ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ ΣΧΟΛΗ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ, ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΜΗΜΑ
ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΥΤΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ-ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ»
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΑΜΠΕΛΟΤΕΜΑΧΙΟΥ ΣΕ ΟΙΝΟΥΣ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΞΕΝΙΑ ΜΑΡΙΑ ΙΩΑΝΝΑ
ΓΕΩΠΟΝΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2018

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ ΣΧΟΛΗ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ, ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΜΗΜΑ
ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΥΤΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ-ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ»
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΑΜΠΕΛΟΤΕΜΑΧΙΟΥ ΣΕ ΟΙΝΟΥΣ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΞΕΝΙΑ ΜΑΡΙΑ ΙΩΑΝΝΑ
ΓΕΩΠΟΝΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2018

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΥΤΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ-ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ»

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΑΜΠΕΛΟΤΕΜΑΧΙΟΥ ΣΕ ΟΙΝΟΥΣ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Κοτσερίδης Γεώργιος Αναπληρωτής Καθηγητής Οινολογίας, Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών

Καλύβας Διονύσιος Αναπληρωτής Καθηγητής Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας, Τμήματος Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής του Γεωπονικου Πανεπιστημίου Αθηνών

Καλλίθρακα Σταματίνα Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Οινολογίας, Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η εφαρμογή της μεθόδου Αμπελουργίας Ακριβείας και η μελέτη της μεταβλητότητας στην ποιοτική σύνθεση των σταφυλιών και του παραγόμενου οίνου, με έμφαση στα φαινολικά τους συστατικά. Η παρούσα μελέτη διεξήχθη σε δύο αμπελώνες που ανήκουν στην ΠΟΠ ζώνη της Νεμέας. Η καλλιεργούμενη ποικιλία είναι το (Vitis vinifera L.) Αγιωργίτικο.

Ο ένας αμπελώνας βρίσκεται στην περιοχή της Αρχαίας Νεμέας και ανήκει στο Κτήμα Παλυβού. Είναι έκτασης 13 στρεμμάτων και βρίσκεται σε υψόμετρο 300m. Ο αμπελώνας χωρίστηκε σε 12 υποζώνες, ίσης έκτασης (περίπου 1,1 στρέμματα το κάθε ένα). Ο δεύτερος αμπελώνας βρίσκεται στο Κούτσι και ανήκει στο κτήμα ΓΑΙΑ. Ο αμπελώνας είναι περίπου 13 στρέμματα και βρίσκεται σε υψόμετρο 500 μέτρων. Ο αμπελώνας χωρίστηκε σε 13 υποζώνες ίσης έκτασης (1 στρέμμα έκαστος). Η επιλογή των υποζωνών και στους 2 αμπελώνες, έγινε με γνώμονα τη διαφοροποίηση του ανάγλυφου και του υψομέτρου, όπως αυτή φάνηκε μετά τη λήψη αεροφωτογραφιών με μη επανδρωμένο όχημα (drone).

Από τον κάθε αμπελώνα επιλέχθηκαν οι 6 υποζώνες που παρουσίασαν μεγαλύτερη διαφοροποίηση αναγλύφου, στα σταφύλια των οποίων πραγματοποιήθηκαν μικροοινοποιήσεις (δύο για κάθε υποζώνη) με κοινό πρωτόκολλο οινοποίησης. Στις ράγες πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για τον προσδιορισμό των ανθοκυανών και των φαινολικών ουσιών, εκχυλισιμότητας των ανθοκυανών και συμμετοχής των ταννινών των φλοιών και των γιγάρτων στα φαινολικά συστατικά των ραγών και προσδιορισμός του αφομοιώσιμου αζώτου. Στους οίνους πραγματοποιήθηκαν όλες οι κλασικές αναλύσεις (pH, ολική και πτητική οξύτητα, αλκοολικός τίτλος και συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων). Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φαινολικών ουσιών, των ανθοκυανών και των ταννινών. Συγκεκριμένα, οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν: ένταση και απόχρωση, προσδιορισμός φαινολικών ουσιών, ολικές ανθοκυάνες καθώς και η μέτρηση συμπυκνωμένων ταννινών. Επιπλέον, προσδιορίστηκε το προφίλ των ανθοκυανών και ο μέσος βαθμός προσδιορισμού των ταννινών (mDP) των οίνων με χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC). Τέλος, στους οίνους πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος από 11 εκπαιδευμένους γευσιγνώστες. Τα αποτελέσματα των ραγών και των οίνων των υποζωνών από το Κούτσι συσχετίστηκαν και με εδαφολογικές αναλύσεις.

Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων που προέρχονταν από διαφορετικές υποζώνες τόσο ως προς τις χημικές τους αναλύσεις, όσο και ως προς

την οργανοληπτική τους αξιολόγηση. Φάνηκε μάλιστα, ότι η συγκέντρωση ανθοκυανών και ολικών φαινολικών είχε θετική επίδραση στην αξιολόγηση των παραχθέντων οίνων.

Λέξεις κλειδιά: Αμπελουργία ακριβείας, ποικιλία Αγιωργίτικο, Νεμέα, ανθοκυάνες, ταννίνες, φαινολικά συστατικά, ράγες.

Abstract

The purpose of this thesis is the application of the “Precision viticulture” method and the study of altering in qualitative combination of grapes and the wine that is produced, with an emphasis given in phenolic compounds. This study was undertaken in two vineyards belonging in the PDO zone of Nemea. The cultivated variety is (Vitis vinifera L.) Agiorgitiko.

The first vineyard is located in the area of Ancient Nemea and is a property o Palivou Estate. It is 13 acres and is located in an altitude of 300 meters. The vineyard was divided into 12 sub bands of equal size (approximately 1.1 acres each one). The second vineyard is located in Koutsi and is a property of winery GAIA. The vineyard is about 13 acres and is at an altitude of 500 meters. The vineyard was divided into 13 subareas of equal size (1 acre). The selection of the sub-areas of both vineyards was based on the differentiation of the vines and the soil, as they appeared after taking photographs with drones.

The six sub bands that had the most variations from the point of view of topography, were selected from each vineyard, at which grapes were performed micro-vinification (two for each sub-zone). Clusters were analyzed for determination of anthocyanins and phenolic substances per berry, anthocyanins extractability and tannin content of the skin and the seeds and yeast assimilable nitrogen. All classical analysis (pH, total acidity, volatile acidity, alcoholic strength, and reducing sugar content) were performed on the wines. Measurements were also made to quantify the phenolic substances, anthocyanins and tannins. Specifically, the analyses carried out were: intensity and hue, determination of phenolic substances, determination of total anthocyanins and measurement of total tannin content. In addition, the anthocyanin profile and the mean degree of polymerization (mDP) of tannis were determined using high performance liquid chromatography (HPLC). Finally, the wines were organoleptically evaluated by 11 trained winetasters.

The analyses results of Koutsi’s clusters and wines were also correlated with soil analyses of the sub-areas.

The total results of this thesis indicated important differences between the wines of different sub zones from the perspective of their chemical analyses and their taste evaluation. It was also reported that higher concentrations of antocyanins and phenolic content effected positively the evaluation of wines from the winetasters.

Key–words: Precision viticulture, cv Agiorgitiko, Nemea, anthocyanins, tannins, phenolic content, berries

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οινολογίας του Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Μέσα από αυτές τις γραμμές θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον Αναπληρωτή Καθηγητή Οινολογίας Γιώργο Κοτσερίδη, υπό την επίβλεψη του οποίου ξεκίνησε και ολοκληρώθηκε η παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη. Τον ευχαριστώ που μου εμπιστεύτηκε την ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας και για τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε όποτε χρειαζόμουν την βοήθεια του. Θέλω επίσης να τον ευχαριστήσω, για όλη την γνώση και την αγάπη που μου μετέδωσε για το κρασί και για την πολύτιμη καθοδήγηση του σε όλη την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να εκφράσω στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Οινολογίας Σταματίνα Καλλίθρακα η οποία συμπορεύτηκε μαζί μου κατά τη διάρκεια τόσο των σπουδών μου όσο και αυτής της μελέτης με αμέριστη υπομονή στις συνεχείς μου απορίες και ερωτήσεις.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον Αναπληρωτή Καθηγητή Εδαφολογίας Διονύσιο Καλύβα, για την πολύτιμη βοήθειά του στην εκπόνηση αυτής της μελέτης. Ήταν πάντα πρόθυμος να βοηθήσει και να αναλύσει όσα ζητήματα προέκυπταν.

Θέλω να ευχαριστήσω εκ βαθέων και να δώσω τον αμέριστο θαυμασμό μου και την αγάπη μου στην κυρία Νίκη Προξενιά, τον άνθρωπο που μου έμαθε τα περισσότερα πράγματα από όσα γνωρίζω για τις χημικές αναλύσεις και την ορθή λειτουργία ενός εργαστηρίου, τον άνθρωπο μου με έκανε να αγαπήσω το υπόγειου στο Χασιώτη και να το νιώσω σπίτι μου. Χωρίς την βοήθεια της, επιστημονικά και ψυχολογικά, δεν θα ήταν εφικτή η εκπόνηση της παρούσας μελέτης.

Τέλος, ένα τεράστιο ευχαριστώ στους γονείς μου Μάκη και Ελένη, για την στήριξη, την ενθάρρυνση και την αγάπη τους σε κάθε μου βήμα.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη II

Abstract IV

Ευχαριστίες V

Συντομογραφίες VIIII

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή 1

1.1 Τα μέρη της ράγας και η σύνθεση της 1

1.2 Φαινολικά συστατικά 3

1.2.1 Μη φλαβονοειδείς ενώσεις 5

1.2.2 Φλαβονοειδείς ενώσεις 6

1.2.2.1 Φλαβονόλες 7

1.2.2.2 Φλαβονόνες 7

1.2.2.3 Φλαβανονόλες 8

1.2.2.4 Κατεχίνες 8

1.2.2.5 Προκυανιδίνες 9

1.2.2.6 Ανθοκυάνες 10

1.2.2.7 Ταννίνες 12

1.3 Αμπελουργία Ακριβείας 15

1.3.1 Εργαλεία τεχνολογίας στην αμπελουργία ακριβείας 17

1.3.2 Εφαρμογές της αμπελουργίας ακριβείας ανά τον κόσμο 24

1.3.3 Διαδικασία εφαρμογής της αμπελουργίας ακριβείας 25

1.4 Εδαφοκλιματικοί παράγοντες που επηρεάζουν την φαινολική σύσταση των σταφυλιών 25

1.4.1 Η επίδραση του κλίματος στα φαινολικά συστατικά 26

1.4.2 Επίδραση του εδάφους στα φαινολικά συστατικά 28

1.5 Η Π.Ο.Π αμπελουργική ζώνη «Νεμέα» 31

1.6 Ποικιλία Αγιωργίτικο 33

1.6.1 Αμπελογραφικοί χαρακτήρες της ποικιλίας 33

1.6.2 Ιδιότητες και καλλιεργητική συμπεριφορά 34

1.6.3 Το γλεύκος της ποικιλίας 35

Κεφάλαιο 2: Υλικά και μέθοδοι 36

2.1 Σχεδιασμός και στόχος του πειράματος 36

2.1.1 Οινοποίηση των σταφυλιών 39

2.2 Αναλύσεις στα δείγματα των ραγών 39

2.2.1 Προσδιορισμός ολικών ανθοκυανών και φαινολικών συστατικών 39

2.2.2 Μέθοδος προσδιορισμού της εκχυλισματικότητας των ανθοκυανών, περιεκτικότητας ταννινών και του φαινολικού δυναμικού των ραγών 40

2.2.3 Προσδιορισμός αφομοιώσιμου αζώτου 41

2.2.3.1 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου 42

2.2.3.2 Προσδιορισμός αζώτου βασικών αμινοξέων 42

2.3 Αναλύσεις στους οίνους 42

2.3.1 Ένταση και απόχρωση 42

2.3.2 Ολικά φαινολικά συστατικά 43

2.3.2.1 Δείκτης Ολικών Φαινολικών (ΔΦΟ) 43

2.3.2.2 Μέθοδος Folin – Ciocalteu 44

2.3.3 Ολικές Ανθοκυάνες 44

2.3.4 Προσδιορισμός ανθοκυανών με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) 45

2.3.5 Προσδιορισμός ταννινών 46

2.3.5.1 Μέθοδος προσδιορισμού ταννινών με δέσμευση από πρωτεΐνες(Harbertson J., et al., 2003) 46

2.3.5.2 Μέθοδος προσδιορισμού ταννινών με την προσθήκη μεθυλ-κυτταρίνης (methyl-cellulose) (Sarneckis C., et al., 2006) 47

2.3.5.3 Προσδιορισμός μέσου βαθμού πολυμερισμού (mDP) ταννινών με τη χρήση υγρής χρωματο-γραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) 48

2.3.6 Κλασσικές αναλύσεις στους οίνους 51

2.3.6.1 Προσδιορισμός ενεργού και ολικής οξύτητας 51

2.3.6.2 Προσδιορισμός πτητικής οξύτητας 51

2.3.6.3 Προσδιορισμός αναγόντων σακχάρων 51

2.3.6.4 Προσδιορισμός αλκοολικού τίτλου 51

2.4 Οργανοληπτικός έλεγχος οίνων 51

2.5 Εδαφολογικές αναλύσεις 53

2.6 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων 53

Κεφάλαιο 3 Αποτελέσματα 54

3.1 Αποτελέσματα αναλύσεων στις ράγες 54

3.1.1 Ανθοκυάνες και ολικά φαινολικά (Μέθοδος Iland) 57

3.1.2 Συγκέντρωση ανθοκυανών και ταννινών (μέθοδος Glories) 59

3.1.3 Αφομοιώσιμο άζωτο 62
3.2 Αποτελέσματα αναλύσεων στους οίνους 63
3.2.1 Κλασσικές αναλύσεις 63
3.2.2 Χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων και ολικές ανθοκυάνες 65
3.2.3 Ανθοκυάνες με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) 68
3.2.4 Ολικά φαινολικά συστατικά 71
3.2.5 Συγκέντρωση ταννινών 74
3.2.6 Μέσος βαθμός πολυμερισμού ταννινών (mDp) με μέθοδο υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) 76
3.2.7 Οργανοληπτικός έλεγχος 83
3.2.8 Εδαφολογικές αναλύσεις 86
3.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο περιοχών 87
Κεφάλαιο 4 Συμπεράσματα **92**
Παράρτημα 95
Βιβλιογραφία 111

Συντομογραφίες

%G	Ποσοστό εστεροποίησης
%P	Ποσοστό προδελφινιδινών
%vol	Αλκοολικός τίτλος
%AE	Δείκτης εκχυλισματικότητας των ανθοκυανών,
C	(+)-κατεχίνη
Ce	(+)-κατεχίνη ως επεκτατική μονάδα
Ct	(+)-κατεχίνη ως τερματική μονάδα
Cy	3-Ο-μονογλυκοζίτης της κυανιδίνης
Dlp	3-Ο-μονογλυκοζίτης της δελφινιδίνης
EAnth	Εκχυλίσιμες ανθοκυάνες
EC	(-)-επικατεχίνη
ECa	Ηλεκτρική αγωγιμότητα
ECe	(-)-επικατεχίνη ως επεκτατική υπομονάδα
ECG	Γαλλικός εστέρας της (-)- επικατεχίνης
ECGe	Γαλλικός εστέρας της (-)- επικατεχίνης ως επεκτατική υπομονάδα
ECGt	Γαλλικός εστέρας της (-)- επικατεχίνης ως τερματική υπομονάδα
ECt	(-)-επικατεχίνη ως τερματική υπομονάδα
EGC	(-)-επιγαλλοκατεχίνη
EGCe	(-)-επιγαλλοκατεχίνη ως επεκτατική υπομονάδα
Mlv	3-Ο-μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης
MlvAc	Οξικός εστέρας του 3-Ο-μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης
MlvCoum	Κουμαρικός εστέρας του 3-Ο-μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης
Pn	3-Ο-μονογλυκοζίτης της παιονιδίνης
Pt	3-Ο-μονογλυκοζίτης της πετουνιδίνης
mDP	Μέσος βαθμός πολυμερισμού
HPLC	Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Τα μέρη της ράγας και η σύνθεση της

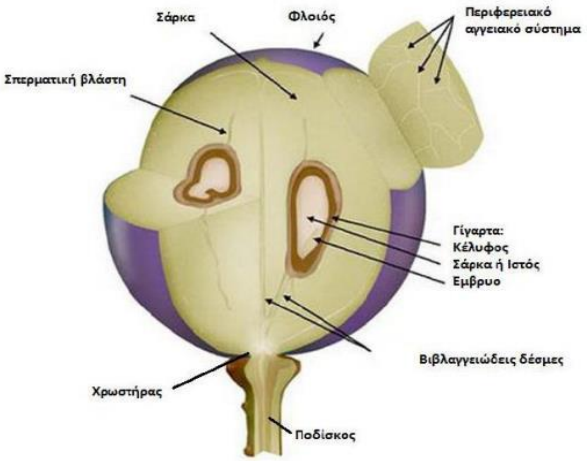
Η ράγα αποτελεί τον καρπό της αμπέλου και αποτελείται από ομάδες ιστών που περιβάλλουν τα γίγαρτα που αποτελούν τα αναπαραγωγικά όργανα της αμπέλου. Οι ομάδες ιστών αυτές χωρίζονται στο εξωκάρπιο (φλοιός), το μεσοκάρπιο (σάρκα) και το ενδοκάρπιο (η περιοχή γύρω από τα γίγαρτα) (Ribereau- Gayon P., *et al.*, 1998).

Ο φλοιός αποτελεί το 10-20% της ράγας και συντελείται από τρία στρώματα: την εφυμενίδα, την επιδερμίδα και το υπόδερμα. Η εφυμενίδα βρίσκεται στο εξωτερικό μέρος του φλοιού και καλύπτεται από κηρώδεις ουσίες. Ο κυρός αποτελείται κυρίως από ολεανικό οξύ (79%) και από μεγάλης αλύσου αλκοόλες, λιπαρά οξέα, ίχνη εστέρων, αλδεΰδες και παραφίνες. Οι κηρώδεις αυτές ουσίες δρουν ως φυσική προστασία της ράγας καθώς παρεμποδίζουν την εξάτμιση χυμού, απομακρύνουν ταχέως την βροχή μειώνοντας έτσι τα υψηλά ποσοστά υγρασίας που μπορούν να προκαλέσουν σήψη της ράγας ή ιδανικό περιβάλλον για παθογόνα και συγκρατούν και τροφοδοτούν με θρεπτικές ουσίες τους ζυμομύκητες που μεταφέρονται μέσω του αέρα στην ράγα (Κοτσερίδης Γ, 2014). Η κηρώδης αυτή ουσία που ισούται περίπου με 0,1mg ανά τετραγωνικό εκατοστό φλοιού, έχει ως κύριο ρόλο τον έλεγχο της επιδερμικής διαπνοής και την παρεμπόδιση της εξάτμισης του νερού των ραγών . Παρεμποδίζει, εξάλλου, την είσοδο του νερού της βροχής και της δροσιάς μέσα στη ράγα, προφυλάσσει, μερικώς τις ράγες από τις προσβολές των εντόμων, συμβάλλει στον περιορισμό των μηχανικών ζημιών και των εγκαυμάτων των ραγών από τον ήλιο και παίζει ρόλο στην αντίσταση του φυτού από τις μυκητολογικές ασθένειες (Κουράκου Σ., 1998). Η επιδερμίδα αποτελείται από μία στοιβάδα κυττάρων και είναι το στρώμα του φλοιού στο οποίο περιέχονται αρωματικές και πρόδρομες αρωματικές ενώσεις, χαρακτηριστικές για την κάθε ποικιλία σταφυλιού. Το υπόδερμα αποτελείται από έξι έως δέκα στοιβάδες κυττάρων συνολικά και χωρίζεται σε δυο διακριτές ζώνες. Η πρώτη εξωτερική ζώνη αποτελείται από ορθογώνια κύτταρα ενώ η εσωτερική από πολυγωνικά. Η εξωτερική ζώνη αποτελείται από δύο έως τρείς στοιβάδες ορθογώνιων κυττάρων που περιέχουν τις ανθοκυάνες ή τις φλαβόνες, χρωστικές ουσίες στις οποίες οφείλεται το χρώμα των ερυθρών ή των λευκών σταφυλιών αντιστοίχως (Κοτσερίδης Γ., 2014). Ο φλοιός συνολικά αποτελείται κυρίως από νερό (75-80%) ενώ σε αυτόν απαντούν ακόμα ταννίνες (1-2%), μονομερείς κατεχίνες και πολύ μικρή συγκέντρωση σακχάρων. Επιπλέον είναι πλούσιος σε αδιάλυτες πηκτίνες, σε κυτταρίνη, πρωτεΐνες καθώς επίσης και σε οξέα όπως το τρυγικό, το μηλικό και το κιτρικό (Ribereau- Gayon P., *et al.*, 1998).

Η σάρκα (74-87% του βάρους της ράγας) αποτελείται από μεγάλα πολυγωνικά κύτταρα με πολύ λεπτά και εύθραυστα κυτταρικά τοιχώματα, ειδικά στην περίπτωση των οινοποιήσιμων ποικιλιών αμπέλου. Υπάρχουν εικοσιπέντε με τριάντα στοιβάδες κυττάρων που χωρίζονται σε τρείς ζώνες χωρίς σαφή διαχωριστικά όρια: το μεσοκάρπιο (εξωτερική και μεσαία ζώνη) και το ενδοκάρπιο (εσωτερική ζώνη). Η ράγα τροφοδοτείται από το φυτό χάρη σε ένα δίκτυο από βιβλαγγειώδεις δέσμες. Το αγγειακό αυτό σύστημα βρίσκεται σε επικοινωνία με τα φύλλα και τις ρίζες μέσω ανάλογων αγγειακών δεσμίδων, με τις οποίες η ράγα προσλαμβάνει ειδικότερα τα σάκχαρα από τα φύλλα και τις ανόργανες ουσίες από τις ρίζες (Κουράκου Σ., 1998). Η χημική σύσταση της σάρκας, η οποία αποτελεί συστατικό του γλεύκους, είναι κατά ένα μεγάλο μέρος ίδια με τη σύστασή του: 65-80% νερό, 10-30% σάκχαρα και 5-6% άλλες ουσίες όπως: οργανικά οξέα (ελεύθερα και δεσμευμένα), ανόργανα συστατικά, αζωτούχες ουσίες, πηκτινικές ύλες, αρωματικές ουσίες, χρωστικές ουσίες και ταννίνες (Κοτσερίδης Γ., 2014)

.

Τα γίγαρτα (3-6% του βάρους της ράγας) συνιστούν τα αναπαραγωγικά όργανα της αμπέλου. Η ωοθήκη του άνθους σχηματίζεται από την ένωση δύο καρπόφυλλων, το κάθε ένα από τα οποία περιέχει δύο σπερματικές βλάστες. Κάθε ράγα πρέπει να περικλείει θεωρητικά 4 γίγαρτα. Συνήθως απαντούν 1-3, ενώ υπάρχουν και ράγες που δεν περικλείουν γίγαρτα. Ο αριθμός των γιγάρτων ανά ράγα επηρεάζεται από την ποικιλία και τις κλιματικές συνθήκες κατά την ανθοφορία. Το γίγαρτο αποτελείται από τη σάρκα, που προστατεύεται εξωτερικά από το κέλυφος ή περισπέρμιο και εμπεριέχει το έμβρυο (Κουράκου Σ., 1998). Τα γίγαρτα αποτελούνται από ένα οξύ μέρος (ράμφος) και ένα ωοειδές τμήμα (σώμα). Το κέλυφος των γιγάρτων αποτελείται από τρία στρώματα: το εξωτερικό κέλυφος που είναι μαλακό και υδατοδιαπερατό, το μεσαίο κέλυφος που είναι σκληρό, πλούσιο σε ταννίνες και αδιαπέρατο στο νερό και το εσωτερικό το οποίο είναι μαλακό και εδώ βρίσκεται η σάρκα του γιγάρτου. Η σάρκα του γιγάρτου είναι πλούσια σε λιπαρά οξέα Τα γίγαρτα περιέχουν φλαβονοειδή και μη φλαβονοειδή φαινολικά συστατικά και από αυτά σε μεγάλη συγκέντρωση είναι οι ταννίνες. Τα φαινολικά συστατικά των γιγάρτων αποτελούν το 60% των συνολικών φαινολικών συστατικών της ράγας (Watson B., 2003).



Εικόνα 1 Σχηματική αναπαράσταση μορφολογικής δομής της ράγας (Kennedy,2008, εικονογράφηση Κουτρουμανίδη Ι., Winetitles). Η εικόνα επεξεργάστηκε ηλεκτρονικά και μεταφράστηκε στα ελληνικά.

1.2 Φαινολικά συστατικά

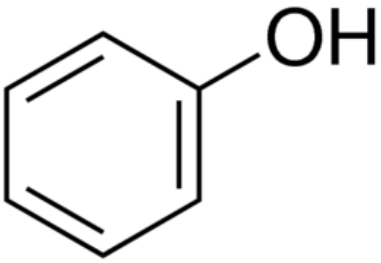
Οι φαινολικές ενώσεις είναι δευτερογενής μεταβολίτες και είναι παράγωγα του μονοπατιού των φωσφορικών πεντοζών, του μονοπατιού των φαινυλοπροπανοειδών στα φυτά και του μονοπατιού του σικιμικού οξέος (3,4,5-τριυδρόξυ-κυκλοεξ-1-εν-1καρβοξυλικού οξέος) (Randhir R., Lin Y., & Shetty K., 2004). Αυτές οι ενώσεις είναι οι πιο ευρέως διαδεδομένες ομάδες φυτοχημικών ουσιών και είναι σημαντικές τόσο για την μορφολογία των φυτών όσο και για την φυσιολογική τους λειτουργία. Συμμετέχουν στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των φυτών παρέχοντας τους προστασία έναντι σε παθογόνα και εχθρούς (Bravo L., 1998) και επιπλέον συμμετέχουν στον καθορισμό του χρώματος και των γενικότερων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των φρούτων και των λαχανικών (Alasalvar C., *et al*., 2001). Επιπλέον, προστατεύουν τα φυτά από την υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ παράλληλα ενισχύουν την γονιμότητα των γυρεόκοκκων (Koes R., *et al*., 1994, Boss P., *et al*.,1996). Οι φαινολικές ενώσεις παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων, όπως αντιαλλεργιογόνες, αντιφλεγμονώδεις, αντιμικροβιακές, και αντιοξειδωτικές(Benavente-Garcia,O., *et al*, 1997).

Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν κρίσιμο και βασικό παράγοντα για την επιστήμη της οινολογίας. Είναι υπεύθυνες για όλες τις διαφορές που παρουσιάζονται μεταξύ των λευκών και των ερυθρών οίνων, ειδικά για το χρώμα και την γεύση των ερυθρών οίνων. Τα φαινολικά μόρια των οίνων προέρχονται από διάφορα σημεία της σταφυλής και εκχυλίζονται σε αυτά κατά τη διάρκεια της οινοποίησης. Επιπλέον, ποσότητες φαινολικών ουσιών εκχυλίζονται στους οίνους από το ξύλο των βαρελιών ενώ μικρές ποσότητες μπορούν να σχηματιστούν από τον μεταβολισμό των ζυμών (Jackson D., Lombard P.,1993). Η δομή των φαινολικών ενώσεων παρουσιάζει σημαντικές αλλαγές κατά την παλαίωση σε

βαρέλι, σε δεξαμενή ή σε φιάλη ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες (Ribéreau-Gayon P., *et. al.*, 2000). Τα φαινολικά παράγωγα, πέρα από «ρυθμιστές της οινικής ποιότητας» (Κουράκου Σ., 1998), είναι και «ρυθμιστές της υγείας». Χρόνιες μελέτες απέδειξαν ότι οι ενώσεις αυτές έχουν ευεργετική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό. Το «Γαλλικό παράδοξο» κατά το οποίο οι Γάλλοι παρά την μεγάλη κατανάλωση λιπαρών τροφών εμφανίζουν σε μικρό ποσοστό καρδιαγγειακά νοσήματα, αποδίδεται στην πολύ συχνή κατανάλωση ερυθρού οίνοι, ο οποίος είναι πλούσιος σε φαινολικά συστατικά (Lopez *et al*.,2003, Kalithraka S., *et al*.,2005)

Δομικά, οι φαινολικές ενώσεις περιλαμβάνουν ένα αρωματικό δακτύλιο, που φέρει έναν ή περισσότερους υποκαταστάτες υδροξυλίου, και κυμαίνονται από απλά φαινολικά μόρια έως μεγάλου βαθμού πολυμερισμού ενώσεις (Bravo L., 1998). Η ταξινόμηση τους περιλαμβάνει δύο μεγάλες κατηγορίες: τις φλαβονοειδής και τις μη φλαβονοειδής φαινόλες. Στην κατηγορία των φλαβονοειδών φαινολών υπάγονται οι πολυμοριακές φαινόλες με βασικό χημικό τύπο C_6-C_3-C_6 , ο οποίος αντιστοιχεί στη φλαβανόνη, και αποτελούνται από δύο βενζοϊκούς δακτυλίους συνδεδεμένους με ένας ετεροκυκλικό δακτύλιο πυριλίου που περιέχει οξυγόνο. Η κατηγορία των μη φλαβονοειδών φαινολών εμπεριέχει μονομοριακά φαινολικά παράγωγα τα οποία απαντούν στους φυτικούς ιστούς και σε διάφορα φυτικά προϊόντα (Ribereau- Gayon P., *et al.*, 2000).

Από χημικής άποψης, τα φαινολικά συστατικά των οίνων διακρίνοντα σε φαινολικά οξέα (100mg/L για ερυθρούς οίνους, 10mg/Lγια λευκούς), φλαβανοειδείς φαινόλες (10mg/l για ερυθρούς και ελάχιστα για λευκούς), ανθοκυάνες (100-700mg/l για ερυθρούς ενώ δεν απαντούν καθόλου σε λευκούς) και τέλος σε ταννίνες (1-4g/l στους ερυθρούς και 100mg/l σε λευκούς) (Τσακίρης Α., 2014).



Εικόνα 2 Δομή φαινόλης

1.2.1 Μη φλαβονοειδείς ενώσεις

Η παρουσία τους στους οίνους οφείλεται είτε στο σταφύλι, όπου βρίσκονται στους φλοιούς και τη σάρκα, είτε στο ξύλο των βαρελιών, όπου πραγματοποιείται η οξειδωτική παλαίωση των οίνων. Οι ερυθρές ποικιλίες και κατ' επέκταση οι ερυθροί οίνοι περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες σε σχέση με τις λευκές ποικιλίες και οίνους (Ribereau- Gayon P., *et al.*, 2000)

Κύριοι εκπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι τα φαινολικά οξέα, και ειδικότερα τα παράγωγα του βενζοϊκού (δομή C_6-C_1) και κινναμωμικού οξέος (δομή C_6-C_3) (Jackson, 2008) και από στιλβένια (Obreque-Slier *et al.*,2010), των οποίων ένα ή περισσότερα υδρογόνα των ατόμων άνθρακα του δακτυλίου τους έχουν αντικατασταθεί με υδροξυλομάδες (-OH) και μεθόξυ (-OCH_3) ομάδες. Τα φαινολικά οξέα απαντούν στα χυμοτόπια των κυττάρων του φλοιού και της σάρκας των ραγών ως ετεροζίτες ή ως εστέρες. Αποτελούν το κυριότερο φαινολικό συστατικό της σάρκας των ραγών (Κουράκου Σ.,1998, Ribereau- Gayon P., *et al.*, 2000). Τα σταφύλια και ο οίνος περιέχουν εφτά βενζοϊκά και πέντε κινναμμωμικά οξέα.

(1) Benzoic acids	R2	R3	R4	R5	(2) Cinnamic acids
p-Hydroxybenzoic acid	H	H	OH	H	*p*-Coumaric acid
Protocatechic acid	H	OH	OH	H	Caffeic acid
Vanillic acid	H	OCH_3	OH	H	Ferulic acid
Gallic acid	H	OH	OH	OH	
Syringic acid	H	OCH_3	OH	OCH_3	Sinapic acid
Salicylic acid	OH	H	H	H	
Gentisic acid	OH	H	H	OH	

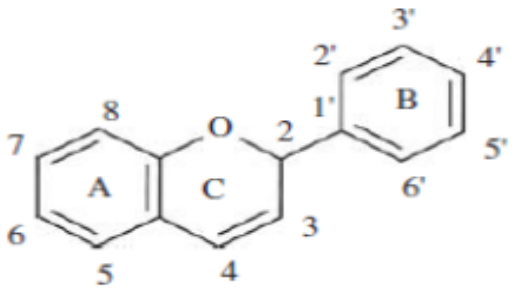
Εικόνα 3 Τα φαινολικά οξέα των σταφυλιών και των οίνων. Πηγή: Handbook of enology, Volume 2, p.142

Τα φαινολικά οξέα είναι άχρωμα στο αλκοολικό διάλυμα αλλά μπορούν να γίνουν έγχρωμα (κίτρινα) λόγω οξείδωσης. Αυτό παρατηρείται κυρίως στο γαλλικό και καφεϊκό οξύ λόγω των δύο υδροξυλίων τους σε όρθο θέση στο μόριο τους. Η οξείδωση τους οδηγεί στο σχηματισμό ουσιών καστανόμαυρου χρώματος με δομή κιννόνης που είναι υπεύθυνες για το «καφέτιασμα των οίνων» (Cheynier V., *et al.*, 1990). Από οργανοληπτική σκοπιά, δεν προσδίδουν στους παραγόμενους οίνους χαρακτηριστική γεύση ή άρωμα. Αποτελούν ωστόσο πρόδρομα πτητικών φαινολών που παράγονται από τη δράση ορισμένων μικροοργανισμών (ζυμομύκητες του γένους *Brettanomyces* και κάποια βακτήρια). Τα φαινολικά οξέα παρότι δεν επηρεάζουν άμεσα την οινοποιητική πρακτική εμφανίζουν ενδιαφέρουσα αντιβακτηριδιακή δράση καθώς θεωρούνται παρεμποδιστές της ανάπτυξης βακτηρίων. Αυτό εξηγεί μερικώς και την δυσκολία ορισμένες φορές εκδήλωσης μηλογαλακτικής διεργασίας στους οίνους. Τα

βακτήρια έχοντας ατελέστερο ενζυματικό μηχανισμό συγκριτικά με τις ζύμες παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία ακόμη και σε μικρές δόσεις αντισηπτικών και αντιβιοτικών (Κουράκου Σ.,1998, Κοτσερίδης Γ., 2014). Τα άνωθεν φαινολικά οξέα απαντούν είτε εστεροποιημένα, κυρίως με τρυγικό οξύ, είτε σε ελεύθερη μορφή (Ribereau-Gayon P. and Stonestreet, 1965). Κατά την οξειδωτική παλαίωση, οι ερυθροί οίνοι εμπλουτίζονται σε φαινολικά οξέα σε ποσότητες που εξαρτώνται από την προέλευση και το βαθμό καψίματος του ξύλου (Κουράκου Σ., 1998). Όπως προαναφέρθηκε, στις μη φλαβονοειδείς ενώσεις υπάγονται και τα στιλβένια. Τα στιλβένια αποτελούνται από δύο βενζοϊκούς δακτυλίους που συνδέονται με ένα αιθάνιο ή με αλυσίδα αιθυλενίου. Από αυτές τις *trans*- ισομερής ενώσεις η σημαντικότερη είναι η ρεσβερατρόλη ή αλλιώς το 3,5,4'-τρι-υδρόξυ-στιλβένιο. Η ρεσβερατρόλη θεωρείται ότι παράγεται ως άμυνα της αμπέλου σε κρυπτογαμικές ασθένειες (Langcake P., 1981). Εντοπίζεται μόνο στους φλοιούς των ραγών και εκχυλίζεται στους ερυθρούς οίνους κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης παρουσία των στεμφύλων σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται 1-3 mg/l. Ιατρικές μελέτες αποδίδουν αντικαρκινικό και αντιθρομβωτικό ρόλο στη ρεσβερατρόλη (Ribereau-Gayon P., *et al.*, 2000).

1.2.2 Φλαβονοειδείς ενώσεις

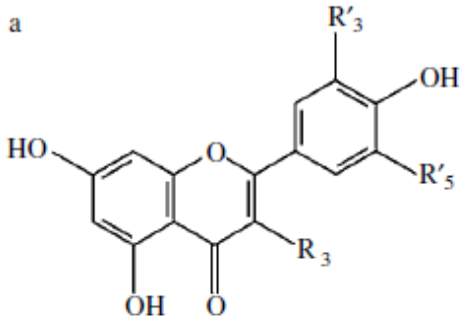
Στις φλαβονοειδείς ενώσεις ανήκουν οι πολυμοριακές φαινόλες που προέρχονται από την ίδια μητρική ένωση που είναι η φλαβόνη και διακρίνονται σε δύο μεγάλες ομάδες: στα παράγωγα της φλαβόνης (κυρίως φλαβονοειδή)και στα παράγωγα του κατιόντος φλαβυλίου (ανθοκυάνες ή ανθοκυανίνες). Τα φλαβονοειδή χαρακτηρίζονται από ένα βασικό σκελετό με 15 άτομα άνθρακα του τύπου της φλαβόνης. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται οι φλαβονόλες, οι φλαβανόνες, οι φλαβανονόλες, οι κατεχίνες, οι προκυανιδίνες, οι ανθοκυάνες και οι ταννίνες, που είναι τα πολυμερισμένα τους παράγωγα (Κοτσερίδης Γ., 2014).



Εικόνα 4: Βασική δομή φλαβονοειδών .Πηγή: www.researchgate.com

1.2.2.1 Φλαβονόλες

Οι φλαβονόλες ή 3-υδρόξυ-φλαβόνες συναντώνται μόνο στους φλοιούς των ραγών και συγκεκριμένα στο υπόδερμα ερυθρών και λευκών σταφυλών σε παρόμοιες συγκεντρώσεις (Κοτσερίδης Γ.,2014). Είναι χρωστικές κίτρινου χρώματος και στα σταφύλια απαντούν κυρίως σε γλυκοζιδιομένη μορφή. Σχηματίζονται με την προσκόλληση στη θέση -3 του κεντρικού δακτυλίου(βενζοπυρόνη) ενός μορίου μονοσακχαρίτη(κυρίως γλυκόζης) ή ενός μορίου γλυκουρονικού οξέος (Κουράκου Σ., 1998). Στη σταφυλή έχουν βρεθεί οχτώ μονογλυκοζίτες και τρεις διγλυκοζίτες των φλαβονολών. Στους παραχθέντες οίνους συναντούμε την άγλυκη μορφή τους λόγω υδρόλυσης του γλυκοζιτικού δεσμού κατά την αλκοολική ζύμωση. Παρότι η περιεκτικότητά τους στις ερυθρές και τις λευκές σταφυλές είναι σχεδόν ίδιες, παρατηρείται διαφοροποίηση ως προς την σύσταση τους. Τα παράγωγα της κερκετίνης είναι κυρίαρχα και στις λευκές και στις ερυθρές ποικιλίες αλλά φαίνεται ότι τα παράγωγα της μυρικετίνης και του γλυκοζίτη-3 της ισοραμνετόλης απαντούν μόνο στις ερυθρές. Οι ερυθροί οίνοι λόγω της παρουσίας των στεμφύλων κατά την αλκοολική ζύμωση παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις φλαβονολών (100 mg/l) σε σχέση με τους λευκούς (1-3 mg/l) (Ribereau-Gayon P., *et al*., 2000).



a) R_3 = OH

R′3	R′5	Name of aglycone
H	H	Kaempferol
OH	H	Quercetin
OH	OH	Myricetin

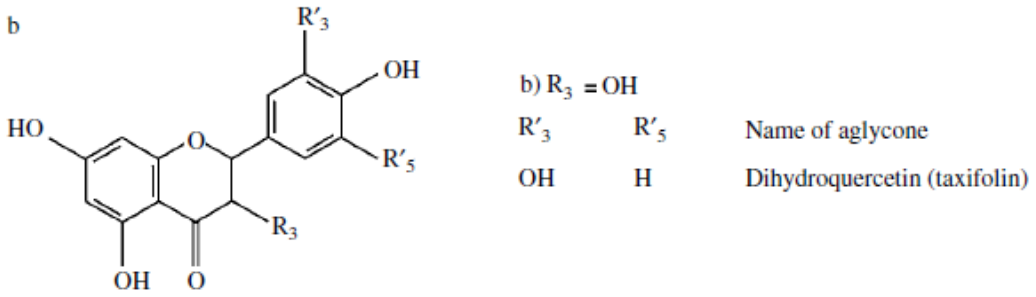
Εικόνα 5 Χημική δομή φλαβονόλης(R3=-H) και φλαβονολών (R3=-OH). Πηγή: Handbook of enology,volume 2, p.145

1.2.2.2 Φλαβονόνες

Οι φλαβανόνες διαφέρουν από τις φλαβονόλες ως προς τη δομή: στη θέση -3 του μορίου της φλαβονόλης υπάρχει ένα δραστικό –OH. Οι φλαβανόνες είναι ελάχιστα διαδεδομένες στη φύση και τα παράγωγά τους δεν είναι συστατικά των σταφυλιών. Ανήκουν στα φαινολικά συστατικά του ξύλου της δρυός και, ως εκ τούτου, η παρουσία τους έχει διαπιστωθεί μόνο σε οίνους που παλαίωσαν σε βαρέλια (Κουράκου Σ., 1998).

1.2.2.3 Φλαβανονόλες

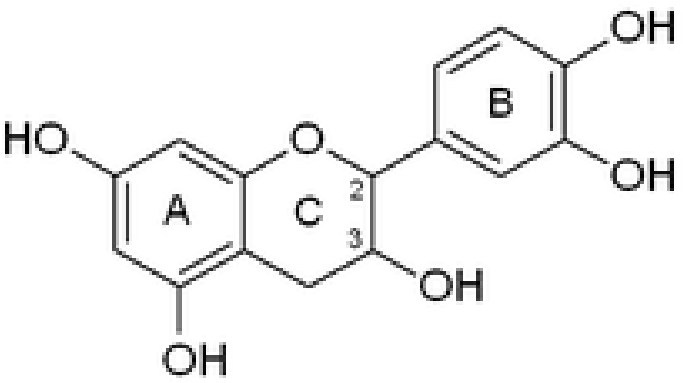
Οι ενώσεις που ανήκουν στην οικογένεια των φλαβανονολών είναι γλυκοζίτες και ταυτοποιήθηκαν σε φλοιούς λευκών ποικιλιών. Πρόκειται για τη διυδροκερκετίνη και τη διυδροκαμφερόλη και έχουν πολύ ανοιχτό κίτρινο χρώμα. Οι φλαβανονόλες απαντούν επίσης και στους βόστρυχες (Κοτσερίδης Γ., 2014).



Εικόνα 6 Χημική δομή φλαβανόνη (R3=-H) και φλαβανονόλης (R3=-OH). Πηγή: Handbook of enology,volume 2, p.145

1.2.2.4 Κατεχίνες

Οι κατεχίνες (φλαβάν-3-όλη) αποτελούνται από δύο βενζοϊκούς δακτυλίους συνδεδεμένους με έναν κορεσμένο ετεροκυκλικό δακτύλιο οξυγόνου. Η δομή αυτή παρουσιάζει δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα (C_2 και C_3), με αποτέλεσμα να απαντούν δύο trans ισομερή (κατεχίνες) και δύο cis ισομερή (επικατεχίνες). Στη φύση συναντώνται και οι τέσσερις μορφές, όμως οι πιο σταθερές αυτών των ισομερών είναι η (+)-κατεχίνη και η (-)-επικατεχίνη (Ribereau-Gayon P., *et al.*, 2000). Οι βόστρυχες και οι φλοιοί, περιέχουν σχεδόν αποκλειστικά (+)-κατεχίνη ενώ στα γίγαρτα η περιεκτικότητα της (+)-κατεχίνης είναι σχεδόν ίδια με αυτή της (-)-επικατεχίνης. Τα γίγαρτα περιέχουν περίπου το 65% της ολικής συγκέντρωσης των κατεχινών ενώ το ποσοστό σε φλοιούς και βόστρυχες κυμαίνεται στο 20% (Zoecklein B., *et al.*, 1995). Στους λευκούς οίνους η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται μεταξύ 10-50 mg/l, ενώ στους ερυθρούς μπορεί να φθάσει 200 mg/l (Zoecklein B., *et al.*, 1995). Εξαιτίας των δύο -OH σε όρθο θέση που βρίσκονται στον πλευρικό βενζοϊκό δακτύλιο του μορίου της, η κατεχίνη είναι ιδιαιτέρως ευοξείδωτη. Όταν θερμανθεί σε όξινο περιβάλλον πολυμερίζεται προς ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους με αποτέλεσμα αρχικά να προκύπτει ένα κίτρινο διάλυμα, που εν συνεχεία σκουραίνει ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού της παραχθείσας ένωσης και μπορεί να φτάσει έως καστανόμαυρο. Τέτοιας φύσεως οξειδώσεις μπορούν να προκαλέσουν «καφέτιασμα» των οίνων. Συνεπώς, η παρουσία κατεχινών στους λευκούς οίνους καθίσταται ανεπιθύμητη (Cheynier V., *et al.*, 1990, Κουράκου Σ., 1998).

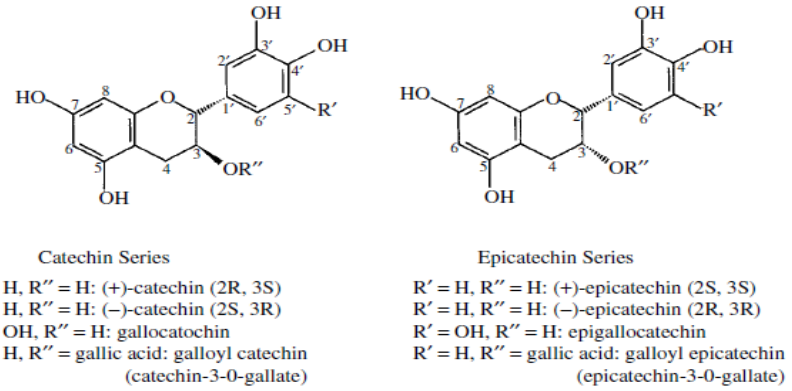


Εικόνα 7: Χημική δομή της κατεχίνης

1.2.2.5 Προκυανιδίνες

Οι προκυανιδίνες ή αλλιώς συμπυκνωμένες ταννίνες είναι οι ολιγομερείς και οι πολυμερείς μονάδες της πολύ-υδρόξυ φλαβάν-3-όλης που απαντούν στα φυτά και αποτελούν τη δεύτερη πιο άφθονη ομάδα φυσικών φαινολικά μετά την λιγνίνη (Porter L., 1994). Το 1910 ο Laborde επισήμανε την παρουσία άχρωμων ουσιών στις σταφυλές και στους οίνους, οι οποίες μετατρέπονταν σε ανθοκυάνες με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον, για αυτό και τις ονόμασε λευκοκυανιδίνες. Αργότερα, καθορίστηκε η δομή τους και αποδείχθηκες ότι πρόκειται για τις 3,4-φλαβάνοδιόλες, οι οποίες είναι αφυδρογονωμένες κατεχίνες (Χαρβαλιά Α.& Μπενά-Τζούρου Ε.,1982). Ωστόσο επικράτησε ο όρος προκυανιδίνη λόγω του σχηματισμού μορίου κυανιδίνης. Οι αφυδρογονώσεις μπορούν να συνεχιστούν με συνενώσεις περισσότερων μορίων με αποτέλεσμα των σχηματισμό περισσότερο συμπυκνωμένων προκυανιδινών. Τα μόρια κατεχίνης έχουν την τάση να ενώνονται μεταξύ τους ή με μόρια επικατεχίνης προς διμερείς προκυανιδίνες, οι οποίες με τη σειρά τους ενώνονται προς μεγαλύτερα μόρια. Στις ράγες έχουν ανιχνευτεί μέχρι και τετραμερείς προκυανιδίνες. Οι προκυανιδίνες απαντούν στους φλοιούς αλλά κυρίως στα γίγαρτα. Σε έρευνες για την παρουσία κατεχινών και προκυανιδινών σε σταφύλια οχτώ ποικιλιών vitis vinifera διαπιστώθηκε πως από όλα τα μέρη της σταφυλής, το μεγαλύτερο ποσοστό κατεχινών και προκυανιδίνων βρίσκεται στα γίγαρτα με μέσους όρους 65% και 56% αντίστοιχα. Στους βόστρυχες και τους φλοιούς τα ποσοστά είναι περίπου στο 20% ενώ ο χυμός της σταφυλής χαρακτηρίζεται από πλήρη απουσία αυτών των ουσιών. Δεν έχουν γλυκοζιδιομένη μορφή, ενώ έχουν τη δυνατότητα να ενωθούν με πολυσακχαρίτες της σταφυλής και να εκχυλιστούν με τη μορφή συμπλόκων κατά την οινοποίηση (Ribéreau-Gayon P., *et. al.,* 2000). Στους νέους οίνους το μοριακό βάρος τους είναι γύρω στο 600 (σπάνια 900), ενώ κατά την ωρίμανση και παλαίωση του οίνου οι προκυανιδίνες ενώνονται μεταξύ τους αλλά και με άλλα μόρια, ώστε να σχηματίζονται πολυμερή μεγαλύτερου μοριακού βάρους (2000-3000), που αντιστοιχούν στις συμπυκνωμένες ταννίνες καθώς οι προκυανιδίνες αποτελούν πρόδρομα μόρια ταννινών (Χαρβαλιά Α., και Μπενά-Τζούρου Ε., 1982).

Από τα αποτελέσματα της εν λόγω έρευνας συμπεραίνεται πως ο χυμός των σταφυλών δεν περιέχει ευοξείδωτα υποστρώματα και κατά συνέπεια το γλεύκος τα αποκτά κατά την επεξεργασία του (θλιπτήρια, πιεστήρια). Επιπλέον, προκύπτει ότι, οι ουσίες που διαμορφώνουν την δομή, το «σώμα» και την αντοχή στον χρόνο των ερυθρών οίνων, βρίσκονται στα γίγαρτα (Κουράκου Σ.,1998).



Εικόνα 8 Δομή φλαβάν-3-όλης με υποκαταστάτες Πηγή: Handbook of Enology, volume 2, p.149

1.2.2.6 Ανθοκυάνες

Οι ανθοκυάνες είναι υπεύθυνες για όλες τις διαφορές χρώματος μεταξύ των ποικιλιών, των σταφυλιών και των οίνων που προκύπτουν. Η ποσότητα και η σύνθεση των ανθοκυανών που υπάρχουν στα κόκκινα σταφύλια ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με το είδος, την ποικιλία, τον βαθμό ωρίμανσης, τις κλιματικές και εδαφικές συνθήκες, την περιοχή παραγωγής καθώς και την απόδοση τις παραγωγής σε σταφυλές (Mazza G.,1995). Οι ανθοκυάνες βρίσκονται στους φλοιούς των ερυθρών ποικιλιών του Vitis *vinifera.* Σε ελάχιστες ποικιλίες, που ονομάζονται βαφικές (λόγου χάρη Alicante bouchet), ανθοκυάνες απαντούν και στα πρώτα κύτταρα της σάρκας. Στη σάρκα μπορεί επίσης να παρατηρηθεί η ύπαρξη χρωστικών σε στάδια υπερωρίμανσης λόγω του γήρατος των κυττάρων που οδηγεί σε διάχυση των χρωστικών. Ανθοκυάνες σε μεγάλες ποσότητες συναντώνται επίσης στα φύλλα, ειδικά κατά το τέλος της καλλιεργητικής περιόδου όπου παίρνουν ερυθρό χρωματισμό (Ribéreau-Gayon P., *et. al.*, 2000).

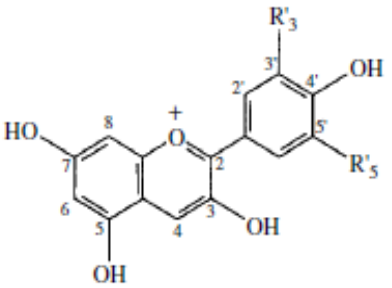
Οι ελεύθερες ανθοκυάνες των σταφυλών συντίθενται μέσω του φλαβονοειδούς μονοπατιού, το οποίο είναι το ίδιο στην ανάντη οδό με αυτό των προανθοκυανιδινών, μέχρι το στάδιο του σχηματισμού ανθοκυανιδινών (Winkel-Shirley B., 2001). Η σύνθεση και η αποθήκευση των ανθοκυανών γίνεται κυρίως στα χυμοτόπια των κυττάρων της πρώτης υποδερμικής στοιβάδας των φλοιών της ράγας των ερυθρών σταφυλών. Οι επόμενες δυο υποδερμικές στοιβάδες μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες ανθοκυανών και τείνουν στο ελάχιστο έως την έκτη υποδερμική στοιβάδα όπου σπανίως εμφανίζεται

χρωματισμός (Mazza G.,1995). Οι κλιματικοί παράγοντες επηρεάζουν σημαντικά το μεταβολικό μονοπάτι βιοσύνθεσης των ανθοκυανών. Σημαντικότερος κλιματικός παράγοντας φαίνεται ότι είναι η θερμοκρασία (Mori K., *et al*, 2007). Σε θερμές περιοχές, η συσσώρευση των ανθοκυανών στους φλοιούς των ερυθρών ποικιλιών αναστέλλεται (Winkler A., *et al*., 1962). Τα γονίδια που είναι υπεύθυνα για την βιοσύνθεση των ανθοκυανών της σταφυλής παρατηρήθηκε ότι καταστέλλονται από τις υψηλές θερμοκρασίες (Mori K., *et al*., 2005b; Yamane T., *et al.*, 2006). Αποτελέσματα έρευνας υπέδειξαν επίσης, την πιθανότητα οι αυξημένες θερμοκρασίες να οδηγούν σε μείωση της συσσώρευσης των ανθοκυανών όχι μόνο λόγω της καταστολής του μεταβολικού τους μονοπατιού αλλά και λόγω μείωσης της σταθερότητας των μορίων και καταβολισμού τους (Shaked-Sachray L., et al., 2002).

