Ο μεγαλύτερος βαθμός πολυμερισμού παρατηρείται στην Μαδηλαριά (2,0-2,3) ακολουθεί το Κοτσιφάλι(1,6-2,0), και στη συνέχεια το Δαφνί (1,5-1,8) με την Βηλάννα (1,3-1,7).

Όλες οι ποικιλίες παρουσιάζουν πτώση στο βαθμό πολυμερισμού τους από την ωρίμανση στην παλαίωση, όπως και στα αποτελέσματα των ερευνών των Lorrain, et al., (2011) και Chira (2012) Το Κοτσιφάλι με την Μανδηλαριά έχουν παρόμοια πτώση 18% και 17% αντίστοιχα, η Βηλάννα έχει 10% και η μεγαλύτερη πτώση παρουσιάζεται στο Δαφνί 31%.

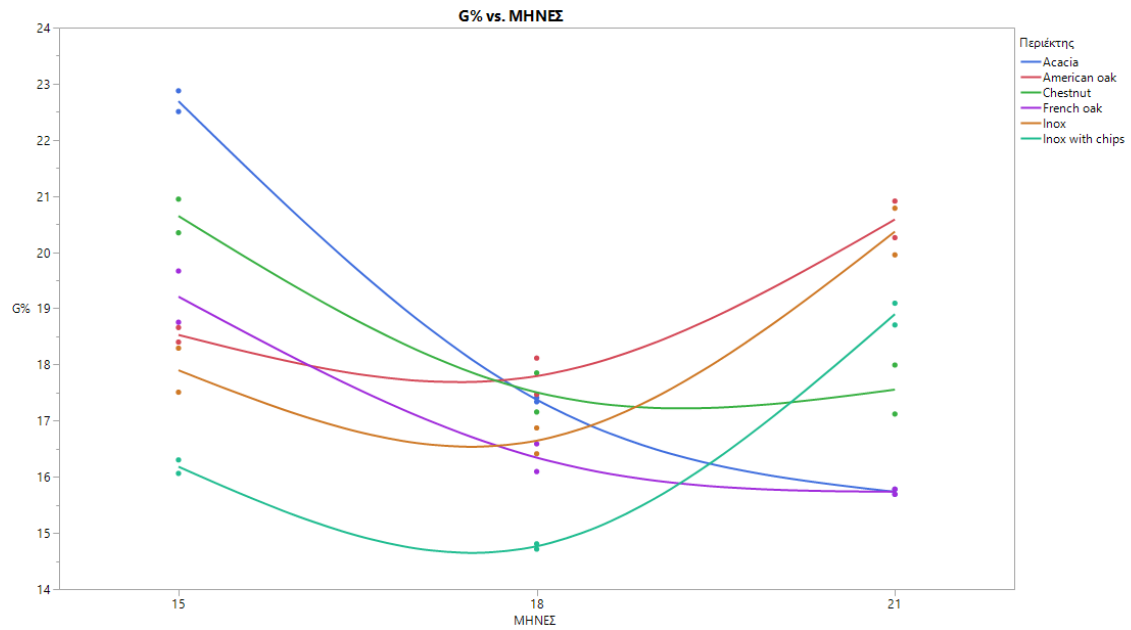
Η μικρότερη διαφορά στις τιμές του mDP μεταξύ των περιεκτών παρατηρείται στις λευκές ποικιλίες στους 6 και στους 15 μήνες, (μέγιστη διαφορά 0,2 μονάδες).

6.2.2 Ποσοστά εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G%



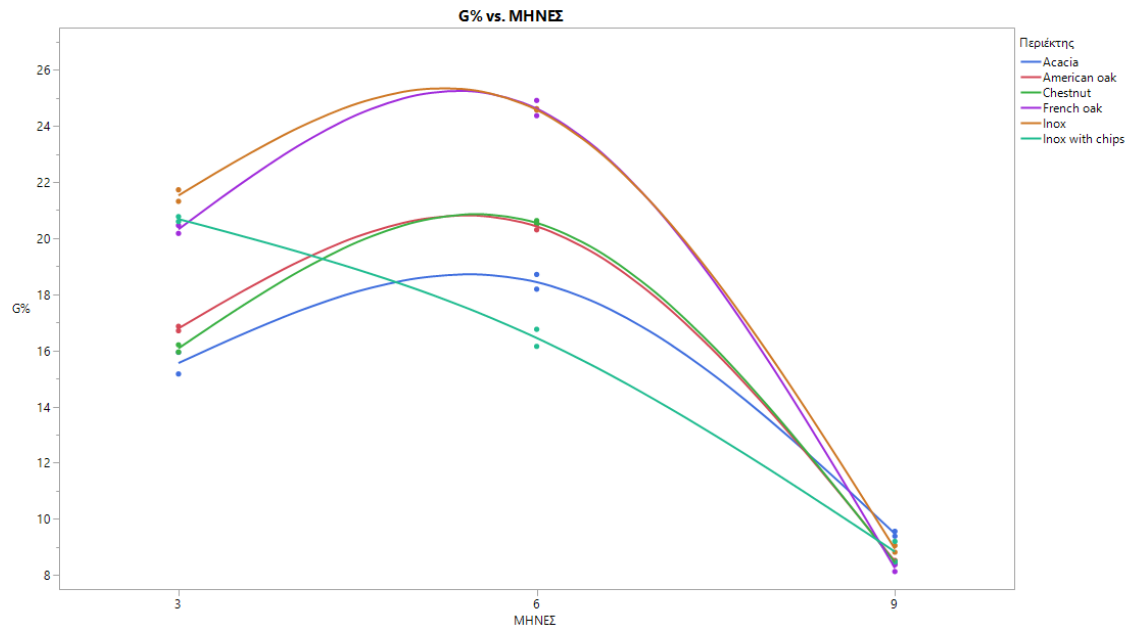
Διάγραμμα 9: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Κοτσιφάλι, κατά την ωρίμανση στους περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 3,6 και 9 μηνών

Το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Κοτσιφάλι κατά την ωρίμανση, κυμαίνεται από 9% έως 29%. Στους πρώτους 6 μήνες ο μέσος όρος είναι 23,4%G και στους 9, 13,4%G, παρατηρείται δηλαδή μια μεγάλη πτώση της τάξης του 42%. Οι μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζονται στον περιέκτη της γαλλικής δρυς και οι χαμηλότερες στην καστανιά.



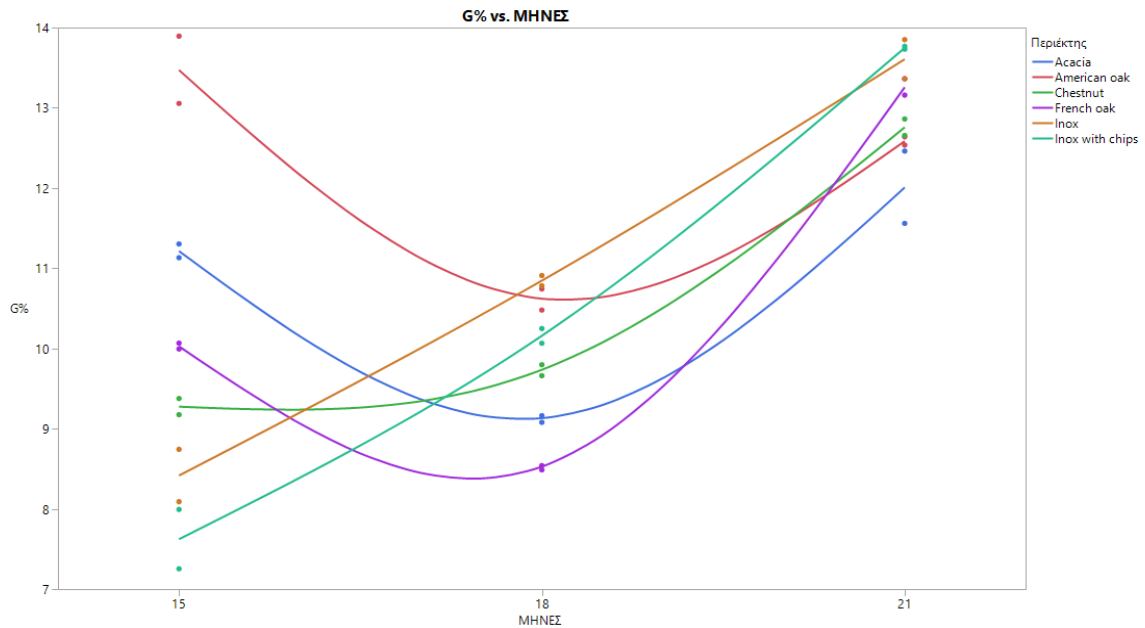
Διάγραμμα 10: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Κοτσιφάλι, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

Το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Κοτσιφάλι κατά την παλαίωση, κυμαίνεται από 15% έως 22%. Παρατηρείται δηλαδή σημαντική μείωση του εύρους, σε σχέση με την ωρίμανση. Επιπλέον, τα δείγματα των 3 και των 6 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα χρόνο στη φιάλη, έχουν μειωμένο G% με εξαίρεση αυτών που βρίσκονται στους περιέκτες της ακακίας και της δεξαμενής με chips στους 3 μήνες. Ενώ τα δείγματα των 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα χρόνο στη φιάλη, έχουν όλα αυξημένο G%, ο μέσος όρος στους 21 μήνες είναι 18,14%G, οπότε η αύξηση είναι στο 26%.



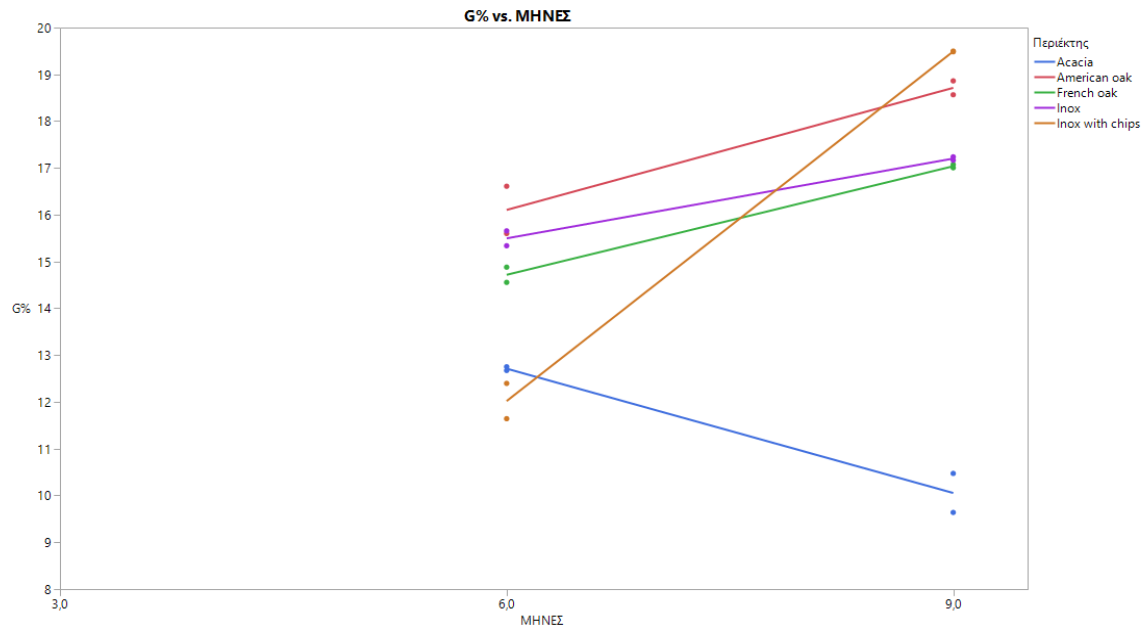
Διάγραμμα 11: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Μανδηλαριά, κατά την ωρίμανση στους περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 3,6 και 9 μηνών

Το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των προανθοκυανιδινών του οίνου της Μανδηλαριάς κατά την ωρίμανση, κυμαίνεται από 8% έως 24,6%. Στους πρώτους 6 μήνες ο μέσος όρος είναι 19,67%G και στους 9, 8,7%G, παρατηρείται δηλαδή μια μεγάλη πτώση της τάξης του 55%. Οι μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζονται στον περιέκτη της γαλλικής δρυς και της δεξαμενής. Παρατηρείται επίσης ότι στους 9 μήνες η Μανδηλαριά έχει σε όλους τους περιέκτες πολύ κοντινές τιμές %G (8%-9,5%). Επιπλέον, φαίνεται πως η δεξαμενή με την γαλλική δρυ και η καστανιά με την αμερικάνικη δρυ σχεδόν ταυτίζονται στις τιμές %G σε όλη την διάρκεια της ωρίμανσης.



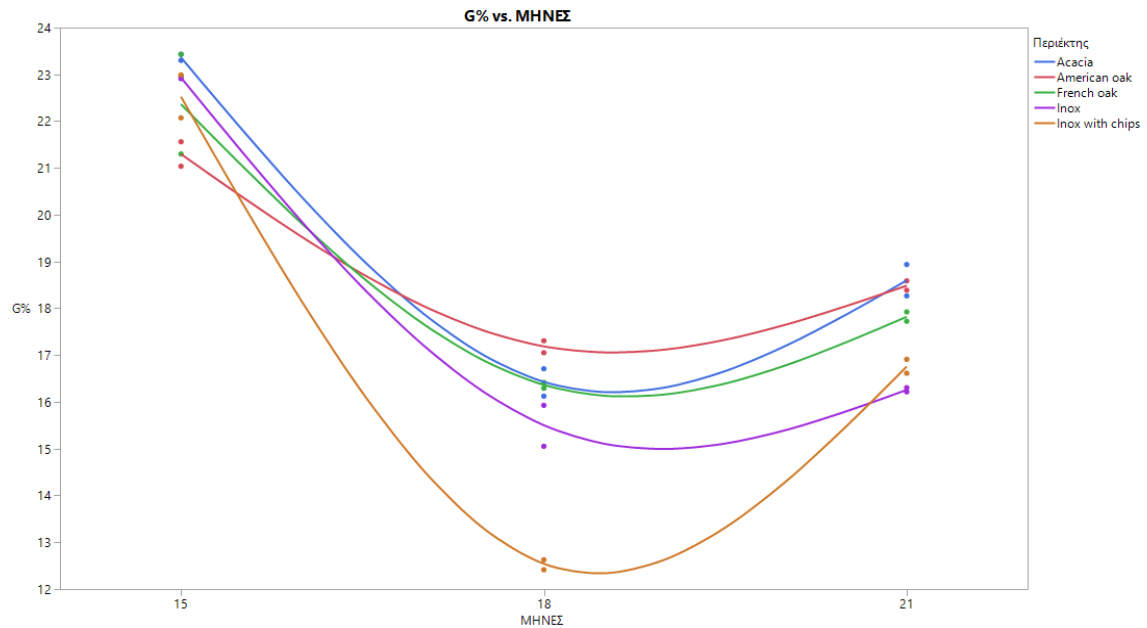
Διάγραμμα 12: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Μανδηλαριά, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

Κατά την παλαίωση της Μανδηλαριάς, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των προανθοκυανιδινών κυμαίνεται από 7,2% έως 13,8%. Τα δείγματα των 3 και των 6 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα χρόνο στη φιάλη, έχουν μειωμένο G% ενώ τα δείγματα των 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα χρόνο στη φιάλη, έχουν όλα αυξημένο G%, όπως συνέβη και με τα δείγματα από το Κοτσιφάλι, αλλά εδώ η αύξηση είναι λίγο μεγαλύτερη- 33%.



