

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΑΝΘΡΩΠΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ “ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ-ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ”
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΗΣ ΔΡΥΟΣ (QUERCUS ALBA) ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΟΙΝΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Γ. ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΟΤΣΕΡΙΔΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2018

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΑΝΘΡΩΠΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ “ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ-ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ”
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΗΣ ΔΡΥΟΣ (QUERCUS ALBA) ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΟΙΝΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Γ. ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΟΤΣΕΡΙΔΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2018

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΑΝΘΡΩΠΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ “ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ-ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ”
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΗΣ ΔΡΥΟΣ (QUERCUS ALBA) ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΟΙΝΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Γ. ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ
ΑΘΗΝΑ 2018

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

Κοτσερίδης Γεώργιος-επιβλέπων καθηγητής, Αναπληρωτής καθηγητής Οινολογίας, Τμηματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Καλλίθρακα Σταματίνα, Αναπληρώτρια καθηγήτρια Οινολογίας, Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Μπινιάρη Αικατερίνη, Επίκουρος καθηγήτρια Αμπελουργίας, Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Περίληψη

Η ανάγκη για ταχύτερη και οικονομικότερη ωρίμανση και εμπλουτισμό των ερυθρών κυρίως οίνων με συστατικά της δρυός έχει οδηγήσει στην αυξανόμενη χρήση τριμμάτων (chips) δρυός. Έτσι προκύπτει η ανάγκη έρευνας πάνω στις συνθήκες αυτής της πρακτικής με σκοπό τη βελτίωση των παραγόμενων οίνων. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οίνοι της ποικιλίας Αγιωργίτικο από 3 διαφορετικά αμπελοτόπια στη ζώνη της Νεμέας, την Αρχαία Νεμέα (AN), τον Αχλαδιά (A) Νεμέας και κάποια παλαιά κλήματα στην Αρχαία Νεμέα (OV). Οι οίνοι ωρίμασαν παρουσία chips αμερικάνικης δρυός (*Quercus alba*) και καψίματος medium+ για 3 μήνες σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις (1, 3 και 5 g/L). Μετά το πέρας κάθε μήνα έλαβαν χώρα αναλύσεις ως προς τα ολικά φαινολικά, τις συμπυκνωμένες τανίνες, τα χρωματικά τους χαρακτηριστικά, τις πτητικές αλκοόλες και εστέρες, τις πτητικές ενώσεις της δρυός, ενώ μετρήθηκαν και οι ελλαγικές τανίνες μετά από 3 μήνες παραμονής με τα chips. Στο τέλος, οι οίνοι αξιολογήθηκαν οργανοληπτικά. Η αύξηση του χρόνου παραμονής με τα chips προκάλεσε στατιστικώς σημαντική αύξηση των ολικών φαινολικών στις περισσότερες περιπτώσεις (ΔΦΟ και δείκτης Folin-Ciocalteu) και στατιστικώς σημαντική μείωση των συμπυκνωμένων τανινών (μέθοδος MCP) και των υπεύθυνων για τη στυπτικότητα τανινών από τον πρώτο έως τον δεύτερο μήνα παραμονής (μέθοδος Harbertson). Οι Χημικές ηλικίες 1&2 των τριών οίνων αυξήθηκαν αναλογικά με το χρόνο με στατιστική σημαντικότητα σε πολλές περιπτώσεις. Ο βαθμός ιονισμού των ανθοκυανών αυξήθηκε στατιστικώς σημαντικά ως προς το χρόνο σχεδόν σε κάθε περίπτωση, ενώ οι ολικές ανθοκυάνες μειώθηκαν (μέθοδος Somers). Οι πτητικές αλκοόλες στην πλειονότητα τους μειώθηκαν σημαντικά ως προς το χρόνο, ενώ οι πτητικοί εστέρες δεν είχαν συγκεκριμένη τάση. Οι πτητικές ενώσεις της δρυός αυξήθηκαν σημαντικά ως προς τη συγκέντρωση ξύλου. Οι ελλαγικές τανίνες αυξήθηκαν με στατιστική σημαντικότητα σε όλους τους οίνους αναλογικά με τη συγκέντρωση ξύλου. Κατά τον οργανοληπτικό έλεγχο, οι δοκιμαστές βαθμολόγησαν ως πιο ποιοτικούς τους οίνους που ωρίμασαν με 5 g/L chips με στατιστικά σημαντική διαφορά. Η συνολική ποιότητα των οίνων είχε θετική συσχέτιση με την ανάλυση ελλαγικών τανινών και τις συγκεντρώσεις των πτητικών ενώσεων της δρυός βανιλίνη, ακετοβανιλόνη και 4-μεθυλογουαϊακόλη. ($p < 0,05$)