Δομικά, οι ανθοκυάνες είναι ετεροζίτες, των οποίων το άγλυκο μέρος είναι υδροξυλιωμένο και μεθυλιωμένο παράγωγο του φαινυλ-2-βενζοπυριλίου και το σάκχαρο είναι πάντα αλδόζη, κυρίως γλυκόζη. Το κατιόν φλαβυλίου αποτελείται από δύο βενζοϊκούς δακτυλίους συνδεδεμένους με έναν ακόρεστο κατιοντικό ετεροκυκλικό δακτύλιο οξυγόνου. Το άγλυκο μέρος διαφοροποιείται ανάλογα με τις υποκαταστάσεις -OH και -CH_3 στη βασική δομή. Το φλαβύλιο αποτελεί τον πυρήνα της ανθοκυανιδίνης και έχει C_6-C_3-C_6 φλαβονοειδή σκελετό, ο οποίος περιέχει έναν δακτύλιο ετεροκυκλικού βενζοπυρανίου (ως δακτύλιο C), ένα συντηγμένο αρωματικό δακτύλιο (ως δακτύλιο A) και ένα συστατικό φαινυλίου (ως B δακτύλιος). Στη μορφή κατιόντων, οι ανθοκυανιδίνες έχουν δύο διπλούς δεσμούς στον δακτύλιο C και συνεπώς φέρουν θετικό φορτίο (Fei H., *et al*, 2010). Πέντε μόρια έχουν εντοπιστεί στα σταφύλια και τους οίνους, με δύο ή τρεις υποκαταστάτες (-OH και -CH_3). Αυτά τα μόρια είναι πολύ πιο σταθερά ως γλυκοζίτες (ανθοκυάνες) από ότι στην άγλυκη (ανθοκυανιδίνη) μορφή. Μόνο μονογλυκοζίτες ανθοκυανών και ακυλιωμένοι μονογλυκοζίτες ανθοκυανών έχουν ταυτοποιηθεί σε σταφύλια V. *Vinifera* (Ribéreau-Gayon P., *et. al.*, 2000). Αντίθετα, σε είδη και ποικιλίες των διαφόρων γενών της βορείου Αμερικής, όπως τα ε;ιδη Vitis *ruparia* και V. *rupestis*, οι ανθοκυάνες απαντούν και ως διγλυκοζίτες. Ο γλυκοζιτικός δεσμός σχηματίζεται στον 3° άνθρακα της ανθοκυανιδίνης για την περίπτωση των μονογλυκοζιτών ενώ στην περίπτωση των διγλυκοζιτών σχηματίζεται ένας ακόμη δεσμός μεταξύ του άνθρακα της θέσης 5 της ανθοκυανιδίνης και ενός ακόμη μορίου σακχάρου (Σουφλερός Ε.,2015). Η παρουσία διγλυκοζιτών σε οίνους αποκαλύπτει και την προέλευση τους (ευρωπαϊκές ποικιλίες ή υβρίδια). Από τις ελληνικές ποικιλίες αμπέλου έχει αναφερθεί η παρουσία διγλυκοζιτών μόνο στην ποικιλία Κολλιανίτικο (Σταυρακάκης Μ., 2013).

Οι ανθοκυάνες που απαντούν στις σταφυλές είναι η κυανιδίνη (3,5,7,3 ', 4'-πενταϋδροξυφλαβίλιο), η δελφινιδίνη (3,5,7,3', 4 ', 5'-εξαϋδροξυφλαβίλιο), η πεονιδίνη (3,5,7,4'-τετραϋδροξυ-3'-μεθοξυφλαβίλιο), η πετουνιδίνη ((3,5,7,3 ', 4'-πενταϋδροξυ-5'-μεθόξυ-φλαβύλιο) και η μαλβιδίνη (3,5,7,4'-τετραϋδροξυ-3 ', 5'-διμεθοξυφλαβίλιο), η οποία είναι συνήθως η κυρίαρχη ανθοκυάνη στα περισσότερα κόκκινα σταφύλια (Holton,T.,1995). Η ποσότητα και η αναλογία της κάθε ανθοκυάνης επηρεάζεται

σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία και τις αμπελοκομικές τεχνικές. Η αναλογία κ η ποσότητα των ανθοκυανών επηρεάζει τόσο την απόχρωση όσο και την σταθερότητα του χρώματος, τα οποία επηρεάζονται άμεσα από την υδροξυλίωση και την μεθυλίωση του δακτυλίου Β των ανθοκυανιδινών. Οι μπλε αποχρώσεις ενισχύονται με την αύξηση ύπαρξης ελεύθερων υδροξυλομάδων, ενώ η ερυθρότητα εντείνεται με την αύξηση της μεθυλίωσης των υδροξυλομάδων (Jackson R., 2008). Η ύπαρξη υδροξυλίων σε όρθο-θέση καθιστά μια ανθοκυάνη πιο ασταθή συγκριτικά με μια άλλη με μεθύλια ως υποκαταστάτες. Για το λόγω αυτό η δελφινιδίνη και η κυανιδίνη είναι η πιο ασταθής (Ribéreau-Gayon P., *et. al.*, 2000).



R'3	R'5	Name of aglycone
OH	H	Cyanidin
OCH_3	H	Peonidin
OH	OH	Delphinidin
OH	OCH_3	Petunidin
OCH_3	OCH_3	Malvidin

Εικόνα 9 Δομή ανθοκυανών που απαντούν σε σταφυλές και οίνους. Πηγή: Handbook of Enology, volume 2,p.145

Η ένταση του χρώματος δεν εξαρτάται μόνο από την αναλογία και την ποσότητα των ανθοκυανών της σταφυλής και του παραγόμενου οίνου. Οι ανθοκυάνες έχουν την ιδιότητα να αποχρωματίζονται ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται. Η ύπαρξη ή μη οξυγόνου, το pH, ο θειώδης ανυδρίτης, το ασκορβικό οξύ καθώς και η ύπαρξη άλλων στοιχείων (λόγου χάρη μέταλλα) επηρεάζουν την δράση των ανθοκυανών, μετατρέποντάς έτσι σε άχρωμα μόρια ή σε μεγαλύτερης έντασης και διαφορετικής απόχρωσης, ως μια αντιστρεπτή ή μη αντίδραση (Castañeda-Ovando A., *et al.*, 2009).

1.2.2.7 Ταννίνες

Οι ταννίνες είναι πολυφαινολικοί δευτερογενής μεταβολίτες οι οποίοι απαντούν σε πολλά είδη ανώτερων φυτών (Khanbabaee K. and Van Ree T., 2001). Η βιοσύνθεση αυτών των δευτερογενών μεταβολιτών έχει συνδεθεί άμεσα με παράγοντες όπως η φωτοσυνθετική ικανότητα του φυτού, η υγρασία και η θερμοκρασία (Mooney et al, 1975). Οι ταννίνες παίζουν σημαντικό ρόλο στην βιολογία της αμπέλου καθώς ενισχύουν την άμυνα του φυτού σε παθογόνα και παράσιτα και συμβάλουν στο χρώμα προστατεύοντας το φυτό από την υπεριώδη ακτινοβολία (Haslam,E., 1989; Hassanpour S., *et al*, 2011).

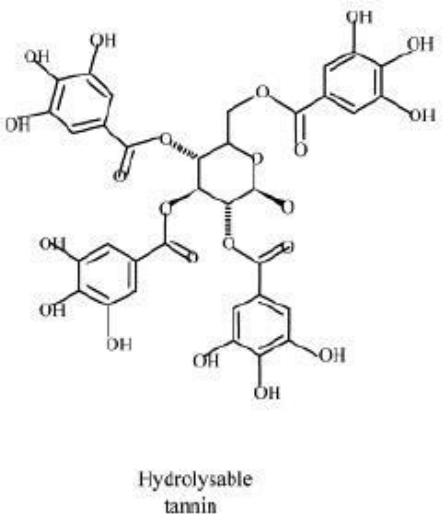
Οι ταννίνες είναι φαινολικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους που κυμαίνεται από 600 έως άνω των 3500 Da (Ribéreau-Gayon *et. al.*, 2006)., και απαντούν στα φύλλα, τον φλοιό, τους καρπούς, τον

κορμό και τις ρίζες του φυτού (Hassanpour S., Maheri-Sis N., *et al*, 2011). Στις ταννίνες συναντώνται σε ποσοστό έως 65%, στους βόστρυχες έως 22%, στους φλοιούς έως 12% ενώ στη σάρκα μόλις σε ποσοστό 1%. Με εξαίρεση κάποιες μεγάλου μοριακού βάρους ταννίνες είναι διαλυτές στο νερό (σε θερμοκρασίες 20-35° C). Τα ολιγομερή των ταννινών έχουν την ιδιότητα να δημιουργούν σύμπλοκα με τις πρωτεΐνες και άλλους πολυσακχαρίτες. Στην ιδιότητα δημιουργίας συμπλόκων με τις πρωτεΐνες οφείλεται η μείωση της στυπτικότητα που προκαλούν στο στόμα οι ταννίνες των οίνων (Gawel R., 1997).

Ανάλογα με τη δομή τους, οι ταννίνες μπορούν να διαιρεθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες μακρομορίων, που ονομάζονται υδρολυόμενες ταννίνες και συμπυκνωμένες ταννίνες

Οι υδρολυόμενες ταννίνες, αποτελούνται από ένα μόριο σακχάρου, κυρίως γλυκόζη, του οποίου πολλά από τα -OH είναι εστεροποιημένα με διάφορα φαινολικά οξέα, εκ των οποίων σημαντικότερα είναι το γαλλικό και το ελλαγικό (Khanbabaee K. and Van Ree T., 2001). Για τον λόγω αυτό, πολλές φορές αναφέρονται ως γαλλοταννίνες ή ελλαγικές ταννίνες. Τα μόρια αυτά είναι υδατοδιαλυτά και καθιζάνουν γρήγορα σε μέσα τα οποία περιέχουν αλκοόλη, όπως οι οίνοι (Moutounet , et al, 1989)

Οι υδρολυόμενες ταννίνες δεν απαντούν στη σταφυλή. Η παρουσία τους στο κρασί οφείλεται στην εκχύλιση τους από το ξύλο της δρυός ή στην εξωγενή προσθήκη τους κατά την οινοποίηση, με στόχο κυρίως την καταβύθιση ανεπιθύμητων πρωτεϊνών (Herderich M. and Smith P., 2005). Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες που έχουν οι πολυφαινολικές ενώσεις (Becker E., *et al*. 2004), η εξωγενής προσθήκη οινολογικών ταννινών ενισχύει την προστασία των οίνων σε οξειδωτικές διεργασίες. Εξίσου σημαντική, είναι η ιδιότητα των υδρολυώμενων οινολογικών ταννινών (όπως και των φυσικών ταννινών της σταφυλής) να συμπλοκοποιούνται με τις πρωτεΐνες του σάλιου, συμβάλλοντας στη βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των οίνων (Monteleone E., *et al*. 2004, Smith P. and Herderich M., 2004). Οι σημαντικότερες υδρολυόμενες ταννίνες που υπάρχουν στο ξύλο της δρυός, που χρησιμοποιείται για την κατασκευή βαρελιών, είναι η βεσκαλαγίνη και η κασταλαγίνη (Κοτσερίδης Γ., 2017). Η σύνθεση γενικά των ελλαγικών ταννινών εξαρτάται από το βοτανικό είδος της βελανιδιάς. Στα είδη της ευρωπαϊκής βελανιδιάς (Quercus *sessilis*, Q. *pedunculata*) υπάρχουν τέσσερα μονομερή και τέσσερα διμερή ελλαγικών ταννινών, ενώ στο αμερικάνικο είδος (Q. *alba*) δεν ανιχνεύονται διμερή (Ribéreau-Gayon P., *et.al.*, 2000).



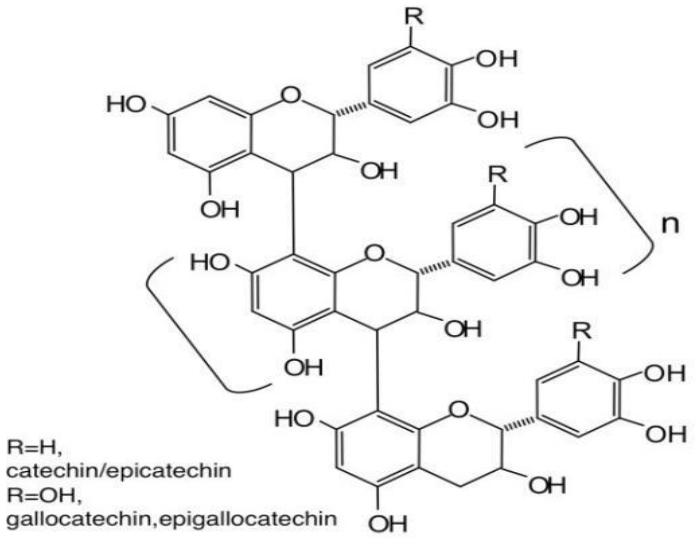
Εικόνα 10 Μόριο υδρολυόμενης ταννίνης (Krause D. , et al, 2005)

Οι φυσικές ταννίνες της σταφυλής είναι οι συμπυκνωμένες ταννίνες και είναι πιο διαδεδομένες στη φύση συγκριτικά με τις υδρολυόμενες (Κουράκου Σ., 1998). Οι συμπυκνωμένες ταννίνες είναι μεγάλα μόρια που προέρχονται από τον πολυμερισμό μορίων με δομική μονάδα την φλαβάν-3-όλη, όπως είναι η κατεχίνη και η επιγαλλοκατεχίνη (Herderich M. and Smith P., 2005). Οι υποκαταστάτες της βασικής δομής των ταννινών διαφέρει ανάμεσα σε αυτές που απαντούν στο φλοιό και αυτές που απαντούν στα γίγαρτα και τους βόστρυχες (Prieur C., *et al*. 1994, Souquet J., *et al*., 1996). Οι ταννίνες των γιγάρτων είναι προκυανιδίνες με σχετικά μικρό βαθμό πολυμερισμού στο στάδιο του περκασμού που αυξάνεται κατά την πορεία ωρίμανσης έχουν χαρακτηριστικά έντονη πικρή γεύση (Ribéreau-Gayon P., *et. al.*, 2000). Αποτελούνται από υποκαταστάτες κατεχίνης, επικατεχίνης και γαλλικού εστέρα της επικατεχίνης και έχουν μέσο βαθμό πολυμερισμού 12 μονομερή (Prieur C., *et al*. 1994). Οι ταννίνες των φλοιών έχουν πολυπλοκότερη δομή συγκριτικά με τις ταννίνες των γιγάρτων. Σαν υποκαταστάτες ανιχνεύονται οι ίδιοι με αυτούς των ταννινών των γιγάρτων και επιπλέον τα μόρια επιγαλλοκατεχίνης. Ο μέσος βαθμός πολυμερισμού είναι μεγαλύτερος από αυτόν των τανιννών των γιγάρτων και είναι 30 μονομερή (Souquet J., *et al*., 1996, Cheynier V., *et al*, 2005). Οι ταννίνες των βοστρύχων είναι πολυμερισμένες προκυανιδίνες με παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των ταννινών των γιγάρτων.

Τα μονομερή των ταννινών σχηματίζουν αλυσίδες διαφόρων βαθμών πολυμερισμού και έχει παρατηρηθεί ότι όσο μεγαλύτερες είναι αυτές οι άλυσοι τόσο αυξάνεται η στυπτικότητα τους (Vidal S., *et al*, 2003). Οι συμπυκνωμένες ταννίνες αναφέρονται και ως προανθοκυανιδίνες, χαρακτηρίζοντας έτσι ην ιδιότητα τους να σχηματίζουν κόκκινου χρώματος ενώσεις με οξέα σε όξινο περιβάλλον με θέρμανση. Οι ταννίνες της σταφυλής όμως στη φυσική τους μορφή είναι άχρωμα μόρια. Με την έκθλιψη

των σταφυλών, κατά την οινοποίηση, οι ταννίνες ξεκινούν να αντιδρούν με τις ανθοκυάνες σχηματίζοντας έτσι έγχρωμα πολυμερή.

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες εκχυλίζονται στους οίνους κατά τη διάρκεια συμπαραμονής του γλεύκους με τα στέμφυλα. Η περιεκτικότητα του παραγόμενου ερυθρού οίνου σε ταννίνες εξαρτάται τόσο από την ποικιλία από την οποία προέρχεται όσο και από την οινοποιητική τεχνική, και κυμαίνεται από 1-4 g/l. Η περιεκτικότητα ενός λευκού οίνου επηρεάζεται από διαδικασία απολάσπωσής του με τη συγκέντρωση σε μη απολασπωμένα γλεύκη να κυμαίνεται από 100 mg/l έως 300 mg/l (Ribéreau-Gayon P., *et. al.*, 2000, Κοτσερίδης Γ., 2014). Οι συμπυκνωμένες ταννίνες αποτελούν το «σώμα» του οίνου και αντιπροσωπεύουν το 30-60% των ολικών φαινολικών παραγώγων (Κουράκου Σ., 1998).



Εικόνα 11 Μόριο συμπυκνωμένων ταννινών Πηγή: Tsuruta Y., et al, 2011

1.3 Αμπελουργία Ακριβείας

Ο αυξανόμενος ανταγωνισμός στο κλάδο της αμπελουργίας τα τελευταία χρόνια οδήγησε στην ανάγκη να επιτευχθούν υψηλότερα ποιοτικά πρότυπα κατά την παραγωγική διαδικασία στον αμπελώνα. Δημιουργήθηκε μια νέα κατεύθυνση ριζικής αλλαγής της αμπελοκαλλιέργειας μέσω αναθεώρησης των εφαρμοζόμενων γεωργικών τεχνικών, αφενός με στόχο τη μεγιστοποίηση της ποιότητας μέσω της μείωσης και της αποδοτικότερης χρήσης των εισροών στην παραγωγή, όπως η ενέργεια, τα λιπάσματα και τα χημικά σκευάσματα, και αφετέρου με στόχο τη μείωση του κόστους των εισροών και την βέλτιστη διατήρηση των φυσικών πόρων και του περιβάλλοντος. Η έννοια της αμπελουργίας ακριβείας αποτέλεσε ένα σημαντικό βήμα προς αυτή την κατεύθυνση καθώς αποτελεί μια διαφοροποιημένη προσέγγιση διαχείρισης κάθε αγροτεμαχίου εντός του αμπελώνα με στόχο την κάλυψη των πραγματικών του αναγκών (Matese A. and Di Gennaro S., 2015). Η αμπελουργία ακριβείας εντάσσεται γενικότερα στις πρακτικές της γεωργίας ακριβείας με στόχο τη βελτιστοποίηση της καλλιέργειας αμπέλου.

Η αμπελουργία ακριβείας, όπως και οι περισσότερες εφαρμογές της γεωργίας ακριβείας, είναι μια συνεχής κυκλική διαδικασία (Bramley R.. and Lamb D., 2003) που συνήθως περιλαμβάνει τη συλλογή δεδομένων, την ανάλυση των δεδομένων, τη δημιουργία και σχεδιασμό διαφορετικών ζωνών διαχείρισης, τις αποφάσεις διαχείρισης και την αξιολόγηση των εφαρμοσμένων πρακτικών. Μέσω της διαφορετικής διαχείρισης των αμπελοτεμαχίων παρατηρείται διαφοροποίηση στην ποιότητα των σταφυλών και στον χρόνο συγκομιδής τους, βελτιστοποίηση στην πρόβλεψη της απόδοσης καθώς και μεγαλύτερη ακρίβεια και αποτελεσματικότητα των δειγματοληψιών (Bramley R., 2001b; Bramley R. and Lamb D., 2003; Martínez-Casasnovas J. and Bordes X., 2005). Σε επίπεδο εφαρμογής η αμπελουργία ακριβείας αναπτύσσεται αξιοποιώντας ποικίλες τεχνολογικές εξελίξεις όπως είναι οι αισθητήρες παρακολούθησης και καταγραφής της απόδοσης παραγωγής (crop sensors-yield monitors), οι τοπικοί και τηλεσκοπικοί αισθητήρες, τα δορυφορικά και εναέρια δεδομένα, το παγκόσμιο σύστημα εντοπισμού (GPS), τα γεωγραφικά συστήματα πληροφοριών (GIS) και τα συστήματα για την ανάλυση και την ερμηνεία των δεδομένων. Ειδικότερα, η χρήση της τηλεπισκόπησης ως μέσο παρακολούθησης της ανάπτυξης των καλλιεργειών προσελκύει το ενδιαφέρον ερευνητών και εμπορικών οργανισμών, καθώς προσφέρει τη δυνατότητα της οικονομικά αποδοτικής χρήσης γεωχωρικών δεδομένων κατάλληλων για την υποστήριξη των δραστηριοτήτων της αμπελουργίας ακριβείας (Lamb D., 2000). Μεγάλο ποσοστό των αμπελώνων, σε παγκόσμιο επίπεδο, χαρακτηρίζονται από ετερογένεια λόγω παραγόντων που σχετίζονται με τη δομή και τη μορφολογία του εδάφους αλλά και παραγόντων που οφείλονται στις καλλιεργητικές τεχνικές και το μικροκλίμα (Bramley R., 2003). Αυτή η ποικιλομορφία προκαλεί διαφορές στις βιοχημικές λειτουργίες των πρέμνων με άμεσες συνέπειες στην ποιότητα των παραγόμενων σταφυλιών (Smart R., 1985) και κατά επέκταση των παραγόμενων οίνων. Αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι αμπελώνες χρειάζονται συγκεκριμένη διαχείριση για να ικανοποιήσουν τις πραγματικές ανάγκες της καλλιέργειας της οποίας η εφαρμογή εξαρτάται από την χωρική μεταβλητότητα που παρατηρείται εντός του αμπελώνα (Proffit T, *et al*., 2006). Οι αμπελοκομικές πρακτικές παραδοσιακά είχαν εφαρμογή με έναν ομοιόμορφο τρόπο εντός του αμπελώνα: κοινός χρόνος εφαρμογής και κοινή ένταση κλαδέματος σε όλα τα πρέμνα, όμοια χρήση και ποσότητα λιπασμάτων και διαχείριση των εδαφικών πόρων σε όλη την έκτασή του καθώς και κοινός χρόνος εφαρμογής του τρυγητού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μη δυνατότητα έκφρασης του πραγματικού δυναμικού των πρέμνων.

Η εφαρμογή των τεχνικών της γεωργίας ακριβείας στον τομέα της αμπελοκαλλιέργειας είναι σχετικά πρόσφατη. Το 1999 άρχισαν να δημοσιεύονται τα πρώτα αποτελέσματα από εφαρμογές στην Αυστραλία (Bramley R. and Proffit A., 1999) και στις ΗΠΑ (Wample R., Mills L. and Devenport J., 1999), αμέσως μετά την εμφάνιση των πρώτων αισθητήρων απόδοσης και οθονών παρακολούθησης στην αγορά. Τα τεχνολογικά αυτά επιτεύγματα επιτρέπουν την επεξεργασίας χρήσιμων δεδομένων που

βοηθούν στην παρακολούθηση και τον έλεγχο πολλών πτυχών της ανάπτυξης των πρέμνων. Η δυνατότητα εγκατάστασης αυτών των αισθητήρων και των οθονών παρακολούθησης σε αμπελοκαλλιεργητές επιτρέπουν σε ακόμη πιο λεπτομερείς μετρήσεις της μεταβλητότητας εντός του αμπελώνα (Arno J., *et al.*, 2009). Οι αισθητήρες αποτελούν ισχυρά μέσα έρευνας της κατάστασης του αμπελώνα όσον αφορά το υδατικό του δυναμικό, την διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών, τις προσβολές από παθογόνα και τις εδαφικές συνθήκες (Matese A. and Di Gennaro S., 2015). Επομένως, η αμπελουργία ακριβείας επιδιώκει να εκμεταλλευτεί το ευρύτερο φάσμα των διαθέσιμων παρατηρήσεων για να περιγράψει τη χωρική μεταβλητότητα του αμπελώνα με στόχο να παρέχει συστάσεις για τη βελτίωση της αποδοτικότητας του τρόπου διαχείρισης με γνώμονα την ποιότητα της παραγωγής και την βιωσιμότητα του περιβάλλοντος.

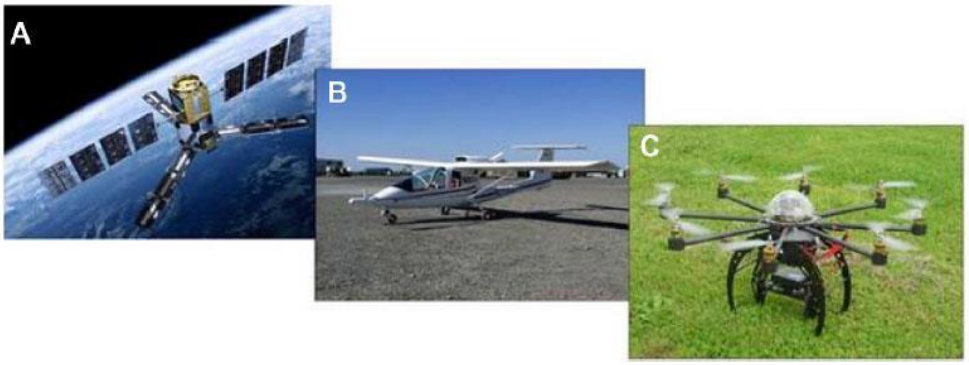
1.3.1 Εργαλεία τεχνολογίας στην αμπελουργία ακριβείας

Πρωταρχικό εργαλείο για την εφαρμογή της αμπελουργίας ακριβείας αποτελεί η διαδικασίας παρακολούθησης του αμπελώνα. Με την παρακολούθηση επιτυγχάνεται η απόκτηση του μέγιστου αριθμού γεωγραφικών πληροφοριών εντός του αμπελώνα. Ένα ευρύ φάσμα αισθητήρων που αποσκοπούν στην παρακολούθηση διαφόρων παραμέτρων που χαρακτηρίζουν το περιβάλλον ανάπτυξης φυτών, χρησιμοποιούνται στην αμπελουργία ακριβείας για απομακρυσμένη και συνεχή παρακολούθηση γεωγραφικών δεδομένων.

Η γεωαναφορά (georeference) είναι η διαδικασία συσχετισμού μεταξύ χωρικών πληροφοριών του αμπελώνα ως προς την γεωγραφική του θέση. Αυτό καθιστά δυνατή τη σύγκριση μεταξύ των διαφόρων χωρικών δεδομένων που ανιχνεύονται στον αμπελώνα, όπως τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους, την απόδοση της καλλιέργειας και το υδατικό του δυναμικό ή περιεκτικότητα του εδάφους σε λιπάσματα (Vieri M., *et al.*, 2012). Μέσω του παγκόσμιου συστήματος εντοπισμού θέση (GPS) καθίσταται δυνατός ο εντοπισμός θέσης του αμπελώνα με ακρίβεια εκατοστών παρέχοντας τη δυνατότητα της χαρτογράφησης της καλλιέργειας με στόχο τη βελτίωση των δειγματοληψιών του εδάφους και την εφαρμογή των λιπασμάτων και των φυτοφαρμάκων σε κατάλληλες δοσολογίες (Matese A. and Di Gennaro S., 2015).

Οι τεχνικές απομακρυσμένης ανίχνευσης (remote sensing) παρέχουν γρήγορα την περιγραφή του σχήματος, του μεγέθους και της ευρωστίας της αμπέλου και επιτρέπουν την εκτίμηση της μεταβλητότητας αυτών των παραμέτρων εντός του αμπελώνα. Αυτό καθίσταται δυνατό μέσω της ανίχνευσης και της καταγραφής του ηλιακού φωτός που αντανακλάται από την επιφάνεια των πρέμνων στο έδαφος (Hall A., *et al*, 2002). Τα δεδομένα των τεχνικών απομακρυσμένης ανίχνευσης επιτρέπουν την περιγραφή της φυσιολογίας των φυτών με τη χρήση δεικτών βλάστησης, όπως ο δείκτης NDVI (Normalized

Difference Vegetation Index), ο οποίος εκμεταλλεύεται τη διαφορετική απόκριση της βλάστησης στις φασματικές ζώνες ορατών (κόκκινων) και σχεδόν υπέρυθρων ακτίνων που συνδέονται στενά με την κατάσταση των καλλιεργειών (Rouse J, *et al.*, 1973). Η αντανάκλαση της κόμης του φυλλώματος, στα ορατά και οριακά υπέρυθρα φάσματα, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό τόσο από τις δομικές (περιεκτικότητα σε λιπίδια [LAI]) όσο και από τις βιοχημικές ιδιότητές του (περιεκτικότητα σε χλωροφύλλη) (Zarco-Tejada P., *et al.*, 2001). Ο συνδυασμός της βιομάζας των φύλλων της αμπέλου και της φωτοσυνθετικά ενεργής βιομάζας ορίζεται ως δείκτης φωτοσυνθετικού δυναμικού (PAB) και οι τεχνικές απομακρυσμένης ανίχνευσης μπορούν να υπολογίσουν τον δείκτη PAB μέσω του συνδυασμού των επιμέρους τιμών των εικονοστοιχείων (pixel) που υποδεικνύουν την ενεργά φωτοσυνθετική βιομάζα και της κατανομής τους που υποδεικνύουν την συνολική βιομάζα, σε συγκεκριμένο φάσμα (Tisseyre B., Ardoin N. and Sevila F., 1999). Ο δείκτης PAB σε έναν αμπελώνα επηρεάζεται από γεωμορφολογικές συνθήκες και η διαφοροποίησή του μέσα σε έναν αμπελώνα προκαλεί μια χωρική διαφοροποίηση στα χαρακτηριστικά της κόμης του φυλλώματος. Η ευρωστία των πρέμνων, η οποία παραδοσιακά μετριέται με παραμέτρους όπως η περιοχή σταυρώματος του κορμού, το μέσο μήκος βλαστών και το βάρος των κληματίδων κλαδέματος, αναφέρει ότι έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση και την ποιότητα των καρπών.(Dry P., 2000, Haselgrove L., *et al.*, 2000, Petrie P., Trought M. and Howell G., 2000). Οι τρεις πλατφόρμες που χρησιμοποιούνται κυρίως στην τηλεανίχνευση είναι δορυφόροι , αεροσκάφη και μη επανδρωμένα οχήματα (UAV), με διαφορετικές μεθόδους εφαρμογής και τύπους αισθητήρων.



Εικόνα 12 Πλατφόρμες που χρησιμοποιούνται κυρίως για τεχνικές απομακρυσμένης ανίχνευσης, A: δορυφόρος, B: αεροσκάφος, C: μη επανδρωμένο όχημα. Πηγή: Matese A. and Di Gennaro S., 2015.

Η χρήση δορυφόρων στην γεωργία ακριβείας ξεκίνησε το 1978 όταν το Landsat 1 τέθηκε σε τροχιά. Η πρώτη εφαρμογή στον τομέα της απομακρυσμένης ανίχνευσης έγινε όταν χρησιμοποιήθηκαν εικόνες χέρσου εδάφους από το Landsat για να εκτιμηθεί η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ύλη (Bhatti A., Mulla D. and Frazier B., 1991, Mulla D, 2013). Παρά το γεγονός ότι, η χρήση δορυφόρων στην τηλεπισκόπιση έχει μεγάλες δυνατότητες στον τομέα την γεωργίας ακριβείας, στην αμπελουργία ακριβείας οι χωρικές αναλύσεις που παρέχουν δεν επαρκούν λόγω των στενών αποστάσεων μεταξύ

των πρέμνων. Ένας άλλος περιορισμός είναι η περιοδική ανάλυση που παρέχουν και η κάλυψη από σύννεφα που μπορεί να συμβεί κατά τη διέλευση του δορυφόρου (Marçal A. and Cunha M., 2007). Τέλος, το κόστος των εικόνων είναι βιώσιμο μόνο σε μεγάλες εκτάσεις άνω των 50 εκτάριων, δεδομένου του μεγέθους μίας μόνο εικόνας (Marçal A., *et al.*, 2007).

Τα αεροσκάφη επιτρέπουν την παρακολούθηση εδάφους με ευρεία κλίμακα πτήσεων και μεγάλο ωφέλιμο φορτίο σε βάρος και διαστάσεις, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα διαχείρισης μεγάλου αριθμού αισθητήρων. Το αεροσκάφος παρακάμπτει ορισμένους περιορισμούς της δορυφορικής εφαρμογής και παρέχει εικόνες υψηλότερης ανάλυσης του εδάφους, ανάλογα με το ύψος πτήσης. Ωστόσο, η μειωμένη ευελιξία της απόκτησης χρόνου, λόγω του αυστηρού χρονοδιαγράμματος του σχεδιασμού των πτήσεων και του υψηλού λειτουργικού κόστους, το καθιστά οικονομικά βιώσιμο μόνο σε εκτάσεις άνω των 10 εκταρίων (Matese A. and Di Gennaro S., 2015).

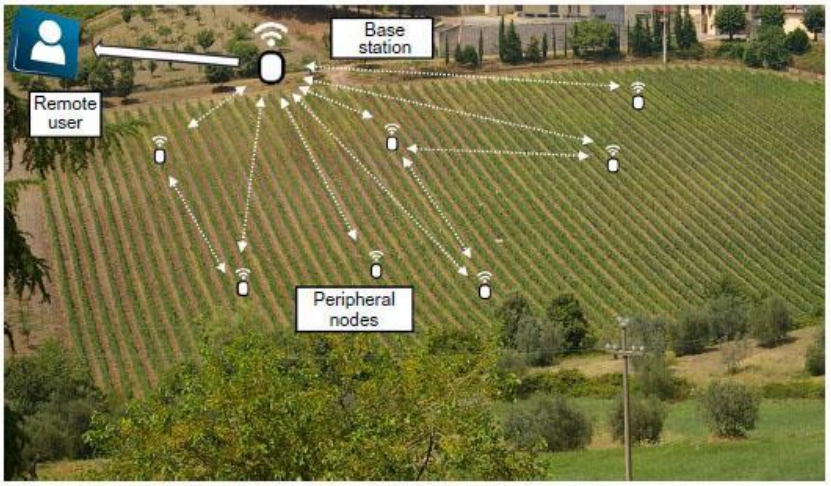
Η τεχνολογική εξέλιξη στον τομέα της αυτοματοποίησης έχει τροφοδοτήσει την αμπελουργία ακριβείας με μια νέα λύση για απομακρυσμένη παρακολούθηση, τα μη επανδρωμένα οχήματα. Αυτές οι πλατφόρμες σταθερής ή περιστροφικής πτέρυγας είναι ικανές να πετούν αυτόνομα (Berni J., 2009). Ονομάζονται επίσης και drones. Τα UAV μπορούν να είναι είτε τηλεχειριζόμενα σε οπτικό πεδίο από έναν πιλότο που βρίσκεται στο έδαφος ή να πετούν αυτόνομα σε ένα καθορισμένο από το χρήστη σύνολο σημείων, μέσω ενός πολύπλοκου συστήματος αισθητήρων ελέγχου πτήσης (γυροσκοπικό σύστημα, μαγνητικές πυξίδες, GPS, αισθητήρες πίεσης και τριαξονικά επιταχυνσιόμετρα) που ελέγχεται από ένα μικροεπεξεργαστή (Baluja J., *et al*., 2012). Αυτές οι πλατφόρμες μπορούν να εξοπλιστούν με μια σειρά αισθητήρων, οι οποίοι επιτρέπουν μια ευρέως φάσματος λειτουργία παρακολούθησης. Η ιδιαιτερότητα της εφαρμογής των UAV στην τηλεπισκόπηση είναι η υψηλή χωρική ανάλυση εδάφους (σε μέγεθος εκατοστών) και η δυνατότητα εξαιρετικά ευέλικτης και έγκαιρης παρακολούθησης, λόγω του μειωμένου χρόνου προγραμματισμού. Αυτά τα χαρακτηριστικά το καθιστούν ιδανικό σε αμπελώνες μεσαίου έως μικρού μεγέθους (1-10 εκτάρια), ειδικά σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από υψηλή διαμερισματοποίηση λόγω της αυξημένης ετερογένειάς τους (Matese A., 2013). Χρησιμοποιούνται και τα αποτελέσματα τους μελετώνται ευρέως σε αμπελουργικές χώρες όπως οι ΗΠΑ, η Ισπανία, η Γαλλία, η Ιταλία και η Αυστραλία. Παρά τις θετικές πτυχές, οι πλατφόρμες UAV παρουσιάζουν σαν βασικό μειονέκτημα το βάρος του ωφέλιμου φορτίου και του χρόνους λειτουργίας (Colomina I. and Molina P., 2014).

Εικόνα 13 Πτήση μη επανδρωμένου οχήματος (UAV) σε αμπελώνα Πηγή:www.simactive.com

Όλες οι εφαρμογές τηλεπισκόπησης στην αμπελουργία ακριβείας επικεντρώνονται κυρίως στον προσδιορισμό της αντανάκλασης μέσω φασμάτων, μια οπτική τεχνική που βασίζεται στη μέτρηση της ανάκλασης της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε διαφορετικά μήκη κύματος, ιδιαίτερα στην ορατή περιοχή (400-700 nm), κοντά στην υπέρυθρη ακτινοβολία (700-1.300 nm) και θερμική υπέρυθρη ακτινοβολία (7.500-15.000 nm). Η σχέση μεταξύ της έντασης της ανακλώμενης και της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι συγκεκριμένη για κάθε τύπο επιφάνειας. Η αντανάκλαση ενός σώματος σε φάσματα, όπως μια καλλιέργεια ή έδαφος, ονομάζεται «φασματική υπογραφή» (pectral signature) και αντιπροσωπεύεται σε ένα γράφημα δύο αξόνων (X και Y) με την τιμή ανάκλασης να παρουσιάζεται στον άξονα της τεταγμένης και το μήκος κύματος του φάσματος στον άξονα της τετμημένης (Arkun S., *et al.,* 2000). Για την εφαρμογή του προσδιορισμού αντανάκλασης σε φάσματα είναι απαραίτητη η χρήση αισθητήρων. Οι πιο συνηθισμένες κατηγορίες αισθητήρων είναι ικανές να ανιχνεύουν μεταβολή της διαπνοής ή της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας στην επιφάνεια του φύλλου. Οι θερμικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται για την απομακρυσμένη μέτρηση της θερμοκρασίας των φύλλων, η οποία αυξάνεται σε συνθήκες υδατικού στρες και ακολουθεί το κλείσιμο των στοματίων της επιφάνειας του φύλλου, το οποίο μειώνει την απώλεια νερού και συγχρόνως διακόπτεται η λειτουργία της εξατμισοδιαπνοής (Johnson L., 2003). Οι μεταβολές στη φωτοσυνθετική δραστηριότητα συνδέονται με τη θρεπτική κατάσταση και την ευρωστία των πρέμνων και μπορούν να ανιχνευθούν με πολυφασματικούς και υπερφασματικούς αισθητήρες. Η ανακλαστικότητα των φύλλων επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες σε συγκεκριμένες περιοχές των φασμάτων: στις ορατές από τις φωτοσυνθετικές χρωστικές ουσίες, όπως η χλωροφύλλη α, η χλωροφύλλη b και τα καροτενοειδή, στην περιοχή κοντά στο υπέρυθρο φάσμα από τη δομή των φύλλων (μέγεθος και κατανομή του αέρα και του νερού μέσα στο φύλλωμα). και στο υπέρυθρο από την παρουσία νερού και βιοχημικών ουσιών, όπως η λιγνίνη, η κυτταρίνη, το άμυλο, η πρωτεΐνη και το άζωτο (Zarco-Tejada P., *et al.,* 2005).

Την τελευταία δεκαετία εφαρμόζεται η χρήση ασύρματου δικτύου αισθητήρων ως μέθοδος παρακολούθησης των καλλιεργειών. Το 2008 αναπτύχθηκε στο πανεπιστήμιο της Washington ένα δίκτυο ασύρματων αισθητήρων που προστάτευε τις καλλιέργειες από τον παγετό, στέλνοντας κατάλληλες

προειδοποιήσεις (Pierce F. and Elliott T., 2008). Στην πολιτεία της Georgia χρησιμοποιήθηκε την ίδια χρονιά ασύρματο δίκτυο αισθητήρων για τον προγραμματισμό και τον έλεγχο της άρδευσης (Vellidis G., *et al*., 2008). Οι ασύρματες τεχνολογίες εφαρμόζονται όλο και περισσότερο εφαρμοσμένη αμπελουργία ακριβείας παρακολουθώντας και συλλέγοντας μικρομετεωρολογικά δεδομένα στους αμπελώνες (Matese A., *et al*., 2009). Προβλήματα όπως η παροχή ρεύματος ξεπεράστηκαν χρησιμοποιώντας την ηλιακή και την κινητική ενέργεια για την τροφοδοσία των αισθητήρων (ηλιακοί συλλέκτες, υδρογεννήτριες στο σύστημα άρδευσης και ανεμογεννήτριες) (Moraisa R., *et al*., 2008). Για να χρησιμοποιηθεί το ασύρματο δίκτυο αισθητήρων στον αμπελώνα, θεμελιώδες ζήτημα είναι να διαιρεθεί η έκταση σε ζώνες ανάλογα με την παραλλακτικότα που παρουσιάζουν και να τοποθετηθεί ένας αισθητήρας ανά ζώνη, για καλύτερη κατανομή των διαθέσιμων πόρων (Tagarakis A., *et al*., 2011).

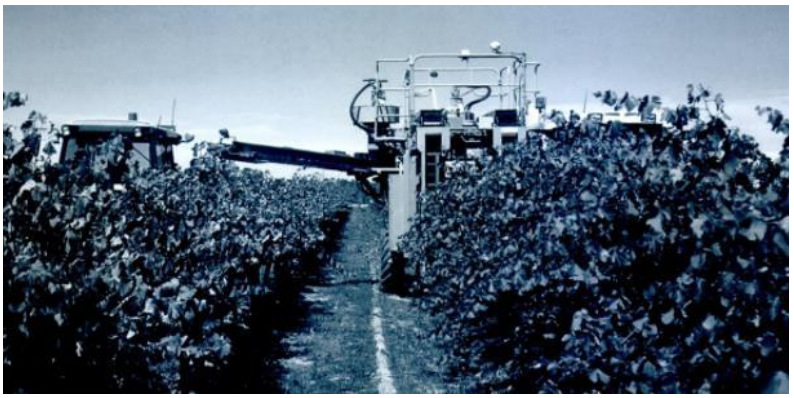


Εικόνα 14 Αναπαράσταση ασύρματου δικτύου αισθητήρων σε αμπελώνα. Πηγή: Matese A. and Di Gennaro S., 2015.

Μια σημαντική εφαρμογή των καινοτόμων τεχνικών στην αμπελουργία ακριβείας είναι η εγγύς παρακολούθηση της μεταβλητότητας του εδάφους, η οποία περιλαμβάνει τη χρήση ενός ευρέως φάσματος αισθητήρων. Οι αισθητήρες που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι ηλεκτρικοί και ηλεκτρομαγνητικοί, όμως έχουν διεξαχθεί έρευνες σχετικά με τους αισθητήρες εδάφους που βασίζονται σε οπτικές και ραδιομετρικές αρχές, καθώς και σε μηχανικές, ακουστικές, πνευματικές και ηλεκτροχημικές αρχές (Adamchuk V., *et al*., 2004). Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εδάφους μπορεί να ανιχνευθεί από κινητές πλατφόρμες εξοπλισμένες με ηλεκτρομαγνητικούς αισθητήρες εδάφους και GPS για συνεχείς μετρήσεις (Corwin D. and Lesch S., 2005). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα, είναι μια παράμετρος που συσχετίζεται έντονα με πολλές ιδιότητες εδάφους, όπως με την υφή και το βάθος, την ικανότητα συγκράτησης νερού, την περιεκτικότητα οργανικής ύλης και την αλατότητα. Υπάρχουν επίσης αισθητήρες για τη μέτρηση του pH καθώς και τον προσδιορισμό ιόντων αζώτου και καλίου του εδάφους. Αυτές οι ιδιότητες του εδάφους παίζουν σημαντικό ρόλο στην αμπελοκαλλιέργεια, οπότε η γνώση της χωρικής μεταβλητότητας τέτοιων χαρακτηριστικών του εδάφους μέσα σε έναν αμπελώνα

επιτρέπει την καλύτερη κατανόηση της μεταβλητότητας των πρέμνων του αμπελώνα (Samouëlian A.,*et al.*, 2005).

Συστήματα επίσης, έχουν αναπτυχθεί για την παρακολούθηση αμπελώνων, τα οποία παρέχουν μια υψηλής ανάλυσης εικόνα της κόμης του φυλλώματος σε όλο το μήκος της γραμμής φύτευσης, σε συνδυασμό με ένα σύστημα GPS για γεωαναφορά δεδομένων (Zhang X., *et al.*, 2002). Τέτοιοι αισθητήρες, παρέχουν πληροφορίες για το ύψος και την δομή της βλάστησης και την πυκνότητα της κόμης του φυλλώματος, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό δεικτών βλάστησης. Αυτοί οι αισθητήρες σχεδιάζονται για να τοποθετούνται σε μηχανές και ελκυστήρες, επιτρέποντας την απόκτηση χωρικών δεδομένων κατά τη διάρκεια της καθημερινής διαχείρισης των αμπελώνων. (Hall A., *et al.*, 2002). Μια άλλη καινοτόμα λύση, είναι η χρήση των αισθητήρων LiDAR, οι οποίοι παρέχουν μια τρισδιάστατη αναπαράσταση για κάθε μεμονωμένο πρέμνο και να δημιουργούν χάρτες χωρικής μεταβλητότητας αναφορικά με το μέγεθος και τον όγκο της κόμης του φυλλώματος, άμεσα συσχετιζόμενο με το LAI. Χάρη σε αυτά τα εγγύτατα συστήματα παρακολούθησης, καθίσταται δυνατή η ανάλυση της χωρικής μεταβλητότητας με υψηλότερη ανάλυση από την απομακρυσμένη (Matese A. and Di Gennaro S., 2015). Πολλά συστήματα έχουν αναπτυχθεί για την απόκτηση γεωγραφικών πληροφοριών για την απόδοση των αμπελώνων, συστήματα κυρίως ενσωματωμένα μηχανές συγκομιδής των σταφυλών. Συνήθως, η αρχή λειτουργίας αυτών των συστημάτων, βασίζεται στην μέτρηση του όγκου της ράγας της σταφυλής κατά τη μηχανική συλλογή. Πραγματοποιούν άμεση μέτρηση του μεταφερόμενου βάρους των σταφυλιών με τη βοήθεια κυψελών φορτίου. Αυτά τα εργαλεία δίνουν στον αμπελουργό τη δυνατότητα να χαρτογραφεί την παραγωγικότητα του αμπελώνα με μια ανάλυση που δεν είχε επιτευχθεί ποτέ προηγουμένως (Arnó J., *et al.*, 2009) Οι χάρτες απόδοσης που πραγματοποιούνται με αυτούς τους αισθητήρες αποτελούν ένα εξαιρετικό εργαλείο για την επαλήθευση της αποτελεσματικότητας των πρακτικών διαχείρισης που εφαρμόζονται στον αμπελώνα.



Εικόνα 15 Μηχανή συγκομιδής σταφυλιών με ενσωματωμένο σύστημα GPS και αισθητήρες παροχής πληροφοριών απόδοσης του αμπελώνα. Πηγή:The science of wine; from vine to glass, p.36

Εκτός από τους εγκατεστημένους αισθητήρες σε μηχανικούς τρυγητές, υπάρχουν και «χειροκίνητα» όργανα με οπτικούς αισθητήρες που παρέχουν στο χρήστη τις απαραίτητες μετρήσεις. Μεταξύ των σημαντικότερων διαθέσιμων συσκευών, είναι ένα φορητό φασματοφωτόμετρο με ενσωματωμένο GPS, σχεδιασμένο να παρακολουθεί την ωρίμανση των σταφυλιών μέσω παραμέτρων όπως η συγκέντρωση σακχάρων, η οξύτητα, η συγκέντρωση ανθοκυανών και η περιεκτικότητά τους σε νερό. Άλλο είδος οπτικού αισθητήρα χρησιμοποιεί τον φθορισμό για να ποσοτικοποιήσει την περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες και χλωροφύλλη, τόσο στα φύλλα στόχου όσο και στα σταφύλια (Cerovic Z., *et al.*, 2008). Η επεξεργασία των αποκτηθέντων δεδομένων επιτρέπει να ληφθούν δείκτες που σχετίζονται με τη συγκέντρωση σε φλαβονόλες, ανθοκυάνες, χλωροφύλλη και αζωτούχες ενώσεις.

Εικόνα 16 Φορητό όργανο με οπτικό αισθητήρα για την λήψη δεδομένων ωρίμανσης και ποιότητας των σταφυλιών. Πηγή: www.pellenc.com

Η χρήση της ρομποτικής στην αμπελουργία ακριβείας βρίσκεται ακόμα σε δοκιμαστικό στάδιο, αλλά πολλά από αυτά τα έργα βρίσκονται ήδη στο τελικό στάδιο ανάπτυξης και ορισμένα έχουν ήδη διατεθεί στην αγορά. Τα ρομπότ αυτά είναι εξοπλισμένα με αισθητήρες φθορισμού και πολυφασματικούς, αισθητήρες για μηχανική όραση, αισθητήρες θερμικής και υπέρυθρης ακτινοβολίας και GPS. Το σύστημα έχει σχεδιαστεί για την άμεση παρακολούθηση διαφόρων κρίσιμων παραμέτρων όπως η απόδοση, η ευρωστία, το υδατικό στρες και η ποιότητα των σταφυλιών και παρέχει ένα εργαλείο στήριξης στη λήψη αποφάσεων του αμπελουργού για τη βελτίωση της διαχείρισης του αμπελώνα (Matese A. and Di Gennaro S., 2015)

1.3.2 Εφαρμογές της αμπελουργίας ακριβείας ανά τον κόσμο

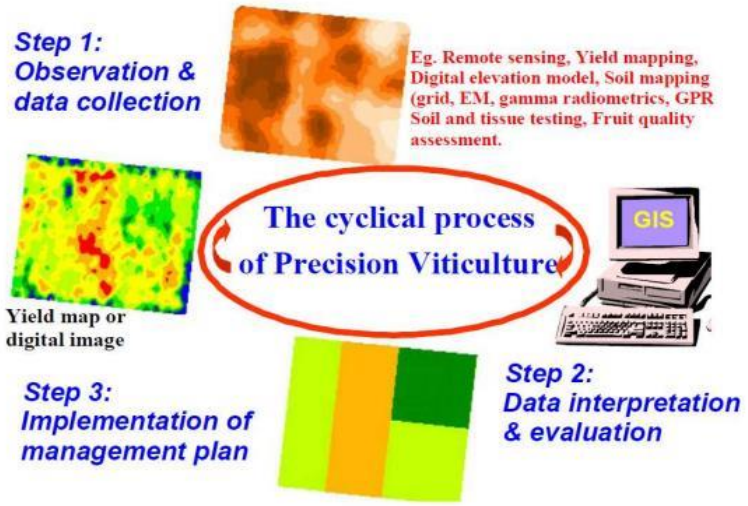
Η αμπελουργία ακριβείας εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στην Αυστραλία και στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ (Bramley R., 2001b, Wample , 1999). Στην Αμερική το 1993, ο Lee Johnson, ξεκίνησε να χρησιμοποιεί αισθητήρες τηλεπισκόπισης ως μέσο για να ελέγχει αρχικά, την εξάπλωση της φυλλοξήρας. Αυτό ήταν η πρώτη προσπάθεια για αμπελουργία ακριβείας μεταξύ της NASA και του οινοποιείου

Robert Mondavi. Στη συνέχεια νέοι αισθητήρες χρησιμοποιήθηκαν στους αμπελώνες και με βάση τις πληροφορίες που συνέλεξαν από τους αισθητήρες ξεκίνησαν να εφαρμόζουν διαφορετική άρδευση σε αμπελοτεμάχια που χώρισαν σύμφωνα με την ετερογένεια που υπέδειξαν τα δεδομένα. Στην Αυστραλία, η πρώτη προσέγγιση αφορούσε την παρακολούθηση της απόδοσης του αμπελώνα μέσω αισθητήρων που ήταν εγκατεστημένοι σε μηχανικούς τρυγητές. Ο Bob Ramley θεωρούσε ότι είναι ο πιο έγκυρος τρόπος να ελέγξεις την ετερογένεια του αμπελώνα με βάση τη διαφοροποίηση του τελικού προϊόντος, δηλαδή των σταφυλιών (Goode J., 2006). Στη συνέχεια, το 2001 και άλλες χώρες ακολούθησαν την εφαρμογή της αμπελουργίας ακριβείας όπως η Γαλλία (Tisseyre B., *et al.*, 2001) και η Χιλή (Ortega R., Esser A. and Santibanes O, 2003). Το 2002 παρουσιάστηκε για πρώτη φορά η εφαρμογή της μεθόδου στην Ισπανία (Arnó J., *et al.*, 2005). Σήμερα, οι σημαντικότερες χώρες παραγωγής οίνου στον κόσμο εφαρμόζουν την αμπελουργία ακριβείας όπως η Γαλλία, η Ισπανία, οι ΗΠΑ, η Χιλή, η Νότιος Αφρική, η Γερμανία, η Νέα Ζηλανδία και η Αυστραλία, με την Αυστραλία να είναι πρωτοπόρος στην υιοθέτηση και εφαρμογή της μεθόδου. Στην Ελλάδα, η αμπελουργία ακριβείας εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στην περιοχή της Θεσσαλίας, και συγκεκριμένα στο Δαμάσι Τυρνάβου και στη Ραψάνη Λάρισας, την καλλιεργητική περίοδο 2004-2005, σε αμπελώνες έκτασης 6,5 και 7 στρεμμάτων αντίστοιχα. Παρά το γεγονός ότι, η έκταση των αμπελώνων που μελετήθηκε, συγκριτικά με τις αντίστοιχες εκτάσεις που μελετώνται σε άλλες χώρες, ήταν εξαιρετικά μικρή, η παραλλακτικότητα που παρουσιάστηκε τόσο στην απόδοση της παραγωγής όσο και στα ποιοτική της χαρακτηριστικά, ήταν ικανή να οδηγήσει στην υιοθέτηση διαχείρισης του αμπελώνα σε ζώνες (Tagarakis A. and Chatzinikos A., 2006). Σήμερα στη Ελλάδα, παρά το γεγονός ότι οι εκτάσεις αμπελώνων χαρακτηρίζονται από κατακερματισμό, η αμπελουργία ακριβείας εφαρμόζεται και μελετάται ολοένα και περισσότερο λόγω της μεγάλης παραλλακτικότητας που παρουσιάζουν τα ελληνικά εδάφη (Tagarakis A., *et al.*, 2013).