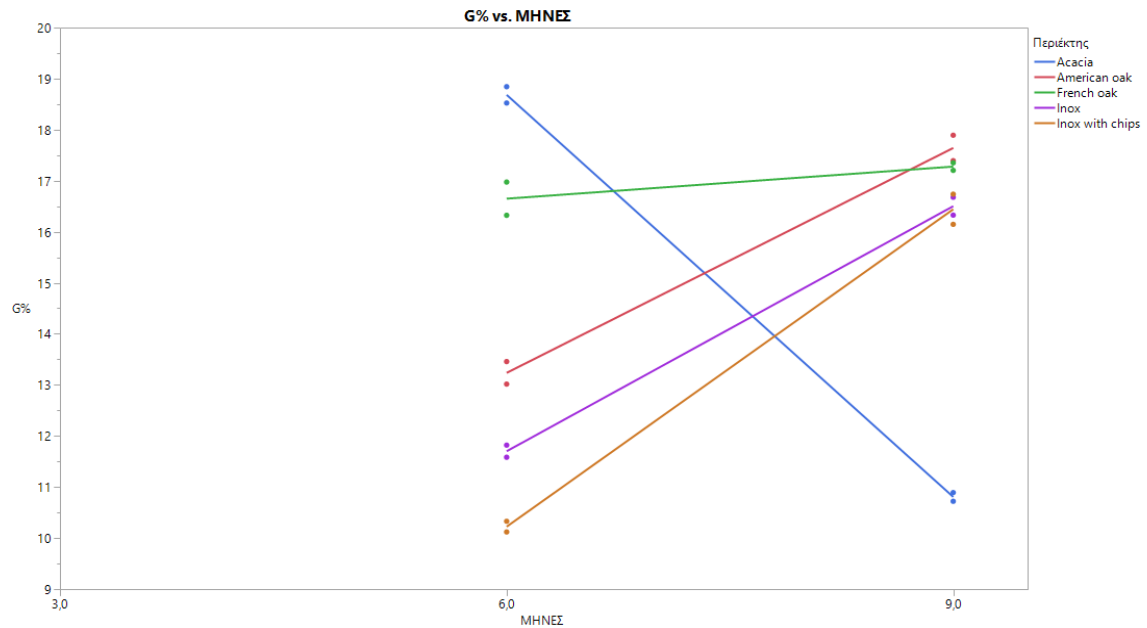
Διάγραμμα 13: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, κατά την ωρίμανση στους περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 6 και 9 μηνών

Για τα δείγματα του οίνου της Βηλάννας, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των προανθοκυανιδινών κυμαίνεται από 9,64% έως 19,5%. Στους περιέκτες της αμερικάνικης και γαλλικής δρυς και της δεξαμενής, τα δείγματα έχουν παρόμοιες τιμές και εξέλιξη του G%, αντίθετα, στα δείγματα της δεξαμενής με chips ενώ στους 3 μήνες έχουν την χαμηλότερη τιμή G%, στη συνέχεια, αυξάνεται απότομα. Τέλος, στα δείγματα της ακακίας το G%, μειώνεται συνεχώς.



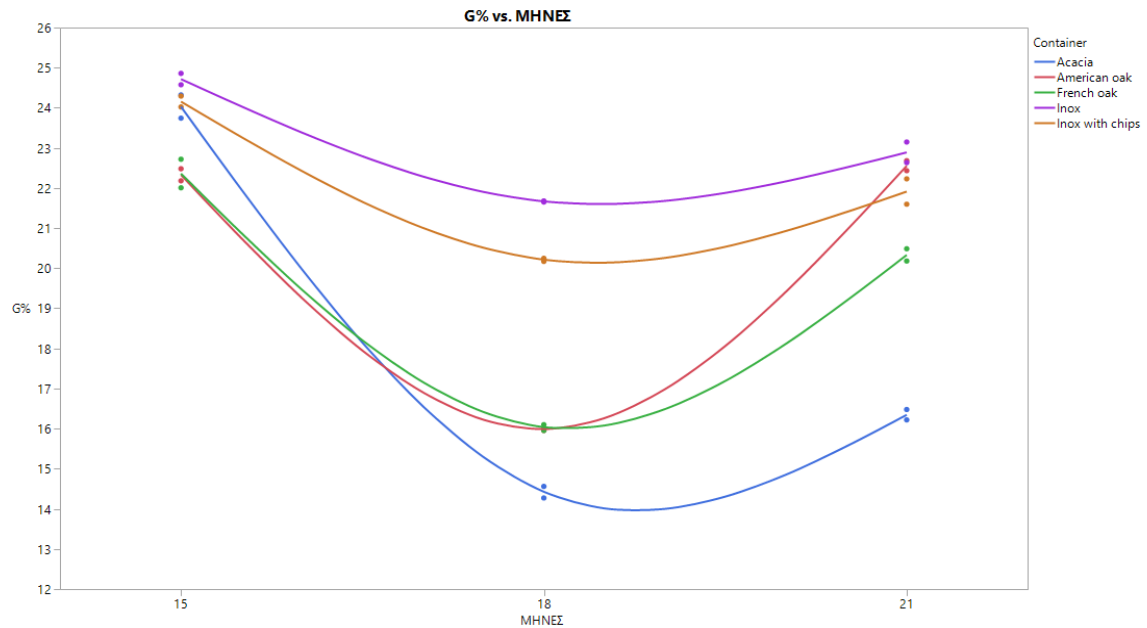
Διάγραμμα 14: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

Κατά την παλαίωση των δειγμάτων της Βηλάννας, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των προανθοκυανιδινών κυμαίνεται από 12,4% έως 23,4%. Τα δείγματα όλων των περιεκτών, έχουν σχετικά κοντινές τιμές G% και ίδια εξέλιξη, με εξαίρεση τα δείγματα της δεξαμενής με chips που στους 18 μήνες παρουσιάζουν πολύ χαμηλές τιμές. Επιπλέον, τα δείγματα των 6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα χρόνο στη φιάλη έχουν αύξηση 18%. Αξιοσημείωτο είναι ότι στους 15 μήνες παρατηρούνται πολύ υψηλές τιμές.



Διάγραμμα 15: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Δαφνί, κατά την ωρίμανση στους περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 6 και 9 μηνών

Για τα δείγματα του οίνου από Δαφνί, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των προανθοκυανιδινών κυμαίνεται από 10% έως 18,8%. Σε όλους τους περιέκτες παρατηρείται αύξηση του G%, με εξαίρεση τα δείγματα της ακακίας όπου το G%, μειώνεται συνεχώς, όπως συνέβη και με τα δείγματα της Βηλάνας.



Διάγραμμα 16: Ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Δαφνί, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

Κατά την παλαίωση των δειγμάτων της ποικιλίας Δαφνί, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των προανθοκυανιδινών κυμαίνεται από 16,2% έως 24,8%. Παρατηρείται πως τα δείγματα των 6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα χρόνο στη φιάλη έχουν αυξημένες τιμές G% (49% αύξηση), με εξαίρεση τα δείγματα της ακακίας όπου παρουσίασαν μείωση από τους 6 στους 18 μήνες.

Συνοπτικά, για τα ποσοστά εστεροποίησης με γαλλικό οξύ των προανθοκυανιδινών για κάθε ποικιλία και περιέκτη ως προς τον χρόνο, παρατηρούνται τα εξής:

Τα μεγαλύτερα ποσοστά εστεροποίησης με γαλλικό οξύ, παρουσιάζονται στο Κοτσιφάλι (21,7%-28,7%) και στη Μανδηλαριά (16,1%-24,9%) στους 6 μήνες ωρίμανσης των οίνων τους. Στους 9 μήνες πρώτα η Μανδηλαριά (8,1%-9,5%) και μετά το Κοτσιφάλι (9,6%-17,6%) αποκτούν τις μικρότερες τιμές σε σχέση με τις άλλες ποικιλίες.

Κατά την παλαίωση τα μέγιστα ποσοστά παρατηρούνται στους 15 και στους 21 μήνες. Το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται στο Δαφνί (21,8%-24,9%), ακολουθεί η Βηλάννα (21%-22,9%) στη συνέχεια το Κοτσιφάλι (16%-22,8%) και τέλος η Μανδηλαριά (12,2%-13,7%).

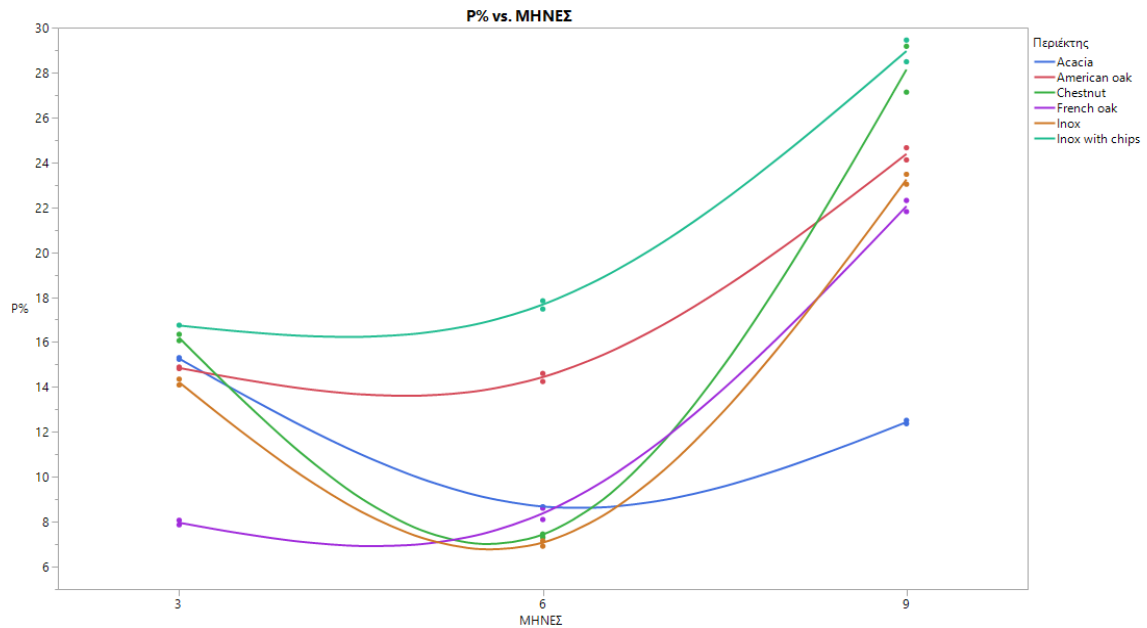
Κατά την ωρίμανση, οι λευκές ποικιλίες αυξάνουν το ποσοστό εστεροποίησης από τους 6 στους 9 μήνες, με εξαίρεση τα δείγματα της ακακίας, ενώ αντίθετα στις ερυθρές κατά το διάστημα αυτό παρατηρείται πολύ μεγάλη μείωση.

Κατά την παλαίωση στη φιάλη, κάποια δείγματα μειώνουν το G%, των 3 και 6 μηνών ωρίμανσης για το Κοτσιφάλι και τη Μανδηλαριά, ενώ τα υπόλοιπα το αυξάνουν.

Οι λευκές ποικιλίες, στους 15 μήνες, έχουν μεγαλύτερες τιμές G% από ότι οι ερυθρές.

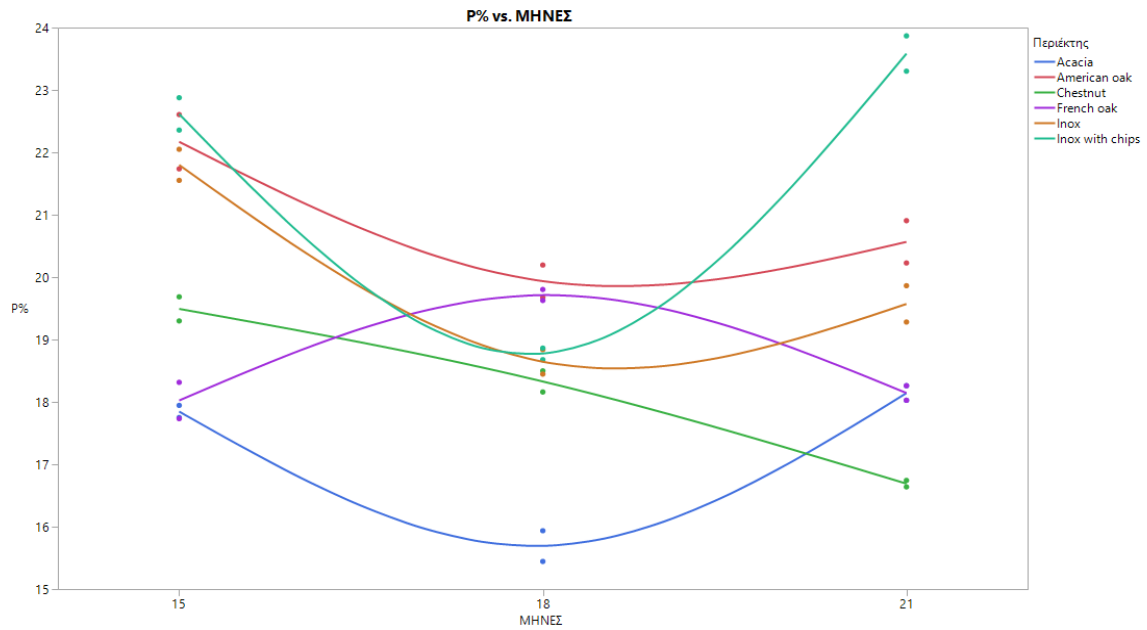
Κατά την παλαίωση, τις μικρότερες τιμές G% τις έχει η Μανδηλαριά.