1.3.3 Διαδικασία εφαρμογής της αμπελουργίας ακριβείας

Η αμπελουργία ακριβείας όπως προαναφέρθηκε, περιλαμβάνει αρχικά τη συλλογή δεδομένων που περιγράφουν την καλλιέργεια, όπως η απόδοση, η ποιότητα και τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος όπως οι εδαφικές ιδιότητες και το μικροκλίμα, σε υψηλή χωρική ανάλυση (Fraigneau C., 2009). Ο τύπος, ο χρόνος και ο τρόπος με τον οποίο τα δεδομένα θα συλλεχθούν είναι πολύ σημαντικός για την επεξεργασία τους και την ερμηνεία τους. Σε δεύτερο στάδιο, μετά την συλλογή των δεδομένων, ακολουθεί η επεξεργασία του και η ερμηνεία τους με την χρήση των Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων (GIS). Μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων ακολουθεί η ερμηνεία τους, η οποία όταν υπάρχουν επαρκή αποτελέσματα, οδηγεί σε ένα σχέδιο διαχείρισης που μπορεί να εφαρμοστεί στον αμπελώνα. Ο αμπελώνας χωρίζεται σε ζώνες σύμφωνα με τα συλλεχθέντα δεδομένα και δεν

διαχειρίζεται πλέον ως μια ενιαία καλλιέργεια αλλά ως μεμονωμένα αμπελοτεμάχια (Bramley R., Evans R. and Proffit T., 2001). Η διαδικασία συλλογής, η επεξεργασίας και ερμηνείας των δεδομένων, συνήθως πραγματοποιείται για δύο με τρία χρόνια πριν την εξαγωγή του σχεδίου διαχείρισης του αμπελώνα (Fraigneau C., 2009).



Εικόνα 17 Διάγραμμα ροής στην εφαρμογή της αμπελουργίας ακριβείας. Πηγή:. Bramley R., Evans R. and Proffit T., 2001

1.4 Εδαφοκλιματικοί παράγοντες που επηρεάζουν την φαινολική σύσταση των σταφυλιών

Τα χαρακτηριστικά των σταφυλιών και των παραγόμενων από αυτά οίνων εξαρτώνται τόσο από την ποικιλία όσο και από καλλιεργητικούς παράγοντες όπως το κλίμα, το έδαφος, την καλλιεργητική τεχνική, την τοπογραφία και γενικότερα το οικοσύστημα της περιοχής καλλιέργειας. Με τον όρο terroir (ο οποίος προέρχεται από την γαλλική λέξη terre, που σημαίνει γη), αποδίδονται όλα αυτά χαρακτηριστικά (όπως η γεύση, η ποιότητα και το ύφος) των οίνων που εξαρτώνται και διαμορφώνοντα ανάλογα με την γεωγραφική τους προέλευση. Η έννοια του terroir μπορεί να οριστεί ως ένα διαδραστικό οικοσύστημα, σε μια δεδομένη περιοχή, όπου συμπεριλαμβάνει το έδαφος, το κλίμα και το αμπέλι (Seguin G., 1988). Το terroir επεμβαίνει καθοριστικά στη γενικότερη σύσταση των σταφυλιών, επηρεάζοντας άμεσα ή έμμεσα και τη βιοσύνθεση των φαινολικών συστατικών (Koundouras S.,et al., 2006). Από τους κλιματικούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων όλων των εξωτερικών ερεθισμάτων, τη μεγαλύτερη επίδραση στην βιοσύνθεση των φαινολικών συστατικών και στην συσσώρευσή τους στις ράγες, εμφανίζει η ακτινοβολία και η θερμοκρασία, καθώς και το υδατικό και θρεπτικό δυναμικό των πρέμνων. Η βιοσύνθεση των φαινολικών, καθορίζεται τόσο από γενετικούς παράγοντες, όσο και από την αλληλεπίδραση μεταξύ του γονότυπου των πρέμνων με το περιβάλλον (Orduña R., 2010, Castellarin S., *et al*., 2012).

1.4.1 Η επίδραση του κλίματος στα φαινολικά συστατικά

Για την καλύτερη κατανόηση του τρόπου που το κλίμα επιδρά στη φαινολική σύσταση των σταφυλιών πρέπει να αναλυθεί ο όρος κλίμα σε τρείς επιμέρους όρους:

i**)** το μάκρο-κλίμα (macroclimate) μιας περιοχής, όπου αναφέρεται στις κλιματικές συνθήκες μιας ευρύτερης περιοχής οι οποίες καθορίζονται από το είδος και τον τύπο του κλίματος (ηπειρωτικό, ωκεάνιο, μεσογειακό κλπ),

ii) το μέσο-κλίμα (mesoclimate), όπου είναι το τοπικό κλίμα μιας περιοχής, όπως το κλίμα που επικρατεί στον αμπελώνα και εξαρτάται κυρίως από τις τοπογραφικές συνθήκες (κλίση και έκθεση του εδάφους) και

iii) το μίκρο-κλίμα (microclimate), όπου αναφέρεται σε ένα πολύ εξειδικευμένο περιβάλλον που επικρατεί μέσα και γύρω στα πρέμνα, και επηρεάζεται από τον τρόπο εγκατάστασης και διαχείρισης του αμπελώνα (πυκνότητα φύτευσης, διαχείριση βλάστησης, φυτοκάλυψη κλπ.) (Καλύβας Δ., 2003).

Από τις κλιματικές παραμέτρους, εκείνες που επηρεάζουν σημαντικότερα τα φαινολικά συστατικά των ραγών είναι η ηλιακή ακτινοβολία, η θερμοκρασία και η υγρασία

Ο ρόλος των φαινολικών ως φωτοπροστατευτικές ουσίες εξηγεί την άμεση εξάρτησή τους από την έκθεση στον ήλιο. Η ηλιακή ακτινοβολία επηρεάζει καθοριστικά σε όλα τα στάδια ανάπτυξης και ωρίμανσης των ραγών (Coombe B. and Dry P., 1992, Jackson D. and Lombard P., 1993). Η επίδρασή της στη βιοσύνθεση των φαινολικών συστατικών σχετίζεται με το ένζυμο λυάσης της αμμωνιακής φαινυλαλανίνης (PAL), το οποίο συνδέει τον πρωτογενή με τον δευτερογενή μεταβολισμό (Coombe B. and Dry P., 1992). Εφαρμογή σκίασης κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης των ραγών προκαλούν όχι μόνο οψίμιση στην ωρίμανση, αλλά και αναστολή της βιοσύνθεσης των φαινολικών συστατικών (Coombe B. and Dry P., 1992, Ribéreau- Gayon P., *et al*., 1998). Η άμεση έκθεση των σταφυλών στη ηλιακή ακτινοβολία οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις φαινολικών ουσιών και ανθοκυανών, όμως, υπερβολική έκθεση μπορεί να έχει ανεπιθύμητα αποτελέσματα (Carbonneau, A., 1985). Η συσσώρευση των ανθοκυανών επηρεάζεται από την ένταση της φωτοσυνθετικά ενεργής ακτινοβολίας. Η συγκέντρωση των ανθοκυανών είναι αυξημένη, όταν οι ράγες ωριμάζουν υπό συνθήκες υψηλής έντασης φωτός (Smart R., 1985). Ο χρωματισμός των ραγών διεγείρεται με την υψηλή ένταση φωτός, γεγονός που αυξάνει την ταχύτητα μετατροπής των λευκοανθοκυανών σε ανθοκυάνες, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση της έντασης της φωτοσύνθεσης, όπου προωθεί την συσσώρευση σακχάρων, τα οποία είναι οι ενώσεις απαραίτητες για την σύνθεση των ανθοκυανών (Iacona T., *et al.*, 2012). Έρευνες έχουν δείξει επίσης διαφορές μεταξύ της αναλογίας ανθοκυανών σε σκιασμένες και μη στα-

φυλές, με τις σκιασμένες σταφυλές να εμφανίζουν μεγαλύτερη αναλογία τρι-υδροξυλιωμένων ανθοκυανών (Spayd S., *et al*., 2002, Downey M., Harvey J. and Robinson S., 2004a). Τα αποτελέσματα των ερευνών όσον αφορά την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στις ταννίνες υποδεικνύουν ότι δεν επηρεάζει τη συσσώρευσή τους τόσο στους φλοιούς όσο και στα γίγαρτα (Downey M., Harvey J. and Robinson S., 2004a). Ωστόσο, η ίδια μελέτη εξέτασε την περιεκτικότητα και την σύνθεση των προανθοκυανιδινών σε σκιασμένες και εκτεθειμένες στην ηλιακή ακτινοβολία σταφυλές, παραθέτοντας σημαντικές διαφορές τόσο ως προς το περιεχόμενο όσο και ως προς τη σύνθεσή τους, με τις σκιασμένες σταφυλές να εμφανίζουν πολύ χαμηλότερο μέγιστο συγκριτικά με τις εκτεθειμένες. Επιπλέον, μελέτες έχουν δείξει ότι το περιεχόμενο των φλοιών σε φλαβαν-3-όλες και προανθοκυανιδίνες επηρεάζεται από την ηλιακή ακτινοβολία (Koyama K., *et al*., 2012). Η έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία αύξησε το σχετικό περιεχόμενο των τρι-υδροξυλιωμένων γαλλοκατεχινών σε βάρος των δι-υδρόξυλιωμένων κατεχινών και αύξησε τον μέσο βαθμό πολυμερισμού. Σημαντική διαφορά παρατηρήθηκε επίσης στην εκχυλισιμότητα των ταννινών με τις σταφυλές που δέχονταν ηλιακή ακτινοβολία να παρουσιάζουν μικρότερο ποσοστό εκχυλισιμότητας συγκριτικά με τις σταφυλές που ήταν στην σκιά. Η έκθεση στον ήλιο γενικά θεωρείται πρωταρχικής σημασίας για την παραγωγή οίνου υψηλής ποιότητας. Ωστόσο, δεν είναι σαφές εάν η επίδραση στη σύνθεση των φρούτων οφείλεται στο ορατό φως ή το υπεριώδες φως ή και στα δύο (Keller M. and Torres-Martinez N., 2004, Schreiner M., *et al*., 2012). Έχει αποδειχθεί ότι η UV-B προκαλεί διάφορες μορφολογικές, φυσιολογικές και βιοχημικές μεταβολές στα ανώτερα φυτά, ανάλογα με την ένταση, τη συνολική δοσολογία, τα φυτικά είδη και την ισορροπία μεταξύ UV-B και φωτοσυνθετικά ενεργού ακτινοβολίας (PAR, 400-700 nm) (Berli F., *et al*., 2010, Schreiner M., *et al*., 2012). Από την άλλη πλευρά, η UV-A και το ορατό φως μπορούν να διεγείρουν τόσο μηχανισμούς προστασίας όσο και εξυγίανσης στα φυτά, μειώνοντας έτσι την αρνητική επίδραση της UV-B (Jordan B., *et al*., 1992). Ωστόσο, σχετικά υψηλά επίπεδα ηλιακής UV-B αναφέρθηκε ότι ενισχύσουν τη συσσώρευση ενώσεων που απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία, συμπεριλαμβανομένων φλαβονοειδών και συναφών φαινολικών ενώσεων (Berli F., *et al*., 2008). Η UV-B είναι επίσης γνωστό ότι αυξάνει τα γονίδια που κωδικοποιούν την PAL και την συνθάση της χαλκόνης (CHS) (Berli F., *et al*., 2010). Οι φαινόλες μετασχηματίζουν την ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος και υψηλής ενέργειας πού είναι άκρως καταστρεπτική σε ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους κύματος και λιγότερο καταστροφική για τις κυτταρικές δομές των φύλλων (Schreiner M., *et al*., 2012).

Η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα την βιοσύνθεση των φαινολικών συστατικών. Σχετικά υψηλές θερμοκρασίες διεγείρουν τους μηχανισμούς μεταβολικών αντιδράσεων, ενώ χαμηλές θερμοκρασίες τους αναστέλλουν (Mullins M., *et al*., 1992). Οι βέλτιστες θερμοκρασίες για την βιοσύνθεση των ανθοκυανών φαίνεται να είναι μεταξύ των 17°C και 26°C (Pirie A., 1977). Πέρα από τη βιοσύνθεση, η θερμο-

κρασία επηρεάζει και την συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στη ράγα. Η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ ημέρας και νύκτας επηρεάζουν σημαντικά την συγκέντρωση των φαινολικών. Ακραίες θερμοκρασίες (κάτω των 15°C τη νύχτα και άνω των 35°C την ημέρα) κατά το δεύτερο στάδιο ωρίμανσης καθώς και μεγάλες διακυμάνσεις μεταξύ της ημερήσιας και βραδινής θερμοκρασίας οδηγούν σε μειωμένη συγκέντρωση ανθοκυανών (Jackson D. And Lombard P., 1993). Στην ποικιλία Merlot, η εξασθένιση των ημερήσιων διακυμάνσεων της θερμοκρασίας οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού ωρίμανσης και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ανθοκυανών στον τρύγο (Cohen S., Tarara J. and Kennedy J., 2008). Επιπλέον, η θερμοκρασία εμπλέκεται επίσης στην αλλαγή της σύνθεσης των ανθοκυανών στις ράγες των σταφυλιών. Έρευνες ανέφεραν αναλογική αύξηση των κουμαρικών γλυκοζιτών σε καλλιεργητική περίοδο με υψηλές θερμοκρασίες (Downey M., Harvey J. and Robinson S., 2004a) ενώ με ψύξη των καρπών παρουσιάστηκε αρχικά μείωση των κουμαρικών παραγώγων και με θέρμανση σημαντική αύξησή τους (Spayd S., *et al*., 2002). Τέτοιες αλλαγές στη σύνθεση λόγω αλλαγών στη θερμοκρασία υποδηλώνουν ότι τα σταφύλια που προέρχονται από θερμό κλίμα θα τείνουν να έχουν υψηλότερα επίπεδα κουμαρικών παραγώγων μαλβιδίνης, πετουνιδίνης και δελφινιδίνης, ενώ σε περιοχές με δροσερό κλίμα, μπορεί έχουν περισσότερους μη ακυλιωμένους γλυκοζίτες πεονιδίνης και κυανιδίνης και ακετυλογλυκοζίτες (Downey M., Dokoozlian N. and Krstic M., 2006). Ωστόσο, η έρευνα σχετικά με εκχυλισματικότητα των ανθοκυανών από τις ράγες στο κρασί υποδηλώνει ότι οι μη ακυλιωμένοι γλυκοζίτες και οι ακετυλογλυκοζίτες είναι περισσότερο εκχυλίσιμοι από τους κουμαρικούς γλυκοζίτες (Leone A., Notte E. and Gambacorta G., 1984, Roggero J., Ragonnet B. and Coen S., 1984). Αυτό μπορεί να δικαιολογεί εν μέρη την μείωση του χρώματος των σταφυλών που παρατηρείται σε πολύ ζεστές χρονιές. Αν αυτή η μείωση οφείλεται σε αποικοδόμηση των ανθοκυανών ή σε μείωση της βιοσύνθεσής τους δεν είναι γνωστό (Downey M., Dokoozlian N. and Krstic M., 2006).

Η υγρασία, και συγκεκριμένα το ύψος των βροχοπτώσεων και του νερού άρδευσης και η ετήσια κατανομή τους, επιδρούν στην ποσότητα και την ποιότητα της παραγωγής. Σαν βέλτιστη υγρασία, για την παραγωγή οίνων υψηλής ποιότητας ορίζονται τα 700-800mm ετήσιας βροχόπτωσης (Jackson D. and Lombard P., 1993). Η υπερβολική υγρασία, ειδικά μετά τον περκασμό, έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της ποιότητας των καρπών και την δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών για μυκητολογικές ασθένειες. Η αρνητική επίδραση της υπερβολικής υγρασίας στη ποιότητα των σταφυλιών οδηγεί σε μειωμένη ποιότητα ακόμη και οι θερμοκρασιακές συνθήκες είναι ευνοϊκές (Jackson, D. and Cherry N., 1987). Αυξημένες συγκεντρώσεις φλαβονολών, προανθοκυανιδινών και ανθοκυανών, έχουν παρατηρηθεί σε οίνους από σταφύλια που καλλιεργούνται με χαμηλό υδατικό δυναμικό (.Kennedy J., Matthews M. and Waterhouse A., 2002). Στην ποικιλία Shiraz, η εφαρμογή του υδατικού στρες πριν και μετά τον περκασμό επηρέασε διαφορετικά τη βιοσύνθεση των πολυφαινολών στις ράγες των σταφυλιών (Ollé D., *et al*., 2011). Συγκεκριμένα, το έλλειμμα διαθέσιμου νερού πριν τον περκασμό δεν

είχε καμία επίδραση στην συνολική συσσώρευση των προανθοκυανιδινών, ενώ το έλλειμμα διαθέσιμου νερού τόσο πριν όσο και μετά τον περκασμό επηρέασαν την βιοσύνθεση ανθοκυανών σε σύγκριση ραγών με ισοδύναμο αριθμό σακχάρων. Ωστόσο, και τα δύο υδάτινα ελλείμματα επηρέασαν διαφορετικά την αναλογία ανθοκυανών. Η υδατική καταπόνηση πριν τον περκασμό αύξησε τη συσσώρευση όλων των ανθοκυανών, εκτός από τη μαλβιδίνη και τα p-κουμαριλιωμένα παράγωγα, ενώ το υδατικό στρες μετά τον περκασμό αύξησε τη συνολική βιοσύνθεση ανθοκυανών, και ιδιαίτερα της μαλβιδίνης και των p-κουμαριλιωμένων παραγώγων. Στην ποικιλία Merlot κάτω από το υδατικό στρες, η αύξηση της περιεκτικότητας ανθοκυανών ήταν 37% και 57% για δύο συνεχή έτη (Castellarin S., *et al*., 2007). Η επιβολή ελλειμμάτων νερού από την έναρξη της ωρίμανσης μέχρι την τεχνολογική ωρίμανση της ποικιλίας Merlot μείωσε το βάρος των ραγών και αύξησε τη συγκέντρωση των ανθοκυανών και των τανιννών των φλοιών (Bucchetti B., *et al*., 2011) και η εφαρμογή υδατικής καταπόνησης τροποποίησε επίσης τις αλλαγές που παρατηρούνται στην χημική σύσταση των ραγών κατά την ωρίμανση (Castellarin S., *et al*., 2007).

1.4.2 Επίδραση του εδάφους στα φαινολικά συστατικά

Οι ποικιλίες του είδους Vitis *vinifera* έχουν την ικανότητα να προσαρμόζονται και να ευδοκιμούν σε μία πληθώρα εδαφών. Όλες οι ιδιότητες του εδάφους, όπως το βάθος , η κοκκομετρική του σύσταση, η δομή του, το πορώδες, η θερμοκρασία του, το pH, η αγωγιμότητά του, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και οι ποσότητες των μακροστοιχείων αλλά και των ιχνοστοιχείων του, επηρεάζουν την ανάπτυξη και την συμπεριφορά της αμπέλου (Καλύβας Δ., 2003). Από αυτά τα χαρακτηριστικά, αυτά που φαίνεται να έχουν επίδραση στη φαινολική σύσταση των σταφυλιών είναι η δομή του εδάφους, η υφή του και ιδιαίτερα η γονιμότητά του (Downey M., Dokoozlian N. and Krstic M., 2006). Την μεγαλύτερη επίδραση, παρουσιάζει η ικανότητα συγκράτησης νερού του εδάφους και το pH, τα οποία έχουν άμεση σχέση με την διαθεσιμότητα και την ικανότητα απορρόφησης μάκρο- και μικροστοιχείων από το ριζικό σύστημα των πρέμνων (Mateus Picero J., 2008).

Η διαθεσιμότητα της εδαφικής υγρασίας εξαρτάται, εκτός από τους κλιματικούς παράγοντες, κυρίως από τη μηχανική σύσταση της λεπτής γης, από το ποσοστό χαλικιών και πετρών και από τη δομή και το βάθος του εδάφους (Καλύβας Δ., 2003). Μείωση της διαθέσιμης εδαφικής υγρασίας παρουσίασε αύξηση της συγκέντρωσης ανθοκυανών και ταννινών στις ράγες (Duteau J., Guilloux M. and Seguin G., 1981; Matthews M. and Anderson M., 1988; van Leeuwen and Seguin, 1994). Επιπλέον, η μείωση της παροχής νερού στην άμπελο κατά τον περκασμό προκαλεί την βιοσύνθεση αμπσισικού οξέος (ABA) από τις ρίζες. Το ABA ευνοεί την βιοσύνθεση ανθοκυανών και ταννινών, σε αντίθεση με τις

κυτοκινίνες, οι οποίες αυξάνονται σε συνθήκες αυξημένης επάρκειας νερού, οι οποίες καταστέλλουν την σύνθεση τους (Pirie A. and Mullins M., 1976).

Μελέτες σε Merlot, Cabernet franc και Cabernet Sauvignon, έδειξαν ότι η συγκέντρωση των ανθοκυανών ήταν υψηλότερη σε χαλικώδη και αργιλώδη εδάφη, συγκριτικά με τα αμμώδη (van Leeuwen C., *et al*., 2004). Εδάφη αργιλικά, χαρακτηρίζονται από αυξημένο πορώδες, συγκρατώντας μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας, η οποία απελευθερώνεται στο ριζικό σύστημα αργά και προοδευτικά. Τα χαλικώδη εδάφη, είναι καλώς και ταχέως αποστραγγιζόμενα, και θεωρούνται ιδανικά για περιοχές με υψηλή υγρασία. Επιπλέον, είναι μικρής γονιμότητας εδάφη, προωθώντας έτσι την ποιότητα έναντι της ποσότητας παραγωγής (Καλύβας Δ., 2003). Η επίδραση του χρώματος του εδάφους στην σύνθεση φαινολικών ουσιών είναι έμμεση, καθώς τροποποιεί το μικροκλίμα με δύο μηχανισμούς: μέσω της θερμοκρασίας του εδάφους και μέσω της ανακλώμενης ακτινοβολίας (van Leeuwen C., 2010). Ανοιχτού χρώματος εδάφη αντανακλούν περισσότερο την ηλιακή ακτινοβολία και συσσωρεύουν μεγαλύτερες ποσότητες φαινολικών συστατικών στους φλοιούς συγκριτικά με τα σκουρόχρωμα εδάφη (Stoll, et al., 2008). Η αυξημένη θερμοκρασία του εδάφους στην περιοχή της ρίζας, προκαλεί πρωίμηση και επηρεάζει αρνητικά το φαινολικό δυναμικό αν και είναι δύσκολο να μελετηθεί η θερμοκρασία του εδάφους σαν ανεξάρτητος παράγοντας από την διαθεσιμότητα της υγρασίας του (van Leeuwen C., 2010).

Το άζωτο παίζει καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη της αμπέλου και επηρεάζει σημαντικά την συσσώρευση φαινολικών συστατικών. Μέτρια επάρκεια αζώτου πριν την άνθηση, ευνοεί την βιοσύνθεση πολυφαινολών στο σταφύλι (Keller M. and Hrazdina G., 1998). Επιπλέον, αύξηση του διαθέσιμου αζώτου προκαλεί αύξηση της παραγωγής και του μεγέθους των ραγών, το οποίο σχετίζεται αρνητικά με την σχέση φλοιού- σάρκας προκαλώντας αραίωση του γλεύκους και φαινομενική μείωση των ανθοκυανών και των ταννινών σε αυτόν (Spayd S., *et al*., 1994). Υψηλά επίπεδα διαθέσιμου εδαφικού αζώτου προκαλούν οψίμηση (Keller M, Pool R. and Henick-Kling T., 1999) και οδηγούν σε φτωχό χρωματισμό των ραγών (Kliewer W., 1977, Spayd S., *et al*., 1994). Επιπρόσθετα, προκαλεί μεγάλη βλαστική ανάπτυξη, προκαλώντας ανταγωνισμό της επάρκειας σακχάρων, σε βάρος της συσσώρευσης ανθοκυανών (Bravdo B. and Hepner Y., 1987). Τέλος, μεγάλη περιεκτικότητα αζώτου στο έδαφος προκαλεί μεγάλη αύξηση της ζωηρότητας των πρέμνων, αυξάνοντας το φύλλωμα, με αποτέλεσμα να προκαλείται σκίαση των σταφυλών, επηρεάζοντας αρνητικά το χρώμα (Crippen Jr D. and Morrison J., 1986). Η επάρκεια καλίου στο έδαφος επιδρά θετικά στο χρώμα και την φαινολική σύσταση των ραγών (Mohammed S, Singh D and Ahlawat V., 1993). Το κάλιο διεγείρει τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα του φυτού, ευνοώντας έτσι την αύξηση της συγκέντρωσης σακχάρων στις ράγες. Αυτό έμμεσα, ωφελεί τη σύνθεση των φαινολικών συστατικών κατά την ωρίμανση, η οποία σχετίζεται άμεσα με την παρουσία υδατανθράκων στη σταφυλή (Pirie A. and Mullins M., 1977). Το pH του γλεύκος

επηρεάζει τόσο την ισορροπία των ανθοκυανών στο διάλυμα όσο και την μετέπειτα ένταση τους στο γλεύκος (Delgado R., *et al*., 2004). Υψηλές τιμές pH στο γλεύκος που προέρχεται από σταφυλές με πολύ υψηλά επίπεδα καλίου δεν εμφάνισαν σημαντικές αλλαγές στην συγκέντρωση των ανθοκυανών στους φλοιούς αλλά, παρουσίασαν σημαντική μείωση στην ένταση του χρώματος στο γλεύκος (Morris J., Sims C. and Cawton D., 1983).

Το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο μπορούν επίσης να επιδράσουν στην συγκέντρωση φαινολικών συστατικών. Έχει παρατηρηθεί σε μελέτες, αύξηση της συγκέντρωσης ανθοκυανών και φλαβονών σε βόρειους αμπελώνες που βρίσκονται σε μεγάλα υψόμετρα (Bertelli A., *et al*., 2008) γεγονός που πιθανών οφείλεται στις επικρατούσες συνθήκες μεσοκλίματος. Επιπλέον, η ποιότητα των σταφυλιών παρουσιάστηκε αυξημένη και με μεγαλύτερη συγκέντρωση σακχάρων και ανθοκυανών σε εδάφη σχετικά αβαθή σε κορυφές λόφων (Nadal M, Sumpta M and Lampreave M., 2008).

1.5 Η Π.Ο.Π αμπελουργική ζώνη «Νεμέα»

Η οριοθετημένη περιοχή για την παραγωγή οίνων Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (Π.Ο.Π) «Νεμέα» καθορίστηκε από το Βασιλικό Διάταγμα αριθμού 539/4-8-1971 (ΦΕΚ 159/Α/14-8-1971) το οποίο στη συνέχεια τροποποιήθηκε με το Προεδρικό Διάταγμα αριθμού 446/10-6-1974 (ΦΕΚ 174/Α/25-6-1974), με το Προεδρικό Διάταγμα αριθμού 457/15-9-1988 (ΦΕΚ 210/Α/26-9-1988) και με το Προεδρικό Διάταγμα αριθμού 21/21-1-1995 (ΦΕΚ 16/Α/31-1-1995). Το Βασιλικό Διάταγμα του 1971 αναγνώριζε σαν ονομασία προέλευσης «Νεμέα» δύο τύπους ερυθρών οίνων: ξηρό και γλυκό ποικιλίας Αγιωργίτικο, ενώ πλέον αναγνωρίζεται και ο ημίγλυκος οίνος. Η αμπελουργική ζώνη της Νεμέας βρίσκεται στη βορειοανατολική πλευρά της Πελοποννήσου και περιλαμβάνει τις κοινότητες Αηδόνια, Αρχαίες Κλεωνές, Αρχαία Νεμέα, Ασπρόκαμπος, Γαλατάς, Δάφνη, Καστράκι, Κεφαλάρι, Κούτσι, Λεόντιο, Μποζικά, Νεμέα, Πετρί, Τιτάνη και Ψάρι που ανήκουν στον Νομό Κορινθίας και τις κοινότητες Γυμνό και Μαλαδρένι που ανήκουν στο Νομό Αργολίδος.

Εικόνα 18 Χάρτης Πελοποννήσου. Πηγή: Google earth

Η αμπελουργική ζώνη έχει συνολική έκταση περίπου 27.000 στρέμματα, είναι η μεγαλύτερη ζώνη παραγωγής οίνων Π.Ο.Π στην Ελλάδα, και εκτείνεται σε υψόμετρο από 200m έως 850m. Λόγω τις μεγάλης έκτασής της, εμφανίζει μεγάλη παραλλακτικότητα. Για το λόγο αυτό, υποδιαιρείται σε τρείς υποζώνες με διαφορές τόσο στο κλίμα όσο και στην τοπογραφία. Οίνοι από τις διαφορετικές ζώνες παρουσιάζουν διαφορές στα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά. Οι τρείς ζώνες διακρίνονται με βάση το υψόμετρό τους σε :

i) Πεδινή, με υψόμετρο έως 350m, και περιλαμβάνει τον κάμπο της Νεμέας (Ξηρόκαμπο) και την περιοχή της Αρχαίας Νεμέας.

ii) Ημιορεινή, με υψόμετρο από 350m έως 600m, και περιλαμβάνει τις πλαγιές των λόφων που περιβάλλον τον κάμπο και

iii) Ορεινή, με υψόμετρο από 600m και πάνω, και περιλαμβάνει κυρίως τα δυτικά υψίπεδα της Νεμέας και τους πρόποδες της Κυλλήνης (Ζήρεια).

Τα εδάφη στην πλειονότητά τους είναι αργιλοπηλώδη, βαθιά, καλώς αποστραγγιζόμενα, μέτριας γονιμότητας, με μέτρια αλκαλικά pH και με την περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο να είναι σχετικά υψηλή. Κλιματολογικά, η περιοχή της Νεμέας χαρακτηρίζεται από κλίμα τύπου Μεσογειακό με μέση θερμοκρασία 19,9^{o}C (1973-1989) και μέση ετήσια βροχόπτωση 750mm, εκ των οποίων ποσοστό μικρότερο του 20% να είναι διαθέσιμο κατά τη διάρκεια του κύκλου ανάπτυξης των πρέμνων (Koundouras S., *et al*., 2006). Ο τρύγος ξεκινά κατά τις αρχές με μέσα Σεπτεμβρίου στην πεδινή ζώνη και ακολουθεί η ημιορεινή και τέλος η ορεινή ζώνη.

1.6 Ποικιλία Αγιωργίτικο

Το Αγιωργίτικο (Vitis *vinifera L.*) είναι μια γηγενής ερυθρή ποικιλία, η οποία καλλιεργείται κατά κόρον στην περιοχή της Νεμέας. Η καλλιέργεια του Αγιωργίτικου στη Νεμέα καλύπτει περίπου τον 80% των αμπελώνων. Συνίσταται για τα αμπελουργικά διαμερίσματα της Πελοποννήσου, της Ν.Α Αττικής, τους Νομούς Αιτωλοακαρνανίας, Βοιωτίας και Εύβοια και επιτρέπεται η καλλιέργειά του στους Νομούς Δράμας, Πέλλας και Πιερίας. Η ποικιλία Αγιωργίτικο είναι γνωστή και ως Μαύρο Νεμέας ή Μαυρούδι (Νεμέας) αν και βάσει βιοχημικών μεθόδων (Σταυρακάκης Μ., 2010), το συνώνυμο Μαυρούδι είναι διαφορετική ποικιλία.

Εικόνα 19 Αμπελώνας με Αγιωργίτικο στην περιοχή της Νεμέας. Πηγή: http://www.bluemosaic.gr/

1.6.1 Αμπελογραφικοί χαρακτήρες της ποικιλίας

Το Αγιωργίτικο, έχει κορυφή νεαρής βλάστησης μετρίως ανοιχτή έως ανοιχτή, κιτρινοπράσινη, χνοώδη, κατά τόπους βαμβακώδη, με ρόδινη παρυφή. Τα νεαρά φύλλα είναι πράσινα, χνοώδη-βαμβακώδη στην κάτω επιφάνεια, ενώ στην άνω επιφάνεια του ελάσματος είναι στιλπνά, με μικρές ροδόχροες και ορειχάλκινες περιοχές. Τα ανεπτυγμένα φύλλα είναι μέτρια έως μεγάλα, σφηνοειδή και πεντάκολπα. Το έλασμα είναι κυματώδες, ελαφρώς πομφολυγώδες, παχύ με αναδιπλώσεις κατά μήκος των κυρίως νευρώσεων, βαθυπράσινο και λείο στην άνω επιφάνεια. Ο μισχικός κόλπος είναι κλειστός, σχήματος V, με επικαλυπτόμενους λοβούς. Οι οδόντες είναι μέτριοι έως μεγάλοι, με τις πλευρές σχεδόν ευθείες. Ο ποδίσκος είναι βραχύς έως μέτριος, και κατά κανόνα ξυλοποιείται πλήρως και αποκόπτεται δυσχερώς. Ο ποώδης βλαστός είναι οριζόντιος, αραχνοϋφής, πράσινος έως κιτρινοπράσινος στην κοιλιακή πλευρά ενώ στη νοτιαία πλευρά είναι πράσινος με ερυθρές ραβδώσεις. Οι κόμβοι είναι αραχνοϋφεις και ερυθροί με πράσινα στίγματα. Οι οφθαλμοί είναι πράσινοι με ερυθρές περιοχές. Οι έλικες είναι διαλείπουσες, λείες, πράσινες, δισχιδείς και πολυσχιδείς, μετρίου ή μεγάλου μήκους. Η σταφυλή είναι μέτρια, κωνική ή κυλινδροκωνική, συχνά διπλή, πυκνή έως πολύ πυκνή. Οι ράγες της σταφυλής είναι μικρού έως μετρίου μεγέθους, σφαιρκές ενίοτε ωοειδής. Ο φλοιός είναι μετρίως παχύς έως παχύς, μετρίως ανθεκτικός, κυανός, πλούσιος σε ανθοκυάνες. Η σάρκα είναι χυμώδης, γλυκιά έως ελαφρώς υπόξινη, μετρίως μαλακή, με 2-3, συνήθως 2, γίγαρτα ανά ράγα, απιοειδούς σχήματος, με

παχύ ράμφος. Η έναρξη της βλάστησης παρατηρείται τα τέλη του 3ου δεκαημέρου του Μαρτίου με την πλήρη βλάστηση να επέρχεται το τελευταίο δεκαήμερο του Απριλίου. Η άνθιση ξεκινά το 2ο δεκαήμερο του Μαΐου , ενώ η ωρίμανση αρχίζει κατά το 3ο δεκαήμερο του Ιουλίου. Η πλήρης ωρίμανση παρατηρείται κατά το τέλος του 2ου δεκαημέρου του Σεπτεμβρίου, ενίοτε και νωρίτερα (Σταυρακάκης Μ., 2010).

Εικόνα 20 Σταφυλή ποικιλίας Αγιωργίτικου Πηγή:www.nemeawineland.com

1.6.2 Ιδιότητες και καλλιεργητική συμπεριφορά

Ποικιλία μετρίως ζωηρή έως ζωηρή, εύρωστη, όψιμης ωρίμανσης, πολύ παραγωγική. Ο τυφλός οφθαλμός της κληματίδας είναι γόνιμος. Παλαιότερα μορφωνόταν σε κύπελλα ενώ σε νέους αμπελώνες μορφώνεται σε γραμμικά σχήματα και εφαρμόζεται βραχύ χειμερινό κλάδεμα καρποφορίας στους δύο με τρείς οφθαλμούς. Ιδιαίτερο ρόλο στην ποιότητα των παραγόμενων οίνων παίζει το ανάγλυφο του εδάφους και η αυξημένη ατμοσφαιρική υγρασία υπό την επίδραση των καταβατικών ανέμων, ειδικά σε ημιορεινούς αμπελώνες που επηρεάζουν σημαντικά το βαθμό υδατικής καταπόνησης των πρέμνων, συμβάλλοντας στην ομαλή ωρίμανση των σταφυλών, αυξάνοντας έτσι την ποιότητα των καρπών και των παραγόμενων οίνων. Το Αγιωργίτικο, καλλιεργείται σε πληθώρα εδαφών: αργιλώδη, αργιλοπηλώδη, μαργώδη, σχιστολιθικά. Τα υποκείμενα που χρησιμοποιούνται κυρίως για τον εμβολιασμό της ποικιλίας είναι το 110R, το 41B, το 1103P και το 140 Ru.

1.6.3 Το γλεύκος της ποικιλίας

Το γλεύκος της ποικιλίας χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα (220-240 g/l), χαμηλή οξύτητα (4,4-4,6 g τρυγικού οξέος/l) και pH 3.4-3.8. Είναι από τις πλουσιότερες ελληνικές ποικιλίες σε ανθοκυάνες (900-1000 mg/kg ραγών) και ολικές φαινόλες (2.400-2.500 mg/kg ραγών) (Χαρβαλιά Α. και Μπένα- Τζούρου Ε, 1981). Πρόκειται για μια από τις τέσσερις πλουσιότερες γηγενείς

ποικιλίες (Αγιωργίτικο, Βερτζαμί, Μανδηλαριά, Μαυροδάφνη) (Κουράκου Σ., 1998). Η περιεκτικότητα των φαινολικών συστατικών επηρεάζεται έντονα από τον κλώνο, την εφαρμοζόμενη καλλιεργητική τεχνική και τις εδαφοκλιματικές συνθήκες. Οι οίνοι που παράγονται από την ποικιλία Αγιωργίτικο χαρακτηρίζονται από πλούσιο βαθύ χρώμα (Koundouras S., *et al*., 2006) και χαμηλή στυπτικότητα (Koussisi, E., Paterso, A., and Piggot, J., 2003, Kallithraka S., *et al*., 2011). Το Αγιωργίτικο είναι ποικιλία που παρουσιάζει περισσότερους του ενός βαθμούς τεχνολογικής ωρίμανσης και κατά συνέπεια θεωρείται «πολυδυναμική ποκιλία». Όπως αναφέρθηκε, οι μεγάλες υψομετρικές διαφορές που χαρακτηρίζουν τη ζώνη αλλά και οι διαφορές στην τοπογραφία, το ανάγλυφο και τη σύσταση των αμπελώνων, οδηγούν σε διαφορές στην σταφυλική παραγωγή και κατά συνέπεια σε οίνους με διαφορετικά χαρακτηριστικά.

Κεφάλαιο 2: Υλικά και μέθοδοι

2.1 Σχεδιασμός και στόχος του πειράματος

Στην παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη στόχος είναι η αξιολόγηση του οινικού δυναμικού σταφυλιών της ποικιλίας Αγιωργίτικο, στην περιοχή της Νεμέας, μέσω του προσδιορισμού φαινολικών και άλλων συστατικών, και συγκεκριμένα η διακύμανση που παρουσιάζουν ανάλογα με την ζώνη στην οποία βρίσκονται εγκατεστημένα τα πρέμνα.

Οι τοπογραφικοί, κλιματικοί και εδαφολογικοί παράγοντες, όπως προαναφέρθηκε, επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και βιοχημικές λειτουργίες των πρέμνων με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές τόσο στην ποσότητα όσο και στην ποιότητα της παραγωγής. Στην μελέτη αυτή, διερευνάται, κατά πόσο οι διακυμάνσεις αυτές είναι επαρκείς και αναγκαίες ώστε να εφαρμοστεί ένα σχέδιο αμπελουργίας ακριβείας στη διαχείριση των επιλεγμένων αμπελώνων με γνώμονα τόσο τα φαινολικά συστατικά των παραγόμενων οίνων από την κάθε υποζώνη όσο και των γενικότερων ποιοτικών και οργανοληπτικών τους χαρακτηριστικών.

Χρησιμοποιήθηκαν δυο παραγωγικοί αμπελώνες από την ευρύτερη αμπελουργική ζώνης της Νεμέας και συγκεκριμένα από την περιοχή της Αρχαίας Νεμέας και από το Κούτσι. Οι αμπελώνες με τη χρήση μη επανδρωμένων οχημάτων (drones) και με κριτήριο τις διαφορές στο ανάγλυφο και το υψόμετρο των αμπελώνων, χωρίστηκαν υποζώνες. Ο αμπελώνας που βρίσκεται στο Κούτσι έχει έκταση περίπου 13 στρέμματα και χωρίστηκε σε 13 υποζώνες ενώ ο αμπελώνας της Αρχαίας Νεμέας έχει έκταση 13 στρέμματα και χωρίστηκε σε 12 υποζώνες. Στη συνέχεια από αυτές επιλέχθηκαν οι 6 υποζώνες που παρουσίαζαν τις μεγαλύτερες διαφορές στο ανάγλυφό τους, σε κάθε αμπελώνα, για να πραγματοποιηθεί μικροοινοποίηση. Πραγματοποιήθηκαν δύο μικροοινοποιήσεις για την κάθε υποζώνη

.

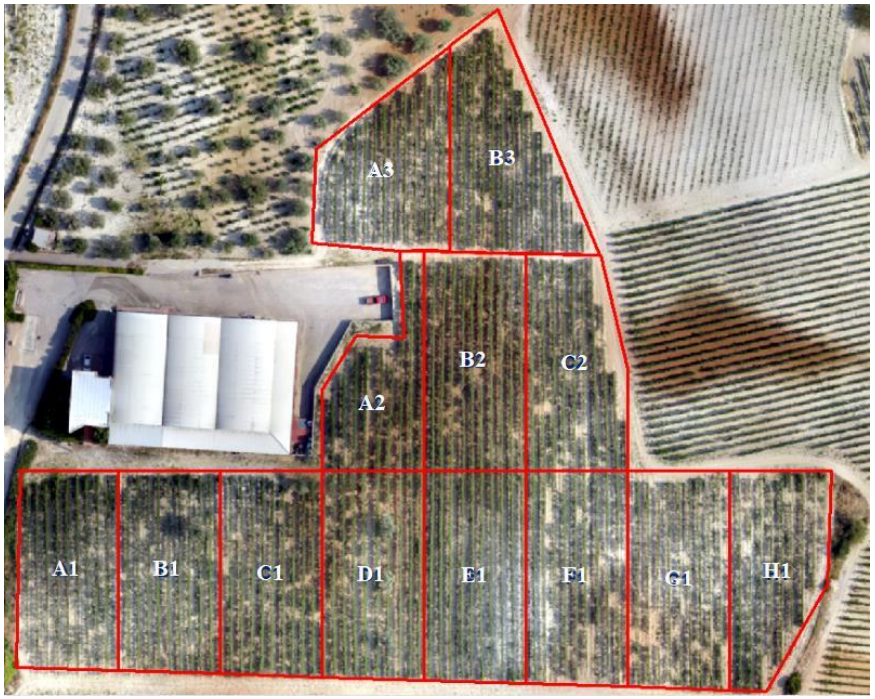
Εικόνα 21 Χωρισμός αμπελώνα Αρχαίας Νεμέας. Πηγή: Καλύβας Δ.

Από τις 12 υποζώνες του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας, επιλέχθηκαν 6 για να πραγματοποιηθούν οι μικροοινοποιήσεις, 2 για κάθε υποζώνη. Οι υποζώνες που επιλέχθηκαν ήταν οι: 1,3,5,7,9,11 οι οποίες φαίνονται στην Εικόνα 21. Η κωδικοποίηση των υποζωνών που χρησιμοποιείται για τον αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας είναι αυτή που παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1 Κωδικοποίηση Αμπελοτεμαχίων Αρχαίας Νεμέας

Αμπελοτεμάχιο	**Κωδικός Αμπελοτεμαχίου**
1	AN1
3	AN2
5	AN3
7	AN4
9	AN5
11	AN6

Από τις 13 υποζώνες του αμπελώνα που βρίσκεται στο Κούτσι, επιλέχθηκαν 6 για να πραγματοποιηθούν οι μικροοινοποιήσεις, 2 για κάθε υποζώνη. Οι υποζώνες που επιλέχθηκαν ήταν οι: A3,B3,G1,E1,C1,A1 οι οποίες φαίνονται στην Εικόνα 22. Η κωδικοποίηση των υποζωνών που χρησιμοποιείται για τον αμπελώνα στο Κούτσι είναι αυτή που παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.



Εικόνα 22 Χωρισμός αμπελώνα Κούτσι. Πηγή: Καλύβας Δ.

Πίνακας 2 Κωδικοποίηση απελοτεμαχίων Κούτσι

Αμπελοτεμάχιο	**Κωδικός Αμπελοτεμαχίου**
A3	K1
B3	K2
G1	K3
E1	K4
C1	K5
A1	K6

Η ηλικία και των δύο αμπελώνων είναι περίπου τα 30 έτη και είναι εμβολιασμένοι σε υποκείμενο 41B. Χρησιμοποιήθηκαν 15 κιλά σταφυλιών για την κάθε μικροοινοποίηση και εφαρμόστηκε σε όλες κοινό πρωτόκολλο οινοποίησης. Ο αμπελώνας της Αρχαίας Νεμέας βρίσκεται σε υψόμετρο 300m, ενώ ο αμπελώνας στο Κούτσι σε υψόμετρο 500m.

2.1.1 Οινοποίηση των σταφυλιών

Τα δείγματα των οίνων προήλθαν από τα εξεταζόμενα αμπελοτεμάχια και η παραγωγή τους έγινε με πειραματική μικροοινοποίηση. Η συγκομιδή των σταφυλιών έγινε πρωινές ώρες, ανά επέμβαση, σε προσημειωμένα τελάρα των 20kg. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν, ζυγίστηκαν και οινοποιήθηκαν. Μετά τον τρύγο ακολούθησε παραμονή μιας νύχτας στους 8° C και στη συνέχεια σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 20° C. Μετά το σπάσιμο έγινε προσθήκη θειώδους ανυδρίτη (metabisulfite)(5g/hL) και δύο ώρες μετά προσθήκη ενζύμων εκχύλισης (4g/hL). Την επόμενη ημέρα έγινε εμβολιασμός (SC 22, 25g/hL) και δύο ώρες μετά προσθήκη Springferm (οργανικό άζωτο, θειαμίνη, βιταμίνες) (25g/hL). Η παρακολούθηση της πορείας της αλκοολικής ζύμωσης έγινε με καθημερινές μετρήσεις των βαθμών $Brix^o$ και της θερμοκρασίας (T) ενώ παράλληλα έγινε η απαραίτητη προσθήκη ανόργανου αζώτου στο 1/3 της αλκοολικής ζύμωσης (DAP, 20g/hL) για την ομαλή ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης. Ο διαχωρισμός των στεμφύλων έγινε την $7^η$ ημέρα επαφής με τα στέμφυλα. Στη συνέχεια οι οίνοι παρέμειναν για αποζύμωση και εμβολιάστηκαν με γαλακτικά βακτήρια (CHS Hansen- Oenos) για την διεξαγωγή μηλογαλακτικής ζύμωσης. Μετά το τέλος της μηλογαλακτικής ζύμωσης μεταγγίστηκαν σε πλαστικά δοχεία μικρότερου όγκου, έγινε συμπληρωματική θείωση (metabisulfite 5g/hL) και παρέμειναν εκεί για φυσική διαύγαση μέχρι την μεταφορά τους σε ασκούς.