6.2.3 Ποσοστά προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών



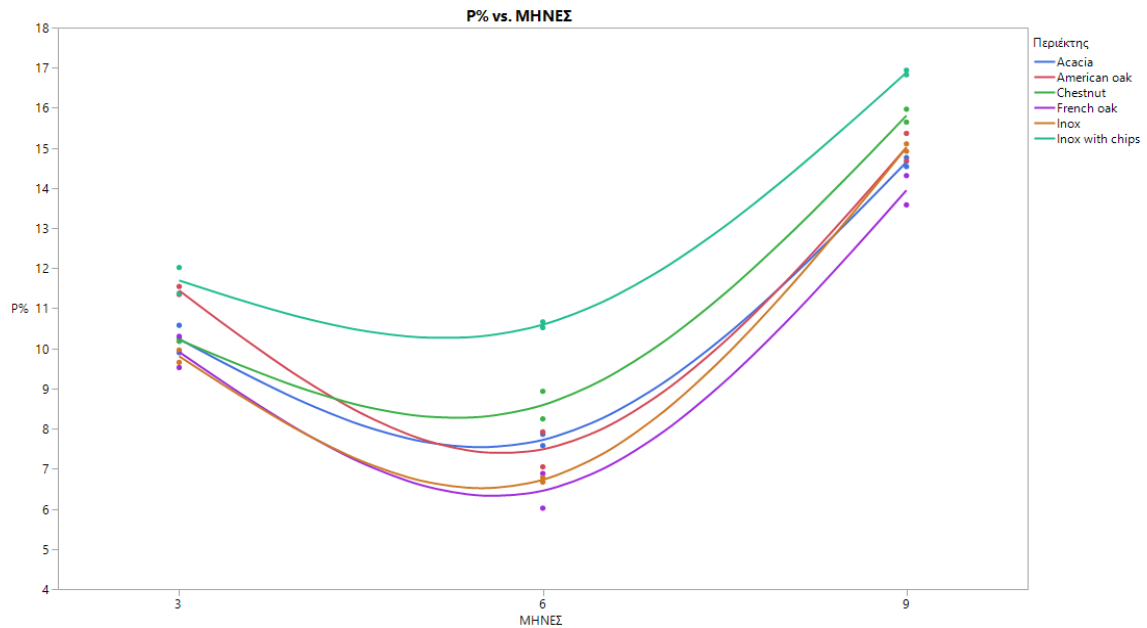
Διάγραμμα 17: Ποσοστά προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Κοτσιφάλι, κατά την ωρίμανση σε περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 3,6 και 9 μηνών

Για τον οίνο της ποικιλίας Κοτσιφάλι, κατά την ωρίμανση, το ποσοστό των προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών, κυμαίνεται από 7% έως 29,4%. Στους 3 μήνες κυμαίνεται από 14% έως 16%, με εξαίρεση μια ακραία τιμή 7% της γαλλικής δρυς και στους 9 από 21,8% έως 29,4% με εξαίρεση μια ακραία τιμή της ακακίας- 12,4%. Μεταξύ των περιεκτών οι μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται στη δεξαμενή με chips και στην αμερικάνικη δρυ. Σε όλους τους περιέκτες οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται στους 9 μήνες ωρίμανσης, με εξαίρεση την ακακία.



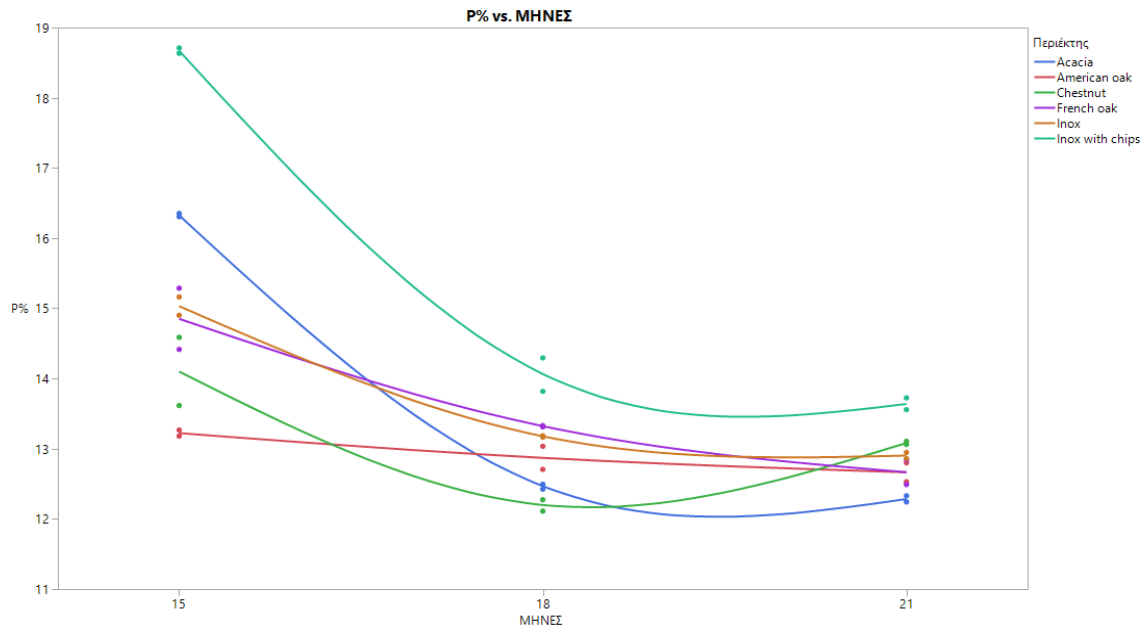
Διάγραμμα 18: Ποσοστά προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Κοτσιφάλι, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

Κατά την παλαίωση του οίνου από το Κοτσιφάλι, τα ποσοστά κυμαίνονται από 15,5% έως 23,8%. Το ποσοστό των προδελφινιδών P%, για τα δείγματα των 3 και 6 μηνών, παρουσιάζει αύξηση στη φιάλη, ενώ για τα δείγματα των 9 μηνών, αύξηση παρουσιάζεται μόνο στον οίνο της ακακίας και στα υπόλοιπα μείωση.



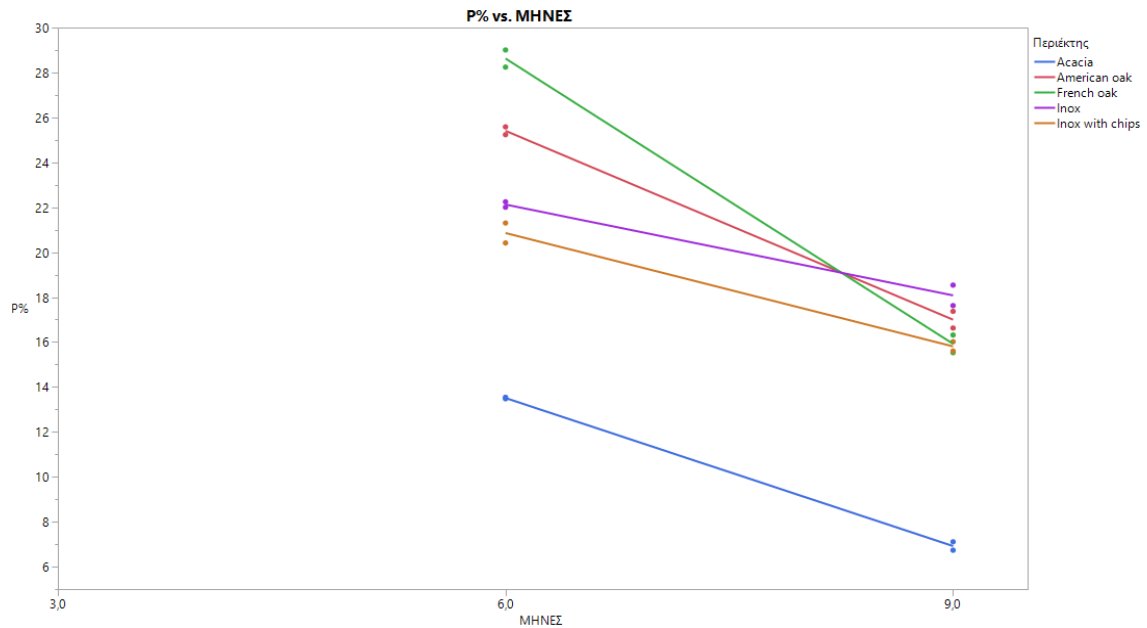
Διάγραμμα 19: Ποσοστά προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Μανδηλαριά, κατά την ωρίμανση σε περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 3,6 και 9 μηνών

Για τον οίνο της Μανδηλαριάς, κατά την ωρίμανση, το ποσοστό των προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών, κυμαίνεται από 9,5% έως 19,9%. Μεταξύ των περιεκτών οι μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται στη δεξαμενή με chips, όπως συνέβη και στο Κοτσιφάλι, και οι μικρότερες στη γαλλική δρυ. Παρατηρείται πως οι τιμές του P% της Μανδηλαριάς είναι αρκετά μικρότερες από αυτές που παρουσίασε το Κοτσιφάλι.



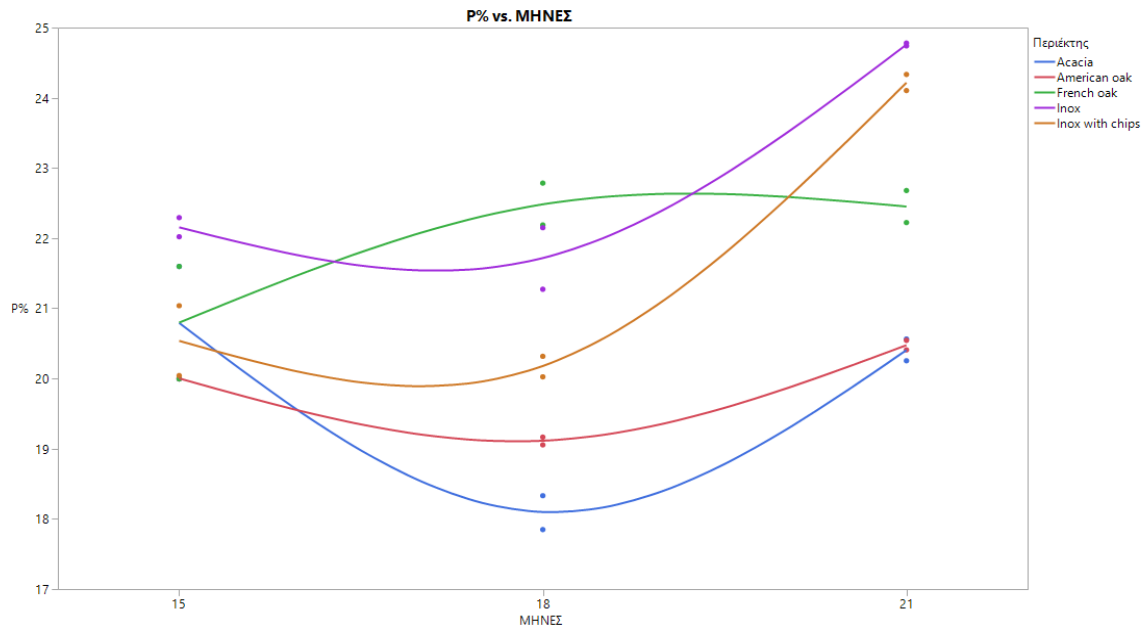
Διάγραμμα 20: Ποσοστά προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Μανδηλαριά, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

Κατά την παλαίωση της Μανδηλαριάς, τα ποσοστά των προδελφινιδών κυμαίνονται από 12,3% έως 18,7%. Παρατηρείται πως τα ποσοστά των προδελφινιδών P%, για τα δείγματα των 3 και 6 μηνών, παρουσιάζουν αύξηση στη φιάλη, ενώ για τα δείγματα των 9 μηνών μείωση, όπως συνέβη και στο Κοτσιφάλι. Μεταξύ των περιεκτών οι μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται στη δεξαμενή με chips, όπως και κατά την ωρίμανση.