2.2 Αναλύσεις στα δείγματα των ραγών

2.2.1 Προσδιορισμός ολικών ανθοκυανών και φαινολικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ανθοκυανών και των ολικών φαινολικών στις ράγες χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Iland P., *et al*., 2004. Η μέθοδος του «Iland» χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ολικών ανθοκυανών και φαινολικών στις ερυθρές ποικιλίες. Η μέθοδος στηρίζεται στην παραδοχή ότι σε διάλυμα pH 1 παρατηρείται πλήρης αποδιοργάνωση των μεμβρανών και ολική εκχύλιση των ανθοκυανών και των ολικών φαινολικών από τα χυμοτόπια των κυττάρων. Στη συνέχεια τα συστατικά που έχουν εκχυλιστεί είναι εμφανή στις οπτικές πυκνότητες 700, 520 και 280nm του φασματοφωτόμετρου. Σύμφωνα με την διαδικασίας εφαρμογής της μεθόδου, δείγμα 50 ραγών ζυγίζεται και ομογενοποιείται με τη χρήση UltraTurrax στις 24.000rpm για 30sec. Για την εκχύλιση των ανθοκυανών και των ολικών φαινολικών σε δοκιμαστικό σωλήνα χρησιμοποιείται 1g του ομογενοποιημένου δείγματος και 10ml υδατικού διαλύματος αιθανόλης (50% υδατικό διάλυμα αιθανόλης διορθωμένο σε pH 2 με HCl). Το διάλυμα μένει για 1h υπό ανάδευση προκειμένου να εκχυλιστεί το

94% των ανθοκυανών του δείγματος. Ακολουθείται φυγοκέντριση στις 4000rpm για 10min και λαμβάνονται άμεσα από το υπερκείμενο της φυγοκέντρισης 0,5ml, τα οποία τοποθετούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες και προστίθενται 10ml υδατικού διαλύματος HCl (1M). Τα δείγματα τοποθετούνται σε σκοτεινό μέρος για 3 ώρες και στη συνέχεια λαμβάνονται οι οπτικές πυκνότητες στα 700, 520 και 280nm. Η απορρόφηση στα 700nm δείχνει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων στα 520 και 280nm ως προς την διαύγειά τους. Όταν στα 700nm η τιμή είναι μεγαλύτερη του 0,01 (700nm>0,01), τότε το αποτέλεσμα δεν είναι έγκυρο. Οι τιμές των απορροφήσεων στα 520 και 280nm χρησιμοποιούνται στους τύπους:

i)Ανθοκυάνες (mg/ράγα) = $$\frac{A_{520}}{500} \cdot \text{sunt.araíwshV} \cdot \frac{\text{telikóV ógkoV ekc ýlishV } (mL)}{100} \cdot \frac{\text{bároV 50ra gón } (g)}{\text{bároV deígmatoV ekcýlishV}(g)} \cdot \frac{1000}{50}$$

ii)Ανθοκυάνες (mg/$g_{ράγας}$) = $$\frac{\text{anqokuáneV } (mg/\text{rága})}{\text{bároV 50 ragón } (g)/50}$$

iii)Ολικά φαινολικά συστατικά ανά ράγα (AU/ράγα) = $$A_{280} \cdot \text{sunt.araíwshV} \cdot \frac{\text{telikóV ógkoV ekc ýlishV } (mL)}{100} \cdot \frac{\text{bároV 50ra gón } (g)}{\text{bároV deígmatoV ekcýlishV}(g)} \cdot \frac{1}{50}$$

iv)Ολικά φαινολικά. (AU/$g_{ράγας}$) = $$\frac{\text{olikáfainoliká}(AU/\text{rága})}{\text{bároV 50 ragón } (g)/50}$$

2.2.2 Μέθοδος προσδιορισμού της εκχυλισματικότητας των ανθοκυανών, περιεκτικότητας ταννινών και του φαινολικού δυναμικού των ραγών

Για τον προσδιορισμό της εκχυλισματικότητας των ανθοκυανών και των ταννινών και τον προσδιορισμό του φαινολικού δυναμικού των ραγών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Glories (Ribéreau-Gayon, P., *et al*., 2000). Η «Glories» θεωρείται η πιο ακριβής μέθοδος εκτίμησης της φαινολικής ωρίμανσης των ραγών των ερυθρών ποικιλιών. Δίνει αποτελέσματα σχετικά με το ολικό δυναμικό σε ανθοκυάνες και ταννίνες, την εκχυλισματικότητα των ανθοκυανών και το βαθμό ωρίμανσης των γιγάρτων. Στην

πράξη η μέθοδος αποτελεί ένα μέσο διάκρισης του φαινολικού δυναμικού μιας ποικιλίας και της δυνατότητας εκχύλισης των ανθοκυανών που εμπεριέχει. Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιείται ένα διάλυμα pH 1 και ένα διάλυμα pH 3,6. Στο pH 1 γίνεται εκχύλιση όλων των ανθοκυανών του δείγματος και στο pH 3,6 προσομοιώνονται οι πραγματικές συνθήκες εκχύλισης και η απελευθέρωση των ανθοκυανών από το φλοιό των ραγών εξαρτάται από το πορώδες των κυτταρικών μεμβρανών. Σύμφωνα με την διαδικασίας εφαρμογής της μεθόδου, δείγμα 50 ραγών ζυγίζεται και ομογενοποιείται με τη χρήση UltraTurrax στις 24.000rpm για 30sec. Σε μια κωνική φιάλη προστίθενται 20 g ομογενοποιημένου πολτού ραγών και 20 ml διαλύματος HCl 0.1N με pH 1, ενώ σε μια άλλη 20 g ομογενοποιημένου πολτού και 20 ml διαλύματος τρυγικού οξέος 5g/L με pH 3,6. Οι δυο φιάλες παραμένουν σε σκοτεινό μέρος για 4 ώρες. Εν συνεχεία τα διαλύματα μεταφέρονται σε πλαστικό σωλήνα φυγοκέντρου και φυγοκεντρώνται για 10 min στις 4000rpm και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ανθοκυανών με τη μέθοδο αποχρωματισμού με SO_2 (Ribereau-Gayon P.,*et al*., 1999) στα εκχυλίσματα pH 1,0 και pH 3,6. Στη συνέχεια το εκχύλισμα από το pH 3,6 αραιώνεται 1:100 με απιονισμένο H_2O και γίνεται μέτρηση της απορρόφησης του διαλύματος σε μήκος κύματος 280nm. Για τη μέτρηση του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών χρησιμοποιείται η απορρόφηση του εκχυλίσματος με pH 3.6 σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

Δ.Φ.Ο. = A280 * 100

Η ποσότητα των ανθοκυανών και των ταννινών δίνεται από τις σχέσεις:

i) Ολικές ανθοκυάνες (TA) σε g/L= $(A_{pH1/H2O} - A_{pH1/SO2}) * \frac{885.3}{1000}$

ii)Εκχυλίσιμες Ανθοκυάνες (EA) σε g/L= $(A_{pH3.6/H2O} - A_{pH3.6/SO2}) * \frac{885.3}{1000}$

iii)Εκχυλισιμότητα Ανθοκυανών στον οίνο (AE%)= $100 * \frac{T\text{[illegible]} - EA}{TA}$

iv)Ταννίνες φλοιών (T_{skins}) σε g/L= EA* 40

v)Ταννίνες φλοιών ως προς το συνολικό φαινολικό φορτίο (MT_{skins}%)= $\frac{Ts\text{[illegible]}s}{A280,pH3.6*100} * 100$

vi)Ταννίνες γιγάρτων (T_{seeds}) σε g/L= $A_{280/pH3.6}$ *100 − T_{skins}

vii)Ταννίνες γιγάρτων ως προς το συνολικό φαινολικό φορτίο (MT_{seeds}%)= $\frac{Ts\text{[illegible]}}{A280,p\text{[illegible]}3.6*100} * 100$

2.2.3 Προσδιορισμός αφομοιώσιμου αζώτου

Το άζωτο είναι η κρίσιμη θρεπτική ουσία σταφυλιού για την ανάπτυξη ζύμης και τη δραστηριότητα ζύμωσης και επηρεάζει το ρυθμό και την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης, των οργανοληπτικών

χαρακτηριστικών και του στιλ του κρασιού. Το αφομοιώσιμο άζωτο των σταφυλιών (YAN) προσδιορίζεται με τον ανεξάρτητο προσδιορισμό της αμμωνίας και του αμμωνιακού αζώτου. Στη συνέχεια αυτά εκφράζονται ως προς άζωτο και προστίθενται:

2.2.3.1 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου

Η μέθοδος προσδιορισμού του αμμωνιακού δυναμικού των σταφυλιών (Scheiner D., 1976) βασίζεται στην αντίδραση της αμμωνίας με αλκαλικό διάλυμα υποχλωριώδους παρουσίας φαινολικού καταλύτη, σχηματίζοντας ινδοφαινόλη η οποία έχει μπλε χρώμα. Η συγκέντρωση της ινδοφαινόλης υπολογίζεται φωτομετρικά στα 635nm. και είναι ανάλογη της συγκέντρωσης αμμωνίας στις ράγες. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 100μL δείγματος οίνου , 2mL φαινολικού καταλύτη και 3mL αλκαλικού διαλύματος υποχλωριώδους. Τα διαλύματα παραμένουν σε θερμοκρασία δωματίου για μία ώρα για τον σχηματισμό της ινδοφαινόλης, και κατόπιν γίνεται η μέτρηση στα 635nm. Οι απορροφήσεις μεταφράζονται σε mg αζώτου/ L με χρήση πρότυπης καμπύλης.

2.2.3.2 Προσδιορισμός αζώτου βασικών αμινοξέων

Η μέθοδος προσδιορισμού των αφομοιώσιμων από τις ζύμες αμινοξέων (Dukes B. and Butzke C., 1998) βασίζεται στην δημιουργία παραγώγων των πρωτοταγών αμινομάδων με το o-phthaldialdehyde/N-acetyl-L-cysteine (OPA/NAC). Το αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός παραγώγων ισοϊνδολης, των οποίων η συγκέντρωση προσδιορίζεται φωτομετρικά στα 335nm. Στην αντίδραση δεν λαμβάνει μέρος η προλίνη, η οποία είναι μη αφομοιώσιμη από της ζύμες. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 50μL δείγματος οίνου και στη συνέχεια 3mL διαλύματος OPA/NAC. Οι σωλήνες αφήνονται σε ηρεμία για 10min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν μετράται η απορρόφηση στα 335nm Οι μετρήσεις εκφράζονται σε mg αζώτου/L με χρήση πρότυπης καμπύλης.

2.3 Αναλύσεις στους οίνους

2.3.1 Ένταση και απόχρωση

Για τον προσδιορισμό της έντασης και της απόχρωσης του χρώματος των οίνων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Glories Y. (1984), κατά την οποία λαμβάνονται οι απορροφήσεις σε μήκος κύματος 420, 520 και 620 nm, από φασματοφωτόμετρο υπεριώδους - ορατού. Η ένταση του χρώματος είναι το άθροισμα και των τριών απορροφήσεων, ενώ η απόχρωση είναι ο λόγος της απορρόφησης στα 420 nm προς

αυτής στα 520 nm. Το χρώμα των ερυθρών οίνων είναι το άθροισμα των χρωμάτων κίτρινου, κόκκινου και κυανού. Τα φάσματα απορρόφησής τους παρουσιάζουν ένα μέγιστο στα 520 nm, το οποίο ελαττώνεται με την παλαίωση, και ένα ελάχιστο στα 420 nm, που κατά την παλαίωση αυξάνει ή παραμένει σταθερό. Τα 420 nm είναι χαρακτηριστικό μήκος κύματος του κίτρινου χρώματος, το οποίο οφείλεται στις συμπυκνωμένες ταννίνες και αυξάνει με τον πολυμερισμό και την οξείδωση των μορίων αυτών. Τα 520 nm είναι χαρακτηριστικό μήκος κύματος του κόκκινου χρώματος και οφείλεται στο καθαρό ερυθρό χρώμα των ελεύθερων ανθοκυανών που βρίσκονται υπό τη μορφή φλαβυλίου. Η απορρόφηση στα 620 nm εκφράζει το κυανό χρώμα των νέων ερυθρών οίνων, το οποίο οφείλεται στις ανθοκυάνες όταν αυτές βρίσκονται με τη μορφή της άνυδρης βάσης. Η ένταση αντιπροσωπεύει την ποσότητα του χρώματος και παρουσιάζει μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των ποικιλιών. Είναι καθαρός αριθμός και οι τιμές της κυμαίνονται από 0.3 έως 1.8. Η απόχρωση αντιπροσωπεύει την εξέλιξη του χρώματος προς το πορτοκαλί και εκφράζει το βαθμό οξείδωσης των οίνων. Όσο πιο οξειδωμένος είναι ο οίνος, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της απόχρωσης. Οι νέοι οίνοι παρουσιάζουν τιμές απόχρωσης μεταξύ 0.5 – 0.7 που αυξάνονται κατά την παλαίωση, φθάνοντας σε ένα ανώτερο όριο, περίπου 1.2-1.3 (Χαρβαλιά, Α. και Μπενά-Τζούρου, Ε.., 1982, , Κουράκου, Σ., 1998, Ribéreau-Gayon, P., *et al*., 2000).

2.3.2 Ολικά φαινολικά συστατικά

Για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολικών συστατικών των οίνων εφαρμόστηκε η μέθοδος του Δείκτη Ολικών Φαινολών (ΔΦΟ) των Flanzy και Poux (1958) και Ribéreau-Gayon P. και Stonestreet E. (1965), καθώς και η μέθοδος Folin-Ciocalteu, όπως περιγράφεται από τους Waterman P. and Mole S (1994).

2.3.2.1 Δείκτης Ολικών Φαινολικών (ΔΦΟ)

Ο δείκτης Ολικών Φαινολών αποτελεί μια γρήγορη και εύκολη ένδειξη των ολικών φαινολικών συστατικών που βρίσκονται στον οίνο. Γίνεται εφαρμογή της μεθόδου ΔΦΟ όπως περιγράφεται από τους Flanzy και Poux (1958) και Ribéreau- Gayon (1966), βάσει της οποίας μετράται η απορρόφηση δείγματος ερυθρού οίνου αραιωμένου 100 φορές με απεσταγμένο νερό, σε μήκος κύματος 280nm του υπεριώδους φωτός. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως «δείκτης ολικών φαινολικών» πολλαπλασιάζοντας την απορρόφηση επί 100. Βέβαια, αν και οι βενζολικοί πυρήνες έχουν τη μέγιστη απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος, ορισμένα μόρια, όπως τα κινναμωμικά οξέα και οι χαλκόνες, δεν παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης στο ίδιο μήκος κύματος. Παρόλα αυτά, αφού τα μόρια αυτά απαντώνται

στον οίνο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, το σφάλμα της μέτρησης θεωρείται αμελητέο. Η τιμή του δείκτη ολικών φαινολών κυμαίνεται από 6 έως 120 (Ribéreau-Gayon, P., *et al*., 2000).

2.3.2.2 Μέθοδος Folin – Ciocalteu

Με τη μέθοδο Folin-Ciocalteau, που αναφέρεται από τους Waterman & Mole (1994), προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενός δείγματος οίνου. Βασίζεται στην οξείδωση των φαινολών σε αλκαλικό περιβάλλον, παρουσία φωσφοροβολφραμικού και φωσφορομολυβδαινικού οξέος. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, σε ογκομετρική φιάλη των 10mL τοποθετούνται 10μL οίνου, 0,5 mL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteau και 1.5mL Na2CO3 20%. Ακολουθεί ανάδευση και η φιάλη συμπληρώνεται με νερό. Παράλληλα δημιουργείται ένα τυφλό δείγμα όπου αντί για οίνο περιέχει νερό. Μετά από παραμονή 30 λεπτών για την ανάπτυξη του χρώματος, μετριούνται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων σε φασματοφωτόμετρο στα 765nm. Ο μηδενισμός γίνεται με το τυφλό δείγμα. Το αποτέλεσμα εκφράζεται mg/L γαλλικού οξέος που προκύπτουν από την καμπύλη αναφοράς, η χάραξη της οποίας γίνεται με διαλύματα γαλλικού οξέος γνωστών συγκεντρώσεων (Χαρβαλιά, Α. και Μπενά-Τζούρου, Ε., 1982, Ribéreau-Gayon, P,. *et al*., 2000).

2.3.3 Ολικές Ανθοκυάνες

Για τον προσδιορισμό των ολικών ανθοκυανών στους οίνους χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος αποχρωματισμού με SO2 (Ribéreau- Gayon et al, 1999). Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ιδιότητα των ανθοκυανών να δίνουν με το ιόν $HS0_3^-$ άχρωμες ενώσεις. Μετά από προσθήκη ικανής περίσσειας όξινου θειικού άλατος, η αλλαγή του χρώματος του οίνου είναι ανάλογη προς την περιεκτικότητα των ανθοκυανών. Συγκεκριμένα, σε κωνική φιάλη μεταφέρονται 1 ml οίνου, 10 ml αλκοολικού διαλύματος HCl 1% και 20 ml υδατικού διαλύματος HCl 2%. Από το παρασκευασθέν αυτό κύριο διάλυμα, μεταφέρονται σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες από 10ml και προστίθενται 4 ml αποσταγμένου νερού στον ένα (A1) και 4ml $NaHSO_3$ στον άλλο (A2). Μετά από χρόνο 20 min μετρώνται οι απορροφήσεις σε μήκος κύματος 520nm και το αποτέλεσμα δίνεται από τη σχέση (A1 – A2)*875 και εκφράζεται σε mg/l (Ribéreau-Gayon, P., *et al*., 2000).

2.3.4 Προσδιορισμός ανθοκυανών με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

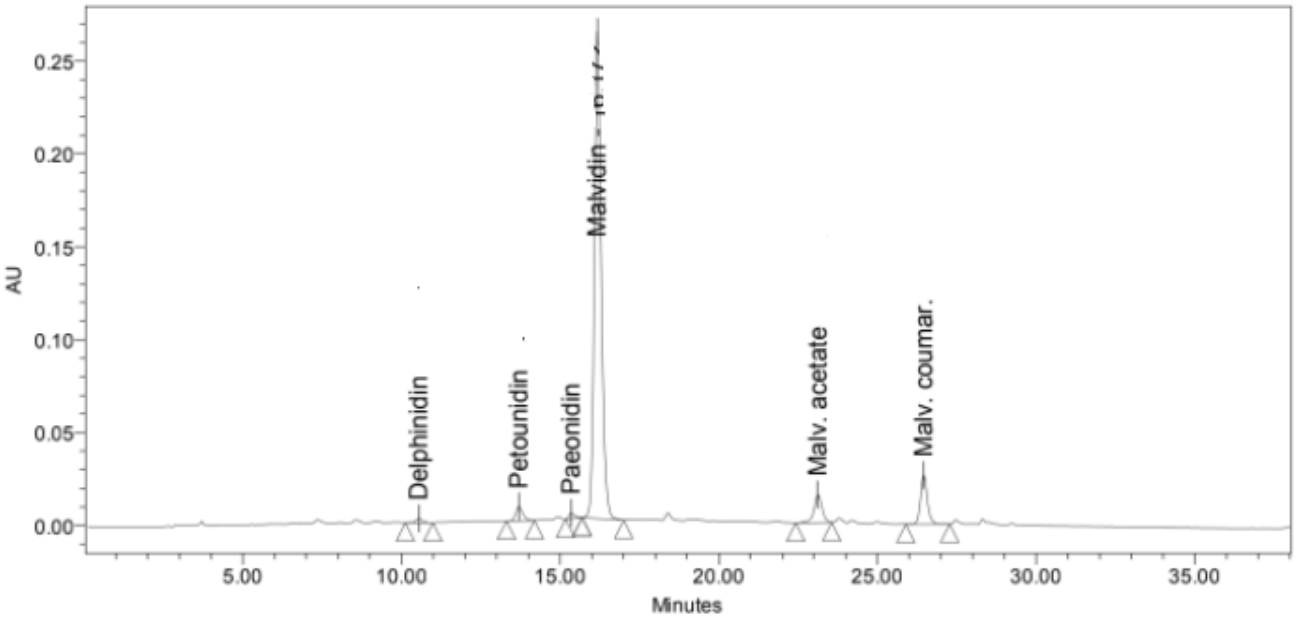
Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ανθοκυανών με HPLC βασίστηκε σε προηγούμενες μελέτες (Kallithraka S., *et al*., 2005). Τα δείγματα οίνου περνάνε από φίλτρο σύριγγας πορότητας 0,2μm και τοποθετούνται σε φιαλίδια του αυτόματου δειγματολήπτη για HPLC. Τα χαρακτηριστικά του προγράμματος έκλουσης που εφαρμόστηκε εμφανίζονται στον Πίνακα 3.

Για τον προσδιορισμό του mDP για την παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα HPLC Jasco (Tokyo, Japan), αποτελούμενο από μια αντλία PU-2089 plus, μια βαλβίδα έγχυσης Rheodyne model 7725i με ενσωματωμένο loop 20 μL και ένα ανιχνευτή diode array (DAD; Jasco MD-910). Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Pinnacle II C18 (250 x 4.0 mm x 5 μm) από την εταιρία Restek.

Πίνακας 3 Μέθοδος προσδιορισμού ανθοκυανών HPLC

Μέθοδος	**Προδιορισμός ανθοκυανών**				
Στήλη	Restek Pinnacle II C18 (250 x 4.0 mm x 5 μm)				
Ρυθμός ροής Διαλυτών	1 mL/min				
Ανιχνευτής	diode array (DAD; Jasco MD-910				
Μήκος κύματος ανίχνευσης	520nm				
Ποσότητα ένεσης (injection)	10μL				
Διαλύτες	A: 10% φορμικό οξύ σε νερό καθαρότητας HPLC				
	B: μεθανόλη καθαρότητας HPLC				
Πρόγραμμα HPLC	Χρόνος σε min	0	22	30	35
	% διαλύτη A	95	50	5	95
	% διαλύτη B	5	50	95	5
Καμπύλη αναφοράς	Μαλβιδίνη (Mvl) mg/L	y = 2,532x - 0,0005			
Έκφραση αποτελεσμάτων	Ισοδύναμα Mlv σε mg/L				

Ένα τυπικό χρωματογράφημα έκλουσης των ανθοκυανών οίνου ποικιλίας Αγιωργίτικου παρουσιάζεται στη Εικόνα 23. Η ποσοτική έκφραση των 3-Ο-μονογλυκοζιτών της δελφινιδίνης, πετουνιδίνης, παιονιδίνης, και μαλβιδίνης, καθώς και των οξικών και κουμαρικών εστέρων των ανθοκυανιδών έγινε σε ισοδύναμα μαλβιδίνης. Μετά την επεξεργασία των χρωματογραφημάτων υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των ανθοκυανών εκφρασμένες σε mg/L οίνου



Εικόνα 23 Χρωματογράφημα που απεικονίζει τις ανθοκυάνες σε οίνου ποικιλίας Αγιωργίτικου. 3-Ο-μονογλυκοζίτες της δελφινιδίνης (Delphinidin), της πετουνιδίνης (Petounidin), της παιονιδίνης (Peonidin), της μαλβιδίνης (Malvidin), ο οξικός εστέρας της μαλβιδίνης (Malv. Acetate) και ο κουμαρικός εστέρας της μαλβιδίνης (Malv. Coumar.)

2.3.5 Προσδιορισμός ταννινών

Για τον προσδιορισμό των ταννινών χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι: η μεθοδος Harbertson J., *et al*. (2002) γνωστή ως μέθοδος προσδιορισμού ταννινών με δέσμευση πρωτεϊνών και η μέθοδος Sarneckis C., *et al*. (2006) γνωστή ως μέθοδος προσδιορισμού ταννινών με προσθήκη μεθυλ-κυτταρίνης.

2.3.5.1 Μέθοδος προσδιορισμού ταννινών με δέσμευση από πρωτεΐνες (Harbertson J., *et al*., 2003)

Η συγκεκριμένη μέθοδος μετράει το σύνολο των ταννινών δείγματος οίνου ή ράγας. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις των ταννινών με άλλα μόρια, όπως η αλβουμίνη (πρωτεΐνη) και τη δημιουργία αδιάλυτων συμπλόκων, τα οποία καθιζάνουν. Στη συνέχεια επαναδιαλύονται σε αλκαλικό διάλυμα και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ταννινών μετά από αντίδραση με χλωριούχο σίδηρο. Ο χλωριούχος σίδηρος αντιδρά με τα μόρια των πολυφαινολών και σχηματίζει σύμπλοκα Fe-$(OR)_6$ (το OR αντιστοιχεί σε ιονισμένα φαινολικά μόρια) τα οποία έχουν ιώδες χρώμα σε

αλκαλικό διάλυμα και προσδιορίζονται ποσοτικά μετρώντας την απορρόφηση στα 510 nm. Η συγκέντρωση των ταννινών στα σύμπλοκα τανίνης-πρωτεΐνης είναι ανάλογη με την συγκέντρωση της πρωτεΐνης του δείγματος. Για την ποσοτική παραλαβή του συνόλου των ταννινών του δείγματος είναι απαραίτητο το πρωτεϊνικό διάλυμα να περιέχει διπλάσια ποσότητα αλβουμίνης σε σχέση με την συγκέντρωση των ταννινών. Περίσσεια πρωτεΐνης δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής συσχετίζονται ισχυρά με τη στυπτικότητα καθώς καταβυθίζονται κυρίως προανθοκυανιδίνες με βαθμό πολυμερισμού που κυμαίνεται από 4 έως 8. Ως εκ τούτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χημική εκτίμηση της στυπτικότητα των οίνων (Mercurio et al. 2008). Το δείγμα αραιώνεται με model wine ανάλογα με τη συγκέντρωση των ταννινών του. Το ποσοστό αραίωσης προσδιορίζεται πειραματικά ανάλογα με το δείγμα, δηλαδή δημιουργούνται διαφορετικές αραιώσεις και ακολουθούν μετρήσεις. Για την μέθοδο χρησιμοποιούνται 500 μl οίνου ή αραιωμένου δείγματος και 1 ml πρωτεϊνικού διαλύματος BSA. Γίνεται ήπια ανάδευση για 15 min και το δείγμα φυγοκεντρείται για 5 min στις 13500 rpm. Το υπερκείμενο απομακρύνεται και στο ίζημα προστίθενται 250 μL μη πρωτεϊνικού διαλύματος χωρίς να διαταραχθεί το ίζημα. Ακολουθεί φυγοκέντριση για 5 min στις 13500 rpm και στη συνέχεια το υπερκείμενο απομακρύνεται. Στο ίζημα προστίθενται 875 μL διαλύματος TEA-SDS και αφήνεται σε ηρεμία για 10 min σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια αναδεύεται σε vortex για να διαλυθεί το ίζημα. Μετά την ανάδευση μετριέται η απορρόφηση στα 510 nm (A1) με κυψελίδα στένωσης. Στη συνέχεια προστίθενται 125 μL διαλύματος $FeCl_3$ και μετά από 15 min μετριέται ξανά η απορρόφηση στα 510 nm (A2). Για τον μηδενισμό του φασματοφωτόμετρου (μάρτυρας) χρησιμοποιείται διάλυμα TEA-SDS. Τα αποτελέσματα υπολογίζονται με βάση τη διαφορά μεταξύ των δύο απορροφήσεων: A_{510}: A_2- A_1. Στη συνέχεια με την χρήση πρότυπης καμπύλης, τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ισοδύναμα κατεχίνης.

2.3.5.2 Μέθοδος προσδιορισμού ταννινών με την προσθήκη μεθυλ-κυτταρίνης (methyl-cellulose) (Sarneckis C., *et al*., 2006)

Η συγκεκριμένη μέθοδος μετράει το σύνολο των ταννινών στον οίνο. Η ανάλυση βασίζεται στην αντίδραση ενός πολυμερούς , όπως η μεθυλ-κυτταρίνη που είναι πολυσακχαρίτης, με τις ταννίνες του οίνου, με αποτέλεσμα των σχηματισμό αδιάλυτων πολυμερών συμπλόκων τα οποία στη συνέχεια καθιζάνουν. Η ανάλυση βασίζεται στην διαφορά των τιμών απορρόφησης στα 280 nm (A_{280}) των διαλυμάτων με και χωρίς την καθίζηση των συμπλοκοποιημένων ταννινών, με τη χρήση φασματοφωτόμετρου. Η μεθυλ-κυτταρίνη δεν απορροφά στα 280nm και συνεπώς δεν παρεμβάλλεται στη μέτρηση. Για τον προσδιορισμό, είναι απαραίτητη η παρουσία ενός μάρτυρα, δηλαδή διαλύματος οίνου στο οποίο δεν γίνεται προσθήκη αντιδραστηρίου μεθυλ-κυτταρίνης και δείγματος οίνου στον οποίο έχει γίνει προσθήκη μέθυλ-κυτταρίνης. Η τιμή του δείγματος αναφοράς (μάρτυρα) στα 280nm δείχνει την

τιμή για όλες τις φαινολικές ενώσεις (σύνολο φαινολικών) που υπάρχουν στον οίνο (A1), ενώ η απορρόφηση στα 280nm του επεξεργασμένου δείγματος με μέθυλ-κυτταρίνη, δείχνει τις φαινολικές ενώσεις που παραμένουν εν διαλύσει μετά την κατακρήμνιση των συμπλόκων ταννινών με μέθυλ-κυτταρίνη (A2). Από τη διαφορά:$A_{280,tan}$ = ($A_{280,bl}$) - ($A_{280,s}$) υπολογίζεται η απορρόφηση που οφείλεται στις ταννίνες. Στη συνέχεια από καμπύλη αναφοράς, γνωστών συγκεντρώσεων, υπολογίζεται η συγκέντρωση των ταννινών, σε ισοδύναμα κατεχίνης, στο διάλυμα μέτρησης (C_{ds}).

Η τελική συγκέντρωση των ταννινών στο δείγμα οίνου, σε (mg/l), είναι:

C_{wine}= C_{ds} * 40 *(αραίωση οίνου)

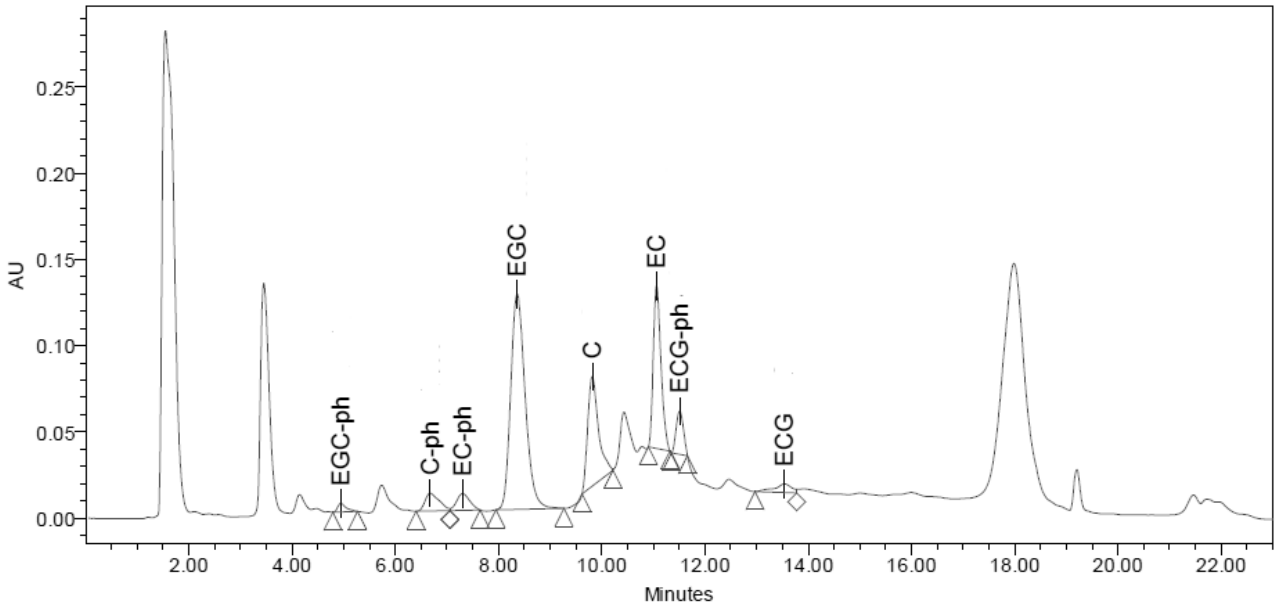
όπου το 40 είναι ο συντελεστής αραίωσης του δείγματος στο διάλυμα μέτρησης.

2.3.5.3 Προσδιορισμός μέσου βαθμού πολυμερισμού (mDP) ταννινών με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC)

Για τον προσδιορισμό του μέσου βαθμού πολυμερισμού των ταννινών 10 mL δείγματος οίνου εξατμίζονται υπό κενό (rotary evaporation), στους 40° C, για απομάκρυνση της αιθανόλης και συμπύκνωση του δείγματος μέχρι 6-7 mL. Το υγρό υπόλειμμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη 20 mL και συμπληρώνεται ο όγκος με νερό. Στη συνέχεια, με τη χρήση συσκευής SPE και με στήλες C_{18} συλλέγουμε με έκπλυση με 50mL μεθανόλη σε περιέκτη τις ουσίες που μας ενδιαφέρουν (προανθοκυανιδίνες). Στο μεθανολικό εκχύλισμα προστίθενται 2mL H_2O και ακολουθεί συμπύκνωση υπό κενό. Το συμπύκνωμα μεταφέρεται σε προζυγισμένο, γυάλινο περιέκτη (ξηρό και με καπάκι). Μετά από κατάψυξη στος -30° C ακολουθεί λυοφιλίωση. Αφού η ξήρανση ολοκληρωθεί ο περιέκτης ζυγίζεται εκ νέου. Η διαφορά του βάρους δίνει την ποσότητα των φαινολικών συστατικών που εκχυλίστηκαν. Το ξηρό εκχύλισμα επαναδιαλύεται με μεθανόλη σε τελική συγκέντρωση 20 g/L και ακολουθεί κατάψυξή του. Σε γυάλινα φιαλίδια προστίθενται 100μL δείγματος και 100μL διαλύματος phloroglusinol. Το μίγμα αναδεύεται και παραμένει για 30min σε θερμοκρασία 50° C. Μετά το πέρας των 30 min η αντίδραση σταματά με την προσθήκη 1mL διαλύματος οξικού νατρίου. Τα δείγματα περνάνε από φίλτρο σύριγγας πορότητας 0,2μm και τοποθετούνται σε φιαλίδια του αυτόματου δειγματολήπτη για HPLC. Τα χαρακτηριστικά του προγράμματος έκλουσης που εφαρμόστηκε εμφανίζονται στον Πίνακα 4. Ο προσδιορισμός του μέσου βαθμού πολυμερισμού των ταννινών βασίστηκε στη μέθοδο που περιγράφεται σε προηγούμενες μελέτες (Lorrain et al., 2011; Chira et al., 2009; Drinkine et al., 2007; Kennedy et al., 2001; Kennedy & Jones, 2001) και έγινε με χρήση HPLC και ανίχνευση στα 280 nm. Για τον προσδιορισμό του mDP για την παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα HPLC Jasco (Tokyo, Japan), αποτελούμενο από μια αντλία PU-2089 plus, μια βαλβίδα έγχυσης Rheodyne

model 7725i με ενσωματωμένο loop 20 μL και ένα ανιχνευτή diode array (DAD; Jasco MD-910). Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν XTerra RP18 (3.5 μm, 4.6x100mm) από την εταιρία Waters. Για την έφραση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες καμπύλες της κάθε ουσίας γνωστών συγκεντρώσεων εκφρασμένα σε μικρογραμμάρια (μg). Για την αντιστοιχία των προτύπων των τερματικών της κάθε ουσίας με τις επεκτατικές του μονάδες χρησιμοποιήθηκαν συντελεστές αναγωγής. Οι συντελεστές που χρησιμοποιήθηκαν για τα τερματικά ήταν 57156, 57156, 19052, 197204 για την κατεχίνη (C), την επικατεχίνη (EC), την επιγαλλοκατεχίνη (EGC) και τον γαλλικό εστέρα της επικατεχίνης (ECG) και οι συντελεστές που χρησιμοποιήθηκαν για τις επεκτατικές μονάδες ήταν 60585, 60585, 19433 και 19433 για την κατεχίνη-φλωρογλουκινόλη (C-ph), την επικατεχίνη-φλωρογλουκινόλη (EC-ph), την επιγαλλοκατεχίνη-φλωρογλουκινόλη (EGC-ph) και τον γαλλικό εστέρα της επικατεχίνης - φλωρογλουκινόλη (ECG-ph). Για την μετατροπή των αποτελεσμάτων από μg σε μmol χρησιμοποιήθηκαν τα μοριακά βάρη των τερματικών και επεκτατικών μονάδων.

Στην Εικόνα 24 παρουσιάζεται ένα χρωματογράφημα προσδιορισμού mDP .σε οίνο ποικιλίας Αγιωργίτικου.



Εικόνα 24 Χρωματογράφημα με τους χρόνους έκλουσης των επεκτατικών υπομονάδων (-)-επιγαλλοκατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, EGCe; (+)-κατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, Ce; (-)-επικατεχίνη-φλωρογλουκινόλη, ECe, (-)-γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης - φλωρογλουκινόλη, ECGe; και των τερματικών υπομονάδων (+)-κατεχίνη, Ct; (-)-επικατεχίνη, ECt; (-)-επιγαλλοκατεχίνη EGCt και (-)-γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης, ECGt για τον προσδιορισμό της δομής των προανθοκυανιδών

Πίνακας 4 Μέθοδος προσδιορισμού μέσου βαθμού πολυμερισμού με HPLC

Μέθοδος	**Προδιορισμός ανθοκυανών**
Στήλη	Waters XTerra RP18 (3.5 μm, 4.6x100mm)
Ρυθμός ροής Διαλυτών	1 mL/min
Ανιχνευτής	diode array (DAD; Jasco MD-910)
Μήκος κύματος ανίχνευσης	280nm
Ποσότητα ένεσης (injection)	20μL
Διαλύτες	A: 0.1% οξικό οξύ σε νερό καθαρότητας HPLC B: μεθανόλη καθαρότητας HPLC
Πρόγραμμα HPLC	Χρόνος σε min 0 1 7 8 15 16 23 % διαλύτη A 95 84 78 65 58 0 100 %διαλύτηB 5 16 22 35 42 100 0
Καμπύλη αναφοράς	Ct y = 674880x (R^2 = 0,9986) ECt y = 725552x (R^2 = 0,9999) EGCt y = 194812x (R^2 = 0,9984) ECGt y = 1,5632x (R^2 = 0,9991) Ce y = 715373x (R^2 = 0,9986) ECe y = 769085x (R^2 = 0,9999) EGCe y = 198708x (R^2 = 0,9984) ECGe y = 0,1563x (R^2 = 0,9991**)**
Έκφραση αποτελεσμάτων	όπου y=εμβαδον κάθε κορυφής που ποσοτικοποιείται mDP= Σ (επεκτατικές+τερματικές υπομονάδες) / Σ(τερματικές υπο-μονάδες), σεμmol %G=100*(ECGe+ECGt)/Σ(επεκτατικές+τερματικές υπομονάδες), σε μmol %P=100*(EGCe+EGCt)/Σ(επεκτατικές+τερματικές υπομονάδες), σε μmol % συνεισφορά των τερματικών και επεκτατικών υπομονάδων σε κάθεκλάσμα

2.3.6 Κλασσικές αναλύσεις στους οίνους

Σε όλους τους παραχθέντες οίνους πραγματοποιήθηκαν όλες οι κλασσικές αναλύσεις προσδιορισμού ενεργού και ολικής οξύτητας, πτητικής οξύτητας, αναγόντων σακχάρων και αλκοόλης.

2.3.6.1 Προσδιορισμός ενεργού και ολικής οξύτητας

Για τον προσδιορισμό της ενεργού οξύτητας των οίνων χρησιμοποιήθηκε ψηφιακό pH-μετρο HANNA HI 112.

Η ολική οξύτητα παρουσιάζεται σε γραμμάρια τρυγικού οξέος ανα L.

2.3.6.2 Προσδιορισμός πτητικής οξύτητας

Ο προσδιορισμός της πτητικής οξύτητας πραγματοποιήθηκε με τιτλοδότηση των πτητικών οξέων που διαχωρίζονται από τον οίνο με απόσταξη με υδρατμούς και ανακαθαρισμό των ατμών (Amerine, M and Ough C., 1980) και εκφράζεται σε g οξικού οξέος ανά L οίνου.

2.3.6.3 Προσδιορισμός αναγόντων σακχάρων

Ο προσδιορισμός των αναγόντων σακχάρων των οίνων έγινε με τη μέθοδο Luff και εκφράζονται σε g γλυκόζης/L.

2.3.6.4 Προσδιορισμός αλκοολικού τίτλου

Ο προσδιορισμός του αλκοολικού τίτλου πραγματοποιήθηκε με απόσταξη των οίνων και εκφράζεται σε % αιθανόλης κατ' όγκο.

2.4 Οργανοληπτικός έλεγχος οίνων

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι διαφορές στην ποιότητα των δώδεκα οίνων, και των επαναλήψεών τους, που παρήχθησαν από τις 12 διαφορετικές υποζώνες πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος. Χρησιμοποιήθηκαν 11 εκπαιδευμένοι δοκιμαστές, φοιτητές και διδάσκοντες του μεταπτυχιακού προγράμματος Οινολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών και ο οργανοληπτικός έλεγχος έλαβε χώρα στην Αίθουσα Οργανοληπτικού ελέγχου του Εργαστηρίου οινολογίας. Οι δοκιμαστές πραγματοποίησαν τον οργανοληπτικό έλεγχο σε διάστημα 2 εβδομάδων, δοκιμάζοντας 6 δείγματα σε

κάθε συνεδρία. Η διαδικασία επαναλήφθηκε δύο φορές για το κάθε σετ δειγμάτων. Πραγματοποιήθηκαν έτσι 2 συνεδρίες αξιολόγησης των 6 δειγμάτων που προέρχονταν από τον αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας και 2 συνεδρίες των 6 δειγμάτων που προέρχονταν από τον αμπελώνα από το Κούτσι. Το κάθε δείγμα αντιστοιχούσε σε έναν τριψήφιο αριθμό ενώ δίνονταν με τυχαία σειρά. Τα κριτήρια που επιλέχθηκαν για ποιοτική αξιολόγηση ήταν η ένταση του χρώματος και η απόχρωση. Στην οσφρητική αξιολόγηση, επιλέχθηκαν τα κόκκινα φρούτα και τα μπαχαρικά που αποτελούν ποικιλιακά αρώματα του Αγιωργίτικου και τα χορτώδη που η ένταση τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις εδαφοκλιματικές συνθήκες. Τέλος, στην γευστική αξιολόγηση, εξετάστηκε η συνολική ισορροπία των οίνων, η πικρή και όξινη γεύση τους καθώς και η στυπτικότητά τους. Η αξιολόγηση έγινε με τη χρήση αριθμητικής κλίμακας από το μηδέν έως το δέκα. Οι δοκιμαστές συμπλήρωσαν για τα εξεταζόμενα δείγματα την κάτωθι φόρμα αξιολόγησης :

Οπτική αξιολόγηση						
Ένταση χρώματος (μικρή - μέτρια - υψηλή) Κλίμακα: 1-10						
Απόχρωση (μωβ - κόκκινο - πορτοκαλί) Κλίμακα: 1-10						
Οσφρητική αξιολόγηση						
Ένταση αρώματος (άτονο-μέτριο-έντονο) Κλίμακα: 1-10						
Κόκκινα Φρούτα (λίγο-μέτριο-πολύ) Κλίμακα: 1-10						
Μπαχαρικά (λίγο-μέτριο-πολύ) Κλίμακα: 1-10						
Γευστική αξιολόγηση						
Ισορροπία γεύσης (χαμηλή-μέτρια-υψηλή Κλίμακα: 1-10						
Πικρή γεύση (χαμηλή-μέτρια-υψηλή) Κλίμακα: 1-10						
Οξύτητα (χαμηλή-μέτρια-υψηλή) Κλίμακα: 1-10						
Στυπτικότητα (χαμηλή-μέτρια-υψηλή) Κλίμακα: 1-10						

Εικόνα 21 Φόρμα οργανοληπτικής αξιολόγησης των παραχθέντων οίνων

2.5 Εδαφολογικές αναλύσεις

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής πραγματοποιήθηκε παράλληλα μια ακόμη του μεταπτυχιακου «Γεωπληροφορική και Χωρική Ανάλυση» του τμήματος Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Τα αποτελέσματα των εδαφολογικών αναλύσεις του αμπελώνα που βρίσκεται στο Κούτσι που θα παρατεθούν στην συνέχεια, προέρχονται από την μεταπτυχιακή εργασία του κυρίου Νικόλαου Αγγελόπουλου. Τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη είναι: η κοκκομετρική σύσταση των εδαφών και κατά επέκταση η μηχανική τους σύσταση, το pH τους, η ποσοστιαία περιεκτικότητα τους σε οργανική ουσία, η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα και το ανταλλάξιμο κάλιο

2.6 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν στατιστικά με το πρόγραμμα στατιστικής ανάλυσης JMP11. Το Tukey's HSD (honest significant difference) test χρησιμοποιήθηκε για την σύγκριση των δειγμάτων, όταν παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές μετά τη εφαρμογή ANOVA ($p < 0.05$) στα αποτελέσματα των αναλύσεων. Στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια αναγράφεται το μέσο σφάλμα των επαναλήψεων ως ± του μέσου όρου αυτών ή ως μπάρες όταν τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε γράφημα. Με a, b, c κ.ο.κ χαρακτηρίζεται η στατιστική διαφορά των δειγμάτων (σε επίπεδο 0.05%), ενώ δείγματα με ίδιο γράμμα δεν παρουσιάζουν σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους.

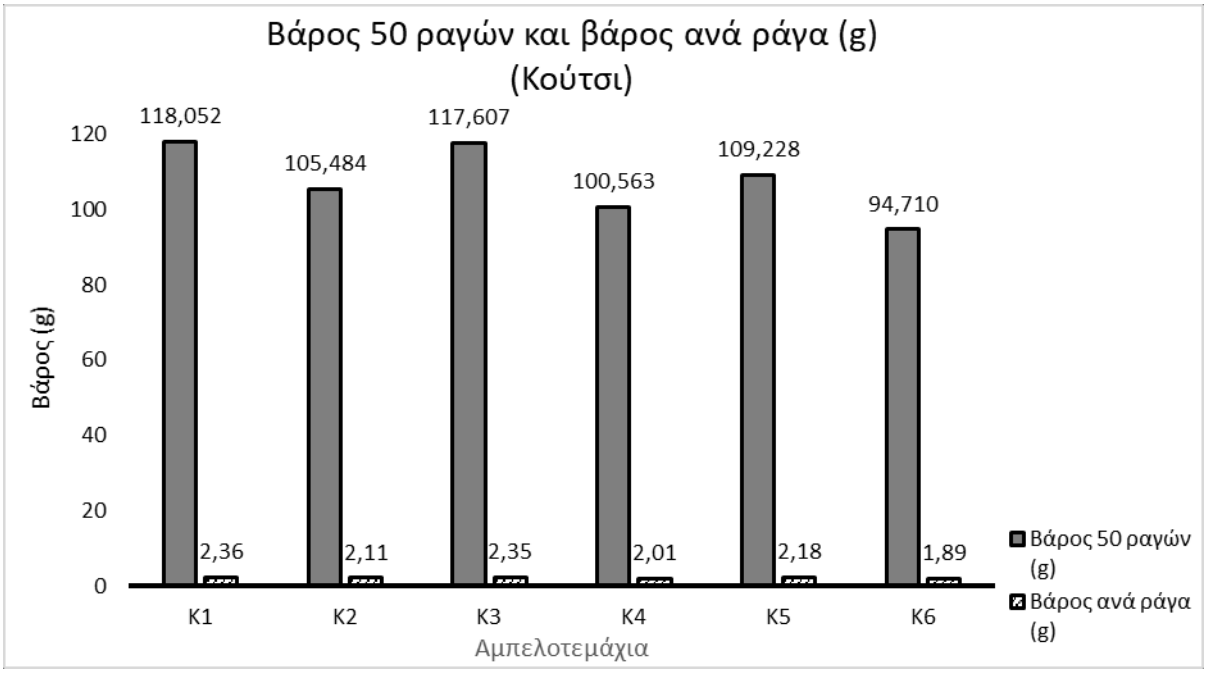
.

Κεφάλαιο 3 Αποτελέσματα

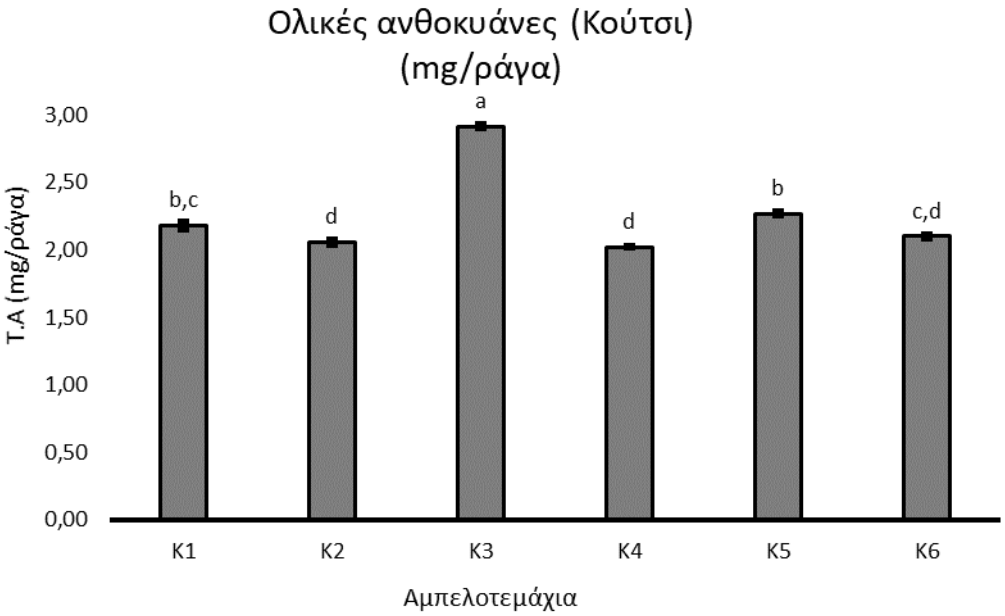
3.1 Αποτελέσματα αναλύσεων στις ράγες

3.1.1 Ανθοκυάνες και ολικά φαινολικά (Μέθοδος Iland)

Τα αναλυτικά αποτελέσματα της μεθόδου καθώς και το βάρος των 50 ραγών και το μέσο βάρος ανά ράγα παρατίθενται στον Πίνακα Ι του Παραρτήματος.



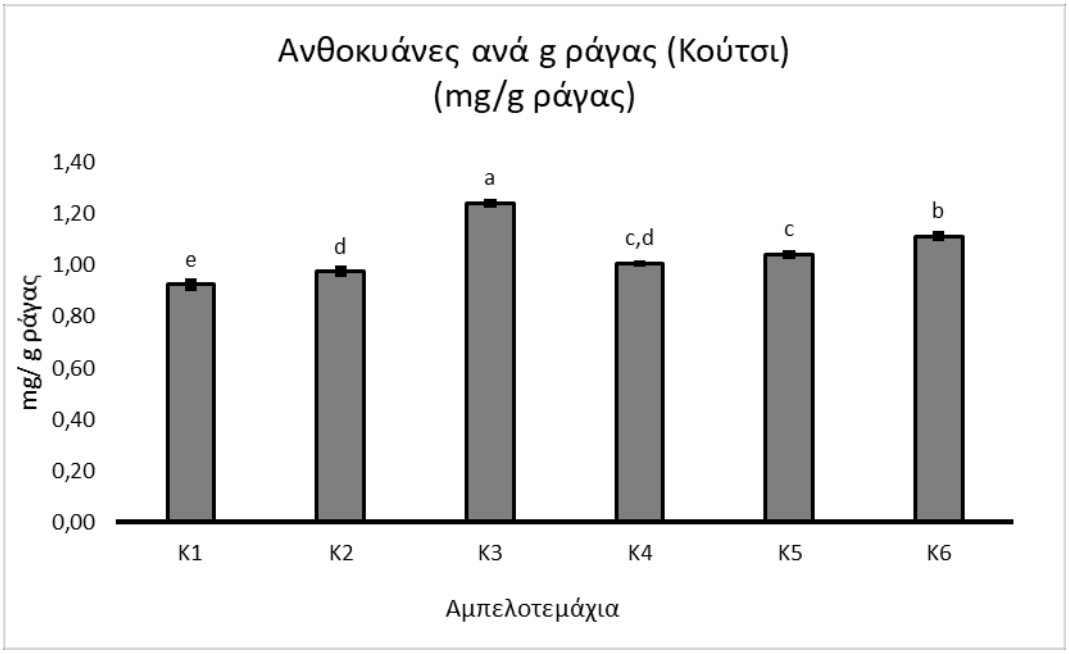
Διάγραμμα 1 Βάρος 50 ραγών και βάρος ανά ράγα σε g από τις υποζώνες του αμπελώνα στο Κούτσι



Διάγραμμα 2 Ολικές ανθοκυάνες σε mg/ράγα (μέθοδος Iland). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

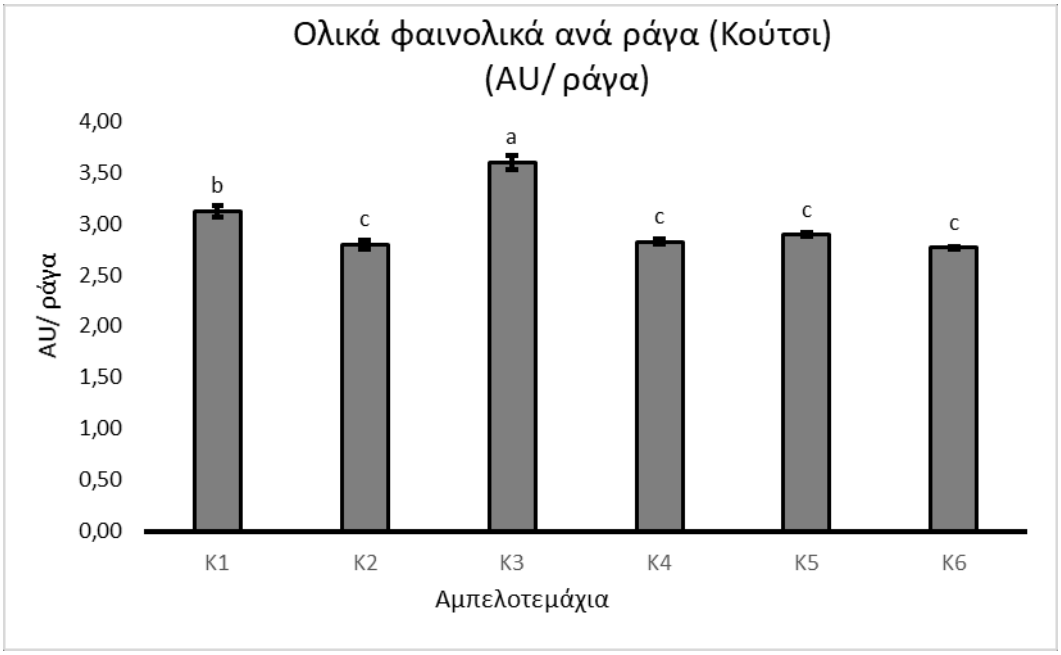
Στο Διάγραμμα 1 εμφανίζεται το βάρος 50 ραγών ανά υποζώνη και το μέσο βάρος ανά ράγα. Η μέγιστη τιμή βάρους παρατηρείται στο αμπελοτεμάχιο Κ1 και ακολουθεί το αμπελοτεμάχιο Κ3 ενώ η ελάχιστη τιμή απαντά στο Κ6.

Στο Διάγραμμα 2 παρατίθεται η συγκέντρωση ανθοκυανών. Παρατηρούμε ότι η μέγιστη συγκέντρωση ολικών ανθοκυανών απαντά στην υποζώνη Κ3, ακολουθούμενη από την υποζώνη Κ5, ενώ τα χαμηλότερα επίπεδα παρατηρούνται στις υποζώνες Κ2 και Κ4, παρουσιάζοντας σημαντικά στατιστική διαφορά.