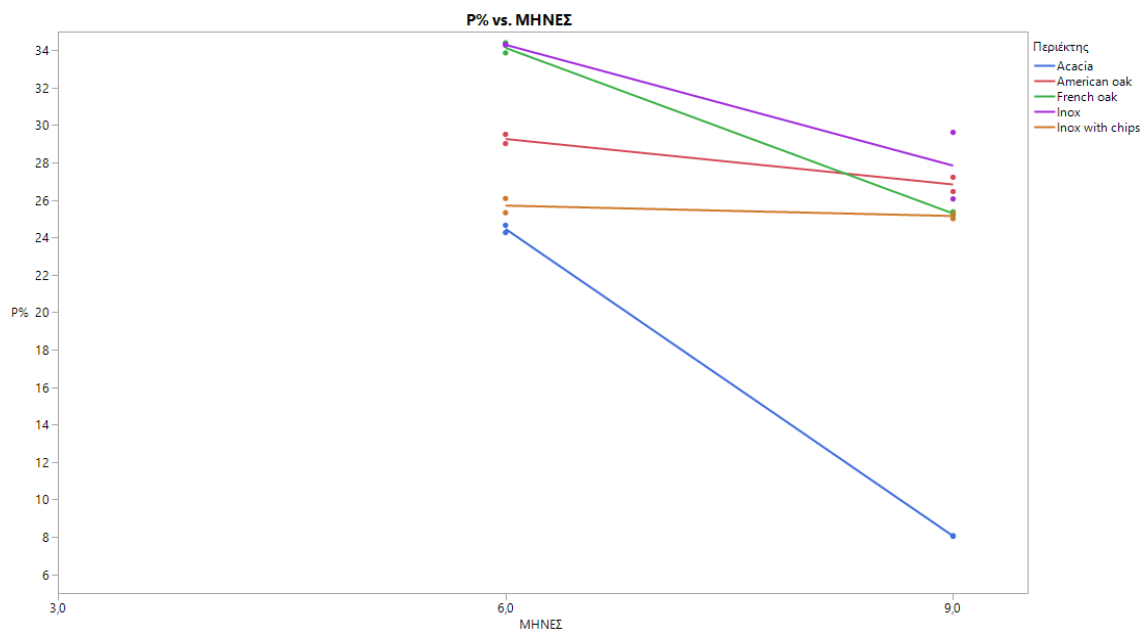
Διάγραμμα 21: Ποσοστά προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Βηλάννα, κατά την ωρίμανση σε περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 6 και 9 μηνών

Για την Βηλάννα, κατά την ωρίμανση, το ποσοστό των προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών, κυμαίνεται από 15,5% έως 20,4% με εξαίρεση τα δείγματα της ακακίας που παρουσιάζουν αρκετά χαμηλότερες τιμές. Τα ποσοστά αυτά είναι πολύ μεγαλύτερα από της Μανδηλαριάς και αρκετά κοντινά με αυτά που είχε το Κοτσιφάλι στους 9 μήνες. Αξιοσημείωτο είναι πως σε αντίθεση με τις ερυθρές ποικιλίες, από τους 6 στους 9 μήνες σημειώνεται μείωση.



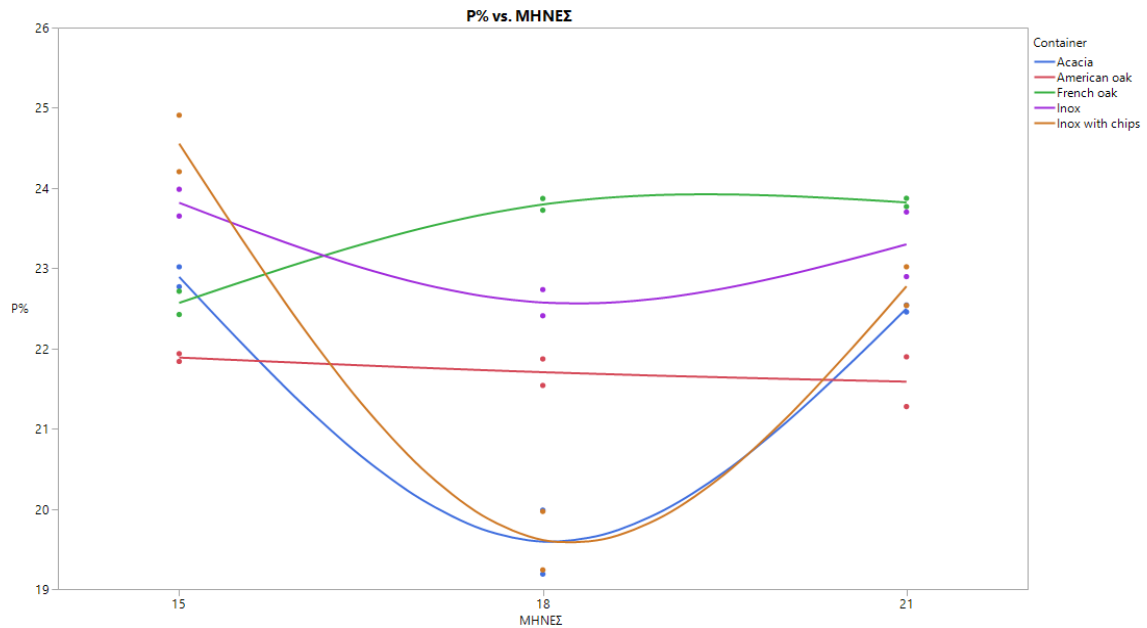
Διάγραμμα 22: Ποσοστά προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Βηλάνα, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

Κατά την παλαίωση της Βηλάνας, τα ποσοστά των προδελφινιδών P%, κυμαίνονται από 17,8% έως 24,8%. Τα δείγματα των 6 μηνών παρουσιάζουν μείωση ενώ των 9, αύξηση, σε σχέση με την ωρίμανση.



Διάγραμμα 23: Ποσοστό προδελφινιδών Ρ% των προανθοκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Δαφνί, κατά την ωρίμανση σε περιέκτες, για τα χρονικά διαστήματα των 6 και 9 μηνών

Για το Δαφνί, κατά την ωρίμανση, το ποσοστό των προδελφινιδών Ρ% των προανθοκυανιδινών, κυμαίνεται από 24,2% έως 34,3% με εξαίρεση τα δείγματα της ακακίας που παρουσιάζει μια αρκετά χαμηλότερη τιμή στους 9 μήνες (8%). Τα ποσοστά αυτά είναι πολύ υψηλότερα από όλες τις προηγούμενες ποικιλίες.



Διάγραμμα 24: Ποσοστά προδελφινιδών P% των προκυανιδινών του οίνου της ποικιλίας Δαφνί, των δειγμάτων 3,6 και 9 μηνών ωρίμανσης, μετά από ένα έτος στη φιάλη

Κατά την διάρκεια της παλαίωσης, στο Δαφνί, παρατηρείται μείωση του ποσοστού των προδελφινιδών. Τα ποσοστά κυμαίνονται από 19,2% έως 24,9%. Μέσο όρο η πτώση είναι 16% από την ωρίμανση στη φιάλη. Ακόμα, φαίνεται πως, όπως και στην ωρίμανση, οι μεγαλύτερες τιμές συναντώνται στη δεξαμενή και στη γαλλική δρυ, ενώ οι μικρότερες στην ακακία και στη δεξαμενή με chips.

Συνοπτικά, για τα ποσοστά των προδελφινιδών, των προανθοκυανιδινών παρατηρούνται τα εξής:

Τα μεγαλύτερα ποσοστά προδελφινιδών παρατηρούνται στην ωρίμανση, στο Δαφνί (24,2% έως 34,3%) στους 6 μήνες, στη συνέχεια στο Κοτσιφάλι (7% έως 29,4%) και στη Βηλάνα (15,5% έως 20,4%) και τέλος στη Μανδηλαριά (9,5% έως 19,9%).

Στις λευκές ποικιλίες, οι μέγιστες τιμές εμφανίζονται στους 6 μήνες, ενώ στις ερυθρές στους 9 μήνες.

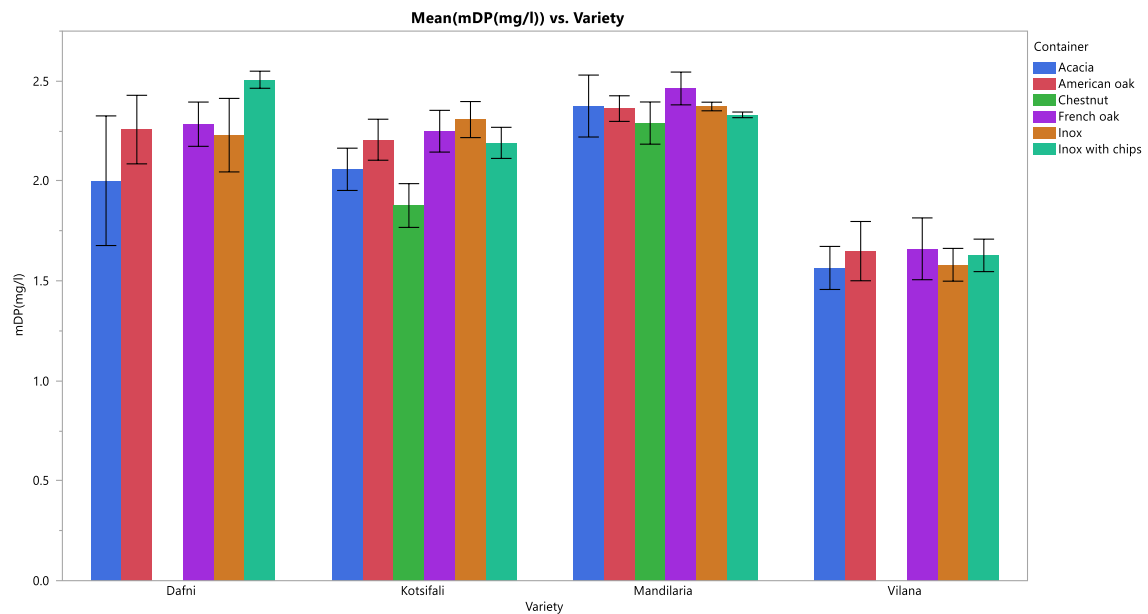
Οι λευκές ποικιλίες αυξάνουν το Ρ% από τους 6 στους 9 μήνες, ενώ αντίθετα στις ερυθρές σε αυτό το διάστημα μειώνεται.

Κατά την παλαίωση στη φιάλη, το Κοτσιφάλι και η Μανδηλαριά, αυξάνεται το Ρ% των δειγμάτων 3 και 6 μηνών ωρίμανσης, ενώ μειώνεται των 9 μηνών. Στη Βηλάννα, μειώνεται το Ρ% των 6 μηνών και αυξάνεται των 9, ενώ στο Δαφνί παρατηρείται μείωση σε όλα τα δείγματα.

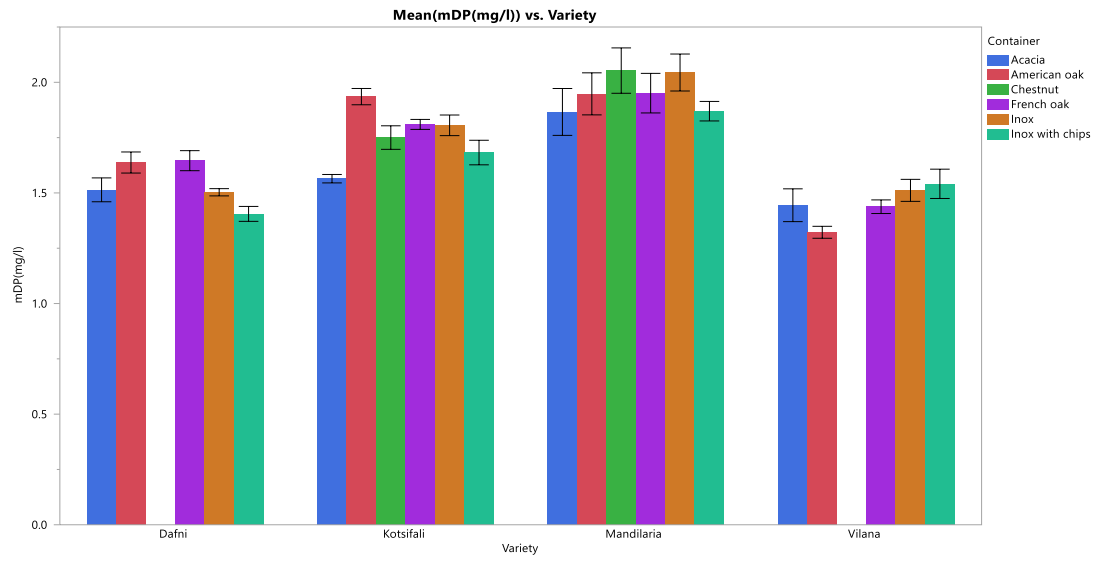
6.3 Συσχετίσεις της σύστασης των προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) των ποικιλιών, μεταξύ περιεκτών και ανά μέσο όρο ωρίμανσης/παλαίωσης

Τα αποτελέσματα για την μέση σύσταση των προανθοκυανιδινών (mDP, %G, %P) για τις ποικιλίες Κοτσιφάλι, Μανδηλαριά, Βηλάνα και Δαφνί κατά την ωρίμανση τους περιέκτες και την παλαίωση τους στις φιάλες, παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.

6.3.1 Μέσοι βαθμοί πολυμερισμού mDP



Διάγραμμα 25: Μέσοι όροι των μέσων Βαθμών πολυμερισμού mDP των ποικιλιών, ανά περιέκτη, κατά την ωρίμανση



Διάγραμμα 26: Μέσοι όροι των μέσων Βαθμών πολυμερισμού mDP των ποικιλιών, ανά περιέκτη, κατά την παλαίωση

Από τα διαγράμματα 25 και 26 παρατηρούνται τα εξής:

Στην ωρίμανση:

Η γαλλική δρυς συμβάλλει σε μεγαλύτερο mDP στη Μανδηλαριά και στη Βηλάννα και το δεύτερο μεγαλύτερο στο Δαφνί και το Κοτσιφάλι

Η ακακία και η δεξαμενή συμβάλλουν σε μικρότερο mDP, στις λευκές ποικιλίες.