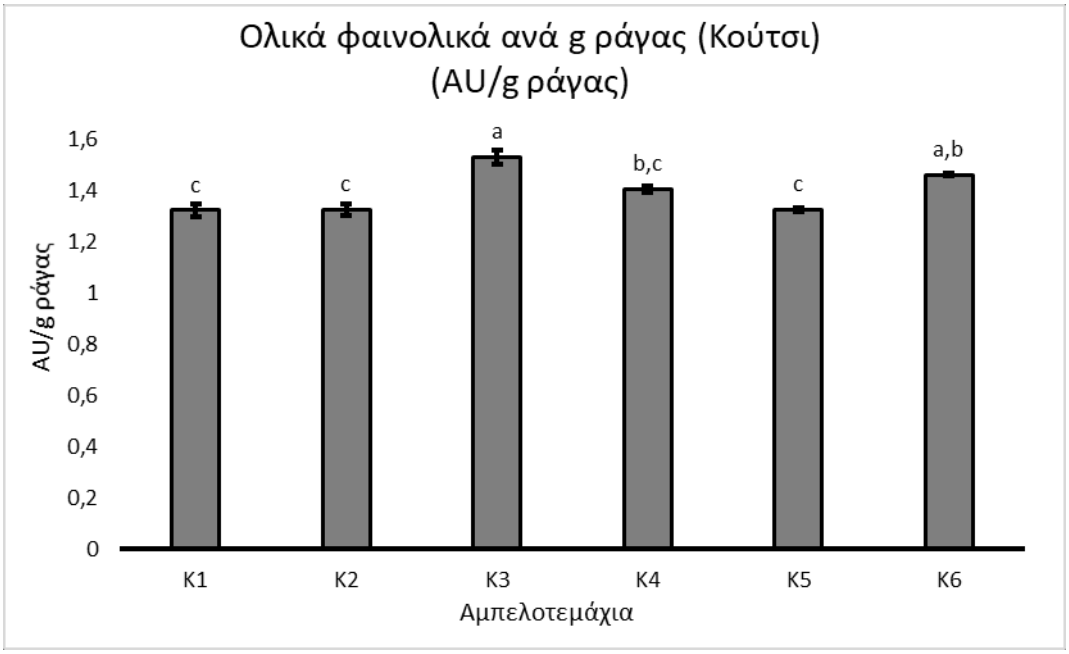


Διάγραμμα 3 Συγκέντρωση ανθοκυανών ανά γραμμάριο ράγας (μέθοδος Iland). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Η συγκέντρωση των ανθοκυανών ανά γραμμάριο ράγας που απεικονίζεται στο Διάγραμμα 3, δείχνει ότι στο αμπελοτεμάχιο Κ3 οι ανθοκυάνες είχαν την μεγαλύτερη τιμή παρά το γεγονός ότι σύμφωνα με το Διάγραμμα 1 οι ράγες του είχαν το 2^{ο} μεγαλύτερο βάρος συγκριτικά με τα υπόλοιπα αμπελοτεμάχια. Επίσης, παρατηρείται ότι η δεύτερη μεγαλύτερη αναλογία, ανθοκυανών ως προς το βάρος της ράγας, απαντά στο αμπελοτεμάχιο Κ6 που είχε το μικρότερο βάρος ραγών. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι ενώ το αμπελοτεμάχιο Κ1 είχε το μεγαλύτερο βάρος ραγών και υψηλή συγκέντρωση ολικών ανθοκυανών, η συγκέντρωση ανθοκυανών ανά γραμμάριο ράγας ήταν η χαμηλότερη, γεγονός που πιθανών οφείλεται σε μικρή αναλογία φλοιού προς σάρκα στις ράγες.



Διάγραμμα 4 Ολικά φαινολικά συστατικά σε μονάδες απορρόφησης ανά ράγα. (μέθοδος Iland). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)



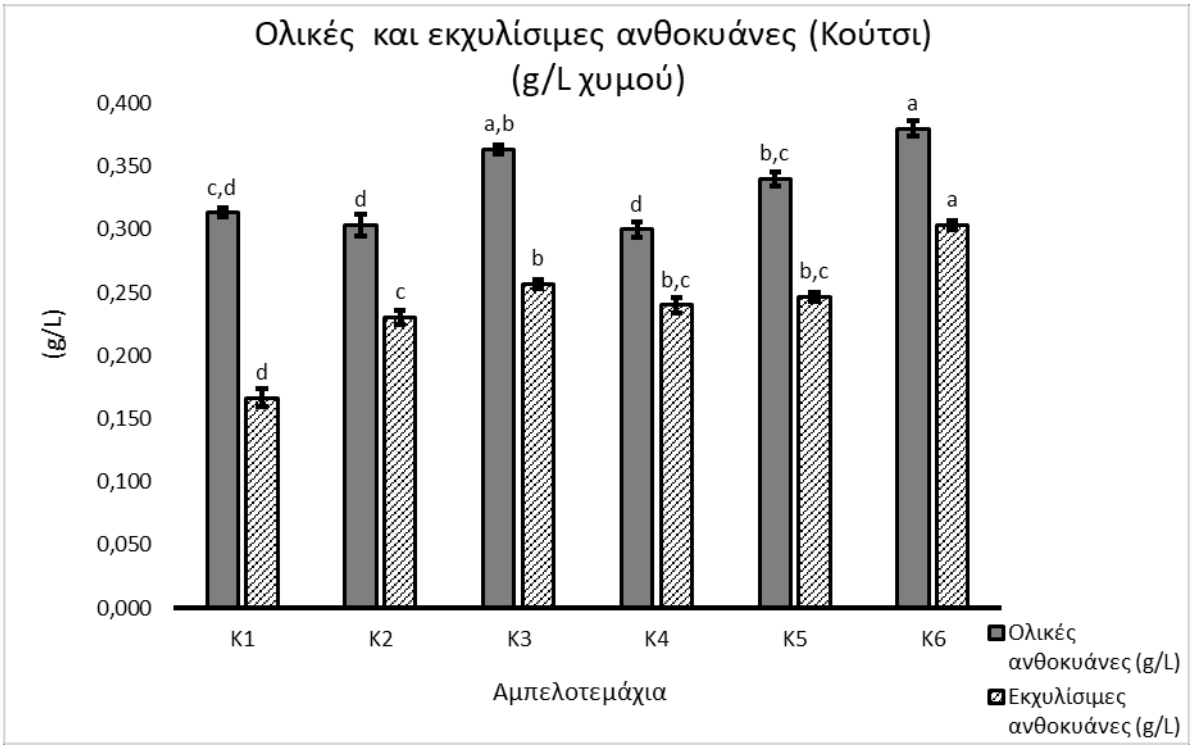
Διάγραμμα 5 Ολικά φαινολικά συστατικά σε μονάδες απορρόφησης ανά γραμμάριο ράγας (μέθοδος Iland). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στα Διαγράμματα 4 και 5 παρουσιάζονται τα ολικά φαινολικά συστατικά ανά ράγα και ανά γραμμάριο ράγας αντίστοιχα. Η υποζώνη K3 εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ανά ράγα, με την αμέσως επόμενη συγκέντρωση να παρατηρείται στην υποζώνη K1 ενώ στις υπόλοιπες υποζώνες δεν παρατηρείται σημαντική στατιστική διαφορά ως προς την ολική συγκέντρωση των φαινολικών

τους συστατικών ανά ράγα. Τα αποτελέσματα αναλογίας φαινολικών συστατικών ανά γραμμάριο ράγας, υποδεικνύουν ότι στο Κ3 σημειώνεται η μέγιστη συγκέντρωση και ακολουθεί η υποζώνη Κ6. Στην υποζώνη Κ1 παρατηρείται ξανά, σε αναλογία με την συγκέντρωση των ολικών ανθοκυανών ανά γραμμάριο ράγας (Διάγραμμα 3), ότι παρά το γεγονός ότι εμφάνιζε αυξημένη συγκέντρωση ολικών φαινολικών ανά ράγα, η τιμή σε αναλογία με τα γραμμάρια ράγας ήταν χαμηλότερη.

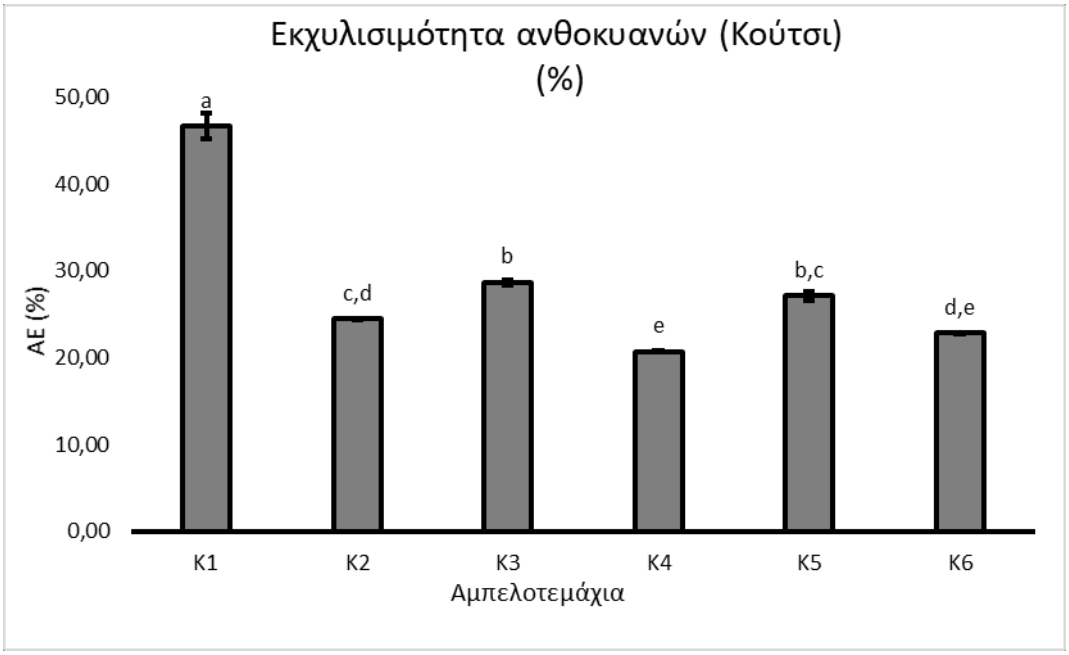
3.1.2 Συγκέντρωση ανθοκυανών και ταννινών (μέθοδος Glories)

Τα αναλυτικά αποτελέσματα της μεθόδου παρατίθενται στον Πίνακα ΙΙ του Παραρτήματος.



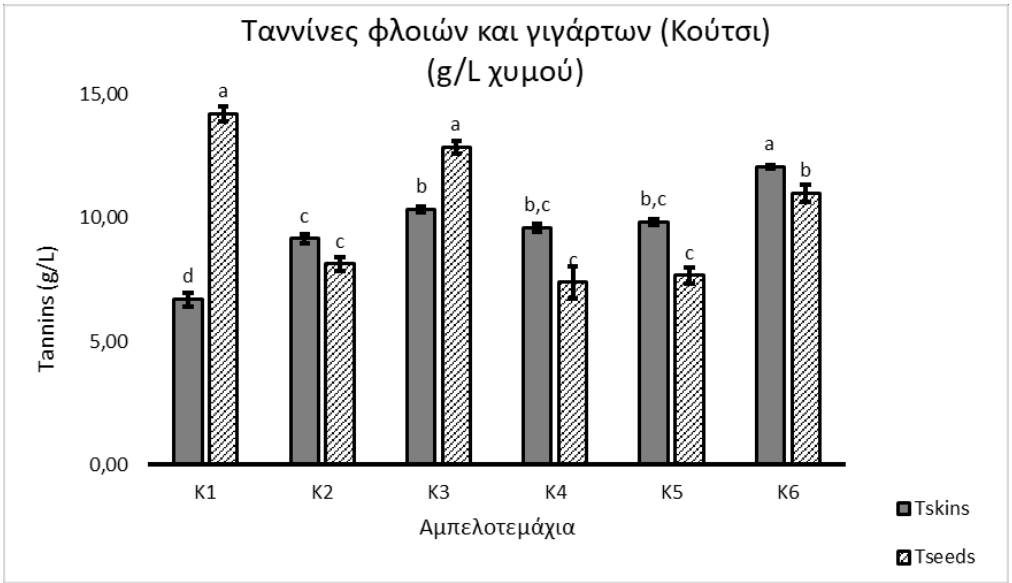
Διάγραμμα 6 Ολικές και εκχυλίσιμες ανθοκυάνες σε γραμμάρια ανά λίτρο γλεύκους (μέθοδος Glories). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 6 αντιπαραβάλλονται οι συγκεντρώσεις ολικών και εκχυλίσιμων ανθοκυανών. Το αμπελοτεμάχιο Κ6 εμφανίζει μέγιστες τιμές και στις δύο μετρήσεις και ακολουθεί το αμπελοτεμάχιο Κ3. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το αμπελοτεμάχιο Κ1 που ενώ εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις ολικών ανθοκυανών, με στατιστικά σημαντική διαφορά, από τα αμπελοτεμάχια Κ2 και Κ3, εμφανίζει την μικρότερη συγκέντρωση εκχυλίσιμων ανθοκυανών από όλα τα αμπελοτεμάχια. Αυτή η διαφορά μεταξύ των ολικών και εκχυλίσιμων ανθοκυανών, μπορεί να οφείλεται είτε στην μικρή αναλογία φλοιού προς σάρκας των ραγών, είτε στο γεγονός ότι οι σταφυλές του συγκεκριμένου αμπελοτεμαχίου δεν ήταν στο στάδιο της φαινολικής τους ωρίμανσης όταν πραγματοποιήθηκε ο τρυγητός.



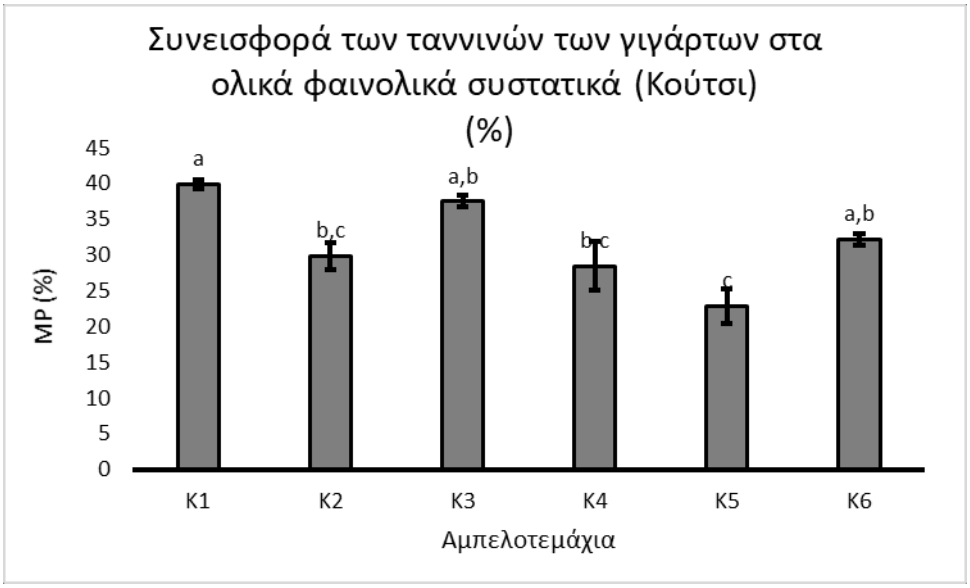
Διάγραμμα 7 Δείκτης εκχυλισιμότητας ανθοκυανών σε ποσοστό επί τοις εκατό (μέθοδος Glories). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Ο δείκτης εκχυλισιμότητας ανθοκυανών (ΑΕ%) υποδεικνύει τον βαθμό δυσκολίας εκχύλισης των ανθοκυανών στον οίνο. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του δείκτη τόσο πιο δύσκολη είναι η εκχύλιση των ανθοκυανών από τους φλοιούς στον εν ζυμώση οίνο. Ο δείκτης ΑΕ% δείχνει τη έμμεσα την φαινολική ωριμότητα των σταφυλιών των ερυθρών ποικιλιών (Saint-Cricq de Gaulejac, *et al.*, 1998). Στο Διάγραμμα 7, το αμπελοτεμάχιο Κ1 εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή και κατά επέκταση τη μεγαλύτερη δυσκολία εκχύλισης των ανθοκυανών στους παραγόμενους οίνους. Παρουσιάζει ενδιαφέρον ότι η τιμή του δείκτη είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή των υπόλοιπων αμπελοτεμαχίων. Το αμπελοτεμάχιο Κ4 εμφανίζει τη μικρότερη τιμή άρα τη μεγαλύτερη ευκολία εκχύλισης ανθοκυανών. Το αμπελοτεμάχιο Κ4 είναι αυτό που εμφάνισε τη μικρότερη ολική συγκέντρωση ανθοκυανών (Διάγραμμα 6). Το γεγονός ότι εμφανίζει τη μεγαλύτερη ευχέρεια εκχύλισης αυτών των ανθοκυανών οφείλεται σε μεγαλύτερη φαινολική ωριμότητα και πιθανών σχετίζεται με παράγοντες τοπογραφικούς και εδαφοκλιματικούς που ευνοούν την αποδόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων των φλοιών και διευκολύνουν την εκχύλιση συστατικών των φλοιών στο γλεύκος.



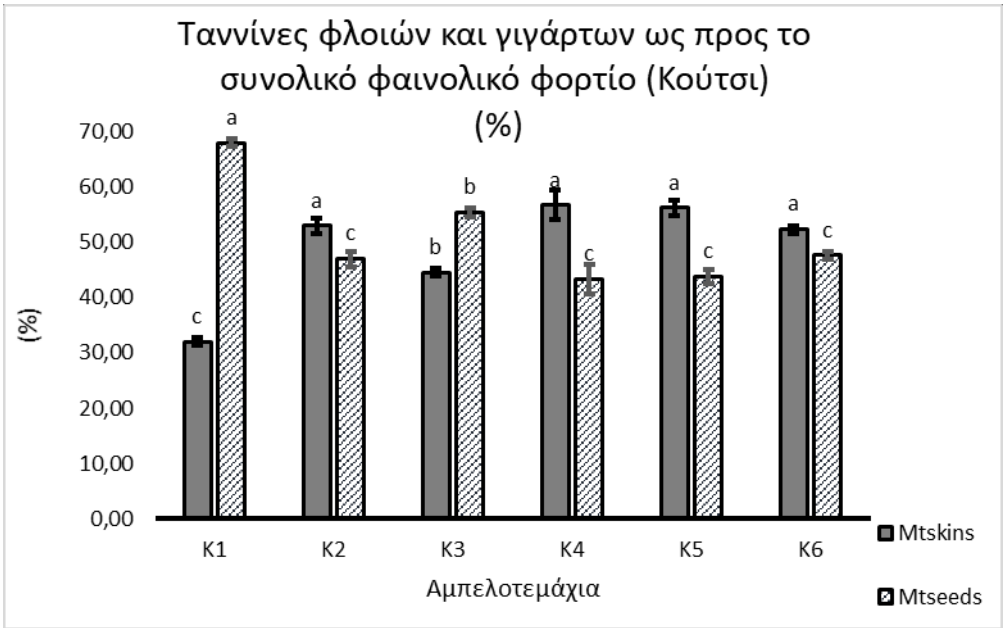
Διάγραμμα 8 Συγκέντρωση ταννινών φλοιών και γιγάρτων σε γραμμάρια ανά λίτρο γλεύκου (μέθοδος Glories). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 8, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ταννινών των φλοιών και των γιγάρτων. Τις υψηλότερες τιμές ταννινών στους φλοιούς, εμφανίζουν οι υποζώνες K6, K3 και K5, γεγονός που συμφωνεί και με τις τιμές ολικών ανθοκυανών (Διάγραμμα 6) καθώς η εκχύλιση ταννινών και ανθοκυανών από τους φλοιούς πραγματοποιείται ταυτόχρονα (Gonzalez-Neves, *et al*.,2004). Οι υποζώνες K1 και K3 εμφανίζουν με σημαντικά στατιστική διαφορά τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ταννινών στα γίγαρτα. Στην περίπτωση της υποζώνης K1 η διαφορά των συγκεντρώσεων των ταννινών των φλοιών και των γιγάρτων υποδεικνύει ότι ο τρυγητός ήταν πιθανώς πρώιμος για την υποζώνη αυτή, άρα θα έπρεπε να γίνει επιλεκτικός τρύγος.



Διάγραμμα 9 Συνεισφορά των ταννινών των γιγάρτων στα ολικά φαινολικά συστατικά (μέθοδος Glories). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 9, απεικονίζεται η συνεισφορά των ταννινών των γιγάρτων στο σύνολο των φαινολικών συστατικών (MP %). Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του δείκτη τόσο μεγαλύτερη είναι η αρνητική επίδραση που έχουν οι ταννίνες των γιγάρτων στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου. Οι υψηλότερες τιμές σημειώνονται στην υποζώνη K1 και ακολουθούν οι υποζώνες K3 και K6. Οι συγκεκριμένες υποζώνες είχαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ταννινών στα γίγαρτα (Διάγραμμα 8). Την χαμηλότερη τιμή σημειώνει η υποζώνη K5.

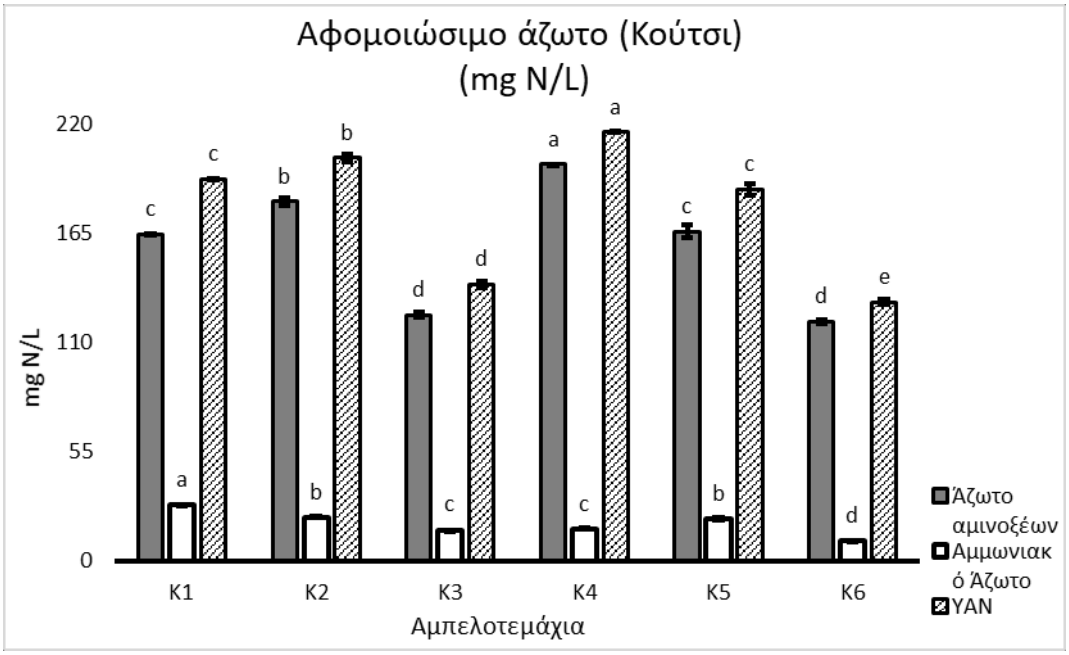


Διάγραμμα 10 Ταννίνες φλοιών και γιγάρτων ως προς το συνολικό φαινολικό φορτίο σε επί τοις εκατό αναλογία (μέθοδος Glories). Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 10, παρατίθενται οι επί τοις εκατό ποσοστιαίες αναλογίες των ταννινών των φλοιών και των γιγάρτων ως προς το συνολικό φαινολικό φορτίο. Στατιστικά σημαντική διαφορά στις ταννίνες των γιγάρτων παρουσιάζει το αμπελοτεμάχιο K1, που σημειώνεται και η υψηλότερη τιμή, και το αμπελοτεμάχιο K3, που εμφανίζει την δεύτερη υψηλότερη τιμή. Μεταξύ των υπόλοιπων αμπελοτεμαχίων δεν εμφανίζονται στατιστικά σημαντικές διαφορές. Αντιστρόφως ανάλογα είναι τα ποσοστά των ταννινών των φλοιών, με το αμπελοτεμάχιο K1 να παρουσιάζει το χαμηλότερο και αμέσως μετά να ακολουθεί το αμπελοτεμάχιο K3. Η ποσοστιαία αναλογία των ταννινών των γιγάρτων σχετίζεται άμεσα με την φαινολική ωρίμανση των σταφυλών, καθώς η σχέση μεταξύ ταννινών φλοιών και γιγάρτων παρουσιάζει μεγάλες διαφορές κατά την πορεία ωρίμανσης, οι οποίες εξομαλύνονται όσο ωριμάζουν οι ράγες.

3.1.3 Αφομοιώσιμο άζωτο

Τα αναλυτικά αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα ΙΙΙ του Παραρτήματος.



Διάγραμμα 11 Αφομοιώσιμο από τους ζυμομύκητες άζωτο σε mg αζώτου ανά λίτρο. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 11, παρουσιάζεται το συνολικό αφομοιώσιμο άζωτο από τους ζυμομύκητες αλλά και οι δύο επιμέρους μορφές του. Το ανόργανο (αμμωνιακό) άζωτο μειώνεται όσο οι ράγες φτάνουν στο στάδιο της ωρίμανσης λόγω της δράσης τρανσαμινάσων και τις βιοσύνθεσης αμινοξέων (Κοτσερίδης Γ., 2014). Η επάρκεια αζώτου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ομαλή εξέλιξη της ζύμωσης και για οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων οίνων. Στην υποζώνη K1 εμφανίζεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου, υποδεικνύοντας όπως και σε προηγούμενες αναλύσεις, την πιθανότητα οι ράγες να μην ήταν στο στάδιο πλήρους ωρίμανσης όταν πραγματοποιήθηκε ο τρύγος. Η υψηλότερη συγκέντρωση αφομοιώσιμου αζώτου (YAN) απαντά στην υποζώνη K4 και ακολουθεί η υποζώνη K2. Συγκεντρώσεις YAN μικρότερες από 150mg/L δεν επαρκούν για μια ομαλή αλκοολική ζύμωση. Στις υποζώνες K6 και K3 παρατηρούνται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις YAN, οι οποίες είναι κάτω από το όριο των 150mg/L. Επιπλέον, σε όλες τις υποζώνες το αμμωνιακό άζωτο είναι κάτω από 50mg/L, όπου θεωρείται η ελάχιστη ποσότητα για να ξεκινήσει άμεσα η αλκοολική ζύμωση καθώς το ανόργανο άζωτο είναι η περισσότερο αφομοιώσιμη μορφή από τους ζυμομύκητες.

3.2 Αποτελέσματα αναλύσεων στους οίνους

3.2.1 Κλασσικές αναλύσεις

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των κλασσικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στους παραχθέντες οίνους από σταφύλια των υποζωνών του αμπελώνα στο Κούτσι. Με ± υποδεικνύεται το τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$).

Πίνακας 5 Κλασσικές αναλύσεις στους οίνους από σταφύλια από τον αμπελώνα στο Κούτσι

Αμπελοτεμάχιο	pH		Ολική οξύτητα (g τρυγικού οξέος/ L)		Πτητική Οξύτητα (g οξικού οξέος/ L)	
K1	3,94±0,0931	c	4,54±0,0201	a	0,87±0,0129	a
K2	4,08±0,0072	a	4,07±0,0105	c	0,65±0,0145	b,c
K3	3,94±0,0033	c	4,56±0,0271	a	0,71±0,0006	b
K4	4,03±0,0022	b	4,05±0,0342	c	0,54±0,0311	d
K5	4,03±0,0080	b	4,03±0,0211	c	0,55±0,0180	c,d
K6	3,94±0,0067	c	4,30±0,1025	b	0,71±0,0460	b

Αμπελοτεμάχιο	Αλκοολικός Τίτλος (%vol)		Ανάγοντα σάκχαρα (g/L)	
K1	13,6±0,0258	b	1,96±0,0289	b,c
K2	12,9±0,0211	d	1,87±0,0143	b,c
K3	14,2±0,0703	a	2,50±0,0757	a
K4	13,3±0,0211	c	2,03±0,0701	b
K5	13,1±0,0258	c,d	1,80±0,0829	c
K6	14,2±0,1229	a	1,51±0,1025	d

Το pH των οίνων κυμαίνεται σε σχετικά υψηλές τιμές, με την υψηλότερη τιμή να σημειώνεται στον οίνο της υποζώνης K2 και την χαμηλότερη στον οίνο της υποζώνης K6. Θετική συσχέτιση παρατηρείται μεταξύ του pH και της απόχρωσης, ενώ αρνητική είναι η συσχέτιση του με την ένταση του χρώματος ($r=0.6953$ και $r=-0.7451$ αντίστοιχα, $p<0.05$). Η ολική οξύτητα των οίνων, εμφανίζεται χαμηλή, με την υψηλότερη τιμή να απαντά στον οίνο της K3 υποζώνης και την χαμηλότερη στον οίνο της K5. Η υψηλότερη πτητική οξύτητα παρατηρείται στον οίνο του αμπελοτεμαχίου K1, ενώ η χαμηλότερη στον οίνο του K4. Ο υψηλότερος αλκοολικός τίτλος, καταγράφεται στους οίνους των K4 και

Κ6 υποζωνών, και ο χαμηλότερος στον οίνο του Κ2. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η θετική συσχέτιση του αλκοολικού τίτλου με την ένταση του χρώματος (r=0.77, p<0.05). Τέλος, με βάση τα ανάγοντα σάκχαρά τους όλοι οι οίνοι χαρακτηρίζονται ως ξηροί, με την υψηλότερη περιεκτικότητα αναγόντων σακχάρων να απαντά στον οίνου του αμπελοτεμαχίου Κ3, ενώ η χαμηλότερη στον οίνο του Κ6.

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των κλασσικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στους παραχθέντες οίνους από σταφύλια των υποζωνών του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας. Με ± υποδεικνύεται το τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05).

Πίνακας 6 Κλασσικές αναλύσεις στους οίνους από σταφύλια από τον αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας.

Αμπελοτεμάχιο	**pH**	**Ολική οξύτητα (g τρυγικού οξέος/ L)**	**Πτητική Οξύτητα (g οξικού οξέος/ L)**
AN1	3,99±0,003 a	5,44±0,020 d	0,62±0,013 c
AN2	3,97±0,007 a	4,77±0,024 e	0,67±0,009 b,c
AN3	3,82±0,006 b,c	6,02±0,017 a	0,73±0,014 a
AN4	3,79±0,008 c	5,65±0,032 b,c	0,73±0,024 a,b
AN5	3,82±0,010 b,c	5,75±0,056 b	0,70±0,009 a,b
AN6	3,84±0,010 b	5,51±0,037 c,d	0,64±0,008 c

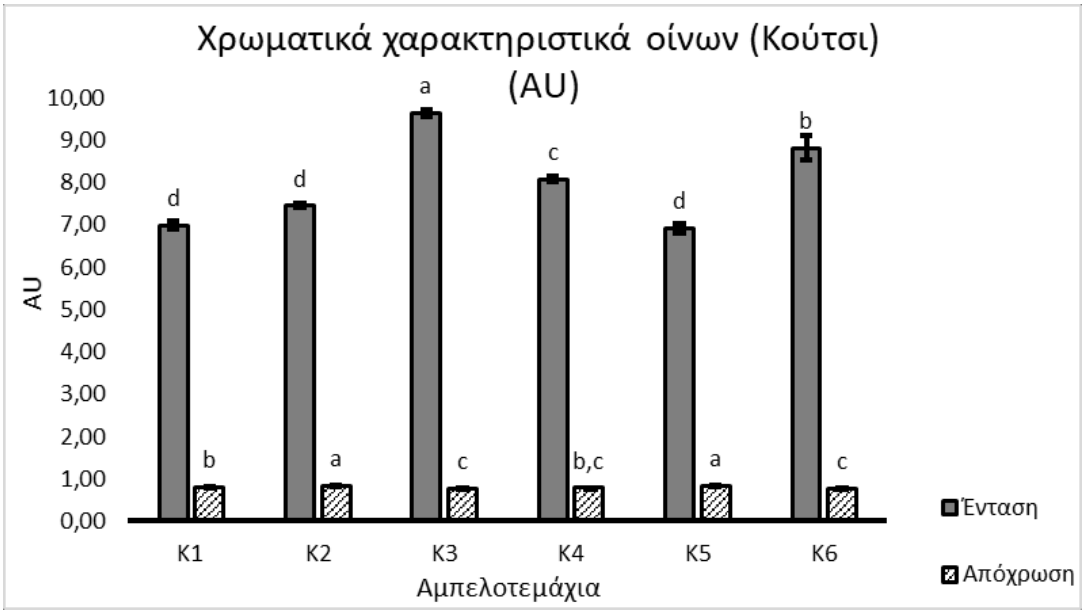
Αμπελοτεμάχιο	**Αλκοολικός Τίτλος (%vol)**	**Ανάγοντα σάκχαρα (g/L)**
AN1	13,4±0,063 a	2,67±0,064 a
AN2	11,2±0,077 e	1,94±0,025 c
AN3	12,9±0,017 b	2,17±0,054 b
AN4	12,4±0,022 c	2,07±0,012 b,c
AN5	11,8±0,031 d	2,15±0,020 b
AN6	11,7±0,114 d	1,73±0,022 d

Το pH και αυτών των οίνων κυμαίνεται σε υψηλές τιμές με την υψηλότερη να σημειώνεται στο οίνο του αμπελοτεμαχίου AN1 και την χαμηλότερη στον οίνο του AN4. Ομοίως με τους προηγούμενους οίνους, θετική συσχέτιση παρουσιάζει το pH με την απόχρωση των οίνων, ενώ αρνητική εμφανίζει με την ένταση του χρώματος (r=0.6946 και r= -0.7152 αντίστοιχα, p<0.05). Η ολική οξύτητα, σημειώνει υψηλότερες τιμές από τις τιμές των οίνων από το Κούτσι, με την υψηλότερη τιμή να απαντά στον οίνο του AN3 και την χαμηλότερη στο οίνο του AN2 αμπελοτεμαχίου. Η υψηλότερη πτητική οξύτητα

σημειώνεται στον οίνο της υποζώνης ΑΝ3, ενώ η χαμηλότερη στον οίνο της υποζώνης ΑΝ1, με στατιστικά σημαντική διαφορά. Χαμηλότεροι αλκοολικοί τίτλοι σημειώνονται σε αυτούς τους οίνους, συγκριτικά με τους οίνους από το Κούτσι. Ο μέγιστος αλκοολικός τίτλος παρατηρείται στον οίνο του ΑΝ1, ενώ ο ελάχιστος στον οίνο του ΑΝ2. Τέλος, ο οίνος ΑΝ1, σύμφωνα με την συγκέντρωσή του σε ανάγοντα σάκχαρα, είναι ο μόνος που χαρακτηρίζεται ως ημίξηρος, ενώ οι υπόλοιποι κατατάσσονται στην κατηγορία των ξηρών οίνων. Η ελάχιστη περιεκτικότητα αναγόντων σακχάρων παρατηρείται στον οίνο του αμπελοτεμαχίου ΑΝ6.

3.2.2 Χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων και ολικές ανθοκυάνες

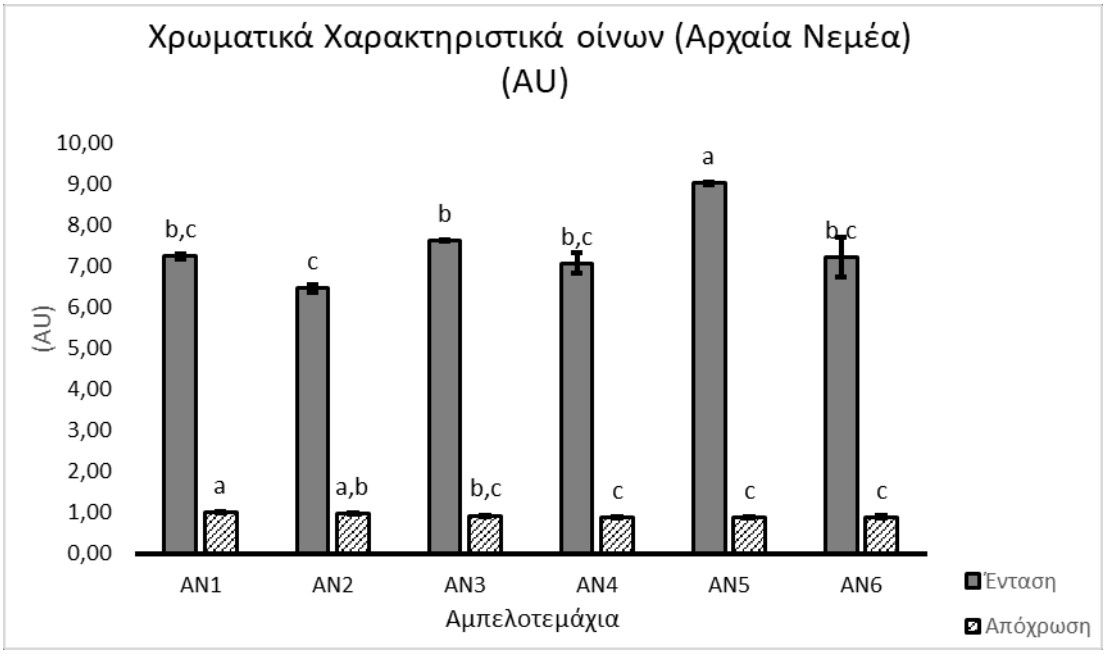
Τα αναλυτικά αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στο Πίνακα IV του Παραρτήματος.



Διάγραμμα 12 Χρωματικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων οίνων από σταφύλια που προέρχονται από τις υποζώνες του αμπελώνα στο Κούτσι. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

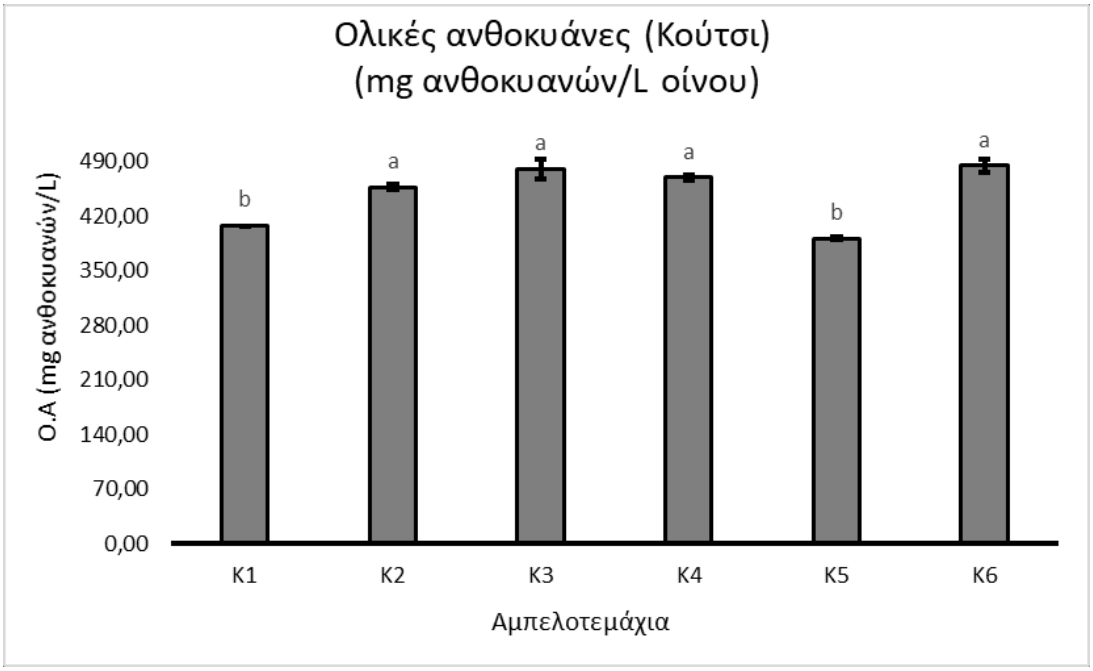
Στο Διάγραμμα 12 απεικονίζονται τα χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων από το Κούτσι. Η μεγαλύτερη ένταση χρώματος παρατηρείται στον οίνο του αμπελοτεμαχίου Κ3, ο οποίος παρουσιάζει την χαμηλότερη απόχρωση. Ο οίνος του αμπελοτεμαχίου Κ6 παρουσιάζει την αμέσως επόμενη τιμή σε ένταση χρώματος και η απόχρωση του είναι παρόμοια με αυτή του Κ3, χωρίς οι τιμές να εμφανίζουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους. Οι οίνοι των αμπελοτεμαχίων Κ1,Κ2 και Κ5 σημειώνουν τις χαμηλότερες εντάσεις, με τους οίνους από τα Κ2 και Κ5 να έχουν τις υψηλότερες τιμές απόχρωσης. Κανένας οίνος δεν εμφανίζει ένταση χρώματος μεγαλύτερη των 10 μονάδων που θεωρείται το κατώτατο όριο έντασης για να ενδείκνυται ένας οίνος για παλαίωση. Επιπλέον, οι τιμές απόχρωσης όλων των οίνων κυμαίνονται από 0,77 έως 0,84, τιμές που θεωρούνται αυξημένες για φρέσκους οίνους. Η

ένταση του χρώματος εμφανίζει θετική συσχέτιση τόσο με τις ολικές ανθοκυάνες (r=0.5829, p<0.05) όσο και με τις εκχυλίσιμες ανθοκυάνες (r=0.5957, p<0.05) (Διάγραμμα 6).



Διάγραμμα 13 Χρωματικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων οίνων από σταφύλια που προέρχονται από τις υποζώνες του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05)

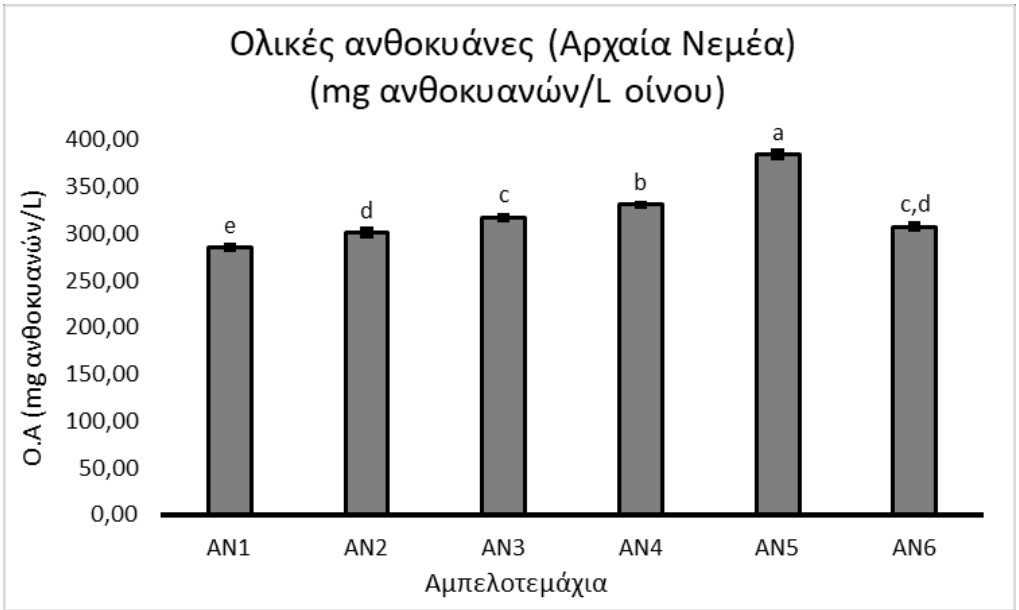
Στο Διάγραμμα 13, παρατίθενται τα χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων της Αρχαίας Νεμέας. Οι οίνοι εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές της έντασης του χρώματος με τον οίνο του αμπελοτεμαχίου AN5 να σημειώνει την υψηλότερη τιμή και ακολουθούν οι οίνοι των AN1 και AN4 οι οποίοι δεν εμφανίζουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντική διαφορά ως προς το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό. Η χαμηλότερη ένταση απαντά στον οίνο του AN2. Ως προς το κριτήριο της απόχρωσης, η υψηλότερη σημειώνεται στον οίνο του AN1 και οι χαμηλότερες στους οίνους των AN4,AN5 και AN6, οι οποίοι δεν εμφανίζουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντική διαφορά ως προς το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό. Το γεγονός ότι, οι οίνοι των AN, AN4 και AN5 δεν εμφανίζουν διαφορές στις εντάσεις τους αλλά εμφανίζουν σημαντικές διαφορές ως προς την απόχρωσή τους πιθανώς οφείλεται στις διαφορές τους ως προς τις ελεύθερες μορφές ανθοκυανών με βάση το φλαβύλιο και στις μορφές με βάση την κινόνη των ελεύθερων και ενωμένων ανθοκυανών. Και σε αυτούς τους οίνους, όπως και σε αυτούς από τον αμπελώνα στο Κούτσι, οι τιμές της έντασης είναι μικρότερες των 10 μονάδων. Οι τιμές που λαμβάνει η απόχρωση των οίνων, η οποία υποδεικνύει την χημική ηλικία ενός οίνου, κυμαίνονται από 0,88 έως 1,01 και χαρακτηρίζονται αυξημένες για φρέσκο οίνο.



Διάγραμμα 14 Ολικές ανθοκυάνες των παραχθέντων οίνων από σταφύλια που προέρχονται από τις υποζώνες του αμπελώνα στο Κούτσι. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 14 παρουσιάζονται οι ολικές ανθοκυάνες των οίνων από τον αμπελώνα στο Κούτσι. Οι οίνοι από τις υποζώνες K2,K3,K4 και K5 εμφανίζουν την μεγαλύτερη συγκέντρωση χωρίς σημαντικές στατιστικές διαφορές μεταξύ τους, ενώ χαμηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις στους οίνους των K1 και K5. Παρά το γεγονός ότι οι οίνοι των K2,K3,K4 και K6 εμφανίζουν συγκεντρώσεις ολικών ανθοκυανών που δεν διαφέρουν στατιστικά, οι χρωματικές τους εντάσεις (Διάγραμμα 12) εμφανίζουν διαφορές. Αυτές οι διαφορές οφείλονται στον βαθμό ιονισμού των ανθοκυανών, δηλαδή το ποσοστό αυτών που βρίσκονται σε έγχρωμη μορφή στον οίνο. Επιπλέον, είναι πιθανών να οφείλονται στο γεγονός ότι η μέθοδος των Ribereau-Gayon και Stonestreet που χρησιμοποιήθηκε για των προσδιορισμό των ολικών ανθοκυανών στηρίζεται στην ιδιότητα των ανθοκυανών να δίνουν άχρωμες ενώσεις με το ιόν $HS03^-$ και την ιδιότητα αυτή διαθέτουν μόνο οι ελεύθερες ανθοκυάνες. Οι ανθοκυάνες που έχουν σχηματίσει δεσμούς με ταννίνες της μορφής A-T, έχουν προστατευμένο τον πυριλικό τους δακτύλιο (δακτύλιος C) και παρουσιάζουν αντοχή στον αποχρωματισμό με θειώδες. Οι αντιδράσεις A-T, πραγματοποιούνται κυρίως κατά την παλαίωση των οίνων και σε φρέσκους οίνους πραγματοποιούνται σε μικρά ποσοστά. Οι ολικές ανθοκυάνες των ως προς την ένταση των οίνων παρουσιάζουν ισχυρά θετική συσχέτιση ($r=0,8065$, $p<0.05$). Σημαντική είναι και η σύγκριση των αποτελεσμάτων του Διαγράμματος 14 με τις ολικές ανθοκυάνες και εκχυλίσιμες ανθοκυάνες των ραγών (Διάγραμμα 6) καθώς και με τον δείκτη εκχυλισιμότητας ανθοκυανών (Διάγραμμα 7). Παρατηρείται ότι, ενώ οι ολικές και εκχυλίσιμες ανθοκυάνες των ραγών των υποζωνών K2,K3,K4 και K6 είχαν στατιστικά σημαντικές

διαφορές, οι αντίστοιχοι οίνοι δεν εμφανίζουν διαφορές στις ολικές τους ανθοκυάνες γεγονός που δικαιολογείται από τις διαφορές που εμφάνιζαν στον δείκτη ΑΕ%.



Διάγραμμα 15 Ολικές ανθοκυάνες των παραχθέντων οίνων από σταφύλια που προέρχονται από τις υποζώνες του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

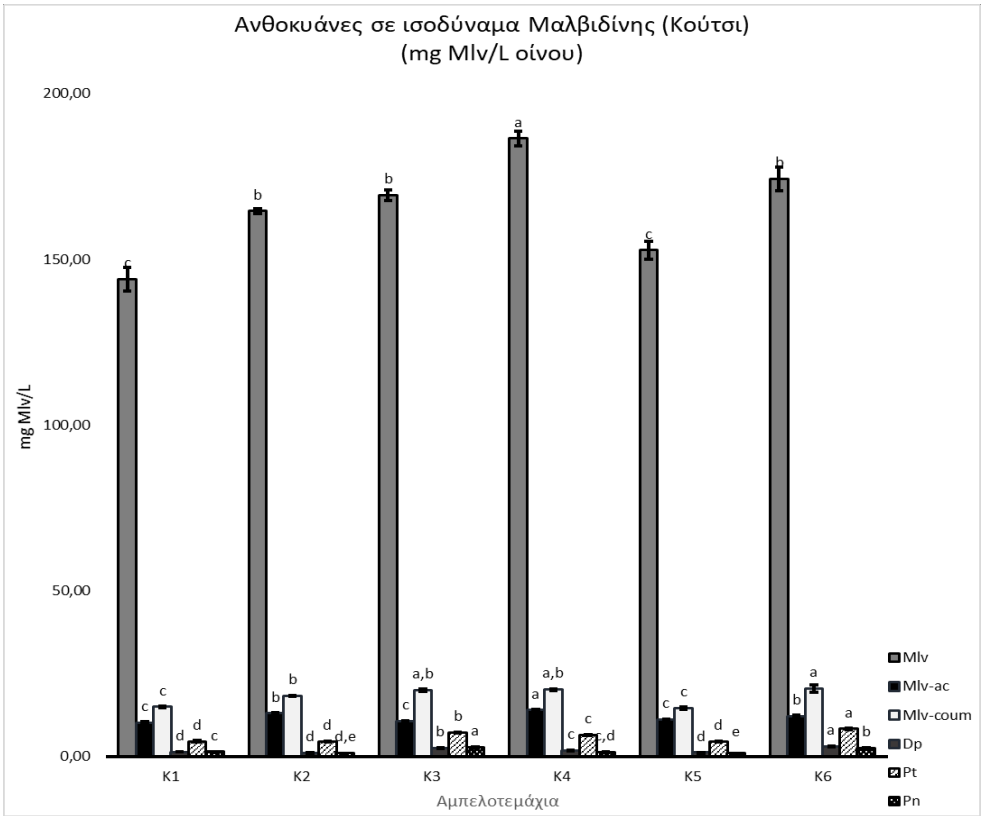
Στο Διάγραμμα 15, απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των ολικών ανθοκυανών των οίνων της Αρχαίας Νεμέας. Στον οίνο της υποζώνης ΑΝ5 απαντά η μέγιστη τιμή ενώ στον οίνο της ΑΝ1 η ελάχιστη. Και σε αυτούς τους οίνους, εμφανίζονται διαφορές ως προς την συγκέντρωση των ολικών ανθοκυανών και των χρωματικών χαρακτηριστικών των οίνων οι οποίες οφείλονται στον βαθμό ιονισμού των ανθοκυανών όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα για τους οίνους από το Κούτσι. Παρά τις διαφορές αυτές, οι συγκέντρωση των ολικών ανθοκυανών εμφανίζει θετική συσχέτιση ως προς την ένταση του χρώματος ($r=0.7345$, $p<0.05$).

3.2.3 Ανθοκυάνες με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Τα αναλυτικά αποτελέσματα της μεθόδου παρατίθενται στον πίνακα V του Παραρτήματος

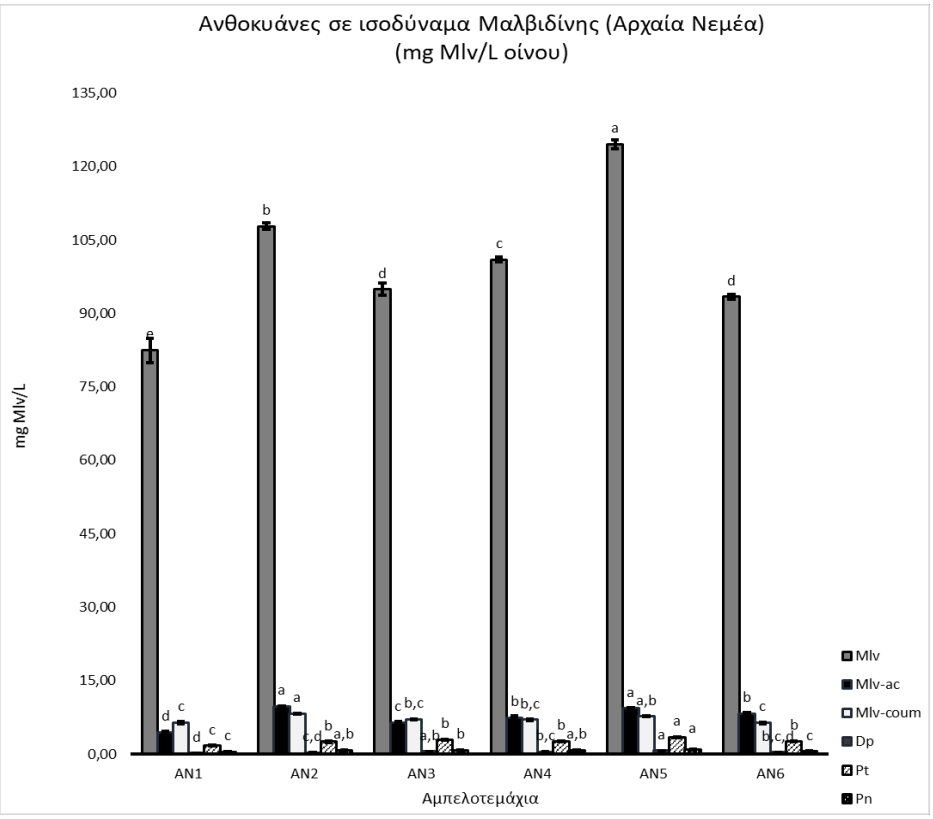
Στο Διάγραμμα 16 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι ανθοκυάνες των οίνων από σταφύλια του αμπελώνα στο Κούτσι εκφρασμένες σε mg μαλβιδίνης ανά λίτρο οίνου. Ο μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης (Mlv) ήταν οι κυρίαρχη ανθοκυάνη σε όλους τους οίνους και η υψηλότερη συγκέντρωσή της σημειώνεται στον οίνο της υποζώνης Κ4, ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις της, στου οίνους των υποζωνών

Κ1 και Κ5. Δεύτερη κυρίαρχη ανθοκυάνη στους οίνους ήταν ο κουμαρικός εστέρας της μαλβιδίνης (Mlv-coum) και εν συνεχεία ο οξικός εστέρας της μαλβιδίνης (Mlv-ac). Μέγιστη συγκέντρωση του Mlv-coum απαντά στον οίνο της Κ6 υποζώνης και ελάχιστες στους οίνους από τις Κ1 και Κ5, ενώ μέγιστη συγκέντρωση του Mlv-ac παρουσιάζεται στον οίνο της Κ4 υποζώνης και ελάχιστες στους οίνους των Κ1, Κ3 και Κ5. Οι ανθοκυάνες με τις μικρότερες συγκεντρώσεις είναι ο μονογλυκοζίτης της δελφινιδίνης (Dp) και ο μονογλυκοζίτης της πεονιδίνης (Pn). Σε κανέναν οίνο δεν ανιχνεύτηκε μονογλυκοζίτης της κυανιδίνης, γεγονός που συμφωνεί με προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει για το Αγιωργίτικο (Petropoulos S., Kallithraka S. and Paraskeuopoulos G., 2011). Σε προηγούμενες μελέτες, έχει αναφερθεί ότι το προφίλ των ανθοκυανών, δηλαδή το ποσοστό συμβολής κάθε ένωσης στο συνολικό ποσό των ανθοκυανών, μπορεί να επηρεαστεί από την καλλιεργούμενη ποικιλία αμπέλου (González-Neves et al., 2004). Η Mlv συμμετείχε σε ποσοστό από 79% έως 82,6% στο σύνολο των ολικών ανθοκυανών και ο Mlv-coum σε ποσοστά από 7,9% έως 9,2%. Τη μικρότερη συνεισφορά είχαν η Dp με ποσοστά 0,53% έως 1,39% και η Pn με ποσοστά από 0,5% έως 1,3%. Το υψηλότερο σύνολο των ανθοκυανών 3- μονογλυκοζιτών παρατηρείται στον οίνο από το αμπελοτεμάχιο Κ4 ενώ το χαμηλότερο στον οίνο του Κ1.



Διάγραμμα 16 Ανθοκυάνες με HPLC εκφρασμένες σε ισοδύναμα μαλβιδίνης των παραχθέντων οίνων από σταφύλια των υποζωνών του αμπελώνα στο Κούτσι. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05). Στο υπόμνημα :Dp, 3-O-μονογλυκοζίτης της δελφινιδίνης, Pt, 3-O-μονογλυκοζίτης της πετουνιδίνης, Pn, 3-O-μονογλυκοζίτης της πεονιδίνης; Mlv, 3-O-μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης, Mlv-ac, οξικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης, Mlv-coum, κουμαρικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης

Στο Διάγραμμα 17 που ακολουθεί, απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των ανθοκυανών των οίνων της Αρχαίας Νεμέας, εκφρασμένοι σε mg μαλβιδίνης ανά λίτρο οίνου. Και σε αυτούς τους οίνους ο μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης (Mlv) είναι η κυρίαρχη ανθοκυάνη, και εμφανίζει μέγιστη συγκέντρωση στον οίνο της υποζώνης AN5, ενώ ελάχιστη συγκέντρωση εμφανίζει στον οίνο της υποζώνης AN1. Ο κουμαρικός εστέρας της μαλβιδίνης (Mlv-coum) και ο οξικός εστέρας της μαλβιδίνης (Mlv-ac) είχαν την αμέσως επόμενη μεγαλύτερη συνεισφορά στο ανθοκυανικό προφίλ όλων των οίνων της Αρχαίας Νεμέας που μελετήθηκαν. Όπως και στους οίνους από το Κούτσι, έτσι και εδώ η πεονιδίνη (Pn) και η δελφινιδίνη (Dp) είχαν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε όλους τους οίνους. Επίσης, ούτε σε αυτούς του οίνους ανιχνεύτηκαν συγκεντρώσεις του 3-O-μονογλυκοζίτη της κυανιδίνης. Η συνεισφορά της Mlv στο σύνολο τον ανθοκυανών κυμαίνεται σε ποσοστά από 80.9% έως 82,9%, η συνεισφορά της Mlv-ac από 5,2% έως 7,9% ενώ της Mlv-coum από 5,6% έως 7,1%.Η συνεισφορά της Dp στο ανθοκυανικό προφίλ των οίνων ήταν η μικρότερη, με ποσοστά από 0,9% έως 1,1%. Το υψηλότερο σύνολο των ανθοκυανών 3- μονογλυκοζιτών παρατηρείται στον οίνο από το αμπελοτεμάχιο AN2 ενώ το χαμηλότερο στον οίνο του AN1.

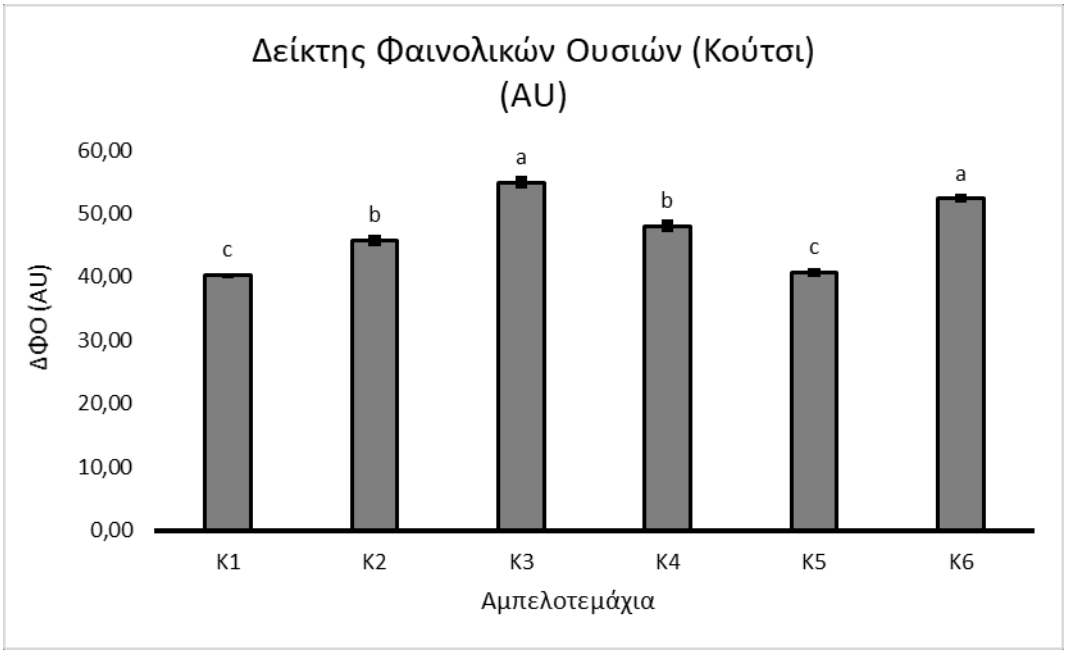


Διάγραμμα 17 Ανθοκυάνες με HPLC εκφρασμένες σε ισοδύναμα μαλβιδίνης των παραχθέντων οίνων από σταφύλια των υποζωνών του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$). Στο υπόμνημα :Dp, 3-O-μονογλυκοζίτης της δελφινιδίνης, Pt, 3-O-μονογλυκοζίτης της πετουνιδίνης, Pn, 3-O-μονογλυκοζίτη της της πεονιδίνης; Mlv, 3-O-μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης, Mlv-ac, οξικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης, Mlv-coum, κουμαρικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης

Αν και παρατηρούνται διαφορές μεταξύ των οίνων των δύο αμπελώνων, ως προς τις συγκεντρώσεις των μονομερών ανθοκυανών και των συνολικών ανθοκυανών-3-μονογλυκοζιτών, το προφίλ των ανθοκυανών των οίνων παρουσιάζει ομοιότητες.

3.2.4 Ολικά φαινολικά συστατικά

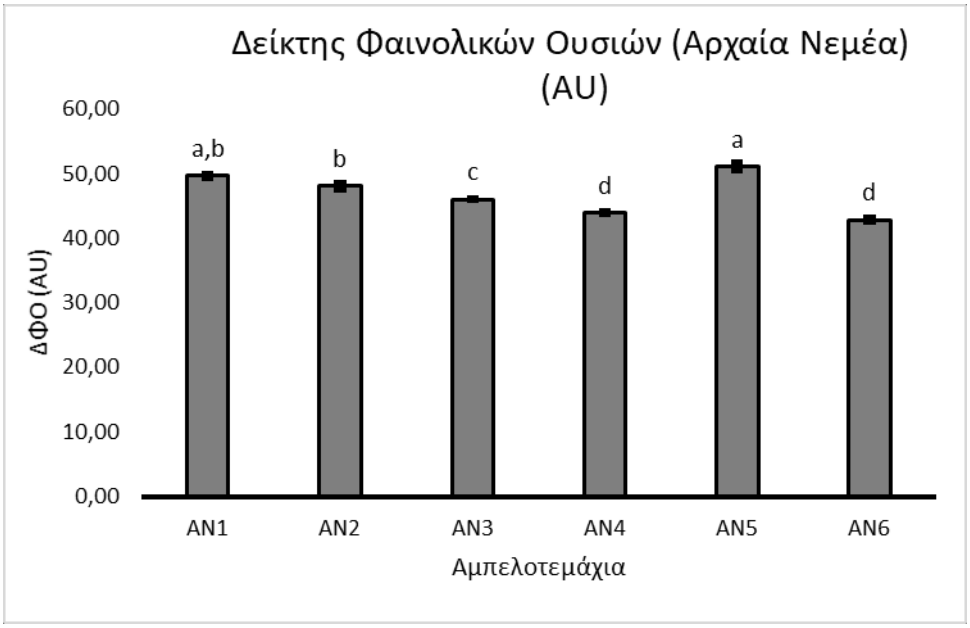
Τα αναλυτικά αποτελέσματα των μεθόδων παρατίθενται στο Πίνακα VI του Παραρτήματος.



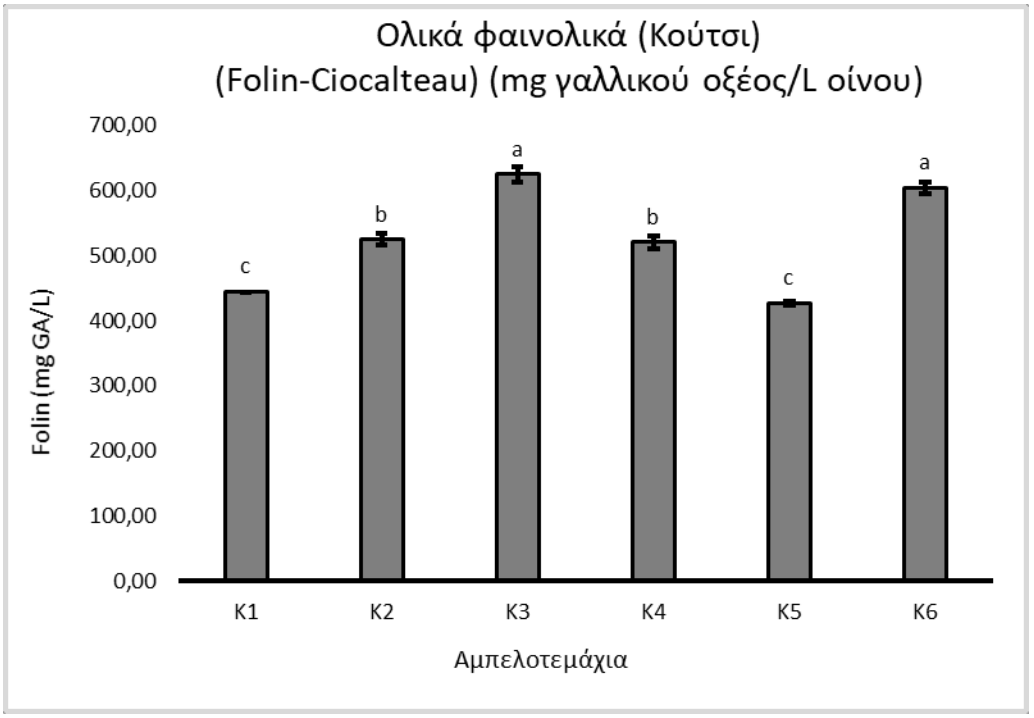
Διάγραμμα 18 Δείκτης Φαινολικών Ουσιών παραχθέντων οίνων από σταφύλια των υποζωνών του αμπελώνα στο Κούτσι.. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 18, παρουσιάζονται οι τιμές του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών (ΔΦΟ). Στους οίνους των αμπελοτεμαχίων K3 και K6 σημειώνονται οι υψηλότερες τιμές και οι χαμηλότερες στους οίνους των K1 και K5. Σε σύγκριση με τα φαινολικά συστατικά των ραγών ανά γραμμάριο ράγας (Διάγραμμα 5), παρατηρούνται μικρές διαφορές ως προς την κατάταξη των οίνων σε αύξουσα σειρά. Οι διαφορές που εμφανίζονται πιθανώς οφείλονται στην εκχύλιση των φαινολικών συστατικών από τις ράγες στους οίνους.

Στο Διάγραμμα 19 που ακολουθεί, απεικονίζονται οι τιμές του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών (ΔΦΟ) των οίνων της Αρχαίας Νεμέας. Η υψηλότερη τιμή του δείκτη απαντά στον οίνο της υποζώνης AN5 ενώ οι χαμηλότερες τιμές απαντούν στους οίνους των υποζωνών AN4 και AN6. Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

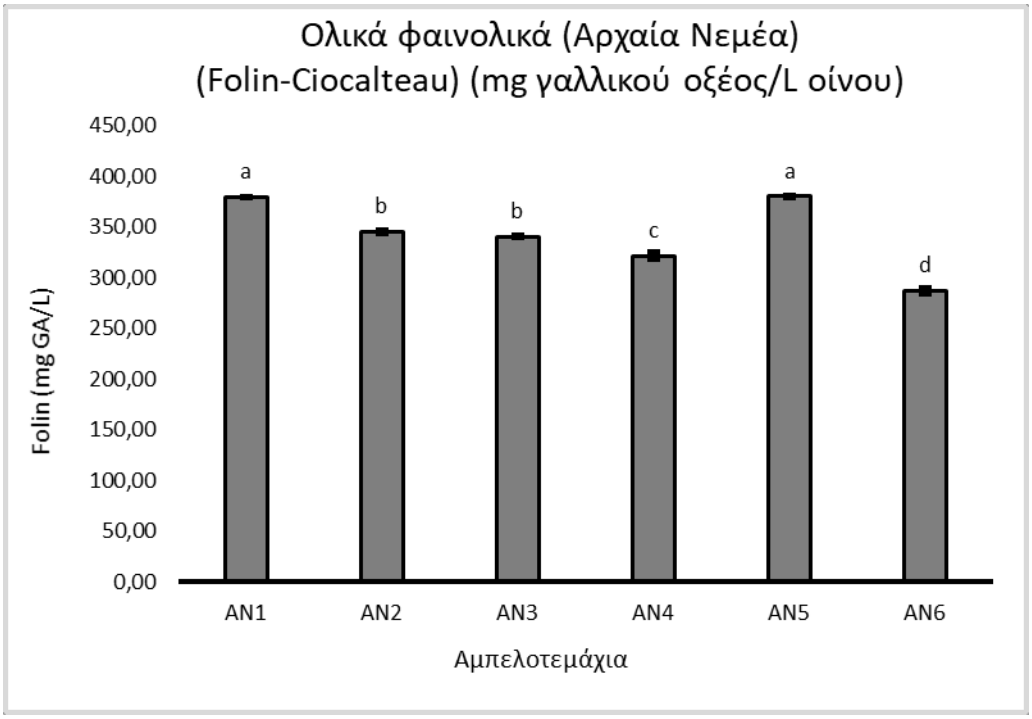


Διάγραμμα 19 Δείκτης Φαινολικών Ουσιών των παραχθέντων οίνων από σταφύλια που προέρχονται από τις υποζώνες του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)



Διάγραμμα 20 Ολικά φαινολικά (μέθοδος Folin-Ciocalteau) των παραχθέντων οίνων από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα στο Κούτσι. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 20, παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των ολικών φαινολικών των οίνων από το Κούτσι. Για την έκφραση των αποτελεσμάτων σε mg γαλλικού οξέος ανά λίτρο οίνου, χρησιμοποιήθηκε πρότυπη ευθεία γνωστών συγκεντρώσεων γαλλικού οξέος, με εξίσωση y = 0,0009*x + 0,0152 (R^2 = 0,999). Και με αυτή τη μέθοδο, όπως και με το ΔΦΟ (Διάγραμμα 16), οι ψηλότερες συγκεντρώσεις φαινολικών παρατηρούνται στους οίνους των αμπελοτεμαχίων Κ3 και Κ6, ενώ οι χαμηλότερες στους οίνους των Κ1 και Κ5.

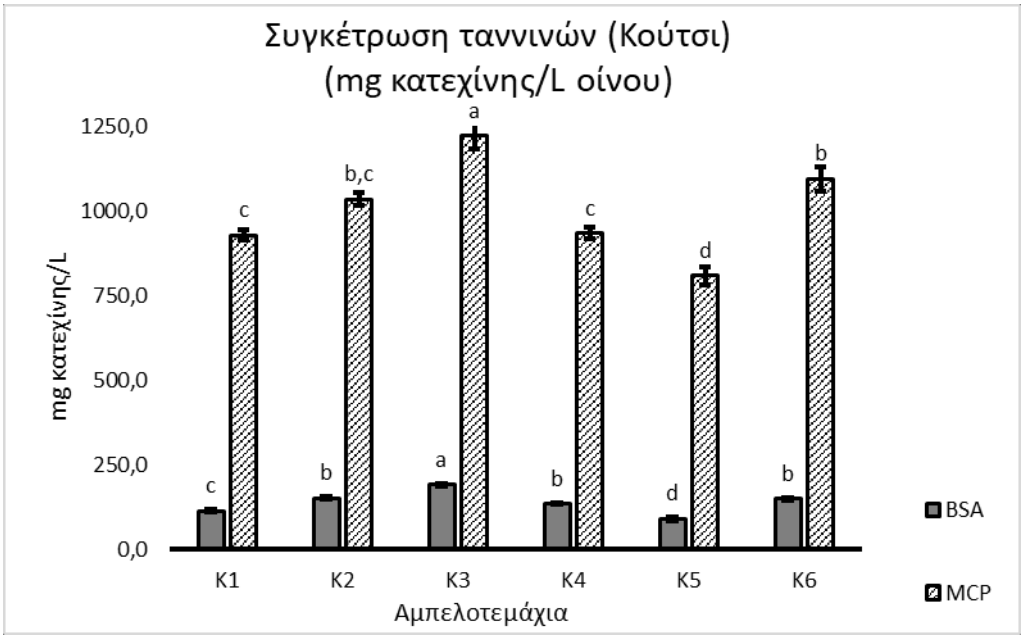


Διάγραμμα 21 Ολικά φαινολικά (μέθοδος Folin-Ciocalteau) των παραχθέντων οίνων από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 21, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ολικών φαινολικών ουσιών των οίνων της Αρχαίας Νεμέας. Για την έκφραση των αποτελεσμάτων σε mg γαλλικού οξέος ανά λίτρο οίνου, χρησιμοποιήθηκε πρότυπη ευθεία γνωστών συγκεντρώσεων γαλλικού οξέος, με εξίσωση y = 0,001*x + 0,0115 (R^2 = 0,999).Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται στους οίνους των υποζωνών ΑΝ1 και ΑΝ5, ενώ η χαμηλότερη στον οίνο της υποζώνης ΑΝ6. Οι υποζώνες παρουσιάζουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικές διαφορές. Με τη χρήση της μεθόδου Folin-Ciocalteau παρατηρούνται κάποιες διαφορές ως προς την κατάταξη των οίνων σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του ΔΦΟ (Διάγραμμα 17). Οι διαφορές αυτές μπορεί να οφείλονται σε ενώσεις όπως τα κινναμωμικά οξέα και οι χαλκόνες, που δεν παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση στα 280nm (μέθοδος ΔΦΟ) και άρα δεν προσμετρώνται από την μέθοδο του ΔΦΟ, ενώ η μέθοδος του Folin-Ciocalteau υπολογίζει και τις συγκεκριμένες φαινολικές ενώσεις.

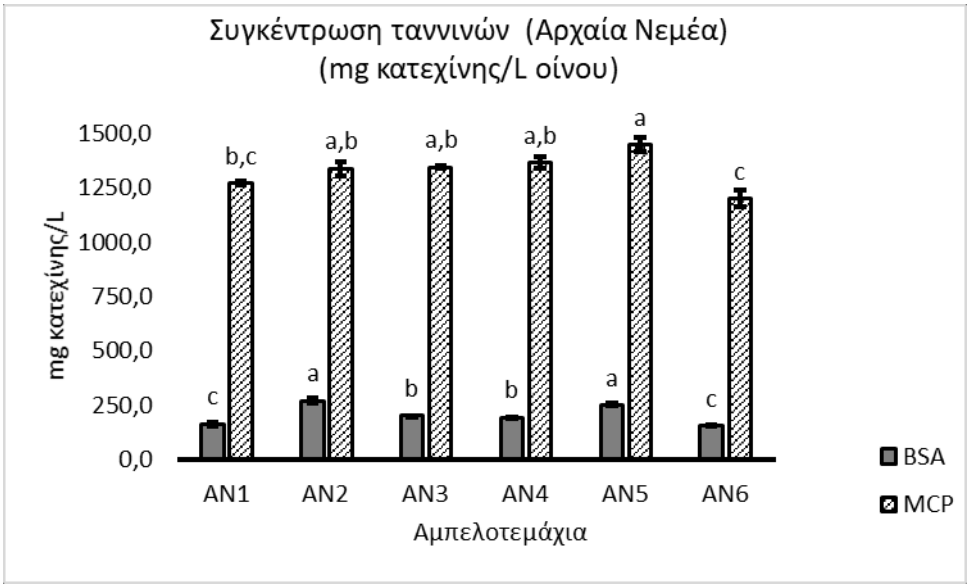
3.2.5 Συγκέντρωση ταννινών

Τα αναλυτικά αποτελέσματα των μεθόδων παρατίθενται στο Πίνακα VII του Παραρτήματος.



Διάγραμμα 22 Συγκέντρωση ταννινών (μέθοδος Harbertson και μέθοδος Sarneckis), εκφρασμένη σε mg κατεχίνης ανά λίτρο οίνου, των παραχθέντων οίνων από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα στο Κούτσι. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 22, παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των ταννινών των οίνων από το Κούτσι. Για την έκφραση των αποτελεσμάτων της μεθόδου Harbertson (BSA) σε mg κατεχίνης ανά λίτρο οίνου, χρησιμοποιήθηκε πρότυπη ευθεία γνωστών συγκεντρώσεων κατεχίνης, με εξίσωση $y = 0{,}0055*x + 0{,}0003$ ($R^2 = 0{,}9995$), ενώ για την μέθοδο Sarneckis (MCP) η $y = 0{,}0119x - 0{,}005$ ($R^2 = 0{,}9997$). Η μέγιστη συγκέντρωση ταννινών και με τις δύο μεθόδους σημειώνεται στον οίνο του αμπελοτεμαχίου K3 και ακολουθούν οι οίνοι των K6 και K2 Η μικρότερη συγκέντρωση, σύμφωνα και με τις δύο μεθόδους, απαντά στον οίνο του αμπελοτεμαχίου K5. Η BSA εμφανίζει ισχυρά θετική συσχέτιση τόσο με το ΔΦΟ, όσο και με την μέθοδο Folin-Ciocalteau ($r=0.8461$ και $r=0.8937$ αντίστοιχα, $p<0.01$). Ομοίως ισχυρά θετική συσχέτιση εμφανίζει και η MCP με το ΔΦΟ και τη μέθοδο Folin-Ciocalteau ($r=0.85$ και $r=0.8726$ αντίστοιχα, $p<0.01$). Οι διαφορές που εμφανίζονται μεταξύ των συγκεντρώσεων των δύο μεθόδων οφείλονται στο γεγονός ότι η αλβουμίνη που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ταννινών στη μέθοδο BSA, καταβυθίζει κυρίως προανθοκυανιδίνες με βαθμό πολυμερισμού που κυμαίνεται από 4 έως 8.

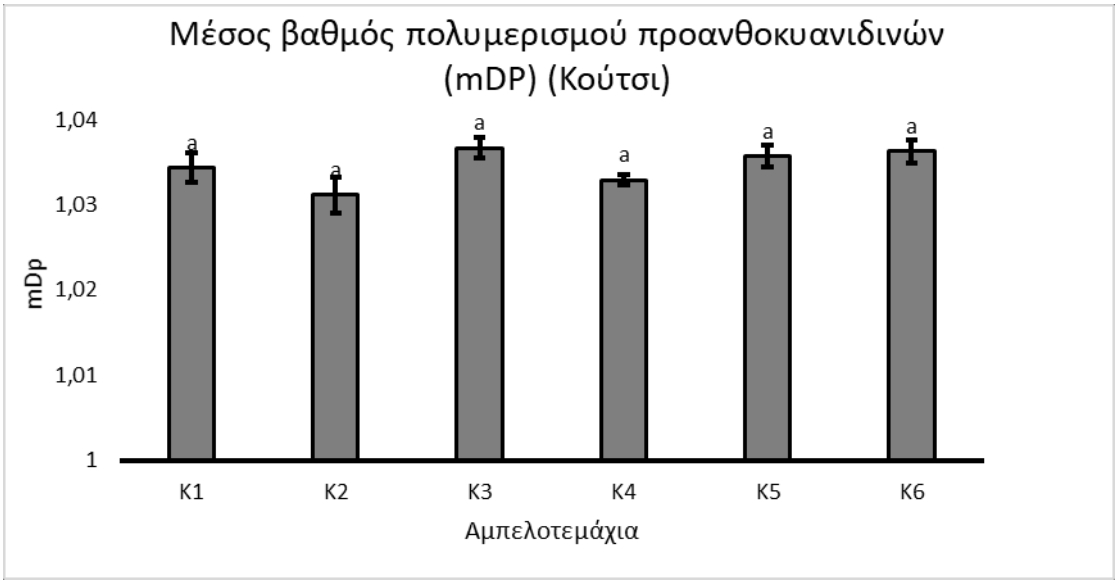


Διάγραμμα 23 Συγκέντρωση ταννινών (μέθοδος Harbertson και μέθοδος Sarneckis), εκφρασμένη σε mg κατεχίνης ανά λίτρο οίνου, των παραχθέντων οίνων από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 23, απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των ταννινών των οίνων από την Αρχαία Νεμέα. Για την έκφραση των αποτελεσμάτων της μεθόδου Harbertson (BSA) σε mg κατεχίνης ανά λίτρο οίνου, χρησιμοποιήθηκε πρότυπη ευθεία γνωστών συγκεντρώσεων κατεχίνης, με εξίσωση $y = 0{,}0055*x + 0{,}0003$ ($R^2 = 0{,}9995$), ενώ για την μέθοδο Sarneckis (MCP) η $y = 0{,}0119x - 0{,}005$ ($R^2 = 0{,}9997$). Η μέγιστη συγκέντρωση ταννινών με την BSA παρατηρείται στον οίνο του αμπελοτεμαχίου AN2 και ακολουθεί ο οίνος του AN5,χωρίς να παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους. Αντίστοιχα, με την μέθοδο MCP η υψηλότερη συγκέντρωση παρατηρείται στον οίνο του AN5. Η χαμηλότερη συγκέντρωση, και με τις δύο μεθόδους, απαντά στον οίνου του αμπελοτεμαχίου AN6.

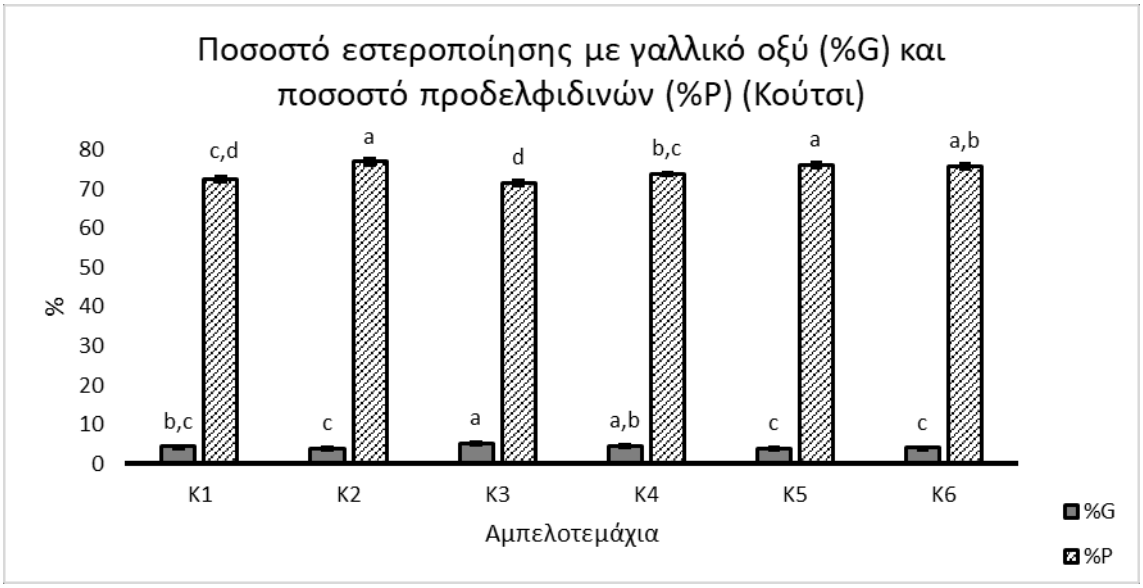
3.2.6 Μέσος βαθμός πολυμερισμού ταννινών (mDp) με μέθοδο υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC)

Τα αναλυτικά αποτελέσματα της μεθόδου παρατίθενται στον Πίνακα VIII του Παραρτήματος.



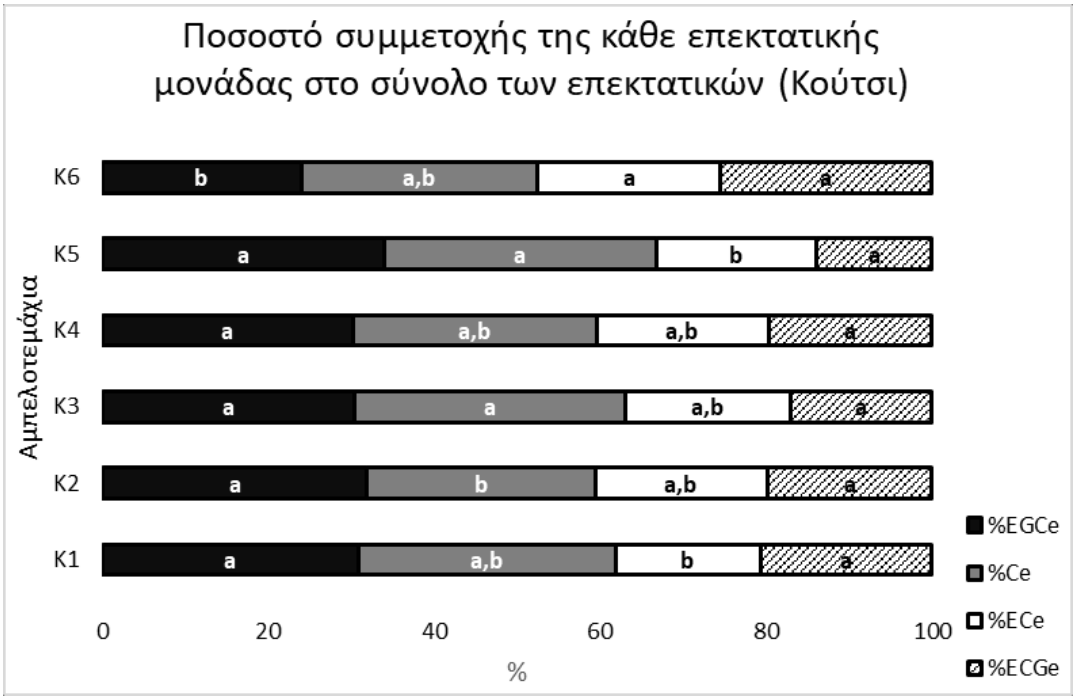
Διάγραμμα 24 Μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP) των ταννινών στους παραχθέντες οίνους από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα στο Κούτσι. . Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 24 απεικονίζεται ο μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP) των οίνων από το Κούτσι στον οποίο παρατηρείται στατιστική ομοιογένεια σε όλα τα δείγματα. Ο υψηλότερος mDP παρουσιάζεται στην υποζώνη K3 ενώ ο χαμηλότερος στην υποζώνη K2. Σε όλες τις υποζώνες παρατηρούνται μικρές τιμές στον mDP που κυμαίνονται από 1,031 μέχρι 1,037. Ο mDP δείχνει αρνητική συσχέτιση τόσο με την μέθοδο προσδιορισμού ταννινών με τη μεθόδου του Harbertson όσο και με τη μέθοδο Sarneckis ($r=-0.7532$ και $r=-0.7744$ αντίστοιχα, $p<0.05$)



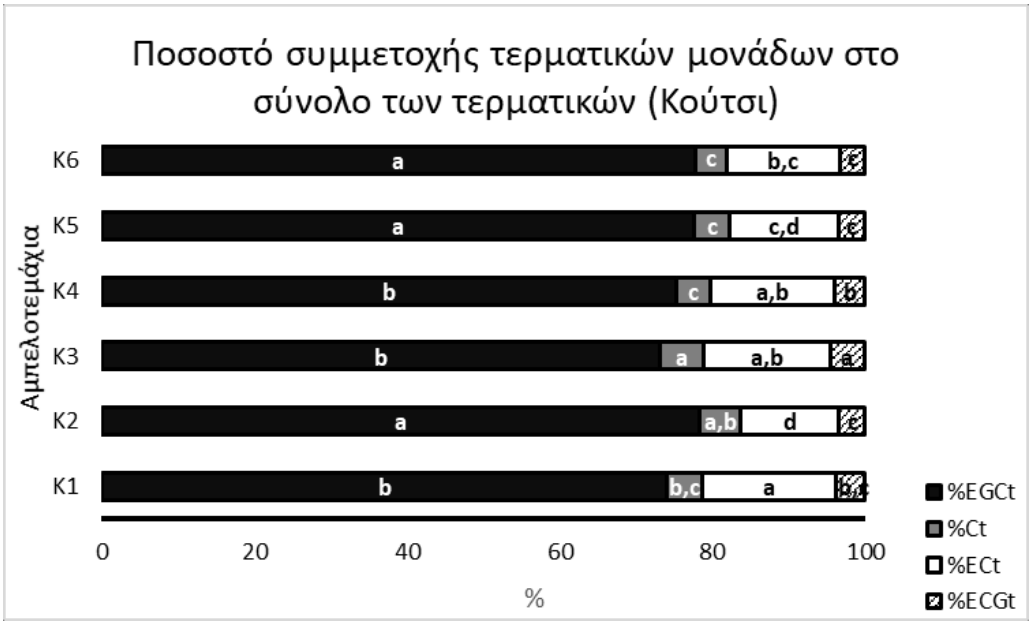
Διάγραμμα 25 Ποσοστό εστεροποίησης (%G) των ταννινών και ποσοστό προδελφιδινών (%P) στους παραχθέντες οίνους από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα στο Κούτσι. . Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 25 παρουσιάζεται αρχικά, το ποσοστό εστεροποίησης των ταννινών με γαλλικό οξύ (%G). Τα αμπελοτεμάχιο K3 εμφανίζει το υψηλότερο ποσοστό (5,07%), χωρίς να διαφέρει όμως στατιστικά από το K4 (4,57%) που ακολουθεί. Το χαμηλότερο ποσοστό απαντά στον K5, ο οποίος όμως παρουσιάζει στατιστική ομοιογένεια με όλους τους οίνους εκτός των K3 και K4. Όσον αφορά το ποσοστό προδελφιδινών (%P) σημειώνονται ιδιαιτέρως υψηλές τιμές. Η υψηλότερη τιμή παρατηρείται στον K2 (76,97%), που δεν σημειώνει όμως στατιστικές διαφορές με τους οίνους των απελοτεμαχίων K5 και K6. Το χαμηλότερο %P σημειώνεται στον οίνο του K3 (71,54%).



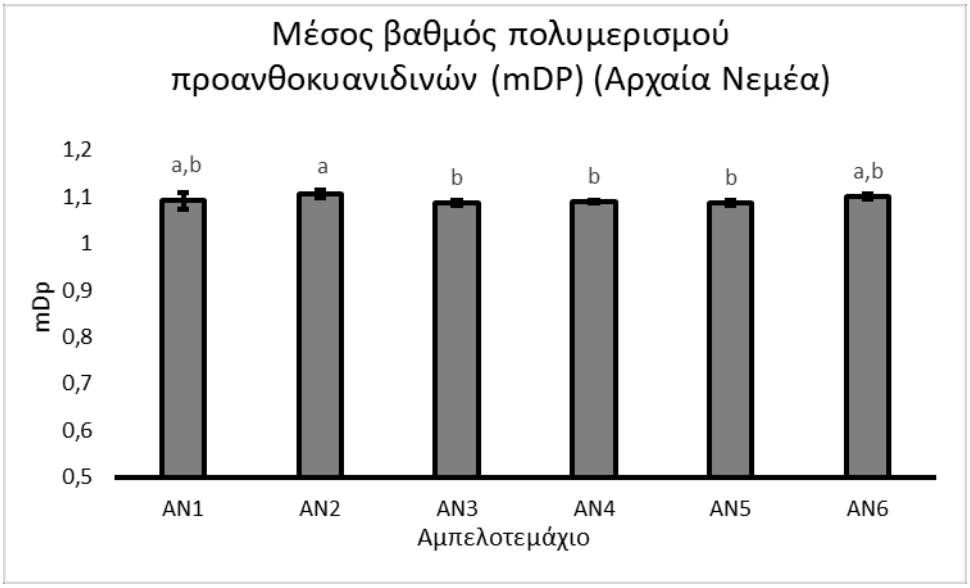
Διάγραμμα 26 Ποσοστό συμμετοχής της κάθε επεκτατικής μονάδας (%Ce, (+)-κατεχίνη; %ECe, (-)-επικατεχίνη; %ECGe, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης και %EGC επιγαλλοκατεχίνη) στο σύνολο των επεκτατικών στους παραχθέντες οίνους από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα στο Κούτσι. . Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, p < 0.05)

Στο Διάγραμμα 26 παρατηρούμε ότι στους οίνους K2,K4 και K5 κυρίαρχη επεκτατική μονάδα είναι η EGCe η οποία, στο σύνολο των οίνων, παρουσιάζει μέγιστο ποσοστό στο οίνο της υποζώνης K5 (34,05%) και ελάχιστη στον οίνο της υποζώνης K6 (24,01%) με στατιστικά σημαντική διαφορά. Στους οίνους των αμπελοτεμαχίων K1,K3 και K6 κυρίαρχη επεκτατική μονάδα είναι η Ce η οποία παρουσιάζει μέγιστη τιμή, ως προς το σύνολο των εξεταζόμενων οίνων, στον K5 (32,70%) χωρίς σημαντική στατιστική διαφορά από τους οίνους K1,K3,K4 και K6, και ελάχιστη στον K2 (27,54%),που δεν εμφανίζει στατιστικές διαφορές με τους K1, K4 και K6, σε επίπεδο σημαντικότητας $p<0.05$. Η ECe κυμαίνεται από 17,45% (K1) έως 22,05% (K6) με σημαντικά στατιστικές διαφορές μόνο μεταξύ του δείγματος K6 με τα K1 και K5. Τέλος η ECGe εμφανίζει στατιστική ομοιογένεια σε όλους τους οίνους με ποσοστά από 13,94% (K5) έως 25,46% (K6), η οποία οφείλεται στην αυξημένη τυπική απόκλιση που παρουσίασαν οι οίνοι.



Διάγραμμα 27 Ποσοστό συμμετοχής των τερματικών μονάδων (%Ct, (+)-κατεχίνη και %ECt, (-)-επικατεχίνη; %ECGe, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης και %EGC επιγαλλοκατεχίνη)) στο σύνολο των επεκτατικών στους παραχθέντες οίνους από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα στο Κούτσι.. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 27 παρατηρείται ότι η EGCt αποτελεί την τερματική μονάδα με τα υψηλότερα ποσοστά σε όλους τους οίνους. Στους οίνους K2, K5 και K6 εμφανίζει στατιστική ομοιογένεια, και απαντούν οι μέγιστες τιμές, από 77,66% (K5) έως 78,36% (K2). Στους οίνους των αμπελοτεμαχίων K1, K3 και K4 σημειώνονται μικρότερες τιμές, οι οποίες όμως χαρακτηρίζονται από στατιστική ομοιογένεια, και κυμαίνονται από 73,05 (K5) έως 75,19% (K4). Δεύτερη σε ποσοστά τερματική ομάδα, σε όλους τους οίνους, είναι η ECt με μέγιστη τιμή στον οίνο της υποζώνης K1 (17,54%) και ελάχιστη στον K2 (12,97%). Η Ct συμμετέχει σε μικρό ποσοστό στο σύνολο των τερματικών μονάδων όλων των οίνων, με μέγιστη συμμετοχή στον οίνο της υποζώνης K3 (5,79%) και ελάχιστη στον K6 (4,16%), ο οποίος εμφανίζει στατιστική ομοιογένεια με όλους τους οίνους εκτός των K2 και K3. Τέλος, τα χαμηλότερα ποσοστά σε όλους τους οίνους απαντά η ECGt, με μέγιστη ποσοστιαία αναλογία στον K3 (4,62%), που διαφέρει στατιστικά με όλα τα υπόλοιπα δείγματα, και ελάχιστη στον K6 (3,23%).

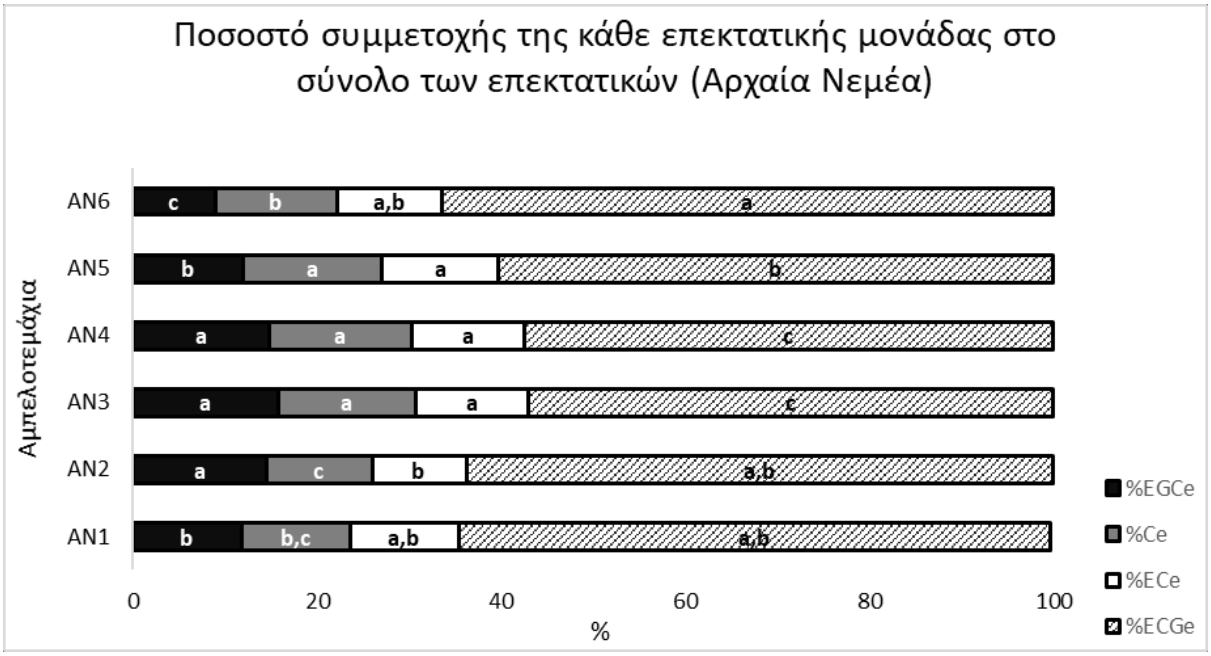


Διάγραμμα 28 Μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP) των ταννινών στους παραχθέντες οίνους από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας. . Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 28 απεικονίζεται ο μέσος βαθμός πολυμερισμού (mDP) των οίνων της Αρχαίας Νεμέας. Ο υψηλότερος mDP παρουσιάζεται στην υποζώνη AN2 (1,11) ενώ ο χαμηλότερος στην υποζώνη AN5 (1,08). Σε όλες τις υποζώνες παρατηρούνται μικρές τιμές στον mDP, μεγαλύτερες όμως από αυτές που σημειώθηκαν στους οίνους από το Κούτσι (Διάγραμμα 24).

Διάγραμμα 29 Ποσοστό εστεροποίησης (%G) των ταννινών και ποσοστό προδελφιδινών (%P) στους παραχθέντες οίνους από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας . Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

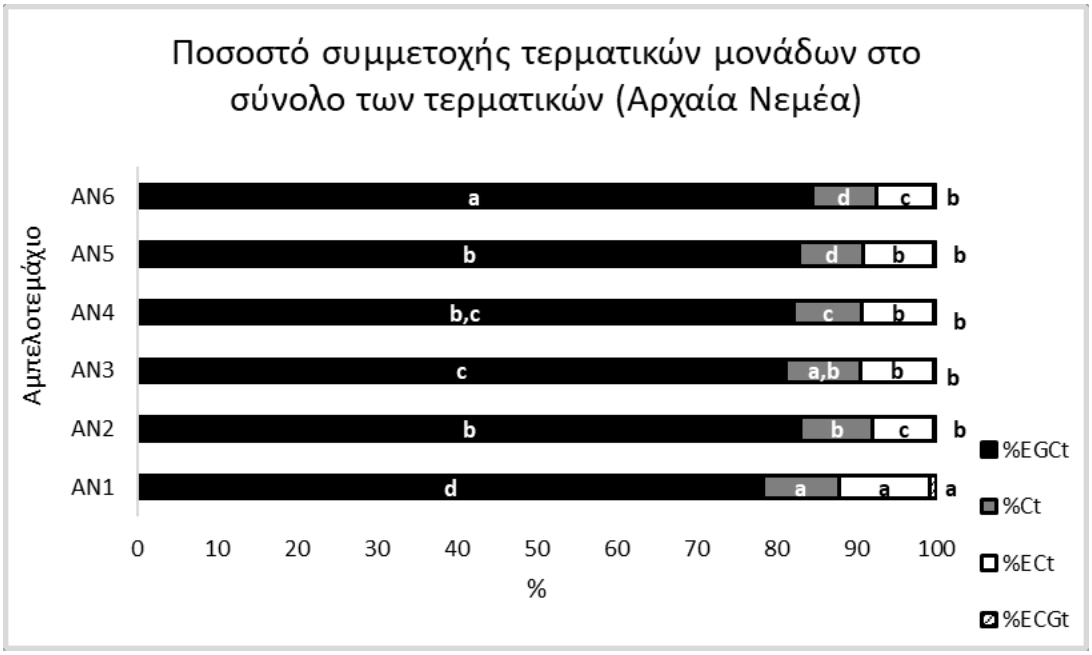
Στο Διάγραμμα 29, παρουσιάζεται το ποσοστό εστεροποίησης των ταννινών με γαλλικό οξύ (%G). Τα αμπελοτεμάχιο AN6 εμφανίζει το υψηλότερο ποσοστό (6,30%), χωρίς να διαφέρει όμως στατιστικά από το AN2 (6,42%) που ακολουθεί. Το χαμηλότερο ποσοστό απαντά στο αμπελοτεμάχιο AN5(5,07%), το οποίο όμως παρουσιάζει στατιστική ομοιογένεια με όλα τα αμπελοτεμάχια εκτός των AN2 και AN6. Όσον αφορά το ποσοστό προδελφιδινών (%P), και εδώ όπως και στους οίνους από το Κούτσι (Διάγραμμα 25), παρουσιάζει υψηλά ποσοστά. Η υψηλότερη τιμή παρατηρείται στον AN6 (77,64%), που δεν σημειώνει όμως στατιστικές διαφορές με το AN5 (77,24%). Το χαμηλότερο %P σημειώνεται στο AN1 (72,78%), που διαφέρει στατιστικά με όλα τα υπόλοιπα δείγματα.



Διάγραμμα 30 Ποσοστό συμμετοχής της κάθε επεκτατικής μονάδας (%Ce, (+)-κατεχίνη; %ECe, (-)-επικατεχίνη; %ECGe, γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης και %EGC επιγαλλοκατεχίνη) στο σύνολο των επεκτατικών στους παραχθέντες οίνους από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 30 παρατηρούμε ότι σε όλους τους οίνους κυρίαρχη επεκτατική μονάδα είναι η ECGe η οποία παρουσιάζει μέγιστο ποσοστό στο οίνο της υποζώνης AN6 (66,4%) και ελάχιστη στον οίνο της υποζώνης AN3 (57,04%) που παρουσιάζει στατιστική διαφορά με όλους τους οίνους εκτός του AN4. Οι υπόλοιπες επεκτατικές μονάδες εμφανίζουν παρεμφερή συμμετοχή στο σύνολο των επεκτατικών. Η Ce .κυμαίνεται από 11,50% (K2) έως 15,59% (K4), η ECe από 10,23% (K2) έως 12,61% (K5) και η EGCe από 8,98% έως 15,76% (K3). Το προφίλ συμμετοχής των επεκτατικών μονάδων στο

σύνολο των επεκτατικών, των οίνων της Αρχαίας Νεμέας, εμφανίζει σημαντικές διαφορές με αυτό των οίνων από το Κούτσι (Διάγραμμα 26).