Η ακακία και η καστανιά συμβάλλουν σε μικρότερο mDP στις κόκκινες ποικιλίες

Η δεξαμενή με chips συμβάλλει σε μεγαλύτερο mDP από ότι η δεξαμενή, στις λευκές ποικιλίες, ενώ στις ερυθρές μεγαλύτερο βαθμό έχει η δεξαμενή

Η γαλλική δρυς σε όλες τις περιπτώσεις παρουσιάζει μεγαλύτερο mDP από ότι η αμερικάνικη

Στην παλαίωση:

Η ακακία και η δεξαμενή με chips συμβάλλουν σε μικρότερο mDP στις κόκκινες ποικιλίες και στο Δαφνί

Η δεξαμενή συμβάλλει σε μεγαλύτερο mDP από την δεξαμενή με chips στις κόκκινες ποικιλίες και στο Δαφνί

Στο Δαφνί, μεγαλύτερο mDP παρουσιάζεται στην αμερικάνικη και στην γαλλική δρυς

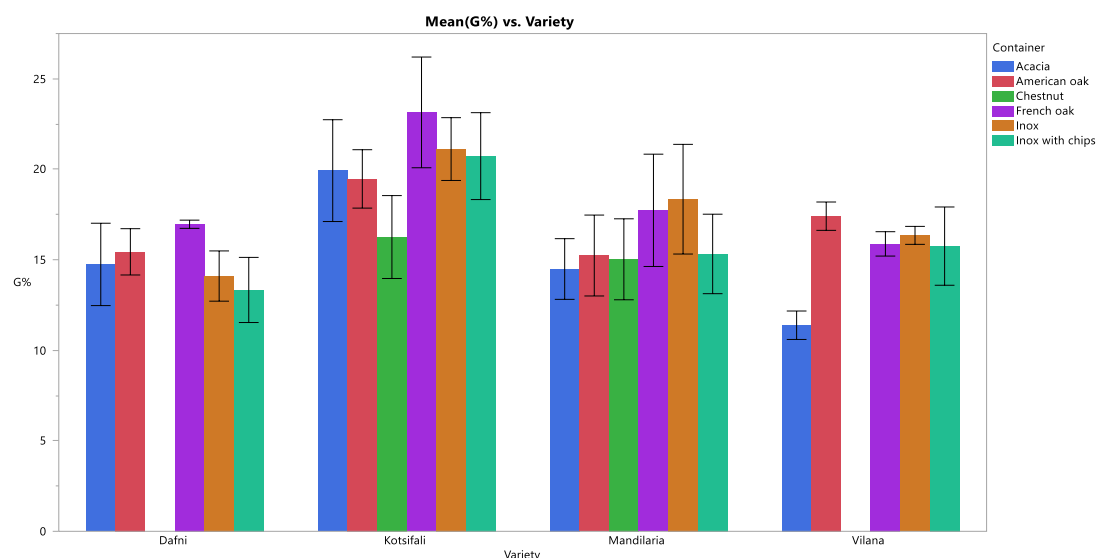
Στο Κοτσιφάλι, μεγαλύτερο mDP παρουσιάζεται στην αμερικάνικη δρυς και στη συνέχεια στην γαλλική και στην δεξαμενή

Στη Μανδηλαριά, μεγαλύτερο mDP παρουσιάζεται στην καστανιά και στην δεξαμενή

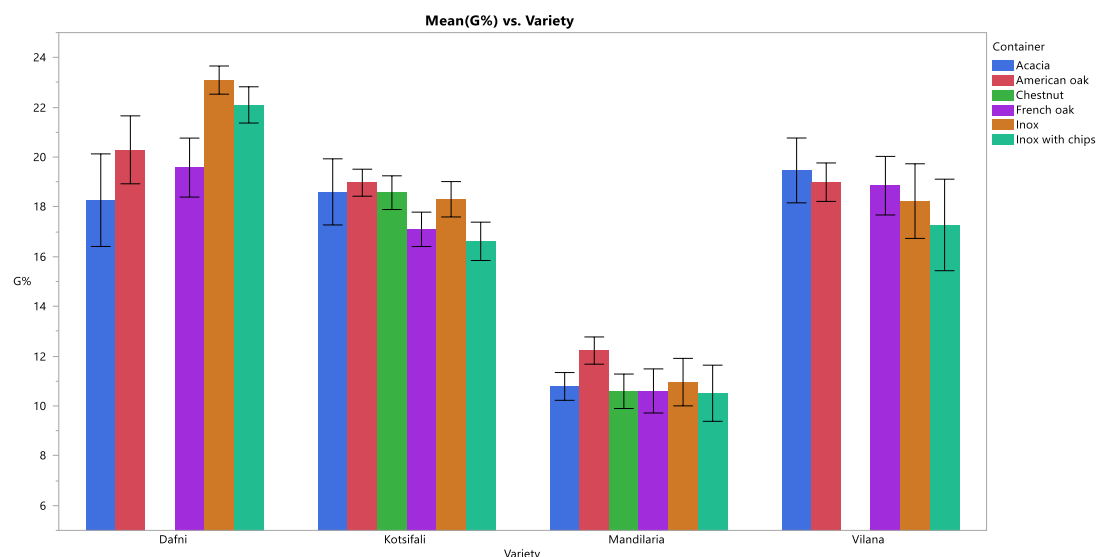
Στη Βηλάνα, μεγαλύτερο mDP παρουσιάζεται στην δεξαμενή και στην δεξαμενή με chips

Τέλος, από τη σύγκριση περιεκτών- φιάλων παρατηρείται ότι σε όλες τις ποικιλίες για όλους τους περιέκτες το mDP παρουσιάζει σημαντική μείωση στις φιάλες σε σχέση με τους περιέκτες

6.3.2 Ποσοστά εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G%



Διάγραμμα 27: Μέσοι όροι των ποσοστών εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% των προανθοκυανιδινών των ποικιλιών , ανά περιέκτη, κατά την ωρίμανση



Διάγραμμα 28: Μέσοι όροι των ποσοστών εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% των προανθοκυανιδινών των οίνων των ποικιλιών , ανά περιέκτη κατά την παλαίωση

Από τα διαγράμματα 27 και 28 παρατηρούνται τα εξής:

Στην ωρίμανση:

Στη δεξαμενή, σε όλες τις ποικιλίες, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G%, είναι μεγαλύτερο από ότι στη δεξαμενή με chips

Στην καστανιά παρατηρούνται τα μικρότερα ποσοστά εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G%

Η γαλλική δρυς συμβάλλει στα μεγαλύτερα ποσοστά εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G%, στο Δαφνί και στο Κοτσιφάλι, το δεύτερα μεγαλύτερα στη Μανδηλαριά και τα τρίτα στη Βηλάνα.

Η ακακία με την αμερικάνικη δρυ έχουν πολύ κοντινές τιμές, με εξαίρεση στη Βηλάννα, όπου στην αμερικάνικη δρυ παρουσιάζονται πολύ μεγαλύτερες τιμές από ότι στην ακακία

Στην παλαίωση:

Στη δεξαμενή, σε όλες τις ποικιλίες, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G%, είναι μεγαλύτερο από ότι στη δεξαμενή με chips, όπως συνέβη και στην ωρίμανση

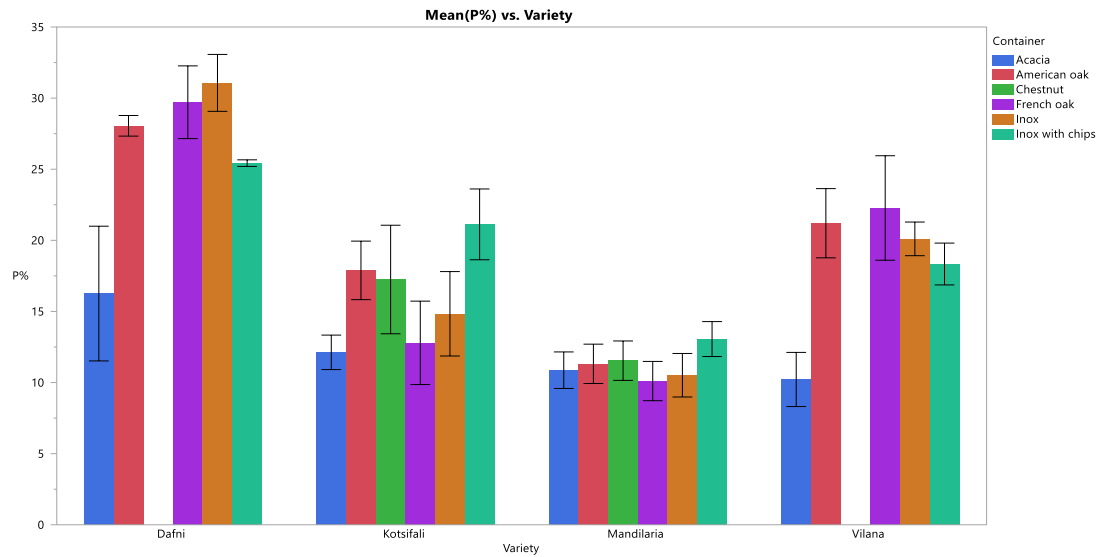
Στην αμερικάνικη δρυ, σε όλες τις ποικιλίες, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G%, είναι μεγαλύτερο από ότι στη γαλλική δρυ

Στην Μανδηλαριά, το μεγαλύτερο G%, παρουσιάζεται στην αμερικάνικη δρυ, ενώ σε όλους τους υπόλοιπους περιέκτες οι τιμές είναι πολύ κοντινές

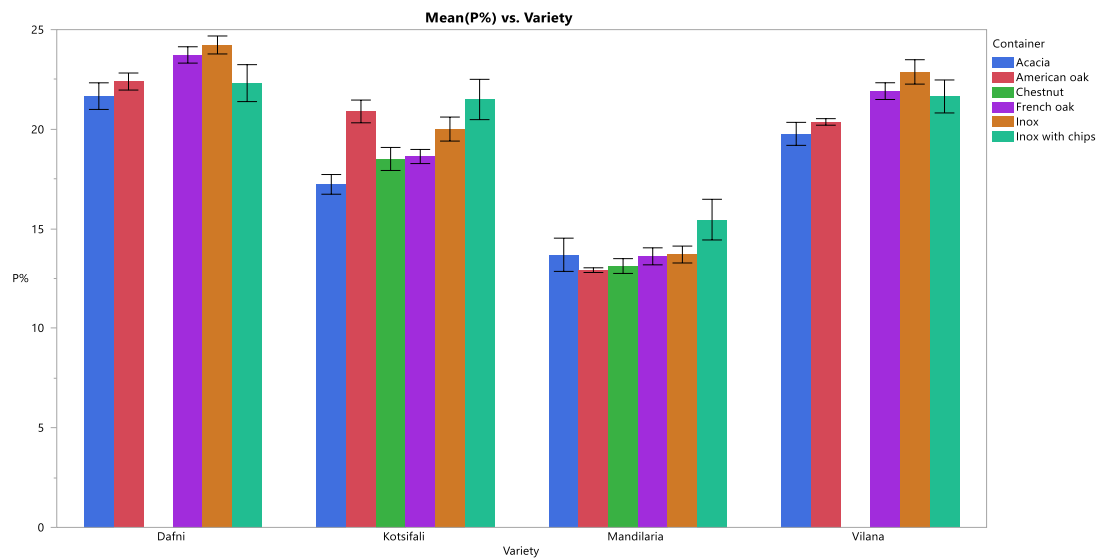
Στο Δαφνί, τα μεγαλύτερα G%, με διαφορά παρουσιάζονται στην δεξαμενή και στην δεξαμενή με chips

Τέλος, από τη σύγκριση περιεκτών- φιάλων παρατηρείται ότι σε όλες τις ποικιλίες για όλους τους περιέκτες το G%, αυξάνεται στη φιάλη, με εξαίρεση τη Μανδηλαριά, όπου παρατηρείται σημαντική μείωση

6.3.3. Ποσοστά προδελφινιδών



Διάγραμμα 29: Μέσοι όροι των ποσοστών των προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών των ποικιλιών, ανά περιέκτη, κατά την ωρίμανση



Διάγραμμα 30: Μέσοι όροι των ποσοστών των προδελφινιδών P% των προανθοκυανιδινών των οίνων των ποικιλιών, ανά περιέκτη κατά την παλαίωση

Από τα διαγράμματα 29 και 30 παρατηρούνται τα εξής:

Τόσο στην ωρίμανση όσο και στη παλαίωση :

Στις λευκές ποικιλίες, στη δεξαμενή, το ποσοστό των προδελφινιδών P%, είναι μεγαλύτερο από ότι στη δεξαμενή με chips.

Στις ερυθρές ποικιλίες, παρουσιάζεται το αντίθετο, το ποσοστό των προδελφινιδών P%, είναι μεγαλύτερο στη δεξαμενή με chips από ότι στη δεξαμενή

Η δεξαμενή με chips, τα μεγαλύτερα ποσοστά προδελφινιδών P%, παρουσιάζονται στις ερυθρές ποικιλίες

Η ακακία παρουσιάζει τα χαμηλότερα ποσοστά προδελφινιδών P%, από ότι οι άλλοι περιέκτες, με εξαίρεση στην Μανδηλαριά όπου τόσο η ακακία όσο και οι άλλοι περιέκτες, εκτός από την δεξαμενή με chips, συμβάλλουν σε εξίσου χαμηλά ποσοστά

Στην ωρίμανση:

Η καστανιά με την αμερικάνικη δρυ παρουσιάζουν πολύ κοντινές τιμές

Στην παλαίωση:

Η καστανιά με την γαλλική δρυ παρουσιάζουν πολύ κοντινές τιμές

Στις λευκές ποικιλίες η κατάταξη των περιεκτών ως προς φθίνουσα απόδοση σε P% είναι η ίδια: δεξαμενή>δεξαμενή με chips>γαλλική δρυ>αμερικάνικη δρυ>ακακία

Τέλος, από τη σύγκριση περιεκτών- φιάλων παρατηρείται ότι σε όλες τις ποικιλίες για όλους τους περιέκτες το P%, αυξάνεται στη φιάλη, με εξαίρεση το Δαφνί, όπου παρατηρείται αύξηση μόνο στην ακακία

6.4 Συγκρίσεις με βιβλιογραφία

Οι τιμές του μέσου βαθμού πολυμερισμού mDP, σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν, κυμαίνονται από 1,3 έως 2,7, τιμές αρκετά μικρότερες σε σύγκριση άλλων ποικιλιών σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στους οίνους των ποικιλιών Tempranillo, Graciano και Cabernet Sauvignon οι τιμές του mDP ήταν 13, 7 και 9 αντίστοιχα. Οι οίνοι ήταν δεξαμενής και αναλύθηκαν μετά από 1,5 έτος στη φιάλη. (Monagas et al., 2003) Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στη Λισσαβόνα το έτος 2004, οι τιμές του mDP ήταν: για οίνους της ποικιλίας Touriga Nacional, 4,5 για οίνους της ποικιλίας Trincadeira 4,8, για οίνους της ποικιλίας Cabernet Sauvignon, 4,3 για οίνους της ποικιλίας Castelo 5,9 και για οίνους της ποικιλίας Syrah, 5,2. Ενώ αντίστοιχα για το έτος 2005 ήταν: 5, 4,5 4,4, 6,2 και 5,3 αντίστοιχα. Οι οίνοι ήταν δεξαμενής και αναλύθηκαν 5 μήνες μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης. (Cosme et al., 2009) Σε οίνους της ποικιλίας Tinta στην Πορτογαλία το mDP ήταν 4,8 (Sun et al., 1998) Σε άλλη έρευνα για ποικιλιακό οίνο αποτελούμενο από 50% Merlot και 50% Carignan το mDP είχε τιμή 6 (Sarni-Manchado et al., 1999) Για τους οίνους Syrah και Merlot, σε αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν το έτος 2001, οι τιμές του μέσου βαθμού πολυμερισμού ήταν 9,5 και 5,8 αντίστοιχα. (Mauray et al., 2001) ενώ για το έτος 2003, ήταν 10,3 και 5,8 αντίστοιχα (Mauray, et al., 2003)