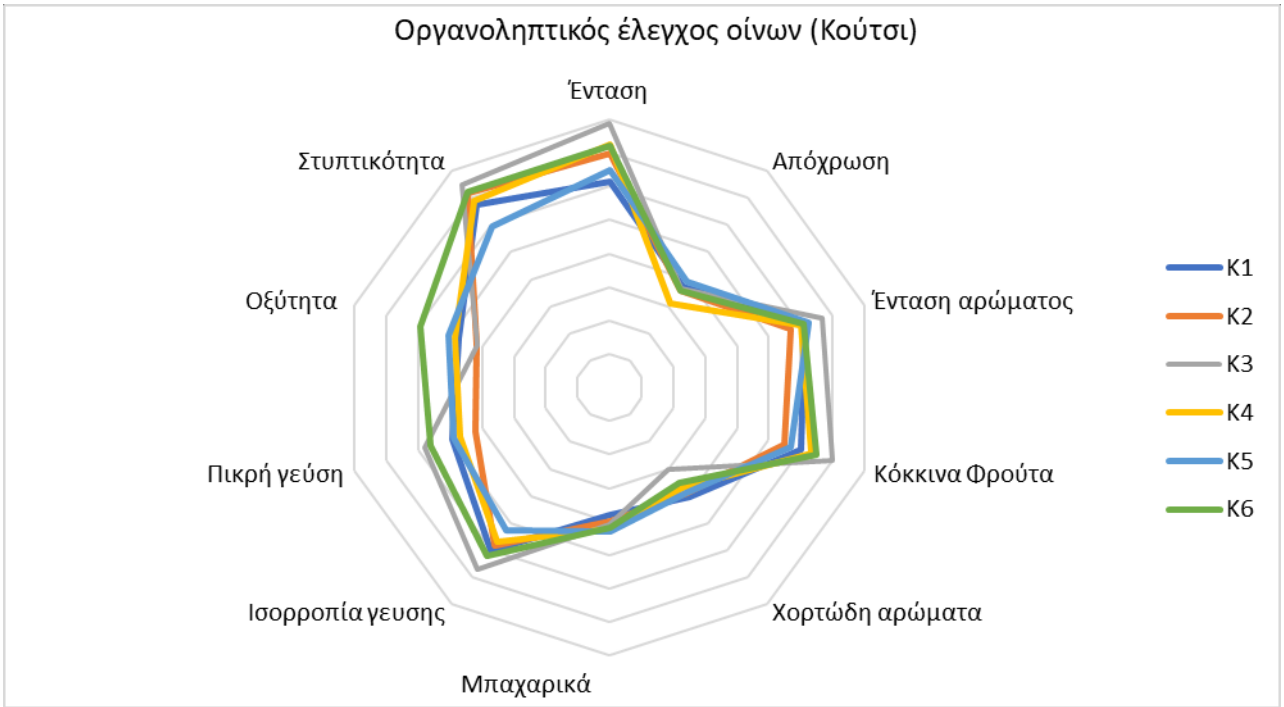


Διάγραμμα 31 Ποσοστό συμμετοχής των τερματικών μονάδων (%Ct, (+)-κατεχίνη και %ECt, (-)-επικατεχίνη) στο σύνολο των επεκτατικών στους παραχθέντες οίνους από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα στο Κούτσι. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα αμπελοτεμάχια διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 31 παρατηρείται ότι η EGCt αποτελεί την τερματική μονάδα με τα υψηλότερα ποσοστά σε όλους τους οίνους. Στον οίνο AN1 εμφανίζει μέγιστη τιμή (84,50%) με σημαντικά στατιστική διαφορά από όλους τους υπόλοιπους οίνους , ακολουθούν οι οίνοι AN2 (83,01%) και AN5 (82,91%) οι οποίοι δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά και η ελάχιστη τιμή απαντά στον οίνο AN3 (81,22%). Δεύτερη σε συμμετοχή στις συνολικές τερματικές μονάδας, για όλους τους οίνους, εμφανίζεται η ECt με τιμές από 7,26% (AN6) έως 11,45% (AN1). Στον οίνο της υποζώνης AN6, απαντά το μέγιστο ποσοστό της Ct ενώ τα ελάχιστα ποσοστά παρουσιάζονται στους οίνους AN5 και AN6, οι οποίοι δεν εμφανίζουν στατιστική διαφορά μεταξύ τους. Τέλος, η ποσοστιαία αναλογία της ECG στις συνολικές τερματικές μονάδες είναι πολύ μικρή, με μέγιστο ποσοστό 0,73% στον AN1, που διαφέρει στατιστικά με όλα τα υπόλοιπα δείγματα.

3.2.7 Οργανοληπτικός έλεγχος

Οι αναλυτικοί μέσοι όροι του κάθε δείγματος παρατίθενται στον Πίνακα IX του Παραρτήματος



Διάγραμμα 32 Αποτελέσματα οργανοληπτικού ελέγχου των , των παραχθέντων οίνων από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα στο Κούτσι.

Σύμφωνα με τους δοκιμαστές η υψηλότερη ένταση χρώματος είναι αυτή του οίνου K3 και η χαμηλότερη του K1, παρουσιάζοντας στατιστικά σημαντική διαφορά, ενώ την χαμηλότερη απόχρωση (περισσότερες μωβ ανταύγειες) σημείωσαν στον οίνο K4 και την υψηλότερη (περισσότερες πορτοκαλί ανταύγειες) στον οίνο K5,χωρις να παρουσιάζουν όμως στατιστικά σημαντικές διαφορές οι μεταξύ τους βαθμολογίες. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 12, στο οποίο παρουσιάζονται τα χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων από τον αμπελώνα στο Κούτσι, τα αποτελέσματα των δοκιμαστών σχεδόν ταυτίζονται με τα αποτελέσματα των αναλύσεων των χρωματικών χαρακτηριστικών. Την υψηλότερη βαθμολογία στην ένταση αρώματος λαμβάνει ο οίνος του αμπελοτεμαχίου K3, ο οποίος λαμβάνει επίσης και την υψηλότερη βαθμολογία στο κριτήριο «Κόκκινα φρούτα» (με στατιστικά σημαντική διαφορά) που θεωρούνται ποικιλιακά αρώματα του Αγιωργίτικου, όπως και της πλειονότητας των ερυθρών οίνων. Η χαμηλότερη βαθμολογία τόσο για την ένταση αρώματος όσο και για τα κόκκινα φρούτα, απαντά στον οίνο της υποζώνης K2. Οι δοκιμαστές βαθμολόγησαν τον οίνο K1 με την υψηλότερη βαθμολογία για το κριτήριο «Χορτώδη αρώματα», τα οποία συνδέονται την πλήρη ωρίμανση της πρώτης ύλης. Οι τιμές που λαμβάνει το K1 τόσο για την συγκέντρωση του σε αμμωνιακό άζωτο (Διάγραμμα

11) όσο και για την ποσοστιαία αναλογία των ταννινών των φλοιών και των γιγάρτων ως προς το συνολικό φαινολικό φορτίο (Διάγραμμα 10), αποτελούν σημαντικά δείγματα ελλειμματικής ωρίμανσης των ραγών κατά τον τρύγο. Για το ίδιο χαρακτηριστικό ο οίνος Κ3 έλαβε την χαμηλότερη βαθμολογία, με στατιστικά σημαντική διαφορά από όλους τους άλλους οίνους. Στα αρώματα μπαχαρικών, η υψηλότερη βαθμολογία δόθηκε στον οίνο της υποζώνης Κ5, ενώ η χαμηλότερη σε αυτόν της Κ1. Ως τον πιο ισορροπημένο γευστικά οίνο, οι δοκιμαστές επέλεξαν τον Κ3, ενώ για το συγκεκριμένο κριτήριο η χαμηλότερη βαθμολογία δόθηκε στον οίνο Κ5. Οι δοκιμαστές βρήκαν ως πιο όξινο τον οίνο Κ6, με στατιστικά σημαντική διαφορά, ενώ ως λιγότερο όξινο τον οίνο Κ3. Για την πικρή γεύση, την υψηλότερη βαθμολογία σημείωσε ο οίνος Κ3, ενώ την χαμηλότερη ο οίνος Κ2. Τέλος, η αίσθηση της στυπτικότητας χαρακτηρίστηκε από τους δοκιμαστές ως περισσότερο αυξημένη στον οίνο Κ3 και την μικρότερη βαθμολογία για το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό λαμβάνει ο οίνος Κ5. Τα αποτελέσματα των δοκιμαστών ως προς το κριτήριο της στυπτικότητας, συμφωνούν με αυτά της μεθόδου Harbertson (Διάγραμμα 22) που αποτελεί δείκτη της χημικής στυπτικότητας των οίνων. Οι διαφορές που παρουσιάζονται ως προς την όξινη και την πικρή γεύση, μεταξύ των χημικών αναλύσεων και της βαθμολογίας του οργανοληπτικού ελέγχου από τους δοκιμαστές, πιθανώς οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών του οίνου. Τη μεγαλύτερη βαθμολογία συγκέντρωσε ο οίνος Κ3 (59,1 βαθμούς) ενώ την χαμηλότερη ο οίνος Κ2 (50,3 βαθμούς).

Διάγραμμα 33 Αποτελέσματα οργανοληπτικού ελέγχου των , των παραχθέντων οίνων από σταφύλια από τις υποζώνες του αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας.

Σύμφωνα με τους δοκιμαστές η υψηλότερη ένταση χρώματος είναι αυτή του οίνου AN5 και η χαμηλότερη του AN2, ενώ την χαμηλότερη απόχρωση (περισσότερες μωβ ανταύγειες) σημείωσαν στον οίνο AN5 και την υψηλότερη (περισσότερες πορτοκαλί ανταύγειες) στον οίνο AN1. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 13, στο οποίο παρουσιάζονται τα χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων από τον αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας, τα αποτελέσματα των δοκιμαστών σχεδόν ταυτίζονται με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των χρωματικών χαρακτηριστικών. Την υψηλότερη βαθμολογία στην ένταση αρώματος λαμβάνει ο οίνος του αμπελοτεμαχίου AN1, ενώ την υψηλότερη βαθμολογία στο κριτήριο «Κόκκινα φρούτα», που θεωρούνται ποικιλιακά αρώματα του Αγιωργίτικου, όπως και της πλειονότητας των ερυθρών οίνων, λαμβάνει ο οίνος του αμπελοτεμαχίου AN6. Η χαμηλότερη βαθμολογία τόσο για την ένταση αρώματος όσο και για τα κόκκινα φρούτα, απαντά στον οίνο της υποζώνης AN2. Οι δοκιμαστές βαθμολόγησαν τον οίνο AN2 με την υψηλότερη βαθμολογία για το κριτήριο «Χορτώδη αρώματα», τα οποία συνδέονται με άωρη πρώτη ύλη. Στα αρώματα μπαχαρικών, η υψηλότερη βαθμολογία δόθηκε στον οίνο της υποζώνης AN5, ενώ η χαμηλότερη σε αυτόν της AN4. Ως τον πιο ισορροπημένο γευστικά οίνο, οι δοκιμαστές επέλεξαν τον AN4, ενώ για το συγκεκριμένο κριτήριο η χαμηλότερη βαθμολογία δόθηκε στον οίνο AN2. Οι δοκιμαστές βρήκαν ως πιο όξινο τον οίνο

ΑΝ3, ενώ ως λιγότερο όξινο τον οίνο ΑΝ2. Για την πικρή γεύση, την υψηλότερη βαθμολογία σημείωσε ο οίνος ΑΝ5, ενώ την χαμηλότερη ο οίνος ΑΝ3. Τέλος, η αίσθηση της στυπτικότητας χαρακτηρίστηκε από τους δοκιμαστές ως περισσότερο αυξημένη στον οίνο ΑΝ5 και την μικρότερη βαθμολογία για το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό λαμβάνει ο οίνος ΑΝ1. Τα αποτελέσματα των δοκιμαστών ως προς το κριτήριο της στυπτικότητας, συμφωνούν με αυτά της μεθόδου Harbertson (Διάγραμμα 23) που αποτελεί δείκτη της χημικής στυπτικότητας των οίνων. Οι διαφορές που παρουσιάζονται ως προς την όξινη και την πικρή γεύση, μεταξύ των χημικών αναλύσεων και της βαθμολογίας του οργανοληπτικού ελέγχου από τους δοκιμαστές, πιθανώς οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών του οίνου.

3.2.8 Εδαφολογικές αναλύσεις

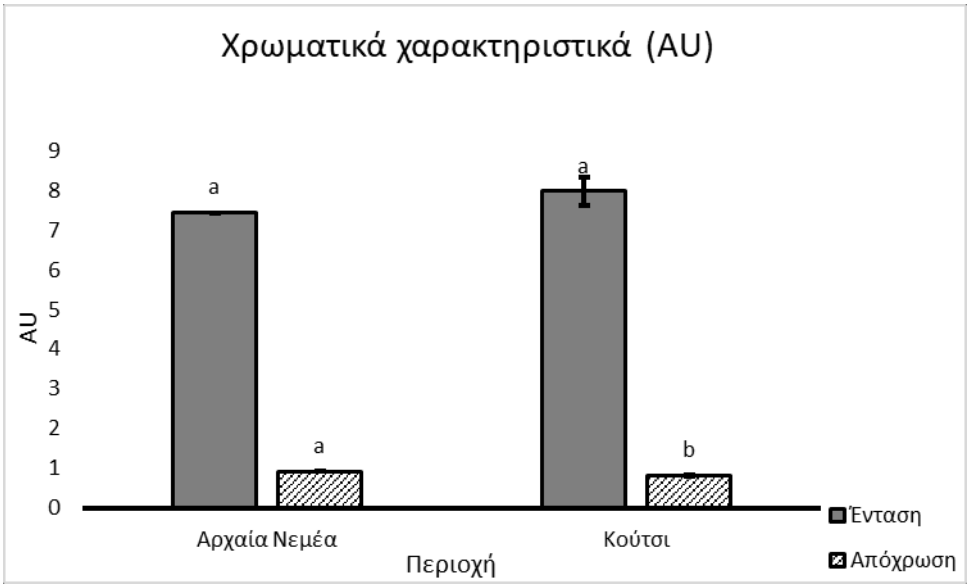
Τα αναλυτικά αποτελέσματα των εδαφολογικών αναλύσεων παρατίθενται στον Πίνακα Χ του Παραρτήματος.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Πίνακας Χ, Παράρτημα), όλα τα εδάφη κατατάσσονται στα αργιλώδη (βαριάς σύστασης εδάφη). Εδάφη αργιλικά, χαρακτηρίζονται από αυξημένο πορώδες, συγκρατώντας μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας, η οποία απελευθερώνεται στο ριζικό σύστημα αργά και προοδευτικά. Το pH των εδαφών κυμαίνεται από 7,68 έως 8,01 και χαρακτηρίζεται ως μέτρια αλκαλικό (με εξαίρεση τους επιφανειακούς ορίζοντες Κ1 και Κ6 που χαρακτηρίζονται ως ασθενώς αλκαλικοί). Το pH του εδάφους εμφανίζει θετική συσχέτιση με την ένταση του χρώματος ($r=0.7073$, $p<0.05$), με τις ολικές ανθοκυάνες ($r=0.6304$, $p<0.05$), τις ολικές ταννίνες (BSA) ($r=0.7053$, $p<0.05$), ενώ αρνητική συσχέτιση εμφανίζει με τα ολικά φαινολικά τόσο με τη μέθοδο του δείκτη φαινολικών ουσιών όσο και με την μέθοδο Folin-Ciocalteau ($r=-0.6770$ και $r=-0.7098$ αντίστοιχα, $p<0.05$). Η οργανική ουσία των εδαφών λαμβάνει τιμές από 0,9% έως 2,88%. Με δεδομένο τα ποσοστά αργίλου των αμπελοτεμαχίων (Πίνακας Χ, Παράρτημα), οι επιφανειακοί ορίζοντες χαρακτηρίζονται ως φτωχοί (Κ2, Κ4 και Κ6) και μέτριοι (Κ1, Κ3 και Κ6) σε οργανική ουσία, ενώ οι ορίζοντες με βάθος 30-60cm χαρακτηρίζονται ως πολύ φτωχοί (Κ4 και Κ6) και φτωχοί (Κ1,Κ2,Κ3 και Κ5) σε οργανική ουσία. Η περιεκτικότητα ενός εδάφους σε οργανική ουσία είναι ιδιαιτέρως σημαντική, καθώς αποτελεί βασική πηγή ανόργανου αζώτου για τα πρέμνα. Το ποσοστό οργανικής ουσίας των εδαφών παρουσιάζει ισχυρά αρνητική συσχέτιση με τις ολικές ανθοκυάνες των οίνων ($r=-0.8310$, $p<0.01$) και αρνητική συσχέτιση με τα ολικά φαινολικά συστατικά των οίνων και με τις δύο μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν ($r=-0.5990$ με τον ΔΦΟ και $r=-0.6320$ με την μέθοδο Folin-Ciocalteau, $p<0.05$). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των εδαφών

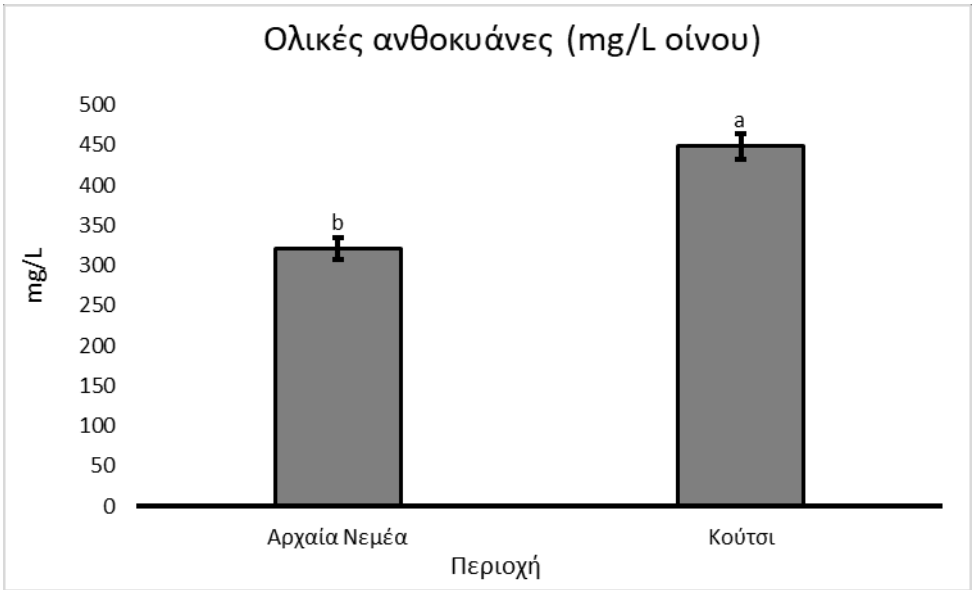
(ECa) κυμαίνεται από 0,28mS/cm έως 0,48mS/cm και οι τιμές αυτές θεωρούνται κανονικές. Οι υψηλότερες τιμές εμφανίζονται στο K1 και K5 τα οποία με βάση την κλίση του αμπελώνα χαρακτηρίζονται ως κατώτερα και μεσαία τμήματα. Η ECa παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση μόνο με τις ολικές ανθοκυάνες των οίνων ($r=-0.8942$, $p<0.05$). Η περιεκτικότητα του εδάφους σε ανταλλάξιμο κάλιο παίρνει τιμές από 0,1meq/100g εδάφους έως 1,2meq/100g εδάφους και εμφανίζει θετική συσχέτιση με το ποσοστό εκχυλισιμότητας των ανθοκυανών από τους φλοιούς στο γλεύκος ($r=0,8424$, $p<0,05$)

3.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο περιοχών

Πέρα από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των υποζωνών του κάθε αμπελώνα, σημαντικά αποτελέσματα διεξήχθησαν και μέσω της σύγκρισης των δύο αμπελώνων. Η αμπελουργική ζώνη της Νεμέας, όπως προαναφέρθηκε, παρουσιάζει πολύ μεγάλη παραλλακτικότητα λόγω της έκτασης στην οποία εκτίνεται, η οποία δημιουργεί διαφορετικές εδαφικές και κλιματικές συνθήκες εντός της ίδιας ζώνης. Τα αναλυτικά αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα XIII του Παραρτήματος.

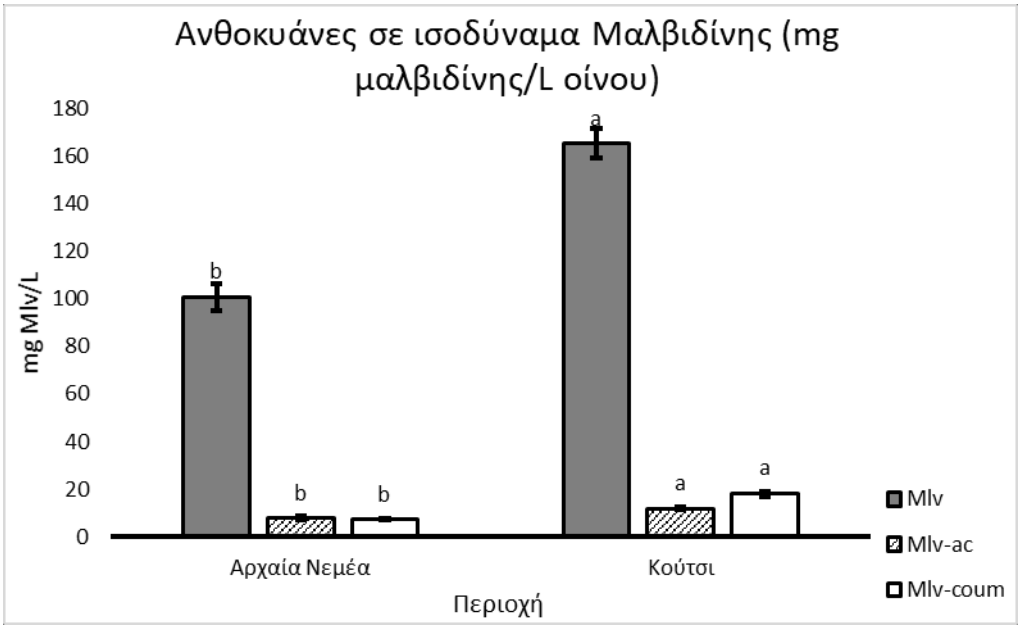


Διάγραμμα 34 Σύγκριση των μέσων όρων των χρωματικών χαρακτηριστικών των οίνων των δύο αμπελώνων. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις περιοχές διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (t-test, $p<0.05$).



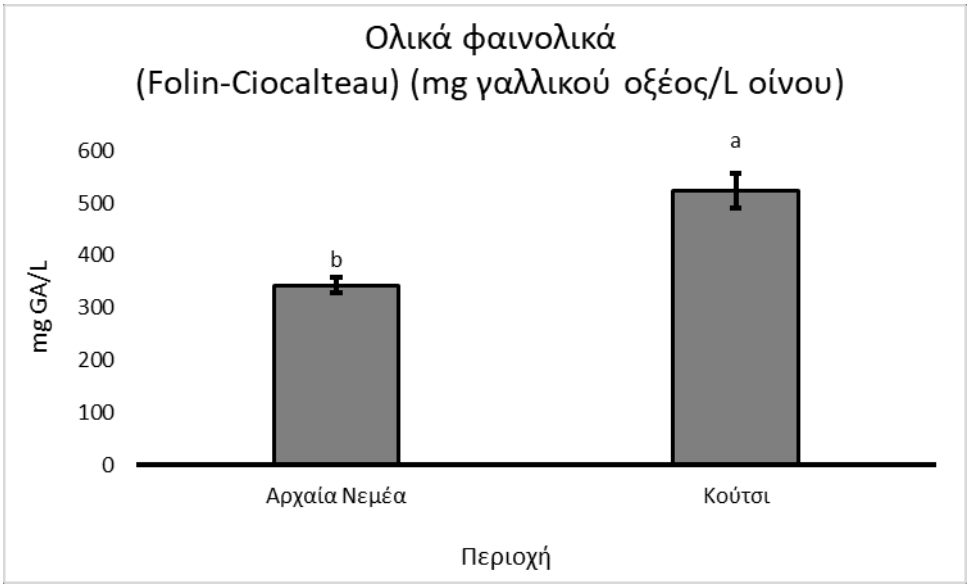
Διάγραμμα 35 Σύγκριση των μέσων όρων της συγκέντρωσης ολικών ανθοκυανών των οίνων των δύο αμπελώνων. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις περοχές διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (t-test, $p<0.05$).

Στα Διαγράμματα 34 και 35 παρουσιάζονται τα μέσα χρωματικά χαρακτηριστικά και η μέση συγκέντρωση των ολικών ανθοκυανών των παραχθέντων οίνων από τις δύο περιοχές που μελετήθηκαν. Παρατηρούμε, ότι οι οίνοι από τον αμπελώνα στο Κούτσι παρουσίασαν υψηλότερη συγκέντρωση ολικών ανθοκυανών συγκριτικά με τους οίνους της Αρχαίας Νεμέας με στατιστικά σημαντική διαφορά. Το γεγονός αυτό, πιθανώς οφείλεται στις διαφορές αναγλύφου και υψομέτρου μεταξύ των δύο περιοχών. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.1, ο απελώνας στο Κούτσι βρίσκεται σε υψόμετρο περίπου 500 μέτρωνκαι εμφανίζει μεγαλύτερη κλίση συγκριτικά με τον αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας, ο οποίος βρίσκεται σε υψόμετρο περίπου 300 μέτρων. Το γεωγραφικό πλάτος και το υψόμετρο επιδρούν στην συγκέντρωση ανθοκυανών. Έχει παρατηρηθεί σε μελέτες, αύξηση της συγκέντρωσης ανθοκυανών σε αμπελώνες που βρίσκονται σε μεγάλα υψόμετρα (Bertelli A., et al., 2008) και πιθανών οφείλεται στις επικρατούσες συνθήκες μεσοκλίματος. Η υψηλότερη συγκέντρωση ολικών ανθοκυανών δεν αποτυπώθηκε στην ένταση του χρώματος των οίνων. Οι οίνοι των δύο περιοχών, δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ως προς την έντασή τους. Αυτό, μπορεί να οφείλεται στον βαθμό ιονισμού των ανθοκυανών, καθώς και στο γεγονός ότι όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 36, που ακολουθεί, οι οίνοι από το Κούτσι, εμφάνισαν υψηλότερη συγκέντρωση κουμαρικού εστέρα της μαλβιδίνης, ο οποίος παρουσιάζει μικρότερη εκχυλισιμότητα, συγκριτικά με τους ακετογλυκοζίτες και τους μη ακυλιωμένους γλυκοζίτες (Leone A., Notte E. and Gambacorta G., 1984, Roggero J., Ragonnet B. and Coen S., 1984).



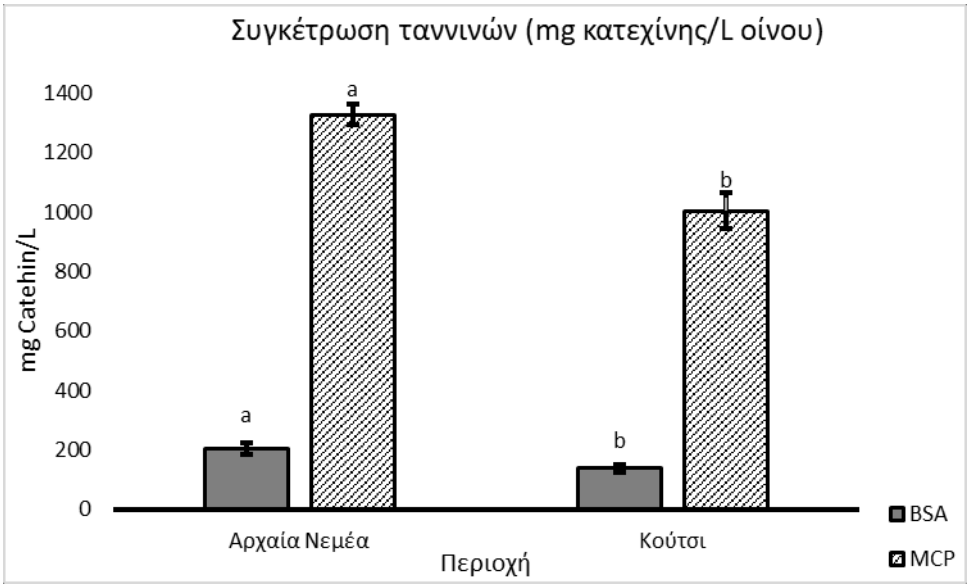
Διάγραμμα 36 Ανθοκυάνες με HPLC εκφρασμένες σε ισοδύναμα μαλβιδίνης των οίνων από σταφύλια των δύο περιοχών. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις περιοχές διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (t-ttest, $p < 0.05$). Στο υπόμνημα: Mlv, 3-O-μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης, Mlv-ac, οξικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης, Mlv-coum, κουμαρικός εστέρας του 3-O-μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης

Η συγκέτρωση μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης, καθώς και του οξικού και κουμαρικού εστέρα του μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης εμφανίζει μέγιστες τιμές με στατιστικά σημαντική διαφορά, στους οίνους που προήλθαν από σταφυλές από τον αμπελώνα στο Κούτσι. Η κλίση και το υψόμετρο του αμπελώνα, επηρεάζουν σημαντικά το ποσοστό ακτινοβολίας που δέχονται οι σταφυλές. Η ηλιακή ακτινοβολία, διεγύρει το μηχανισμό βιοσύνθεσης φαινολικών συστατικών (Ribereau- Gayon P., *et al*., 1998) και τη μετατροπή των των λευκοανθοκυανών σε ανθοκυάνες, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση της έντασης της φωτοσύνθεσης, όπου προωθεί την συσσώρευση σακχάρων, τα οποία είναι οι απαραίτητες ενώσεις για την σύνθεση των ανθοκυανών (Iacona T., *et al*., 2012). Επιπλέον, η εντονότερη κλίση ενός αμπελώνα, σε συνδιασμό με τις φυσικοχημικές ιδιότητες τολυ εδάφους, οδήγεί σε μείωση της διαθέσιμης εδαφικής υγρασίας και ευννοείται έτσι η αύξηση της συγκέντρωσης ανθοκυανών. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, αυξημένη κλίση οδηγεί σε σχετικά αβαθή εδάφη στα ανώτερα τμήματα του αμπελώνα με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγαλύτερη συγκέντρωση σακχάρων και ανθοκυανών (Nadal M, Sumpta M and Lampreave M., 2008).



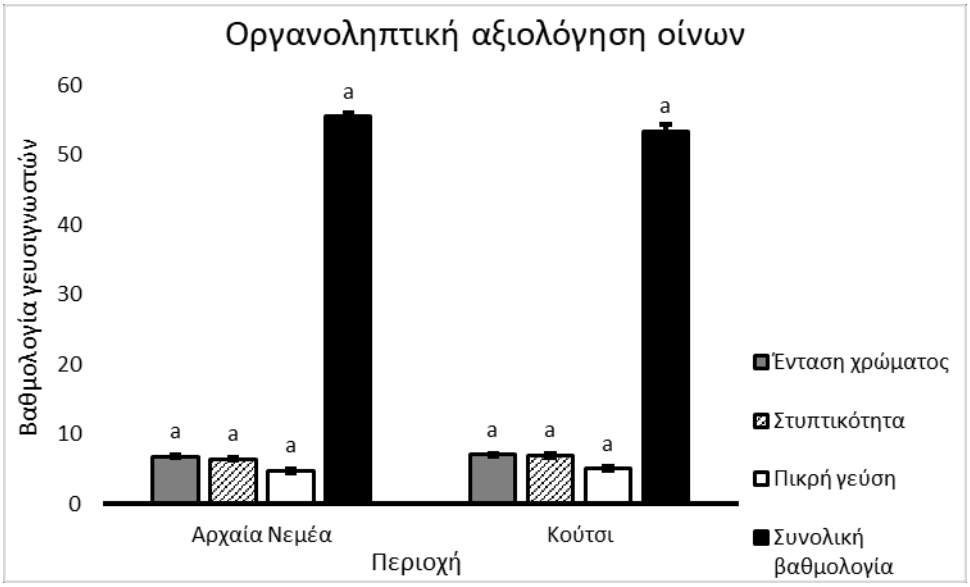
Διάγραμμα 37 Μέση συγκέντρωση ολικών φαινολικών συστατικών (μέθοδος Folin-Ciocalteau) των παραχθέντων οίνων των δύο περιοχών. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις περιοχές διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (t- test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 37 παρουσιάζεται η μέση συγκέντρωση των οίνων των δύο περιοχών σε φαινολικά συστατικά, εκφρασμένα σε mg γαλλικού οξέος ανά λίτρο οίνου. Οι οίνοι που προήλθαν από σταφυλές του αμπελώνα στο Κούτσι, εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών συστατικών με στατιστικά σημαντική διαφορά από τους οίνους της Αρχαίας Νεμέας. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το υψόμετρο φαίνεται να επιδρά θετικά στη βιοσύνθεση και συσσώρευση φαινολικών συστατικών στις ράγες.



Διάγραμμα 38 Μέση συγκέντρωση ταννινών (μέθοδος Harbertson και μέθοδος Sarneckis), εκφρασμένη σε mg κατεχίνης ανά λίτρο οίνου, των παραχθέντων οίνων των δύο περιοχών. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις περιοχές διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (t- test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 38, παρουσιάζεται η μέση συγκέντρωση ταννινών των οίνων των δύο περιοχών, εκφρασμένη σε mg κατεχίνης ανά λίτρο οίνου. Η μέγιστη συγκέντρωση ταννινών, και με τις δύο μεθόδους, απαντά στους οίνους της Αρχαίας Νεμέας με στατιστικά συμαντική διαφορά από τους οίνους που προήλθαν από σταφυλές του αμπελώνα της περιοχής Κούτσι. Το γεγονός αυτό, πιθανώς οφείλεται στην εκχυλισιμότητα των ταννινών από τους φλοιούς στον οίνο. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, σημαντική διαφορά παρατηρήθηκε στην εκχυλισιμότητα των ταννινών με τις σταφυλές που δέχονταν μεγαλύτερη ηλιακή ακτινοβολία να παρουσιάζουν μικρότερο ποσοστό εκχυλισιμότητας συγκριτικά με τις σταφυλές που δέχονταν λιγότερη ηλιακή ακτινοβολία (Koyama K., et al., 2012).



Διάγραμμα 39 Μέσος όρος βαθμολογίας της οργανοληπτικλης αξιολόγησης των οίνων των δύο περιοχών. Οι μπάρες δείχνουν το ± τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στις περιοχές διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (t-test, $p < 0.05$)

Στο Διάγραμμα 39, παρουσιάζεται η μέση βαθμολογία των οίνων των δύο περιοχών που προέκυψε από την οργανοληπτική αξιολόγηση στην οποία υπεβλήθησαν. Ενώ στα Διαγράμματα 32 και 33, οι οίνοι των υποζωνών του κάθε αμπελώνα, εμφάνισαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, ως προς τα εξεταζόμενα χαρακτηριστικά, οι μέσοι όροι της βαθμολογίας των οίνων των δύο περιοχών εμφανίζει στατιστική ομοιογένεια.

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση της μεταβλητότητας στην ποιοτική σύνθεση τόσο των ραγών όσο και των παραγόμενων οίνων, με έμφαση στα φαινολικά συστατικά. Οι παραγωγικοί αμπελώνες με θέσεις την Αρχαία Νεμέα και το Κούτσι που μελετήθηκαν χωρίστηκαν σε 12 και 13 υποζώνες αντίστοιχα και πραγματοποιήθηκαν διπλές μικροοινοποιήσεις για την κάθε υποζώνη. Στον αμπελώνα στο Κούτσι επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις τόσο στις ράγες όσο και στο έδαφος της κάθε υποζώνης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος από εξειδικευμένους γευσιγνώστες σε όλους τους οίνους και των δύο αμπελώνων. Με τον τρόπο αυτό έγινε προσπάθεια συσχέτισης της χωρικής παραλλακτικότητας με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ραγών και των οίνων. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν οδηγούμαστε στα κάτωθι συμπεράσματα.

Το βάρος των ραγών του αμπελώνα στο Κούτσι εμφάνισε μέγιστη τιμή στο Κ1 που είναι το κατώτερο τμήμα του αμπελώνα λαμβάνοντας υπόψιν την κλίση του εδάφους. Η αύξηση αυτή στο βάρος πιθανόν οφείλεται σε μεγαλύτερη επάρκεια νερού στα πρέμνα, λόγω της αποστράγγισης των υδάτων της βροχής σε αυτό το σημείο. Το μικρότερο βάρος ραγών παρατηρήθηκε στο Κ6 που βρίσκεται στο ανώτερο τμήμα του αμπελώνα σύμφωνα με την κλίση του εδάφους. Η αρνητική αυτή συσχέτιση της κλίσης του εδάφους με το βάρος των ραγών πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι σε μεγαλύτερες κλίσεις σχηματίζεται πιο ρηχό έδαφος. Η συσσώρευση ανθοκυανών και φαινολικών συστατικών στις ράγες δείχνει να συσχετίζεται θετικά με την κλίση του εδάφους καθώς το αμπελοτεμάχιο Κ3 είχε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και στα δύο χαρακτηριστικά. Το ποσοστό της οργανικής ουσίας των εδαφών κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές, γεγονός που επηρεάζει και την περιεκτικότητα αζώτου στις ράγες η οποία κρίνεται χαμηλή για την παραγωγή οίνων υψηλής ποιότητας. Όσον αφορά τους οίνους που προήλθαν από σταφύλια του αμπελώνα στο Κούτσι, το pH εμφάνισε ισχυρά αρνητική συσχέτιση με το χρώμα ενώ οι ταννίνες και τα ολικά φαινολικά συστατικά θετική συσχέτιση με την ένταση του χρώματος. Τα αποτελέσματα αυτά, είναι αναμενόμενα καθώς σε υψηλά pH προκαλείται αποχρωματισμός των ανθοκυανών ενώ οι ταννίνες ενισχύουν την σταθερότητα του χρώματος των οίνων. Επιπλέον, στους οίνους παρατηρείται ότι η ECa δεν ευνοεί την ένταση του χρώματος και την συγκέντρωση ολικών ανθοκυανών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός της μείωσης στην αναλογία φλοιού προς σάρκα λόγω της αύξησης του όγκου της ράγας που προκαλείται από την αύξηση του διαθέσιμου νερού. Παρά τις γενικά χαμηλές τιμές οξύτητας που παρατηρήθηκαν στου οίνους, η υψηλότερη τιμή σημειώθηκε στο Κ3. Η κλίση του εδάφους πιθανώς ευνόησε δημιουργώντας καλύτερο μικροκλίμα για τα πρέμνα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ολικών ανθοκυανών εμφανίστηκα επίσης στα αμπελοτεμάχια που βρίσκονται υψηλότερα

με βάση την κλίση του εδάφους. Ο οργανοληπτικός έλεγχος των οίνων σχετίστηκε θετικά με τις περισσότερες από τις μετρήσεις λ.χ. ένταση, απόχρωση, ολικά φαινολικά αλλά και με τις μεθόδους προσδιορισμού ταννινών. Ο οίνος Κ3 που συγκέντρωσε την υψηλότερη βαθμολογία οργανοληπτικά ήταν ο ίδιος οίνος που παρουσίαζε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ολικών φαινολικών και ανθοκυανών, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι παράμετροι αυτοί επιδρούν θετικά στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του οίνου.

Επίσης και στα αποτελέσματα της Αρχαίας Νεμέας, η υψηλότερη ένταση χρώματος και συγκέντρωση ολικών ανθοκυανών στον οίνο, σημειώθηκαν στον οίνο από το υψηλότερο αμπελοτεμάχιο με βάση την κλίση. Τα αποτελέσματα της HPLC έδειξαν στον οίνο ΑΝ5 την υψηλότερη συγκέντρωση μαλβιδίνης από όλους τους υπόλοιπους οίνους με στατιστικά σημαντική διαφορά, ενώ και ο προσδιορισμός φαινολικών και με τις δύο μεθόδους έδειξε μέγιστες τιμές στον ίδιο οίνο. Ο οργανοληπτικός έλεγχος και αυτών των οίνων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα φαινολικά συστατικά επιδρούν θετικά στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του οίνου, καθώς οι δοκιμαστές βαθμολόγησαν με την μεγαλύτερη βαθμολογία τον οίνο ΑΝ5 που σημείωνε μέγιστες τιμές στις αναλύσεις ανθοκυανών και ταννινών. Η έλλειψη εδαφολογικών αναλύσεων και αναλύσεων στις ράγες δεν επιτρέπει περαιτέρω συσχετίσεις των αποτελεσμάτων των οίνων.

Τόσο για τους οίνους από το Κούτσι, όσο και για τους οίνους της Αρχαίας Νεμέας, τα αποτελέσματα του ποσοστού προδελφινιδινών στου οίνους συμφωνούν με προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει για οίνους της ποικιλίας Αγιωργίτικο (Petropoulos S., et al., 2017) και παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης σχετικά με το μέσο βαθμό πολυμερισμού των προανθοκυανιδινών είναι χαμηλότερα σε σχέση με προηγούμενες μελέτες για οίνους από Αγιωργίτικο (Petropoulos S., et al., 2017).

Διαφορές παρατηρούνται και κατά τη σύγκριση των μέσων αποτελεσμάτων των οίνων των δύο περιοχών. Θετική επίδραση παρατηρείται ότι προσδίσει στις ανθοκυάνες και τα φαινολικά συστατικά, τόσο το μεγαλύτερο υψόμετρο όπου βρίσκεται εγκατεστημένος ο αμπελώνας της περιοχής Κούτσι όσο και η εντονότερη κλίση, όπου παρουσιάζει συγκριτικά με τον αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας. Είναι γνωστό και από παλαιότερες μελέτες, το ευεργετικό μεσοκλίμα που προσδίδει το υψόμετρο και η κλίση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των σταφυλών. Η προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία, το διαθέσιμο υδατικό δυναμικό καθώς οι καταβατικοί άνεμοι που πνέουν στις πλαγιές ευννοούν την ποιότητα της πρωτης ύλης.

Συμπερασματικά, παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των υποζωνών του κάθε αμπελώνα. Παρόλα αυτά, ο άμεσος συσχετισμός των διαφορών αυτών με εδαφοκλιματικούς παράγοντες απαιτεί περαιτέρω μετρήσεις. Η διαδικασία απόκτησης και χρήσης δεδομένων κατά την εφαρμογή της μεθόδου της Αμπελουργίας Ακριβείας, είναι συνεχής και επαναλαμβανόμενη. Είναι εφικτό λοιπόν, να γίνει προσδιορισμός των κατάλληλων τμημάτων των αμπελώνων που μπορούν να διατεθούν για παραγωγή οίνων ανώτερης ποιότητας. Αυτό όμως, μπορεί να πραγματοποιηθεί με συνδυασμό των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης, αλλά και επανάληψης και βελτίωσης των μετρήσεων τα επόμενα χρόνια.

Παράρτημα

Πίνακας Ι Ανθοκυάνες και ολικά φαινολικά (Μέθοδος Iland)

Αμπελοτεμάχιο	Βάρος 50 ραγών (g)		Βάρος ανά ράγα (g)		Ολικές ανθοκυάνες (mg/ράγα)	
K1	118,05		2,36		2,18±0,033	b,c
K2	105,48		2,11		2,06±0,025	d
K3	117,61		2,35		2,92±0,019	a
K4	100,56		2,01		2,02±0,006	d
K5	109,23		2,18		2,27±0,017	b
K6	94,71		1,89		2,10±0,018	c,d
Αμπελοτεμάχιο	**Ανθοκυάνες ανά g ράγας (mg/g ράγας)**		**Ολικά φαινολικά ανά ράγα (AU/ ράγα)**		**Ολικά φαινολικά ανά g ράγας (AU/g ράγας)**	
K1	0,92±0,014	e	3,12±0,057	b	1,32±0,024	c
K2	0,97±0,012	d	2,80±0,046	c	1,32±0,022	c
K3	1,24±0,009	a	3,59±0,069	a	1,53±0,030	a
K4	1,01±0,003	c,d	2,82±0,029	c	1,40±0,015	b,c
K5	1,04±0,007	c	2,89±0,017	c	1,33±0,009	c
K6	1,11±0,010	b	2,76±0,011	c	1,46±0,006	a,b

Πίνακας ΙΙ Ανθοκυάνες και ταννίνες στις ράγες (Μέθοδος Glories)

Αμπελοτεμάχιο	Ολικές ανθοκυάνες (g/L)		Εκχυλίσιμες ανθο-κυάνες (g/L)		Εκχυλισιμότητα αν-θοκυανών (%)	
K1	0,313±0,0033	c,d	0,167±0,0067	d	46,67±1,5365	a
K2	0,303±0,0088	d	0,230±0,0058	c	24,46±0,0926	c,d
K3	0,363±0,0033	a,b	0,257±0,0033	b	28,68±0,2858	b
K4	0,300±0,0058	d	0,240±0,0058	b,c	20,70±0,1017	e
K5	0,340±0,0058	b,c	0,247±0,0033	b,c	27,09±0,5226	b,c
K6	0,380±0,0058	a	0,303±0,0033	a	22,81±0,0811	d,e

Αμπελοτεμάχιο	Ταννίνες φλοιών(g/L)		Ταννίνες φλοιών ως προς το συνολικό φαινολικό φορτίο(%)		Ταννίνες γιγάρτων (g/L)	
K1	6,70±0,4283	d	32,03±0,6917	c	14,20±0,2881	a
K2	9,16±0,1963	c	52,99±1,3856	a	8,13±0,2743	c
K3	10,35±0,1068	b	44,59±0,7506	b	12,88±0,2569	a
K4	9,61±0,1675	b,c	56,71±2,6545	a	7,38±0,6697	c
K5	9,83±0,1270	b,c	56,22±1,3684	a	7,67±0,3291	c
K6	12,06±0,6060	a	52,35±0,6785	a	10,99±0,3551	b

Αμπελοτεμάχιο	Ταννίνες γιγάρτων ως προς το συνολικό φαινολικό φορτίο (%)		Συνεισφορά των ταννινών των γιγάρτων στα ολικά φαινολικά (%)	
K1	67,97±0,6917	a	39,31±0,6006	a
K2	47,01±1,3856	c	29,85±1,9197	b,c
K3	55,41±0,7506	b	37,49±0,7996	a,b
K4	43,29±2,6545	c	28,48±3,4367	b,c
K5	43,78±1,3684	c	22,85±2,4279	c
K6	47,65±0,6785	c	32,18±0,8054	a,b

Πίνακας ΙΙΙ Αφομοιώσιμο άζωτο σταφυλιών

Αμπελοτεμάχιο	Άζωτο αμινοξέων (mg N/L)		Αμμωνιακό άζωτο (mg N/L)		YAN (mg N/L)	
K1	164,29±0,1531	c	28,12±0,2917	a	192,42±0,1396	c
K2	180,91±1,9341	b	22,00±0,1710	b	202,91±1,7638	b
K3	123,81±1,4203	d	15,55±0,1357	c	139,37±1,5560	d
K4	199,69±0,1705	a	16,15±0,4273	c	215,84±0,2569	a
K5	165,91±3,4247	c	21,33±0,5283	b	187,24±2,8954	c
K6	120,43±0,9151	d	9,93±0,1357	d	130,36±1,0537	e

Πίνακας IV Χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων και ολικές ανθοκυάνες

Αμπελοτεμάχιο	**Ένταση (AU)**		**Απόχρωση (AU)**		**Ολικές ανθοκυάνες (mg ανθοκυανών/L)**	
K1	6,99±0,2009	d	0,81±0,042	b	407,87±3,38	b
K2	7,45±0,0462	d	0,84±0,0080	a	457,10±13,11	a
K3	9,64±0,0700	a	0,78±0,0021	c	480,44±3,39	a
K4	8,08±0,0701	c	0,79±0,0073	b,c	469,47±1,74	a
K5	6,92±0,1136	d	0,84±0,0065	a	391,33±8,06	b
K6	8,81±0,2910	b	0,77±0,0067	c	485,06±18,06	a

Αμπελοτεμάχιο	**Ένταση (AU)**		**Απόχρωση (AU)**		**Ολικές ανθοκυάνες (mg ανθοκυανών/L)**	
AN1	7,24±0,0625	b,c	1,01±0,0122	a	285,09±2,27	e
AN2	6,46±0,0876	c	0,96±0,0135	a,b	301,031±3,23	d
AN3	7,62±0,0129	b,c	0,92±0,0180	b,c	317,17±1,73	c
AN4	7,07±0,2481	b,c	0,88±0,0052	b,c	331,15±1,529	b
AN5	9,02±0,0404	a	0,88±0,0145	c	384,26±3,85	a
AN6	7,22±0,4836	b,c	0,89±0,0275	c	307,48±3,26	c,d

Πίνακας V Ανθοκυάνες με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Αμπελοτεμάχιο	**Δελφινιδίνη σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/l**		**Πετουνιδίνη σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/L**		**Πεονιδίνη σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/L**	
K1	1,31±0,08	d	4,57±0,17	d	1,45±0,03	c
K2	1,07±0,04	d	4,55±0,04	d	1,00±0,02	d,e
K3	2,47±0,31	b	7,19±0,04	b	2,85±0,03	a
K4	1,83±0,03	c	6,50±0,09	c	1,25±0,03	c,d
K5	1,15±0,06	d	4,52±0,19	d	0,97±0,04	e
K6	3,08±0,13	a	8,30±0,24	a	2,58±0,13	b
Αμπελοτεμάχιο	**Μαλβιδίνη σε mg/L**		**Οξικός εστέρας της Μαλβιδίνης σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/L**		**Κουμαρικός εστέρας της Μαλβιδίνης σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/L**	
K1	143,92±3,51	c	10,22±0,22	c	14,94±0,2788	c
K2	164,55±0,78	b	13,01±0,09	b	18,20±0,1350	b
K3	169,29±1,70	b	10,63±0,22	c	19,93±0,4494	a,b
K4	186,42±2,14	a	14,00±0,17	a	20,17±0,2530	a,b
K5	152,70±2,75	c	11,08±0,15	c	14,57±0,2905	c
K6	174,31±3,55	b	12,12±0,32	b	20,42±1,024	a

Αμπελοτεμάχιο	**Σύνολο ανθοκυανών σε mg/l**	
K1	176,41±4,24	d
K2	202,39±0,79	c
K3	212,36±1,76	b,c
K4	230,17±2,59	a
K5	184,99±3,46	d
K6	220,83±5,32	a,b

Αμπελοτεμάχιο	**Δελφινιδίνη σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/l**		**Πετουνιδίνη σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/L**		**Πεονιδίνη σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/L**	
AN1	0,24±0,02	d	1,74±0,12	c	0,47±0,03	c
AN2	0,37±0,03	c,d	2,53±0,11	b	0,83±0,04	a,b
AN3	0,55±0,08	a,b	2,94±0,12	b	0,79±0,03	b
AN4	0,48±0,03	b,c	2,61±0,11	b	0,81±0,02	a,b
AN5	0,71±0,04	a	3,50±0,04	a	0,99±0,04	a
AN6	0,39±0,03	b,c,d	2,64±0,03	b	0,56±0,08	c

Αμπελοτεμάχιο	Μαλβιδίνη σε mg/L		Οξικός εστέρας της Μαλβιδίνης σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/L		Κουμαρικός εστέρας της Μαλβιδίνης σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/L	
AN1	82,45±2,49	e	4,49±0,19	d	6,41±0,29	c
AN2	107,77±0,64	b	9,78±0,10	a	8,29±0,12	a
AN3	94,88±1,24	d	6,46±0,25	c	7,08±0,08	b,c
AN4	100,99±0,47	c	7,51±0,28	b	7,02±0,16	b,c
AN5	124,49±0,91	a	9,37±0,13	a	7,71±0,10	a,b
AN6	93,37±0,47	d	8,25±0,22	b	6,41±0,14	c

Αμπελοτεμάχιο	Σύνολο ανθοκυανών σε mg/l	
AN1	99,60±7,51	e
AN2	133,01±2,15	b
AN3	116,34±2,95	d
AN4	123,01±1,37	c
AN5	150,13±2,40	a
AN6	115,29±1,36	d

Πίνακας VI Ολικά φαινολικά συστατικά στους οίνους

Αμπελοτεμάχιο	Δείκτης Φαινολικών Ουσιών (AU)		Ολικά φαινολικά (Folin) (mg γαλλικού οξέος/ L)	
K1	40,27±0,423	c	444,18±8,69	c
K2	45,72±0,538	b	524,83±11,71	b
K3	54,92±0,638	a	625,05±9,63	a
K4	48,05±0,301	b	520,75±2,49	b
K5	40,65±0,288	c	427,12±9,12	c
K6	52,33±1,230	a	603,78±4,55	a

Αμπελοτεμάχιο	Δείκτης Φαινολικών Ουσιών (AU)		Ολικά φαινολικά (Folin) (mg γαλλικού οξέος/ L)	
AN1	49,64±0,406	a,b	379,85±0,281	a
AN2	48,08±0,616	b	345,07±1,500	b
AN3	46,01±0,185	c	340,47±1,21	b
AN4	43,88±0,305	d	321,63±3,891	c
AN5	51,10±0,746	a	379,98±1,823	a
AN6	42,83±0,381	d	286,73±2,744	d

Πίνακας VII Προσδιορισμός ταννινών στους οίνους

Αμπελοτεμάχιο	Προσδιορισμός ταννινών με δέσμευση από πρωτεΐνες (BSA) (mg κατεχίνης/L)		Προσδιορισμός ταννινών με αντίδραση με μεθυλκυτταρίνη (MCP) (mg κατεχίνης/L)	
K1	113,2±3,50	c	929,5±13,97	c
K2	152,0±4,78	b	1035,7±18,26	b,c
K3	190,1±5,57	a	1222,5±38,89	a
K4	134,0±2,56	b	934,3±17,18	c
K5	89,9±6,12	d	808,5±25,37	d
K6	149,2±4,22	b	1095,2±37,16	b
Αμπελοτεμάχιο	**Προσδιορισμός ταννινών με δέσμευση από πρωτεΐνες (BSA) (mg κατεχίνης/L)**		**Προσδιορισμός ταννινών με αντίδραση με μεθυλκυτταρίνη (MCP) (mg κατεχίνης/L)**	
AN1	163,67±8,40	c	1270,7±8,06	b,c
AN2	269,3±11,07	a	1338,5±31,88	a,b
AN3	200,7±1,41	b	1343,8±6,93	a,b
AN4	194,0±1,44	b	1365,7±28,94	a,b
AN5	251,0±5,25	a	1448,7±33,57	a
AN6	156,3±3,08	c	1201,5±36,41	c

Πίνακας VIII Μέσος βαθμός πολυμερισμού ταννινών (mDp) με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Αμπελοτεμάχιο	mDp	%G	%P
K1	1,034±0,002 a	4,35±0,001 b,c	72,53±0,500 c,d
K2	1,031±0,002 a	3,94±0,120 c	76,97±0,674 a
K3	1,037±0,001 a	5,07±0,190 a	71,54±0,443 d
K4	1,033±0,001 a	4,57±0,070 a,b	73,78±0,128 b,c
K5	1,036±0,001 a	3,81±0,128 c	76,16±0,562 a
K6	1,036±0,001 a	4,04±0,053 c	75,84±0,483 a,b