Για το ποσοστό εστεροποίησης των προανθοκυανιδινών με γαλλικό οξύ, οι τιμές για την Μανδηλαριά είχαν μέσο όρο 13,5 , για το Κοτσιφάλι 19, για τη Βηλάννα 17 και για το Δαφνί 17,8. Σε σύγκριση με την βιβλιογραφία, οι τιμές αυτές για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ είναι αρκετά υψηλότερες. Συγκεκριμένα: για οίνους των ποικιλιών Tempranillo, Graciano και Cabernet Sauvignon βρέθηκε ότι το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ ήταν 2,8 , 2,8 και 3,4 αντίστοιχα, από μελέτη που πραγματοποιήθηκε το έτος 2003 (Monagas et al., 2003) Σε άλλη έρευνα για το έτος 2004, οι τιμές του του ποσοστού εστεροποίησης με γαλλικό οξύ ήταν: για οίνους της ποικιλίας Touriga Nacional, 4,9 για οίνους της ποικιλίας Trincadeira 5,5, για οίνους της ποικιλίας Cabernet Sauvignon, 6,2 για οίνους της ποικιλίας Castelo 5,4 και για οίνους της ποικιλίας Syrah, 5,5. Ενώ αντίστοιχα για το έτος 2005 ήταν: 5,2, 5,7 6,5, 5,5 και 5,6 αντίστοιχα.(Cosme et al., 2009) Σε οίνους της ποικιλίας Tinta (Sun et al., 1998) το ποσοστό βρέθηκε 4,8% για τις ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες του οίνου και 22,1% για τις πολυμερείς. Σε έρευνα για ποικιλιακό οίνο αποτελούμενο από 50% Merlot και 50% Carignan το ποσοστό εστεροποίησης ήταν 3,9%(Sarni-Manchado et al., 1999) Για τους οίνους Syrah και Merlot, σε αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν το έτος 2001, οι τιμές του ποσοστού εστεροποίησης με γαλλικό οξύ ήταν 5 και 8,3 αντίστοιχα, (Mauray et al.,2001) ενώ για το έτος 2003, ήταν 5,1 και 8,3 αντίστοιχα. (Mauray, et al., 2003)

Τέλος, όσον αφορά το ποσοστό των προδελφινιδών, οι τιμές για την Μανδηλαριά είχαν μέσο όρο 12,5% , για το Κοτσιφάλι 17,7%, για τη Βηλάννα 19,6% και για το Δαφνί 24%. Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με αυτές άλλων ποικιλιών από την βιβλιογραφία. Αναλυτικά, οι τιμές για το ποσοστό των προδελφινιδών για οίνους των ποικιλιών Tempranillo, Graciano και Cabernet Sauvignon είναι 11,3, 8,2 και

10,6 αντίστοιχα, από μελέτη που πραγματοποιήθηκε το έτος 2003 (Monagas et al., 2003) Σε έρευνα για το έτος 2004, τα ποσοστά προδελφινιδών% ήταν: για οίνους της ποικιλίας Touriga Nacional, 17,5 για οίνους της ποικιλίας Trincadeira 20,6 για οίνους της ποικιλίας Cabernet Sauvignon, 22,1 για οίνους της ποικιλίας Castelo 20,8 και για οίνους της ποικιλίας Syrah, 18,4. Ενώ αντίστοιχα για το έτος 2005 ήταν: 19, 21, 22,6 21, και 19,8 αντίστοιχα.(Cosme et al., 2009) Σε έρευνα για ποικιλιακό οίνο αποτελούμενο από 50% Merlot και 50% Carignan το ποσοστό προδελφινιδών ήταν 19,2 (Sarni-Manchado et al., 1999) Για τους οίνους Syrah και Merlot, σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν το έτος 2001, οι τιμές του ποσοστού προδελφινιδών ήταν 19,2 και 17,7 αντίστοιχα, (Mauray et al.,2001) ενώ για το έτος 2003, ήταν 19,5 και 12,8 αντίστοιχα. (Mauray, et al., 2003)

Οι διαφορές που παρατηρούνται ανάμεσα στα αποτελέσματα αυτού του πειράματος και της βιβλιογραφίας είναι απόλυτα φυσιολογικές και αναμενόμενες καθώς πρόκειται για δείγματα διαφορετικών ποικιλιών σε διαφορετικά κλιματικά και εδαφικά περιβάλλοντα, με διαφορετικούς τρόπους οινοποίησης, ωρίμανσης και παλαίωσης.

Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι είναι η πρώτη μελέτη που πραγματοποιείται για τον προσδιορισμό των mDP, G% και P% των προανθοκυανιδινών των οίνων των ποικιλιών Κοτσιφάλι, Μανδηλαριά, Βηλάνα και Δαφνί.

Κεφάλαιο 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Είναι γνωστό ότι η προανθοκυανιδική σύσταση των οίνων εξαρτάται από την προανθοκυανιδική σύσταση των φλοιών και των γιγάρτων, για τα οποία έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες. Ωστόσο, τα χαρακτηριστικά των προκυανιδινών των οίνων (βαθμός πολυμερισμού, ποσοστό προδελφινιδών και ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ) έχουν μελετηθεί ελάχιστα. Ο σκοπός λοιπόν της παρούσας πτυχιακής είναι μια προσπάθεια μελέτης του βαθμού πολυμερισμού mDP, του ποσοστού εστεροποίησης με γαλλικό οξύ %G και του ποσοστού προδελφινιδών % P των οίνων που προέρχεται από τις εξής ελληνικές-κρητικές ποικιλίες: Μανδηλαριά, Κοτσιφάλι, Βηλάνα και Δαφνί και το κατά πόσο αυτά διαφέρουν μεταξύ των διαφορετικών περιεκτών στους οποίους πραγματοποιήθηκε η ωρίμανση αλλά και κατά πόσο επηρεάζονται από την χρονική διάρκεια της οξειδωτικής και αναγωγικής τους παλαίωσης. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε για το έτος 2013.

Συμπερασματικά από τα αποτελέσματα των συγκρίσεων παρατηρείται ότι:

Ως προς τις ποικιλίες:

Η Μανδηλαριά παρουσιάζει το μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού- mDP (2,37 στην ωρίμανση και 1,96 στην παλαίωση), το μικρότερο ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% στην παλαίωση (10,9 %) και το μικρότερο ποσοστό προδελφινιδών P% (16% στην ωρίμανση και 13,8% στην παλαίωση).

Το Κοτσιφάλι παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% στην ωρίμανση (20,1%)

Η Βηλάνα παρουσιάζει το μικρότερο βαθμό πολυμερισμού- mDP (1,62 στην ωρίμανση και 1,45 στην παλαίωση),

Το Δαφνί παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό προδελφινιδών P% (26,1 στην ωρίμανση και 22,5 στην παλαίωση) και το μεγαλύτερο ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% στην παλαίωση (20,7%).

Συνοπτικά, οι ερυθρές ποικιλίες έχουν μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού από ότι οι λευκές, στην παλαίωση. Οι λευκές ποικιλίες μεγαλύτερο ποσοστό προδελφινιδών από ότι οι ερυθρές. Ως, προς το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ, στην ωρίμανση, μεγαλύτερο ποσοστό έχουν οι ερυθρές, ενώ στην παλαίωση οι λευκές. Το γεγονός ότι οι ερυθρές ποικιλίες έχουν μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού και μικρότερο ποσοστό προδελφινιδών από ότι οι λευκές, δικαιολογεί την μεγαλύτερη στυφή αίσθηση που προσδίδουν.

Ως προς το χρόνο:

Με την ωρίμανση από τους 3 στους 6 μήνες παρατηρείται ότι: για τις ερυθρές ποικιλίες, μειώνεται ο βαθμός πολυμερισμού, αυξάνεται το

ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ και μειώνεται το ποσοστό των προδελφινιδών.

Με την ωρίμανση από τους 6 στους 9 μήνες παρατηρείται ότι: για τον βαθμό πολυμερισμού, για τις ερυθρές ποικιλίες δεν υπάρχει συγκεκριμένη τάση, ενώ για τις λευκές ποικιλίες υπάρχει μείωση. Το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ, μειώνεται στις ερυθρές ποικιλίες ενώ στις λευκές αυξάνεται με εξαίρεση τα δείγματα της ακακίας. Το ποσοστό των προδελφινιδών, μειώνεται στις λευκές ποικιλίες ενώ αυξάνεται στις ερυθρές.

Από τους 3 μήνες ωρίμανσης στους 9 μήνες παρατηρείται ότι: για τις ερυθρές ποικιλίες, για τον βαθμό πολυμερισμού δεν υπάρχει συγκεκριμένη τάση, το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ και μειώνεται το ποσοστό των προδελφινιδών αυξάνεται.

Ανάμεσα στα δείγματα των 15 (3 μήνες παλαίωση και ένα έτος φιάλη) και 18 μηνών (6 μήνες παλαίωση και ένα έτος φιάλη) παρατηρείται ότι: για όλες τις ποικιλίες για τον βαθμό πολυμερισμού, υπάρχει αύξηση, για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ, μείωση, ενώ δεν υπάρχει συγκεκριμένη τάση για το ποσοστό των προδελφινιδών.

Ανάμεσα στα δείγματα των 18 (6 μήνες παλαίωση και ένα έτος φιάλη) και 21 μηνών (9 μήνες παλαίωση και ένα έτος φιάλη) παρατηρείται ότι: για όλες τις ποικιλίες για τον βαθμό πολυμερισμού, υπάρχει μείωση, για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ, αύξηση, ενώ δεν υπάρχει συγκεκριμένη τάση για το ποσοστό των προδελφινιδών.

Ανάμεσα στα δείγματα των 15 και 21 μηνών παρατηρείται ότι: για όλες τις ποικιλίες για τον βαθμό πολυμερισμού, υπάρχει μικρή

μείωση, για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ, μικρή μείωση για τις λευκές ποικιλίες, μικρή αύξηση για την Μανδηλαριά και μικρές αυξομειώσεις για το Κοτσιφάλι. Για το ποσοστό των προδελφινιδών, παρατηρούνται μικρές αυξομειώσεις για τις λευκές ποικιλίες και για το Κοτσιφάλι και μικρή μείωση για την Μανδηλαριά.

Από την ωρίμανση στην παλαίωση, παρατηρείται πως: Όλες οι ποικιλίες παρουσιάζουν πτώση στο βαθμό πολυμερισμού τους, για το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ, σε κάποια δείγματα, των 3 και 6 μηνών ωρίμανσης για τις ερυθρές ποικιλίες ,μειώνεται ενώ στα υπόλοιπα το αυξάνεται. Για το ποσοστό των προδελφινιδών παρατηρείται πως στις ερυθρές ποικιλίες αυξάνεται για τα δείγματα των 3 και 6 μηνών ωρίμανσης. Ενώ για τις λευκές , όσο αναφορά τη Βηλάννα, μειώνεται για τα δείγματα των 6 μηνών και αυξάνεται για εκείνα των 9, ενώ στο Δαφνί παρατηρείται μείωση σε όλα τα δείγματα.

Συνοπτικά, παρατηρείται ότι δεν προκύπτει κάποιος γενικός κανόνας για το αν ο βαθμός πολυμερισμού, το ποσοστό των προδελφινιδών και το ποσοστό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ, αυξάνεται ή μειώνεται με τον χρόνο. Για το βαθμό πολυμερισμού, το γεγονός αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών που προαναφέρθηκαν, που σε κάποιες έρευνες αυξάνεται με το χρόνο ενώ σε κάποιες άλλες μειώνεται. Για τα G%, P% δεν υπάρχει βιβλιογραφία για το αν αυξάνονται ή μειώνονται με τον χρόνο.

Ως προς τους περιέκτες:

Στη γαλλική δρυς κατά την ωρίμανση παρουσιάζεται: Ο μεγαλύτερος βαθμός πολυμερισμού mDP στη Μανδηλαριά και στη Βηλάννα και ο δεύτερος μεγαλύτερος στο Δαφνί και το Κοτσιφάλι. Τα μεγαλύτερα

ποσοστά εστεροποίησης με γαλλικό οξύ G% στο Δαφνί και στο Κοτσιφάλι, το δεύτερα μεγαλύτερα στη Μανδηλαριά και τα τρίτα στη Βηλάνα. Το μεγαλύτερο ποσοστό προδελφινιδίων P% στη Βηλάνα και το δεύτερο μεγαλύτερο στο Δαφνί.

Η ακακία προσδίδει τις χαμηλότερες τιμές βαθμός πολυμερισμού, ποσοστού εστεροποίησης με γαλλικό οξύ και ποσοστού προδελφινιδίων, στην ωρίμανση. Η ακακία έχει μικρή περιεκτικότητα σε υδρολυόμενες ταννίνες με αποτέλεσμα να προσδίδει στο οίνο πολύ μικρές ποσότητες τόσο σε ελλαγικό όσο και γαλλικό οξύ, (M. Sanz, et al., 2010) οπότε είναι αναμενόμενο να παρουσιάζει χαμηλές τιμές mDP, τόσο στους λευκούς όσο και στους ερυθρούς οίνους.

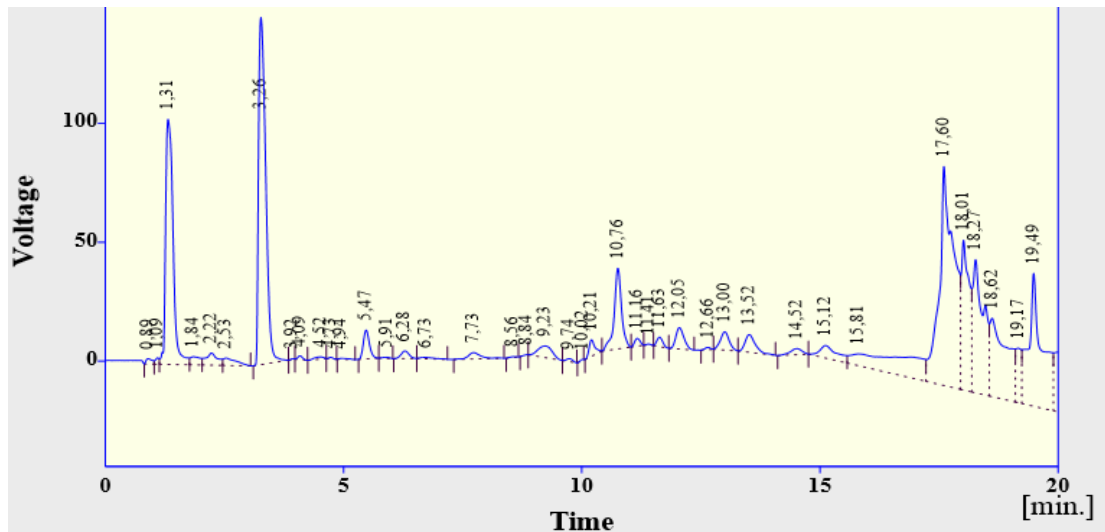
Η καστανιά, οι τιμές που προσδίδει σε mDP, G% P% είναι μικρότερες ή σε λίγες περιπτώσεις ίσες, από τις τιμές που έχει η γαλλική, η αμερικάνικη δρυς, η δεξαμενή και η δεξαμενή με chips κατά την ωρίμανση.

Η δεξαμενή, παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές G% σε όλα τα δείγματα, μεγαλύτερο mDP στις ερυθρές ποικιλίες και μεγαλύτερο P% στις λευκές, σε σχέση με την δεξαμενή με chips.

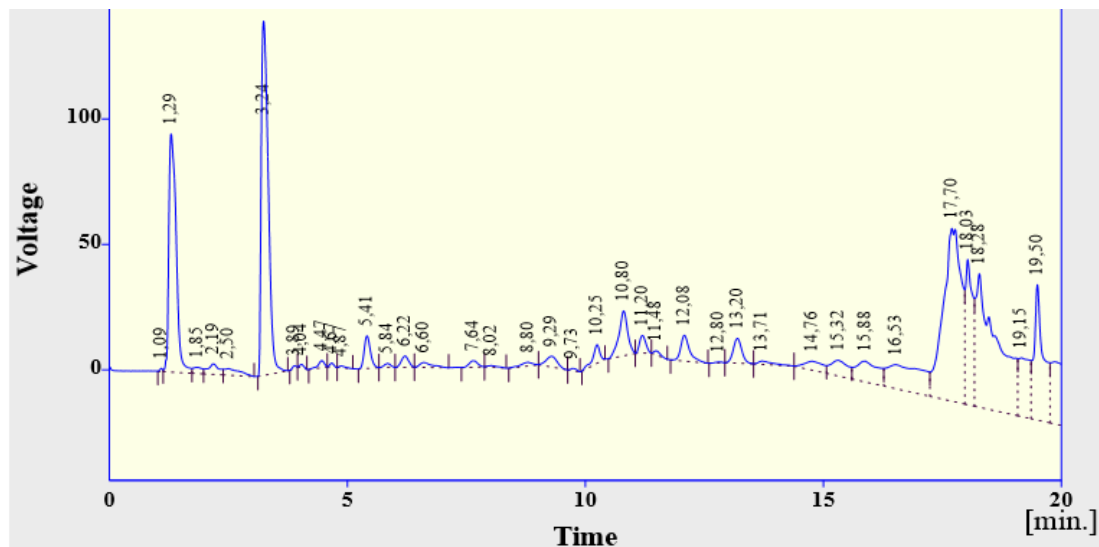
Η αμερικάνικη δρυς, παρουσιάζει μεγαλύτερο mDP, G% P% από ότι η ακακία και η καστανιά.

Όπως έχει αναφερθεί όμως, ο παράγοντας περιέκτης δεν είναι στατιστικά σημαντικός ως προς τον βαθμό πολυμερισμού και το βαθμό εστεροποίησης με γαλλικό οξύ.

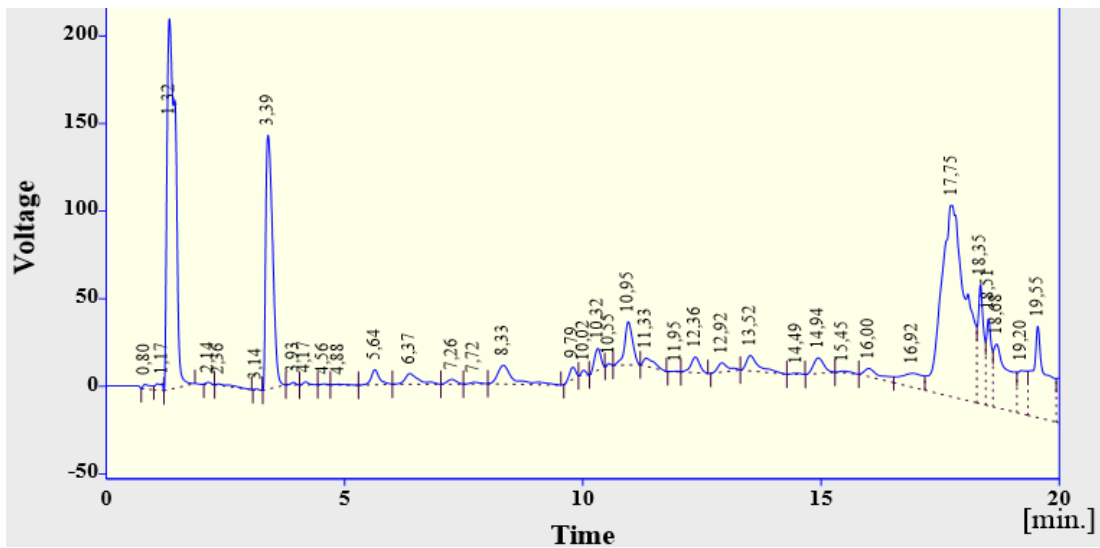
Παράρτημα



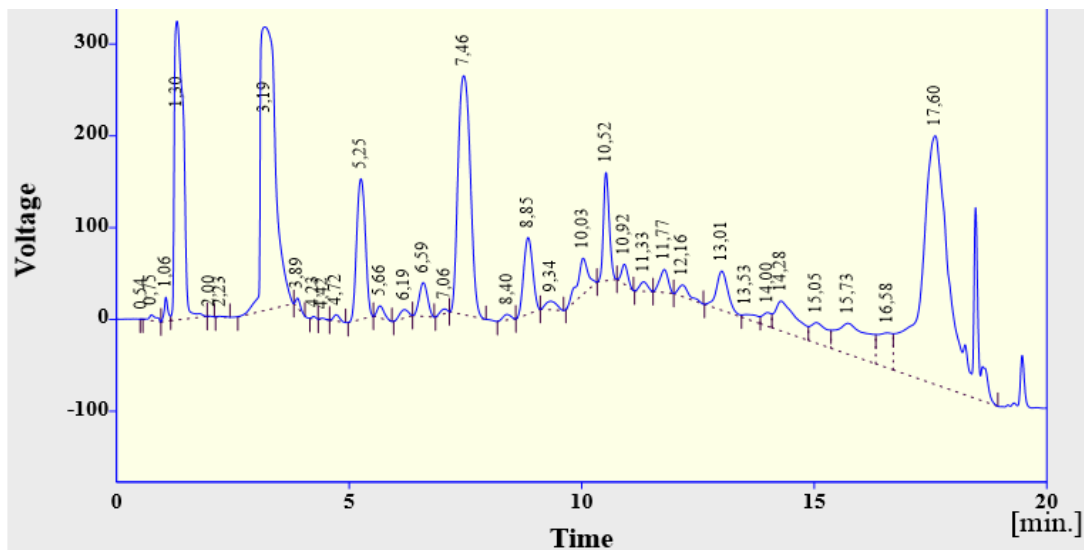
Χρωματογράφημα 1: Δείγμα από Βηλάνα με 6 μήνες παλαιώση σε δεξαμενή



Χρωματογράφημα 2: Δείγμα από Δαφνί με 6 μήνες παλαιώση σε δεξαμενή



Χρωματογράφημα 3: Δείγμα από Κοτσιφάλι με 6 μήνες παλαιώση σε δεξαμενή



Χρωματογράφημα 4: Δείγμα από Μανδηλαριά με 6 μήνες παλαιώση σε δεξαμενή

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία:

- Alamo, D. M., & Nevaes, D. I. (2006). Wine aging in bottle from artificial systems (staves and chips) and oak woods: Anthocyanin composition. *Analytica Chimica Acta*, 563, 255–263.
- Alañón, M.E., Castro-Vázquez, L., Díaz-Maroto, M.C., Pérez-Coello, M.S. 2012. Aromatic potential of *Castanea sativa* Mill. compared to *Quercus* species to be used in cooperage. *Food Chemistry* 130: 875-881.
- Arapitsas, P., Antonopoulos, A., Stefanou, E., & Dourtoglou, V. G. (2004). Artificial aging of wines using oak chips. *Food Chemistry*, 86, 563–570.
- Arnold, R. A.; Noble, A. C.; Singleton, V. L. Bitterness and astringency of phenolic fractions in wine. *J. Agric. Food Chem.* 1980,28, 675–678.
- Canas, S., Leandro, M. C., Spranger, I., & Belchior, A. P. (2000). Influence of botanical species and geographical origin on the content of low molecular weight phenolic compounds of woods used in Portuguese cooperage. *Holzforchung*, 54, 255–261.
- Castro-Vazquez, L., Alapson, M. E., Calvo, E., Cejudo, M. C., Dvaz-Maroto, M. C., & Pirez-Coello, M. S. (2011). Volatile compounds as markers of ageing in Tempranillo red wines from La Mancha D.O. stored in oak wood barrels. *Journal of Chromatography A*, 1218, 4910–4917.
- Charlton, A. J., Haslam, E., & Williamson, M. P. (2002b). Multiple conformations of the proline-rich protein/epigallocatechin gallate complex determined by time-averaged nuclear Overhauser effects. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 9899e9905.
- Cheynier, V., Dueñas-Paton, M., Salas, E., Maury, C., Souquet, J. M., Sarni-Manchado, P. (2006). Structure and

properties of wine pigments and tannins. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57(3), 298e305.

- Cheynier, V., Dueflas-Paton, M., Salas, E., Maury, C., Souquet, J.-M., Sami-Manchado, P. & Fulcrand, H., 2006. Structure and properties of wine pigments and tannins. *Am. J. Enol. Vitic.* 57, 298-3 05.
- Chira, K., Schmauch, G., Saucier, C., Fabre, S., & Teissedre, P. L. (2009). Grape variety effect on proanthocyanidin composition and sensory perception of skin and seed tannin extracts from Bordeaux wine grapes *Research*, 57, 545e553 (Cabernet Sauvignon and Merlot) for two consecutive vintages (2006 and 2007). *Australian Journal of Grape and Wine*.
- Cosme, F., Ricardo-Da-Silva, J. M., & Laureano, O. (2009). Tannin profiles of *Vitis vinifera* L. cv. red grapes growing in Lisbon and from their monovarietal wines. *Food Chemistry*, 112(1), 197–204.
- Curko, N., Kova_cevi_c Gani_c, K.; Gracin, L.; Đapic, M.; Jourdes, M.; Teissedre, P. L. *Food Chem.* 2014, 145, 15e22.
- Czochanska Zofia, Lai Yeap Foo, Lawrence J. Porter. (1979). Compositional changes in lower molecular weight flavans during grape maturation. *Phytochemistry* 1819-1822
- De Freitas V. (1995) Determination of oak lactones in barrel-aged wines and in oak extracts by stable isotope dilution analysis. 857, 239-246.
- Díaz-Maroto, M. C., Guchu, E., Castro-Vázquez, L., de Torres, C., & Pérez-Coello, M. S. (2008). Aroma-active compounds of American, French, Hungarian and Russian oakwoods, studied by GC-MS and GC-O. *Flavour and Fragrance Journal*, 23, 93–98.
- Dixon, R.A., Xie, D.-Y. & Sharma, SB., 2005. Proanthocyanidins - a final frontier in flavonoid research. *New Phytol.* 165, 9-28.
- Fernández de Simón, B., Cadahía, E., Conde, E., & García-Vallejo, M. C. (1999). Ellagitannins in woods of Spanish, French and American oaks. *Holzforschung*, 53, 147–150.

- Fernandez, K., Kennedy, J. A., & Agosin, E. (2007). Characterization of *Vitis vinifera* L. cv. Carmenere grape and wine proanthocyanidins. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 55, 3675e3680.
- Fulcrand, H., Remy, S., Souquet, J.-M., Cheynier, V. & Moutounet, M., 1999. Study of wine tannin oligomers by on-line liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 47, 1023-1028.
- Garde-Cerdán, T., & Ancín-Azpilicueta, C. (2006). Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 438–447.
- Gawel, R., 1998. Red wine astringency: a review. *Austral. J. Grape Wine Res.* 4, 74-96.
- Glabasnia, A., & Hofmann, T. (2006). Sensory-directed identification of taste-active ellagitannins in American (*Quercus alba* L.) and European oak wood (*Quercus robur* L.) and quantitative analysis in bourbon whiskey and oak-matured red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(9), 3380–3390.
- Glabasnia, A.; Hofmann, T. *J. Agric. Food Chem.* (2007), Identification and Sensory Evaluation of Dehydro- and Deoxy-ellagitannins Formed upon Toasting of Oak Wood (*Quercus alba* L.) 55, 4109e4118.
- Gómez Plaza, E., Gil Muñoz, R., López Roca, J. M., Martínez Cutillas, A., & Fernández Fernández, J. L. (2002). Maintenance of colour composition of a red wine during storage. Influence of prefermentative practices, maceration time and storage. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology*, 35, 46–53.
- Gonzalez-Manzano, S., Rivas-Gonzalo, J. C., & Santos-Buelga, C. (2004). Extraction of flavan-3-ols from grapes and skin into wine using simulated maceration. *Analytica Chimica Acta*, 513, 283–289.
- Hernandez, I. Estrella, J. *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 4907–4914.
- Hufnagel, J. C., & Hofmann, T. (2008). Quantitative reconstruction of the nonvolatile sensometabolome of a red

wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 56, 9190e9199.