Αμπελοτεμάχιο	%EGCe	%Ce	%ECe	%ECGe
K1	30,89±0,860 a	30,96±1,137 a,b	17,45±0,800 b	20,7±4,796 a
K2	31,94±0,278 a	27,54±0,913 b	20,69±1,092 a,b	19,83±2,159 a
K3	30,45±0,376 a	32,68±0,774 a	19,84±0,743 a,b	17,04±2,33 a
K4	30,19±0,634 a	29,41±0,762 a,b	20,69±0,283 a,b	19,71±1,496 a
K5	34,05±0,516 a	32,70±0,335 a	19,32±0,323 b	13,94±0,661 a
K6	24,01±0,459 b	28,49±2,214 a,b	22,05±0,142 a	25,46±4,723 a

Αμπελοτεμάχιο	%EGCt	%Ct	%ECt	%ECGt
K1	73,97±0,684 b	4,72±0,213 b,c	17,54±0,705 a	3,77±0,194 b,c
K2	78,36±0,598 a	5,26±0,270 a,	12,96±0,307 d	3,42±0,060 c
K3	73,05±0,374 b	5,79±0,090 a	16,53±0,312 a,b	4,62±0,109 a
K4	75,19±0,167 b	4,57±0,141 c	16,17±0,200 a,b	4,07±0,108 b
K5	77,66±0,545 a	4,60±0,098 c	14,29±0,506 c,d	3,45±0,135 c
K6	77,74±0,656 a	4,16±0,0422 c	14,87±0,530 b,c	3,23±0,154 c

Αμπελοτεμάχιο	mDp	%G	%P
AN1	1,09±0,018 a,b	5,87±0,369 a,b	72,78±0,737 d
AN2	1,11±0,008 a	6,42±0,610 a	76,43±0,752 b,c
AN3	1,09±0,005 b	4,88±0,411 b	75,98±0,418 c
AN4	1,09±0,003 b	4,93±0,277 b	76,58±0,259 b,c
AN5	1,09±0,004 b	5,07±0,449 b	77,24±0,148 a,b
AN6	1,10±0,005 a,b	6,30±0,420 a	77,64±0,505 a

Αμπελοτεμάχιο	%EGCe	%Ce	%ECe	%ECGe
AN1	11,78±0,5701 b	11,71±0,296 b,c	11,69±0,623 a,b	64,13±1,950 a,b
AN2	14,48±1,039 a	11,69±0,623 a,b	10,23±0,288 b	63,79±1,602 a,b
AN3	15,76±0,379 a	11,5±0,461 c	12,20±0,260 a	57,04±0,960 c
AN4	14,78±0,238 a	15,00±0,322 a	12,20±0,204 a	57,44±0,678 c
AN5	11,93±0,606 b	15,59±0,247 a	12,61±0,304 a	60,29±1,215 b
AN6	8,98±0,247 c	15,17±0,331 a	11,32±0,195 a,b	66,44±0,665 a

Αμπελοτεμάχιο	%EGCt	%Ct	%ECt	%ECGt
AN1	78,29±0,373 d	9,53±0,054 a	11,45±0,331 a	0,73±0,091 a
AN2	83,01±0,290 b	9,07±0,143 b	7,61±0,148 c	0,31±0,003 b
AN3	81,22±0,064 c	9,33±0,021 a,b	9,11±0,049 b	0,34±0,005 b
AN4	82,12±0,053 b,c	8,52±0,070 c	9,13±0,030 b	0,22±0,008 b
AN5	82,91±0,204 b	7,91±0,080 d	8,92±0,154 b	0,26±0,007 b
AN6	84,50±0,174 a	7,95±0,090 d	7,26±0,257 c	0,29±0,006 b

Πίνακας IX Αποτελέσματα οργανοληπτικής αξιολόγησης των οίνων

Οίνος	Ένταση	Απόχρωση	Ένταση α-ρώματος	Αρώματα Κόκκινων φρούτων	Χορτώδη αρώματα
K1	6,2±0,34 b	3,7±0,34 a	6,1±0,25 a	6,0±0,36 a,b	4,1±0,37 a
K2	7,0±0,37 a,b	3,6±0,36 a	5,7±0,40 a	5,5±0,35 b	3,9±0,47 a
K3	7,9±0,25 a	3,6±0,48 a	6,7±0,32 a	7,0±0,33 a	3,0±0,33 b
K4	7,3±0,34 a,b	3,1±0,36 a	6,0±0,31 a	6,3±0,33 a,b	3,7±0,26 a
K5	6,5±0,31 b	3,9±0,35 a	6,3±0,27 a	5,7±0,38 a,b	3,9±0,39 a
K6	7,2±0,37 a,b	3,6±0,39 a	6,1±0,35 a	6,5±0,23 a,b	3,5±0,32 a

Οίνος	Αρώματα μπαχαρικών	Ισορροπία γεύσης	Πικρή γεύση	Οξύτητα	Στυπτικότητα
K1	3,8±0,42 a	6,0±0,22 a,b	5,0±0,42 a	4,7±0,21 b	6,8±0,28 a,b
K2	4,0±0,43 a	5,8±0,36 a,b	4,2±0,43 a	4,2±0,35 b	7,2±0,39 a,b
K3	4,1±0,37 a	6,7±0,17 a	5,8±0,41 a	4,1±0,34 b	7,5±0,33 a
K4	4,2±0,47 a	5,7±0,22 a,b	4,7±0,47 a	4,8±0,28 a,b	6,9±0,35 a,b
K5	4,3±0,46 a	5,3±0,27 b	4,9±0,48 a	5,1±0,34 a,b	5,9±0,28 b
K6	4,2±0,38 a	6,2±0,24 a	5,6±0,44 a	5,9±0,18 a	7,2±0,35 a,b

Οίνος	Συνολική βαθμολογία
K1	50,93±0,88 c
K2	50,33±1,05 c
K3	59,08±1,02 a
K4	52,3±1,42 b,c
K5	52,8±1,21 b,c
K6	55,7±0,89 a,b

Οίνος	Ένταση	Απόχρωση	Ένταση αρώματος	Αρώματα Κόκκινων φρ ούτω ν	Χορτώδη αρώματα
AN1	6,5±0,27 a,b	4,9±0,23 a	7,0±0,26 a	6,4±0,34 a,b,c	5,2±0,48 a
AN2	6,0±0,37 b	3,9±0,32 b	5,4±0,43 b	5,3±0,30 c	5,3±0,37 a
AN3	6,7±0,37 a,b	3,2±0,29 b	6,5±0,37 a,b	6,7±0,37 a,b,c	3,3±0,38 a,b
AN4	6,8±0,33 a,b	4,8±0,44 a	6,2±0,30 a,b	7,0±0,26 a,b	3,8±0,29 a,b
AN5	7,6±0,26 a	2,3±0,29 c	6,1±0,35 a,b	5,9±0,28 b,c	4,6±0,41 a,b
AN6	7,2±0,35 a,b	3,6±0,36 b	5,7±0,27 a,b	7,4±0,39 a	4,9±0,21 a

Οίνος	Αρώματα μπαχαρικών	Ισορροπία γεύσης	Πικρή γεύση	Οξύτητα	Στυπτικότητα
AN1	4,8±0,44 b	6,2±0,30 a,b,c	4,4±0,45 a,b	5,8±0,37 a	5,5±0,43 b
AN2	5,0±0,48 b	5,4±0,37 c	5,5±0,48 a,b	5,5±0,37 a	6,7±0,3 a,b
AN3	4,7±0,30 b	6,9±0,34 a,b	3,8±0,40 b	6,3±0,49 a	6,4±0,42 a,b
AN4	4,6±0,48 b	7,4±0,37 a	4,3±0,38 a,b	5,7±0,35 a	6,6±0,30 a,b
AN5	7,1±0,38 a	5,4±0,33 b,c	5,7±0,33 a	5,6±0,22 a	7,3±0,37 a
AN6	5,1±0,39 b	6,3±0,27 a,b,c	4,7±0,40 a,b	6,1±0,20 a	6,2±0,30 a,b

Οίνος	Συνολική βαθμολογία
AN1	56,1±0,94 a,b
AN2	52,8±1,37 b
AN3	54,8±1,10 a,b
AN4	56,8±1,27 a,b
AN5	58,2±1,22 a
AN6	55,7±1,30 b

Πίνακας Χ Εδαφολογικές Αναλύσεις

Αμπελοτεμά-χιο	**Βάθος (cm)**	**Άργιλος (%)**	**Ιλύς (%)**	**Άμμος (%)**	**Μηχανική σύσταση**
Κ1	0-30	44	32	24	Αργιλώδες
	30-60	42	36	22	Αργιλώδες
Κ2	0-30	40	26	34	Αργιλώδες
	30-60	43	27	30	Αργιλώδες
Κ3	0-30	40	38	22	Αργιλώδες
	30-60	46	30	24	Αργιλώδες
Κ4	0-30	58	27	15	Αργιλώδες
	30-60	56	25	19	Αργιλώδες
Κ5	0-30	48	31	21	Αργιλώδες
	30-60	47	37	16	Αργιλώδες
Κ6	0-30	56	31	13	Αργιλώδες
	30-30	58	30	12	Αργιλώδες

Αμπελοτεμά-χιο	**Βάθος (cm)**	**pH**	**Οργανική Ου σία (%)**	**ECa (mS/cm)**	**Ανταλλάξιμο K (meq/100g)**
Κ1	0-30	7.68	2.85	0.42	0.7
	30-60	7.97	1.55	0.37	0.3
Κ2	0-30	7.85	2.28	0.38	0.5
	30-60	7.93	1.61	0.37	0.3
Κ3	0-30	7.98	2.88	0.39	0.6
	30-60	7.94	1.47	0.34	0.3
Κ4	0-30	7.90	1.81	0.36	0.2
	30-60	8.01	1.06	0.29	0.1
Κ5	0-30	7.80	2.79	0.48	1.2
	30-60	7.91	2.24	0.34	0.7
Κ6	0-30	7.79	1.94	0.37	0.4
	30-30	7.94	0.90	0.28	0.2

Πίνακας XI Συσχετίσεις (Pearson) των αναλύσεων των αμπελοτεμαχίων στο Κούτσι

	Ολικές ανθοκυάνες (Glories)	**Εκχυλίσιμες ανθοκυάνες**	**Εκχυλισιμότητα ανθοκυανών**	**Ταννίνες φλοιών**	**Ταννίνες γιγάρτων**	**Ένταση**	**Απόχρωση**	**ΔΦΟ**	**Folin)**	**Ολικές ανθοκυάνες (Ribereau &Stonestreet)**	**BSA**	**MCP**
Ολικές ανθοκυάνες (Glories)	1,0000	0,7147**	-0,1626	0,7238	0,3300	0,5829	-0,4939	0,5598	0,5736	0,3004	0,3121	0,4576
Εκχυλίσιμες ανθοκυάνες	0,7147	1,0000	-0,7969**	0,9971**	-0,3182	0,5957	-0,3712	0,6794	0,6421	0,5171	0,3428	0,3688
Εκχυλισιμότητα ανθοκυανών	-0,1626	-0,7969**	1,0000	-0,7877**	0,7244**	-0,3683	0,0942	-0,5006	-0,4401	-0,4845	-0,2623	-0,1523
Ταννίνες φλοιών	0,7238**	0,9971**	-0,7877**	1,0000	-0,2918	0,6149	-0,3931	0,6942	0,6583	0,5268	0,3588	0,3844
Ταννίνες γιγάρτων	0,3300*	-0,3182	0,7244**	-0,2918	1,0000	0,2773	-0,4114	0,1543	0,2133	0,0300	0,2923	0,4139
Ένταση	0,5829**	0,5957**	-0,3683*	0,6149**	0,2773	1,0000	-0,7022	0,9677	0,9126	0,8065**	0,8249	0,8314
Απόχρωση	-0,4939**	-0,3712*	0,0942	-0,3931*	-0,4114*	-0,7022**	1,0000	-0,7028	-0,7094	-0,6465	-0,5740	-0,5466
ΔΦΟ	0,5598**	0,6794**	-0,5006**	0,6942**	0,1543	0,9677**	-0,7028**	1,0000	0,9646**	0,8674**	0,8461	0,8500
Folin	0,5736**	0,6421**	-0,4401*	0,6583**	0,2133	0,9126**	-0,7094**	0,9646**	1,0000	0,8519**	0,8937	0,8726
Ολικές ανθοκυάνες	0,3004	0,5171	-0,4845	0,5268	0,0300	0,8065**	-0,6465	0,8674**	0,8519**	1,0000	0,8031	0,7425
BSA	0,3121	0,3428	-0,2623	0,3588	0,2923	0,8249**	-0,5740	0,8461**	0,8937**	0,8031**	1,0000	0,8691
MCP	0,4576	0,3688	-0,1523	0,3844	0,4139	0,8314**	-0,5466	0,8500**	0,8726**	0,7425**	0,8691	1,0000

	pH	Ολική Οξύ-τητα	Ένταση	Απόχρωση	ΔΦΟ	Πτητική Οξύτητα	% vol	Folin	Ολικές ανθοκυά-νες	Ανάγοντα σάκχαρα	BSA	MCP
pH	1,0000	-0,7165	-0,8451	0,6953	-0,3271	-0,5602	-0,8471	-0,3544	-0,1502	-0,1625	-0,2331	-0,3481
Ολική Οξύτητα	-0,7165	1,0000	0,4771	-0,4459	0,3419	0,7882	0,7214	0,3265	0,2455	0,4368	0,3929	0,5656
Ένταση	-0,8451	0,4771	1,0000	-0,7022	0,9677	0,1259	0,7700	0,9126	0,8065	0,4617	0,8249	0,8314
Απόχρωση	0,6953	-0,4459	-0,7022	1,0000	-0,7028	-0,2175	-0,7544	-0,7094	-0,6465	-0,1993	-0,5740	-0,5466
ΔΦΟ	-0,3271	0,3419	0,9677	-0,7028	1,0000	0,0402	0,6762	0,9646	0,8674	0,3337	0,8461	0,8500
Πτητική Οξύτητα	-0,5602	0,7882	0,1259	-0,2175	0,0402	1,0000	0,4810	0,0999	0,1251	0,1399	0,2009	0,4016
% vol	-0,8471	0,7214	0,7700	-0,7544	0,6762	0,4810	1,0000	0,6526	0,5106	0,2365	0,5171	0,6315
Folin	-0,3544	0,3265	0,9126	-0,7094	0,9646	0,0999	0,6526	1,0000	0,8519	0,2696	0,8937	0,8726
Ολικές ανθοκυάνες	-0,1502	0,2455	0,8065	-0,6465	0,8674	0,1251	0,5106	0,8519	1,0000	0,2208	0,8031	0,7425
Ανάγοντα σάκχαρα	-0,1625	0,4368	0,4617	-0,1993	0,3337	0,1399	0,2365	0,2696	0,2208	1,0000	0,5258	0,4007
BSA	-0,2331	0,3929	0,8249	-0,5740	0,8461	0,2009	0,5171	0,8937	0,8031	0,5258	1,0000	0,8691
MCP	-0,3481	0,5656	0,8314	-0,5466	0,8500	0,4016	0,6315	0,8726	0,7425	0,4007	0,8691	1,0000

	ECa	pH	Ανταλ-λάξιμο Κάλιο	Οργανική Ουσία	Ολικές ανθο-κυάνες/ ράγα	Εκχυλι-σματικό-τητα ανθο-κυαν ών	Ταννί-νες φλοιών	Ταννί-νες γι-γάρτων	Ολικά φαινο-λικά/ ράγα
ECa	1,0000	-0,3915	0,7697	0,8995	0,1478	0,3904	-0,2908	-0,0290	0,0868
pH	-0,3915	1,0000	-0,4646	-0,1579	0,5580	-0,6327	0,4834	-0,2629	0,4099
Ανταλλάξιμο Κάλιο	0,7697	-0,4646	1,0000	0,6299	0,3530	0,8424	-0,6224	0,5342	0,4863
Οργανική Ουσία	0,8995	-0,1579	0,6299	1,0000	0,2055	0,2818	-0,3696	-0,1763	0,1436
Ολικές ανθοκυάνες/ ράγα	0,1478	0,5580	0,3530	0,2055	1,0000	0,1418	0,1435	0,4870	0,9367
Εκχυλισματικότητα ανθοκυανών	0,3904	-0,6327	0,8424	0,2818	0,1418	1,0000	-0,7936	0,7499	0,4031
Ταννίνες φλοιών	-0,2908	0,4834	-0,6224	-0,3696	0,1435	-0,7936	1,0000	-0,2895	-0,1566
Ταννίνες γιγάρτων	-0,0290	-0,2629	0,5342	-0,1763	0,4870	0,7499	-0,2895	1,0000	0,6636
Ολικά φαινολικά/ ράγα	0,0868	0,4099	0,4863	0,1436	0,9367	0,4031	-0,1566	0,6636	1,0000

Πίνακας XII Συσχετίσεις (Pearson) των αποτελεσμάτων των αμπελοτεμαχίων της Αρχαίας Νεμέας

	pH	**Ολική Οξύ-τητα**	**Ένταση**	**Απόχρωση**	**ΔΦΟ**	**Πτητική Οξύτητα**	**% vol**	**Folin**	**Ολικές ανθοκυά-νες**	**Ανάγοντα σάκχαρα**	**BSA**	**MCP**
pH	1,0000	-0,6972	-0,4152	0,6946	0,4199	-0,5630	0,1187	0,4027	-0,6330	0,4349	0,0525	-0,2192
Ολική Οξύτητα	-0,6972	1,0000	0,5821	-0,3670	-0,1683	0,3991	0,5137	0,0117	0,4142	0,1557	-0,3602	0,0939
Ένταση	-0,4152	0,5821	1,0000	-0,4610	0,3413	0,2396	0,0068	0,4062	0,7345	0,1030	0,1275	0,2595
Απόχρωση	0,6946	-0,3670	-0,4610	1,0000	0,3896	-0,3990	0,3748	0,3903	-0,5642	0,5062	-0,0253	-0,1013
ΔΦΟ	0,4199	-0,1683	0,3413	0,3896	1,0000	-0,0613	0,1073	0,9017	0,3083	0,5866	0,4898	0,5203
Πτητική Οξύ-τητα	-0,5630	0,3991	0,2396	-0,3990	-0,0613	1,0000	-0,0238	0,0023	0,4670	-0,1164	0,2490	0,4480
% vol	0,1187	0,5137	0,0068	0,3748	0,1073	-0,0238	1,0000	0,3346	-0,2962	0,7906	-0,5879	-0,0651
Folin	0,4027	0,0117	0,4062	0,3903	0,9017	0,0023	0,3346	1,0000	0,2461	0,7431	0,3782	0,4614
Ολικές ανθο-κυάνες	-0,6330	0,4142	0,7345	-0,5642	0,3083	0,4670	-0,2962	0,2461	1,0000	-0,1502	0,4262	0,6420
Ανάγοντα σάκ-χαρα	0,4349	0,1557	0,1030	0,5062	0,5866	-0,1164	0,7906	0,7431	-0,1502	1,0000	-0,1650	0,1759
BSA	0,0525	-0,3602	0,1275	-0,0253	0,4898	0,2490	-0,5879	0,3782	0,4262	-0,1650	1,0000	0,5046
MCP	-0,3481	0,5656	0,8314	-0,5466	0,8500	0,4016	0,6315	0,8726	0,7425	0,4007	0,8691	1,0000

Πίνακας XIII Αποτελέσματα σύγκρισης μέσων όρων των οίνων των δύο περιοχών

Περιοχή	Ένταση (AU)	Απόχρωση (AU)	Ολικές ανθοκυάνες (mg ανθοκυανών/L)	Ολικά φαινολικά (Folin) (mg γαλλικού οξέος/ L)
Αρχαία Νεμέα	7,44±0,35 a	0,92±0,02 a	321±14.1 b	342±14.6 b
Κούτσι	7,98±0,44 a	0.81±0,01 b	449±16.1 a	524±33 a

Περιοχή	Προσδιορισμός ταννινών με δέσμευση από πρωτεΐνες (BSA)	Προσδιορισμός ταννινών με αντίδραση με μεθυλ-κυτταρίνη (MCP) (mg κατεχίνης/L)
Αρχαία Νεμέα	206±18.7 a	1328±34.5 a
Κούτσι	138±14.1 b	1004±59.3 b

Περιοχή	Μαλβιδίνη σε mg/L	Οξικός εστέρας της Μαλβιδίνης σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/L	Κουμαρικός εστέρας της Μαλβιδίνης σε ισοδύναμα Μαλβιδίνης σε mg/L
Αρχαία Νεμέα	101±5.9 b	7.6±0,80 b	7.15±0.30 b
Κούτσι	165±6.2 a	11.9±0,60 a	18.0±1.1 a

Περιοχή	Ένταση χρώματος	Στυπτικότητα	Πικρή γεύση	Συνολική βαθμολογία
Αρχαία Νεμέα	6.8±0,23 a	6,5±0,24 a	4,7±0.30 a	55,8±0,60 a
Κούτσι	7.1±0,25 a	6.9±0,23 a	5,0±0,24 a	53.4±0,93 a

Βιβλιογραφία

1. Adamchuk V., Hummel J., Morgan M. and Upadhyaya S., (2004), On-the-go soil sensors for precision agriculture, Computers and Electronics in Agriculture 2004:44, 71-91
2. Alasalvar C., Grigor J., Zhang D., Quantick P. and Shahidi F., (2001), Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001:49, 1410–1416
3. Arkun S., Honey F., Johnson L., Lamb D., Lieff W., and Morgan G., (2000), Airborne Remote Sensing of the Vine Canopy. Vineyard Monitoring and Management Beyond, Wagga Wagga: Cooperative Research Centre for Viticulture, National Wine and Grape Industry Centre; 15–26
4. Arnó J., Bordes X., Ribes-Dasi M., Blanco R., Rosell J. and Esteve J., (2005), Obtaining grape yield maps and analysis of within-field variability in Raimat (Spain), 5th European Conference on Precision Agriculture, Wageningen, 899-906
5. Arnó J., Martínez-Casasnovas J., Ribes-Dasi M., and Rosell J., (2009), Review. Precision Viticulture. Research topics, challenges and opportunities in site-specific vineyard management, Spanish Journal of Agricultural Research 2009:7, 779-790
6. Baluja J., Diago M., Balda P., Zorer R., Meggio F., Morales F. and Tardaguila J., (2012), Assessment of vineyard water status variability by thermal and multispectral imagery using an unmanned aerial vehicle (UAV), Irrigation Science, 2012:30, 511–522
7. Becker E., Nissen L. and Skibsted L., (2004), Antioxidant evaluation protocols: Food quality or health effects. European Food Research and Technology ,2004:219, 561–571
8. Benavente-Garcia O., Castillo J., Marin F., Ortuno A. and Del Rio J., (1997), Uses and propertiew of Citrus flavonoids, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997:45, 4505-4515
9. Berli F., D'Angelo J., Cavagnaro B., Bottini R., Wuilloud R. and Silva M., (2008), Phenolic composition in grape (Vitis vinifera L. cv. Malbec) ripened with different solar UV-B radiation levels by capillary zone electrophoresis, J Agric Food Chem. 2008:56, 2892-2898.
10. Berli F., Moreno D., Piccoli P., Hespanhol-Viana L., Silva M., Bressan-Smith R., Cavagnaro J. and Bottini R., (2010), Abscisic acid is involved in the response of grape (Vitis vinifera L.) cv. Malbec leaf tissues to ultraviolet-B radiation by enhancing ultraviolet-absorbing compounds, antioxidant enzymes and membrane sterols., Plant Cell Environ. 2010:33, 1-10
11. Berni J., Zarco-Tejada P., Suárez L.and Fereres E., (2009), Thermal and narrowband multispectral remote sensing for vegetation monitoring from an unmanned aerial vehicle., IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing. 2009:47, 722–738
12. Bertelli A., Migliori M., Bertelli A.E., Orglia N., Filippi C., Panaichi V., Falachi M. and Giovannini L., (2002), Effect of some withe wine phenols in preventing inflammatory cytokine release, Drugs under experimental and clinical research Journal, 2008:28, 11-15

13. Bhatti A., Mulla D. and Frazier B., (1991), Estimation of soil properties and wheat yields on complex eroded hills using geostatistics and thematic mapper images, Remote Sensing of Environment, 1991:37, 181–191

14. Boss P., Davies C., Robinson S.,(1996), Analysis of the expression of anthocyanin pathway genes in developing Vitis vinifera L. cv Shiraz grape berries and the implications for pathway regulation, Plant Physiology, 1996:111, 1059–1066

15. Bramley R. and Lamb D., (2003), Making sense of vineyard variability in Australia. Proc IX Congreso Latinoamericano de Viticultura y Enología. Santiago, Chile, 35-54

16. Bramley R. and Proffitt A., (1999), Managing variability in viticultural production. The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker, 1999:427, 11-16

17. Bramley R., (2001b). Precision Viticulture – Research supporting the development of optimal resource management for grape and wine production, 11th Australian Wine Industry Technical Conference, Adelaide, Australia

18. Bramley R., (2003), Smarter thinking on soil survey, Australian and New Zealand Wine Industry Journal, 2003:18, 88–94

19. Bramley R., Evans R. and Proffit T., (2001). Precision Viticulture – Digital elevation models and EM38 survey – Useful tools in the assessment of constraints to vineyard productivity, 11th Australian Wine Industry Technical Conference, Adelaide, Australia

20. Bravdo B. and Hepner Y, (1987), Irrigation management and fertigation to optimise grape composition and vine performance (Review), Acta Horticulturae, 1987:206, 49–67

21. Bravo, L. (1998), Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance, Nutrition Reviews, 1998:56, 317–333

22. Bucchetti B., Matthews M., Falginella L., Peterlunger E. and Castellarin S., (2011), Effect of water deficit on Merlot grape tannins and anthocyanins across four seasons, Sci. Hortic., 2011:128, 297–305

23. Carbonneau, A., (1985), Trellising and canopy management for cool-climate viticulture, International Symposium on Cool Climate Viticulture and Enology, Oregon State University Experiment Station Technical Publication, 1985:7628, 158-174

24. Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M., Páez-Hernández E., Rodríguez J., Galán-Vidal C., (2009), Chemical studies of anthocyanins: A review, Food Chemistry, 2009:113, 859-871

25. Castellarin S., Bavaresco L., Falginella L., Gonçalves M. and di Gaspero G., (2012), Phenolics in Grape Berry and Key Antioxidants. In: Gerós H., Chaves M., Delrot S., editors. The Biochemistry of the grape berry. Bentham Science; Bussum, The Netherlands: 2012, 89–110

26. Castellarin S., Matthews M., Di Gaspero G. and Gambetta G., (2007), Water deficits accelerate ripening and induce changes in gene expression regulating flavonoid biosynthesis in grape berries, Planta. 2007:227, 101-112

27. Castellarin S., Pfeiffer A., Sivilotti P., Degan M., Peterlunger E. and DI Gaspero G., (2007), Transcriptional regulation of anthocyanin biosynthesis in ripening fruits of grapevine under seasonal water deficit, Plant Cell Environ. 2007:30, 1381-1399

28. Cerovic Z., Moise N., Agati G., Latouche G., Ben Ghozlen N. and Meyer S., (2008), New portable optical sensors for the assessment of winegrape phenolic maturity based on berry fluorescence, Journal of Food Composition and Analysis, 2008:21, 650–654

29. Cheynier V., Dueñas-Paton M., Salas E., Maury C., Souquet J., Sarni-Manchado P. and Fulcrand H., (2005), Structure and Properties of Wine Pigments and Tannins, ASEV 2005 Phenolics Symposium, American Journal Of Enology and Viticulture, 2006:57, 298-305

30. Cheynier V., Rigaud J., Souquet J., Duprat F., Moutounet M., (1990), Must Browning in Relation to the Behavior of Phenolic Compounds During Oxidation, American Journal of Enology and Viticulture, 1990:41, 346-349

31. Cohen S., Tarara J. and Kennedy J., (2008), Assessing the impact of temperature on grape phenolic metabolism, Anal Chim Acta, 2008:62, 57-67

32. Colomina I. and Molina P., (2014), Unmanned aerial systems for photogrammetry and remote sensing: a review, Journal of Photogrammetry and Remote Sensing, 2014:92, 79–97

33. Corwin D. and Lesch S., (2005), Characterizing soil spatial variability with apparent soil electrical conductivity. Part II. Case study, Computers and Electronics in Agriculture, 2005:46, 135–152

34. Crippen Jr D. and Morrison J., (1986), The effect of sun exposure on the phenolic content of Cabernet Sauvignon berries during development. American Journal of Enology and Viticulture, 1986:37, 243–247

35. Delgado R., Martın P., Alamo M. and Rosa Gonzalez M., (2004), Changes in the phenolic composition of grape berries during ripening in relation to vineyard nitrogen and potassium fertilisation rates, Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004:84, 623-630

36. Downey M., Dokoozlian N. and Krstic M., (2006), Cultural Practice and Environmental Impacts on the Flavonoid Composition of Grapes and Wine: A Review of Recent Research, American Journal of Enology and Viticulture, 2006:57, 258-268

37. Downey M., Harvey J. and Robinson S., (2004a), The effect of bunch shading on berry development and flavonoid accumulation in Shiraz grapes, Australian Journal of Grape and Wine Research, 2004:10, 55-73

38. Dry P., (2000), Canopy management for fruitfulness. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2000:6, 109–115

39. Dukes B. and Butzke C., (1998), Rapid Determination of Primary Amino Acids in Grape Juice Using an o-Phthaldialdehyde/N-Acetyl-L-Cysteine Spectrophotometric Assay, American Journal of Enology and Viticulture, 1998:49, 125-134

40. Duteau J., Guilloux M. and Seguin G., (1981), Influence des facteurs naturels sur la maturation du raisin, en 1979, à Pomerol et Saint-Emilion., Vigne Vin, 1981:10, 1–27

41. Flanzy M. and Poux C., (1958), Annals of Agricultural Sciences, 1958:7, 377

42. Gawel R., (1997), The use of language by trained and untrained experienced wine tasters, Journal of sensory studies, 1997:12, 267-284

43. Glories Y., (1984), La couleur des vins rouges. II.; Mesure, origine et interprétation., Vigne Vin , 1984:18, 253-271

44. Goode J., (2006), The science of wine; From vine to glass, University of California Press, California, USA, 35-38

45. Hall A., Lamb D., Holzapfel B. and Louis J., (2002), Optical remote sensing applications in viticulture – a review. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2002:8, 36–47

46. Harbertson J.; Picciotto E. and Adams D., (2003), Measurement of polymeric pigments in grape berry extracts and wines using a protein precipitation assay combined with bisulfite bleaching, American Journal of Enology and Viticulture, 2002:54, 301-306

47. Haselgrove L., Botting D., van Heeswijck R., Hoj P., Dry P., Ford C. and Land P., (2000), Canopy microclimate and berry composition: the effect of bunch exposure on the phenolic composition of Vitis vinifera L cv Shiraz grape berries. Australian Journal of Grape and Wine Research. 2000:6, 141–149

48. Haslam E., (1989), Plant Polyphenols- Vegetable Tannins Revisited. Cambridge University Press, Cambridge, UK

49. Hassanpour S., Maheri-Sis N., Eshratkhah B. and Mehmandar F., (2011), Plants and secondary metabolites (Tannins): A Review, Int. J. Forest, Soil and Erosion, 2011:1, 47-53

50. Hassanpour S., Sadaghian M., MaheriSis N., Eshratkhah B. and ChaichiSemsari M., (2011), Effect of condensed tannin on controlling faecal protein excretion in nematode-infected sheep: in vivo study, Journal of American Science, 2011:7, 896-900

51. Herderich M. and Smith P., (2005), Analysis of grape and wine tannins: Methods, applications and challenges, Australian Journal of Grape and Wine Research, 2005:11, 205–214

52. Holton T. and Cornish E., (1995), Genetics and biochemistry of anthocyanin biosynthesis, Plant Cell, 1995:7 , 1071-1083

53. Iacona T., Sanna M., Spanna F. and Schubert A., (2012), Berry polyphenols and climatic variability in Nebbilo grapes., ActaHorticulture, 2012:931, 287-298

54. Iland, P., Bruer, N.; Wilkes E. and Edward, G., (2004), Anthocyanins (colour) and total phenolics of grape berries; Chemical Analysis of Grapes and Wine: Techniques and Concepts, 1st ed.; Winetitles: Broadview, Australia; 44

55. Jackson D. and Lombard P., (1993), Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality: A Review, American Journal of Enology and Viticulture, 1993:44, 409-430

56. Jackson R., (2008), Wine Science: Principles, Practice, Perception, 3rd edition, Academic Press, San Diego

57. Jackson, D. and Cherry N., (1987), Prediction of a district's grape-ripening capacity using a latitude-temperature index (LTI), American Journal of Enology and Viticulture, 1987:39, 19-28

58. Johnson L., Roczen D., Youkhana S., Nemani R. and Bosch D., (2003), Mapping vineyard leaf area with multispectral satellite imagery, Computers and Electronics in Agriculture, 2003:38, 33–44

59. Jordan B., He J., Chow W. and Anderson J., (1992), Changes in mRNA levels and polypeptide subunits of ribulose 1,5-bisphosphate carboxylase in response to supplementary ultraviolet-B radiation. Plant Cell Environ. 1992:15, 91–98.

60. Kallithraka S., Aliaj L., Makris D. and Kefalas P., (2009), Anthocyanin profiles of major red grape (Vitis vinifera L.) varieties cultivated in Greece and their relationship with in vitro anti-oxidant characteristics, International Journal of Food Science and Technology 2009:44, 2385–2393

61. Kallithraka S., Mohdaly A., Makris D. and Kefalas P., (2005), Determination of major anthocyanin pigments in Hellenic native grape varieties (Vitis vinifera sp.): association with antiradical activity. Journal of Food Composition and Analysis, 2005:18, 375-386

62. Kallithraka, S., Kim, D., Tsakiris, A., Paraskevopoulos, I., and Soleas, G., (2011), Sensory assessment and chemical measurement of astringency of Greek wines: correlations with analytical polyphenolic composition, Food Chemistry, 2011:126, 1953–1958

63. Keller M, Pool R. and Henick-Kling T., (1999), Excessive nitrogen supply and shoot trimming can impair color development in Pinot Noir grapes and wine, Australian Journal of Grape and Wine Research, 1999:5, 45-55

64. Keller M, Pool R. and Henick-Kling T., (1999), Excessive nitrogen supply and shoot trimming can impair colour development in Pinot noir grapes and wine, Australian Journal of Grape and Wine Research, 1999:5, 45–55

65. Keller M. and Hrazdina G., (1998), Interaction of Nitrogen Availability During Bloom and Light Intensity During Veraison. II. Effects on Anthocyanin and Phenolic Development During Grape Ripening, American Journal of Enology and Viticulture, 1998:49, 341-349

66. Keller M. and Torres-Martinez N., (2004), Does UV radiation affect winegrape composition? Acta Horticulture, 2004:640, 313–319

67. Kennedy J., (2002), Understanding grapeberry development (www.practicalwinery.com)

68. Kennedy J., Matthews M. and Waterhouse A., (2002), Effect of maturity and vine water status on grape skin and wine flavonoids, Am. J. Enol. Vitic, 2002:4, 268–274

69. Khanbabaee K. and van Ree T., (2001), Tannins: Classification and definition, Natural Product Reports , 2001:18, 641–649

70. Kliewer W., (1977), Influence of temperature, solar radiation and nitrogen on coloration and composition of Emperor grapes, American Journal of Enology and Viticulture, 1977:28, 96–103

71. Koes R., Quattocchio F. and Mol J., (1994), The flavonoid biosynthetic pathway in plants: function and evolution, Bioessays, 1994;16, 123–132

72. Koes R., Verweij W. and Quattrocchio F., (2005), Flavonoids: a colorful model for the regulation and evolution of biochemical pathways, Trends Plant Science, 2005:10, 236-242

73. Koundouras S., Marinos V., Gkoulioti A., Kotseridis Y. and van Leeuwen C., (2006), Influence of Vineyard Location and Vine Water Status on Fruit Maturation of Nonirrigated Cv. Agiorgitiko (Vitis vinifera L.), Effects on Wine Phenolic and Aroma Components, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006:54, 5077-5086

74. Koussisi, E., Paterso, A., and Piggot, J., (2003), Sensory flavour discrimination of Greek dry red wines, Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003:83, 797–808

75. Krause D., Smith W., Brooker J. and McSweeney C., (2005), Tolerance mechanisms of streptococci to hydrolysable and condensed tannins, Animal Feed Science and Technology., 2005:121, 59–75

76. Lamb D., (2000), The use of qualitative airborne multispectral imaging for managing agricultural crops – a case study in south-eastern Australia, Australian Journal of Experimental Agriculture, 2000:40, 725-38

77. Langcake P., (1981), Disease resistance of Vitis spp. and the production of the stress metabolites resveratrol, ε-viniferin, α-viniferin and pterostilbene, Physiological Plant Pathology, 1981:18, 213-226

78. Leone A., Notte E. and Gambacorta G., (1984), Gli antociani nelle fasi di macerazione e di elaborazione del vino. L'influenza della tecnica diffusiva sulla loro estrazione, Vignevini, 1984:4, 17-31

79. Lopez M., Martinez F., Del Valle C., Ferrit M. and Luque R., (2003), Study of phenolic compounds as natural antioxidants by a fluorescence method, Talanta, 2003:60, 609-616

80. Marçal A. and Cunha M., (2007), Vineyard monitoring in Portugal using multi-sensor satellite images, 27th EARSeL Symposium, Geoinformation in Europe, Rotterdam, Millpress; 327–335

81. Marçal A., Gonçalves J., Gonçalves H. and Cunha M., (2007), Analysis of the temporal signature of vineyards in Portugal using vegetation, 26th EARSeL Symposium, New Developments and Challenges in Remote Sensing, Rotterdam, Millpress, 377–384

82. Martinez-Casasnovas J. and Bordes X., (2005), Viticultura de precisión: predicción de cosecha a partir de variables del cultivo e índices de vegetación. Revista de la Asociación Española de Teledetección, 2005:24, 67-71

83. Matese A., Di Gennaro S., Zaldei A., Genesio L.and Vaccari F, (2009). A wireless sensor network for precision viticulture: The NAV system, Computers and Electronics in Agriculture, 2009:69, 51–58

84. Matese A., Primicerio J., Di Gennaro S., Fiorillo E., Vaccari F. and Genesio L., (2013), Development and application of an autonomous and flexible unmanned aerial vehicle for precision viticulture, Acta Horticulturae. 2013:978, 63–69

85. Matese A. and Di Gennaro S., (2015), Technology in precision viticulture: a state of the art review, International Journal of Wine Research, 2015:7, 69-81

86. Mateus Picero J., (2008), Effect of post-veraison sun light exposure on the transcriptional regulation of flavonoid synthesis in grape berry skin (Vitis vinifera. cv Cabernet Sauvignon), Teză de doctorat. Santiago, Chile, 214

87. Matthews M. and Anderson M., (1988), Fruit ripening in Vitis vinifera L.: responses to seasonal water deficits, American Journal of Enology and Viticulture,.1988:39, 313-320

88. Mazza G., (1995), Anthocyanins in Grapes and Grape Products, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1995:35, 341-371

89. Mohammed S., Singh D. and Ahlawat V., (1993), Growth, yield and quality of grapes as affected by pruning and basal application of potassium, Journal of Horticultural Science, 1993:22, 179–182

90. Monteleone E., Condelli N., Dinella C. and Bertuccioli M., (2004), Prediction of perceived astringency induced by phenolic compounds, Food Quality and Preference, 2004:15, 761–769

91. Moraisa R., Fernandes M., Matos S., Serodioa C., Ferreirac P. and Reisa M., (2008), A ZigBee multi-powered wireless acquisition device for remote sensing applications in precision viticulture, Computers and electronics in agriculture, 2008:6, 94–106

92. Mori K., Sugaya S. and Gemma H., (2005b), Decreased anthocyanin biosynthesis in grape berries grown under elevated night temperature condition. Scientia Horticulturae, 2005:105, 319–330

93. Mori K., Yamamoto N., Kitayama M. and Hashizume K., (2007), Loss of anthocyanins in red-wine grape under high temperature, Journal of Experimental Botany, 2007:58, 1935–1945

94. Morris J., Sims C. and Cawton D., (1983), Effects of excessive potassium levels on pH, acidity and color of fresh and stored grape juice, American Journal of Enology and Viticulture, 1983:34, 35–39

95. Mulla D., (2013), Twentyfive years of remote sensing in precision agriculture: key advances and remaining knowledge gaps, Biosystems Engineering. 2013:114, 358–371

96. Nadal M, Sumpta M and Lampreave M., (2008), Mesoclimate and topographic influence on grape composition and yield in the AOC Priorat, 7th International Terroir Congress , Nyon, Switzerland, 590–595

97. Obreque-Slier E, Peña-Neira A, López-Solís R, Zamora-Marín F, Ricardo-da Silva JM, Laureano O., (2010), Comparative study of the phenolic composition of seeds and skins from Carménère and Cabernet Sauvignon grape varieties (Vitis vinifera L.) during ripening, Journal of Agricultural and Food Chemistry 2010:58, 3591-3599

98. Orduña R., (2010), Climate change associated effects on grape and wine quality and production. Food Res. Int. 2010:43, 1844–1855

99. Ortega R., Esser A. and Santibanes O., (2003), Spatial variability of wine grape yield and quality in Chilean vineyards: economic and environmental impacts, 4th European Conference on Precision Agriculture, Berlin, 499-506

100. Petrie P., Trought M. and Howell G., (2000), Growth and dry matter partitioning of Pinot Noir (Vitis vinifera L) in relation to leaf area and crop load, Australian Journal of Grape and Wine Research, 2000:6, 40–45

101. Petropoulos S., Kanellopoulou A., Paraskevopoulos I., Kotseridis Y. and Kallithraka S., (2017), Characterization of grape and wine proanthocyanidins of Agiorgitiko (Vitis vinifera L. cv.) cultivar grown in different regions of Nemea, Journal of Food Composition and Analysis 2017:63, 98–110

102. Pierce, F. and Elliott, T., (2008), Regional and on-farm wireless sensor networks for agricultural systems in Eastern Washington Computers and Electronics in Agriculture,2008: 61, 32- 43.

103. Pirie A. and Mullins M., (1976), Changes in anthocyanin and phenolics content of grapevine leaf and fruit tissues treated with sucrose, nitrate and abscisic acid, Plant Physiolog.,1976: 58, 468–472

104. Pirie A. and Mullins M., (1977), Interrelationships of sugars, anthocyanins, total polyphenols and dry weight in the skin of grape berries during ripening, American Journal of Enology and Viticulture, 1977:28, 204–209

105. Porter L., (1994), Flavans and proanthocyanidins., The flavonoids, 23-53, Chapman & Hall, London

106. Prieur C., Rigaud J., Cheynier V. and Moutounet M., (1994), Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds, Phytochemistry, 1994:36, 781–784

107. Proffit T, Bramley R, Lamb D and Winter E, (2006), Precision Viticulture – A New Era in Vineyard Management and Wine Production., Winetitles Pty Ltd., South Australia

108. Randhir R., Lin Y. and Shetty K., (2004), Phenolics, their antioxidant and antimicrobial activity in dark germinated fenugreek sprouts in response to peptide and phytochemical elicitors, Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition 2004:13, 295-307

109. Ribéreau- Gayon P., Dubourdieu D., Donéche B. and Lonvaud A., (1998), Handbook of Enology, Vol. 1, The Microbiology of Wine and Vinifications, Wiley

110. Ribéreau- Gayon P., Glories Y., Maujean A. and Dubourdieu, D. (2000), Handbook of Enology, Vol. 2, The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments, Wiley

111. Ribéreau- Gayon, P. and Stonestreet, E. (1965), Determination of Anthocyanins in Red Wine, Bulletin de la Societe Chimique de France, 1965:9, 2649-2652

112. Ribéreau- Gayon, P. and Stonestreet, E. (1966), Le dosage des tannins du vin rouge et la détermination de leur structure., Chimie Analitique, 1966:48, 188-196

113. Roggero J., Ragonnet B. and Coen S., (1984), Analyse fine des anthocyanes des vins et des pellicules de raisin par la technique HPLC, Vigne Vins 1984:327, 38-42

114. Rouse J., Haas R., Schell J. and Deering D., (1973), Monitoring vegetation systems in the Great Plains with ERTS., ERTS-1 Symposium, NASA SP-351, Washington DC, USA, 309–317

115. Samouëlian A., Cousin I., Tabbagh A., Bruand A. and Richard G., (2005), Electrical resistivity survey in soil science: a review, Soil and Tillage Research, 2005:83, 173–193

116. Sarneckis, C.; Dambergs, R.; Jones P.; Mercurio M.; Herderich, M. and Smith P., (2006), Quantification of condensed tannins by precipitation with methyl cellulose: development and validation of an optimised tool for grape and wine analysis. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2006:12, 39-49

117. Scheiner D., (1976), Determination of ammonia and Kjeldahl nitrogen by indophenol method, Water Research, 1976:10, 31-36

118. Schreiner M., Mewis I., Huyskens-Keil S., Jansen M.., Zrenner R., Winkler J., O'Brien N. and Krumbein A., (2012), UV-B-induced secondary plant metabolites—Potential benefits for plant and human health, Crit. Rev. Plant Sci., 2012:31, 229–240

119. Shaked-Sachray L., Weiss D., Reuveni M., Nissim-Levi A., OrenShamir M., (2002), Increased anthocyanin accumulation in aster flowers at elevated temperatures due to magnesium treatment. Physiologia Plantarum, 2002:114, 559–565

120. Smart R., (1985), Principles of grapevine canopy management microclimate manipulation with implications for yield and quality. American Journal of Enology and Viticulture. 1985:36, 230–239

121. Smith P. and Herderich M., (2004) The effects on red wine of pre- and post-ferment additions of grape-derived tannin. Australian Wine Research Institute Technical Review, 2004:152, 3–10

122. Souquet J., Cheynier V., Brossaud F. and Moutounet M., (1996), Polymeric proanthocyanidins from grape skins, Phytochemistry, 1996:43, 509–512

123. Spayd S., Tarara J., Mee D. and Ferguson J., (2002), Separation of sunlight and temperature effects on the composition of Vitis vinifera cv. Merlot berries, American Journal of Enology and Viticulture,.2002:53, 171-181

124. Spayd S., Wample R., Evans R., Stevens R., Seymour B. and Nagel C., (1994), Nitrogen fertilization of white Riesling grapes in Washington, Must and wine composition, American Journal of Enology and Viticulture, 1994:45, 34–42

125. Tagarakis A., Liakos V., Perlepes L., Fountas S.and Gemtos T., (2011), Wireless Sensor Network for Precision Agriculture, IEEE Conference on Informatics, 397-402

126. Tagarakis A. and Chatzinikos A., (2006), Research on vineyards located in Damasi – Tirnavos and Rapsani – Larissa, Conference on: “Reuse of urban waste on irrigation” and “Precision Agriculture”, Volos, Greece.

127. Tagarakis, Liakos V., Fountas S., Koundouras S. and Gemtos T., (2013), Management zones delineation using fuzzy clustering techniques in grapevines, Precision Agriculture, 2013:14, 18-39

128. Tisseyre B., Ardoin N. and Sevila F., (1999), Precision viticulture: precise location and vigour mapping aspects, 2nd European Conference on Precision Agriculture; 1999; Odense, Denmark, 319–330

129. Tisseyre B., Mazzoni C., Ardoin N. and Clipet C., (2001), Yield and harvest quality measurement in precision viticulture- Application for a selective vintage, 3rd European Conference on Precision Agriculture, Montpellier, 133-138

130. Tsuruta Y., Nagao K., Kai S., Tsuge K., Yoshimura T., Koganemaru K. and Yanagita T., (2011), Polyphenolic extract of lotus root (edible rhizome of Nelumbo nucifera) alleviates hepatic steatosis in obese diabetic db/db mice, Lipids in Health and Disease 2011:10, 202-210

131. van Leeuwen C. and Seguin G., (1994), Incidences de l’alimentation en eau de la vigne, appréciée par l’état hydrique de feuillage, sur le développement de l’appareil végétatif et la maturation du raisin (Vitis vinfera cv. Cabernet franc, Saint-Emilion, 1990). Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin,1994: 28, 91–110

132. van Leeuwen C. and Seguin G., (2006), The concept of terroir in viticulture, Journal of Wine Research, 2006:17, 1-10

133. van Leeuwen C., (2010), Terroir: the effect of the physical environment on vine growth, grape ripening and wine sensory attributes, Managing Wine Quality; Viticulture and Wine Quality, Woodhead Publishing, Cambridge , UK, Chapter 9, 273-315

134. van Leeuwen C., Friant P., Choné X., Tregoat O., Koundouras S., Dubourdieu D., (2004), Influence of Climate, Soil and Cultivar on Terroir, American Journal of Enology and Viticulture, 2004:55, 207-217

135. Vellidis G., Tucker M., Perry C., Kvien C. and Bednarz C., (2008), A real-time wireless smart sensor array for scheduling irrigation, Computers and Electronics in Agriculture, 2008:61, 44-50

136. Vidal S., Francis I., Guyot S., Marnet N., Kwiatkowski M., Gawel R., Cheynier V. and Waters E., (2003), The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium, Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003:83, 564–573

137. Vieri M., Lisci R., Rimediotti M. and Sarri D., (2012), The innovative RHEA airblast sprayer for tree crop treatment, 1st International Conference on Robotics and Associated High-Technologies and Equipment for Agriculture (RHEA'12), Pisa, Italy, 93–98

138. VineRobot [homepage on the Internet].The VineRobot project coordinated by Televitis group, at the University of La Rioja in Spain. Available from: http://www.vinerobot.eu/. Accessed February 10, 2015.

139. Wample R., Mills L. and Devenport J., (1999), Use of precision farming practices in grape production, IV International Conference on Precision Agriculture. St. Paul, Minnesota, USA, 897-905

140. Waterman P. and Mole S., (1994), Analysis of plant metabolites, P. G. Waterman and S. Mole, Eds., Methods in Ecology Series, Blackwell Scientific Publications, Oxford

141. Watson B.,(2003), Evaluation of winegrape maturity, Oregon viticulture. Oregon State University Press, 235-245

142. Winkel-Shirley B., (2001), Flavonoid biosynthesis: a colorful model for genetics, biochemistry, cell biology, and biotechnology. Plant Physiology, 2001:126, 485-493

143. Winkler A., Cook J., Kliewer W. and Lider L., (1962), Development and composition of grapes. General viticulture. Berkeley, University of California Press, 141–196

144. Yamane T., Jeong S., Goto-Yamamoto N., Koshita Y., and Kobayashi S., (2006), Effects of temperature on anthocyanin biosynthesis in grape berry skins. American Journal of Enology and Viticulture, 2006:57, 54–59

145. Zarco-Tejada P., Berjón A., López-Lozano R., Miller J., Martin P., Cachorro V., Gonzalez M. and de Frutos A., (2005), Assessing vineyard condition with hyperspectral indices: leaf and canopy reflectance simulation in a row-structured discontinuous canopy, Remote Sensing of Environment, 2005:99, 271–287

146. Zarco-Tejada P., Miller J., Mohammed G., Noland T. and Sampson P., (2001), Scaling-up and model inversion methods with narrow-band optical indices for chlorophyll content estimation in closed forest canopies with hyperspectral data, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing. 2001:39, 1491–1507

147. Zhang X., Smith K., Worsnop D., Jimenez J., Jayne J. and Kolb C., (2002), A numerical characterization of particle beam collimation by an aerodynamic lens-nozzle system. Part I. An individual lens or nozzle. Aerosol Science and Technology, 2002:36, 617–631

148. Zoecklein B., Fugelsang K., Gump B. and Nury F., (1995), Wine analysis and production, The Chapman and Hall Enology Library, New York

149. Κοτσερίδης, Γ.,(2014/α),. Σημειώσεις/Εργαστηριακές Ασκήσεις Οινολογίας Ι, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, Αθήνα

150. Κουράκου–Δραγώνα, Σ.,(1998), Θέματα Οινολογίας, Επιστήμη και Τεχνολογία στον τομέα της οινοποιητικής τεχνικής, Εκδόσεις Τροχαλία, Αθήνα

151. Σουφλερός Ε., (2015), Οινολογία: Επιστήμη και τεχνογνωσία, Εκδόσεις Σταμούλη, Θεσσαλονίκη

152. Σταυρακάκης Μ., (2010), Αμπελογραφία, Εκδόσεις Τροπή, Αθήνα

153. Σταυρακάκης Μ.,(2013), Αμπελουργία, Εκδόσεις Τροπή, Αθήνα

154. Τσακιρης Α., (2014), Οινολογία: Από το σταφύλι στο κρασί, Εκδόσεις Ψύχαλος

155. Χαρβαλιά Α. και Μπενά- Τζούρου Ε., (1982): Τα φαινολικά συστατικά και το χρώμα των ελληνικών οίνων, Ελληνικά Οινολογικά χρονικά,2, 1-77, Ινστιτούτο Οίνου, Αθήνα