- Jackson, (2008): *Wine science, Principles and Applications*, 3d Edition, Academic Press, San Diego, California
- Jarauta, I., Cacho, J., & Ferreira, V. (2005). Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: An analytical study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 4166–4177.
- Kallithraka, S., Tsoutsouras, E., Tzourou, E., Lanaridis, P. (2006): Principal phenolic compounds in Greek red wines. *Food Chemistry*, 99, 784-793
- Kennedy, J. A., Matthews, M. A., & Waterhouse, A. L. (2002): Effect of maturity and vine water status on grape skin and wine flavonoids. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53, 268–274.
- Kennedy, J.A. and Jones, G. P. (2001): Analysis of proanthocyanidin cleavage products following acid-catalysis in the presence of excess phloroglucinol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1740- 1746
- Kleopatra Chira, Pierre-Louis Teissedre. (2013). Extraction of oak volatiles and ellagitannins compounds and sensory profile of wine aged with French winewoods subjected to different toasting methods: Behaviour during storage. *Food Chemistry*, 140 (2013) 168–177
- Koussissi, E., Dourtoglou, V. G., Ageloussis, G., Paraskevopoulos, Y., Dourtoglou, T., Paterson, A., et al. (2009). Influence of toasting of oak chips on red wine maturation from sensory and gas chromatographic headspace analysis. *Food Chemistry*, 114, 1503–1509.
- L.J. Perez-Pietro, J.M. Lopez-Roca, E. Gómez-Plaza. (2002) Differences in major volatile compounds of red wines according to storage length and storage conditions. *Food Chem.*50, 697-705
- Lo´pez N, Pue´rtolas E, Herna´ndez-Orte P, A´lvarez I, Raso J(2009) Effect of a pulsed electric field treatment on the anthocyanins composition and other quality parameters of Cabernet Sauvignon freshly fermented model wines obtained

after different maceration times. *LWT Food Sci Technol* 42(7):1225–1231

- Lorrain B., Chira K., Teissedre P. (2011): Phenolic composition of Merlot and Cabernet-Sauvignon grapes from Bordeaux vineyard for the 2009-vintage: Comparison to 2006, 2007 and 2008 vintages. *Food Chemistry*, v. 126, p. 1991–1999
- Lorrain, B., Chira, K., & Teissedre, P.-L. (2011). Phenolic composition of Merlot and Cabernet-Sauvignon grapes from Bordeaux vineyard for the 2009-vintage: comparison to 2006, 2007 and 2008 vintages. *Food Chemistry*, 126, 1991e1999.
- M. Del Alamo, I. Nevares, L.M. Carcel, L.M. Navas. (2004) Analysis for low molecular weight phenolic compounds in a red wine aged in oak chips. *Analytica Chimica Acta*.513, 229-237
- M. E., Castro-Vazquez, L., Dvaz-Maroto, M. C., Gordon, M. H., & Pirez-Coello, M. S. (2011). A study of the antioxidant capacity of oak wood used in wine ageing and the correlation with polyphenol composition. *Food Chemistry*,128(4), 997–1002.
- M. Sanz, E. Cadahva, E. Esteruelas, A.M. Muñoz, B. Fernandez de Simon, T.M.J. Torija, E. Mateo, C.A. Vegas, C. Jara, A. Gonzalez, M. Poblet, C. Reguant, J.M. Guillamon, A. Mas, *Int. J. Wine Res.* 1 (2009) 155–160.
- María Navarro, Nikolaos Kontoudakis, Sergio Gómez-Alonso, Esteban García-Romero, Joan Miquel Canals, Isidro Herмосín-Gutiérrez, Fernando Zamora. (2016) Influence of the botanical origin and toasting level on the ellagitannin content of wines aged in new and used oak barrels. *Food Chem.*87. 197–203
- Masson, G., Puech, J. L., & Moutounet, M. (1994). Localization of the ellagitannins in the tissues of *Quercus robur* and *Quercus petraea* woods. *Phytochemistry*, 37, 1245–1249.
- Maury, C., Sarni-Manchado, P., Lefebvre, S., Cheynier, V., & Moutounet, M. (2001). Influence of fining with different molecular weight gelatins on proanthocyanidin composition and perception of wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52, 140–145.

- Maury, C., Sarni-Manchado, P., Lefebvre, S., Cheynier, V., & Moutounet, M. (2003). Influence of fining with plant proteins on proanthocyanidin composition of red wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 54, 105–111.
- McDonald M. S., Hughes M., Burns, J., Lean M. E. J., Matthews D., and Croziers A. (1998). Survey of the free and conjugated myricetin and quercetin content of red wines of different geographical origins. *J. Agric. Food Chem.* 46, 368 - 375.
- McRae, J. M., Damberg, R. G., Kassara, S., Parker, M., Jeffery, D. W., Herderich, M. J., (2012). Phenolic compositions of 50 and 30 Year sequences of Australian red wines: the impact of wine age. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 60, 10093e10102.
- Meyerhof, W., Born, S., Brockhoff, A., & Behrens, M. (2011). Molecular biology of mammalian bitter taste receptors. A review. *Flavour and Fragrance Journal*, 26, 260e268.
- Mirabel, M. (2000). *Caracteristiques chimiques et organoleptiques des tanins des raisins de Vitis vinifera var. Merlot et Cabernet Sauvignon issus de differents terroirs bordelais. (Doctoral Thessis), Universite de Bordeaux 2, Bordeaux.*
- Monagas, M., Gomez-Cordoves, C., Bartolome, B., Laureano, O., & Ricardo da Silva, Arnold, R., & Noble, A. (1978). Bitterness and astringency of grape seed phenolics in a model wine solution. *American Journal of Enology and Viticulture*, 29(3), 150–152.
- Monagas, M., Gomez-Cordovis, C., Bartolomi, B., Laureano, O., & Ricardo-da-Silva, J. M. (2003). Monomeric, oligomeric, and polymeric flavan-3-ol composition of wines and grapes from *Vitis vinifera* L. Cv. Graciano, Tempranillo, and Cabernet
- N. C´urko , K. Kovac´evic´ Ganic´ , L. Gracin , M. Dapic´ , M. Jourdes , P.L. Teissedre.(2013). Characterization of seed and skin polyphenolic extracts of two red grape cultivars

grown in Croatia and their sensory perception in a wine model medium. *Food Chemistry* 145, 15–22

- Navarro, M., Kontoudakis, N., Giordanengo, T., Gómez-Alonso, S., García-Romero, E., Fort, Zamora, F. (2016). Oxygen consumption by oak chips in a model wine solution; influence of the botanical origin, toast level and ellagitannin content. *Food Chemistry*, 199, 822–827.
- Nevaes, I., & Del Alamo, M. (2008). Measurement of dissolved oxygen during red wines tank aging with chips and micro-oxygenation. *Analytica Chimica Acta*, 621, 68–78.
- Noble, A. C. (1994). Bitterness in wine. *Physiology & Behavior*, 56, 1251e1255.
- Noble, A., 1999. Why do wines taste bitter and feel astringent In: *Chemistry of wine flavor*. American Chemical Society Symposium Series (ed). Waterhouse, A.L. & Ebeler, S.E., 156-165. Washington, DC: American Chemical Society
- Peleg, H., Gacon, K., Schlich, P. & Noble, A.C., 1999. Bitterness and astringency of flavan-3-ol monomers, dimers and trimers. *J. Sci. Food Agr.* 79, 1123-1128.
- Pollnitz, G.P. Jones, M.A. Sefton, J. *Chromatogr.* (1999) Determination of oak lactones in barrel-aged wines and in oak extracts by stable isotope dilution analysis. 857, 239-246.
- Prieur C., Rigaud J., Cheynier V. and Moutounet M. (1994): Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry* Vol. 34. No. 3. p. 781 784
- Ribéreau-Gayon P. (1964) *Les Composés Phénoliques du Raisin et du Vin*. Institut National de la Recherche Agronomique, Paris.
- Ribéreau – Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. and Dubourdieu, D. (2006): *Handbook of Enology, Vol. 2, The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments*
- Robichaud, J. L., & Noble, A. C. (1990). Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 53(3), 343–353.
- Romeyer Francoise M., Jean-Jacques Macheix, Jean-Claude Sapis. (1986). Changes and importance of oligomeric

procyanidins during maturation of grape seeds. *Phytochemistry*, 219-221

- Ronald S. Jackson. (2008): *Wine Science. Principles and Applications*. Third Edition. Elsevier Inc. Canada.
- Saenz-Navajas, M. P., Ferreira, V., Dizy, M., & Fernandez-Zurbano, P. (2010). Characterization of taste-active fractions in red wine combining HPLC fractionation, sensory analysis and ultra performance liquid chromatography coupled with mass
- Santos-Buelga, C., & de Freitas, V. (2009). Influence of phenolics on wine organoleptic properties. In M. V. Moreno-Arribas, & M. C. Polo (Eds.), *Wine chemistry and biochemistry* (pp. 529–570). New York, NY: Springer Science and Business Media.
- Sanz, M., Cadahva, E., Esteruelas, E., Mupoz, A. M., Fernandez de Simón, B., Hernandez, T., et al. (2010b). Phenolic compounds in chestnut (*Castanea sativa* Mill.) heartwood. Effect of toasting at cooperage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 9631–9640.
- Sarni-Manchado, P., Deleris, A., Avallone, S., Cheynier, V., & Moutounet, M. (1999). Analysis and characterization of wine condensed tannins precipitated by proteins used as fining agent in enology. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 81–86.
- Scalbert, A.; Monties, B.; Favre, J. (1988). Polyphenols of *Quercus robur*: Adult tree and in vitro grown calli and shoots. *Phytochemistry* 27, 3483e3488.
- Scollary, G. R., P_asti, G., K_allay, M., Blackman, J., & Clark, A. C. (2012). Astringency response of red wines: potential role of molecular assembly. *Trends in Food Science & Technology*, 27, 25e36.
- Singleton, V.L., 1992. Tannins and the qualities of wines. In: Hemingway, R.W. & Laks, P.E. (eds). *Plant polyphenols*. Plenum Press, New York. pp. 859-880.
- Somers TC (1971) The polymeric nature of wine pigments. *Phytochemistry* 10:2175–2186

- Somers, T.C., and Evans, M.E. (1974): Wine quality: correlations with colour density and anthocyanin equilibria in a group of young red wines. *J. Sci. Food Agric* 25: 1369-1379
- Souquet J.M., Cheynier V., Brossaud F. and Moutounet M. (1996): Polymeric proanthocyanidins from grape skins. *Phytochemistry*, Vol. 43, No. 2, p. 509-512
- Sun, B., Leandro, C., Ricardo-da-Silva, J. M., & Spranger, I. (1998). Separation of grape and wine proanthocyanidins according to their degree of polymerization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1390–1396.
- Sun, B.; De Sa, M.; Leonardo, M.; Caldeira, I.; Duarte, F.L.; Spranger, I.; (2013): Reactivity of polymeric proanthocyanidins toward salivary proteins and their contribution to young red wine astringency. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 939-926 Weinges K. and Piretti M.V. (1972) *Annali Chimica*, 62 (29), 45–6.
- Saenz-Navajas, M. P., Campo, E., Avizcuri, J. M., Valentin, D., Fernandez-Zurbano, P., & Ferreira, V. (2012a). Contribution of non-volatile and aroma fractions to in mouth sensory properties of red wines: Wine reconstitution strategies and sensory sorting task. *Analytica Chimica Acta*, 732, 64–72.
- Saenz-Navajas, M. P., Fernandez-Zurbano, P., & Ferreira, V. (2012b). Contribution of non volatile composition to wine flavor. *Food Reviews International*, 28(4),389–411.
- Verette, E., Noble, A. C., & Somers, T. C. (1988). Hydroxycinnamates of *Vitis vinifera*: sensory assessment in relation to bitterness in white wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 45, 267e272.
- Vidal, S., Francis, L., Guyot, S., Marnet, N., Kwiatkowski, M., Gawel, R., et al. (2003). The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83(6), 564e573.
- Vivas, N. (2002). Travail et traitement du bois en tonnellerie. *Manuel de Tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaille* (pp. 169–179). Bordeaux (France): Féret.

- Watson B. (2003): Evaluation of winegrape maturity. In: E.W. Hellman (ed.). Oregon viticulture. Oregon State University Press. Corvallis, Oregon. Pp 235-245
- Wen Ma, Anque Guo, Yulin Zhang, Hua Wang, Ye Liu and Hua Li. (2014). A review on astringency and bitterness perception of tannins in wine. Trends in Food Science & Technology 40.6e19

Ελληνική βιβλιογραφία:

Κοτσερίδης, Γ. (2006), Σημειώσεις Οινολογίας ΙΙ, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Αθήνα.

Κουράκου-Δραγωνά, Σ. 1998. Θέματα Οινολογίας. Εκδόσεις Τροχαλίας. Αθήνα

Σουφλερός, Ε.Η. 2000, Οινολογία Επιστήμη και Τεχνογνωσία, Τόμος Ι, Εκδόσεις Σουφλερός, Ε.Η. Θεσσαλονίκη.

Σταυρακάκης, Μ. Ν. 2010, Αμπελογραφία, Εκδόσεις Τροπή. Αθήνα.

Σταυρακάκης, Μ. Ν. 2013, Αμπελουργία, Εκδόσεις Τροπή. Αθήνα.

Σταύρακας, Δ. Ε. 2010. Αμπελογραφία. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.