Λέξεις κλειδιά: παλαίωση ερυθρών οίνων, chips δρυός, συμπυκνωμένες τανίνες, ανθοκυάνες, ελλαγικές τανίνες, πτητικές ενώσεις, Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία Μάζας (GC-MS), Υγρη Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

Abstract

The increasing need of faster and lower-cost aging and enrichment (of mostly red wines) in oak compounds has led to the increasing use of oak chips. Research has to be done for the purpose of qualitative improvement of produced wines. In this study, Agiorgitiko wines from 3 different vineyards in Nemea region (Ancient Nemea-AN, Achladias Nemea-A and some old vines in Ancient Nemea-OV) were treated with medium+ American oak chips of 3 different concentrations (1, 3, 5 g/L) for a period of 3 months. After each month, the wines were analyzed in terms of total phenolics, condensed tannins, colour, volatile alcohols and esters, wood volatiles and ellagitannins. In the end of this 3 months' period, sensory assessment took place. A raise in wood contact time in most cases induced a statistically significant increase in total phenolics (TPI and Folin-Ciocalteu index) and a statistically significant decrease in tannins, both condensed (MCP method) and those responsible for astringency (Harbertson method), between 1 and 2 months of maceration. Chemical ages 1&2 of all three wines increased significantly over time in most cases, as did ionization index, while total anthocyanins decreased (Somers method). Most of the higher alcohols of all three wines decreased significantly over time, while esters didn't follow a specific trend. Wood volatiles increased progressively over time, while ellagitannin assay (acidic hydrolysis) revealed a statistically significant increase in ellagic acid equivalents over wood concentration in all cases. During sensory assessment, wines that were in contact with 5g of chips/L were evaluated significantly higher in terms of quality. Overall quality of wines showed a positive correlation with total phenolics, ellagitannins, vanillin, acetovanillone and 4-methylguaiacol. ($p < 0,05$)

Key words: red wine aging, oak chips, condensed tannins, anthocyanins, ellagitannins, volatile compounds, Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση αυτής της εργασίας δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την εμπιστοσύνη, τις επιστημονικές γνώσεις και τις σωστές κατευθύνσεις που έλαβα από τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Γιώργο Κοτσερίδη, και για αυτό τον ευχαριστώ ιδιαίτερα. Ευχαριστώ πολύ τις καθηγήτριες μου κυρίες Σταματίνα Καλλίθρακα και Κατερίνα Μπινιάρη, για τις γνώσεις που με μεγάλη προθυμία μου μετέδωσαν μέσω αυτού του μεταπτυχιακού προγράμματος. Ευχαριστώ ιδιαίτερα την κυρία Νίκη Προξενιά για την υπομονή της και τις ώρες που αφιέρωσε για να διευκολύνει την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Ευχαριστώ τη Χαρά Κόγκου, τη Μαριάνθη Μπασαλέκου και τον Γιάννη Βουκίδη για τις συμβουλές και την πολύτιμη βοήθεια τους. Ευχαριστώ και όλους τους μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές που έκαναν τη δουλειά στο εργαστήριο πιο εύκολη και ευχάριστη.

Ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου Γιώργο και Ανθή για την αγάπη τους και τη συμπαράσταση τους. Τέλος, ευχαριστώ τον παππού μου Θανάση, που με ώθησε με κάθε τρόπο στη “σημαντικότερη επανάσταση, αυτή των γνώσεων”.

Περιεχόμενα

Περίληψη	3
Abstract	4
Εισαγωγή	8
Αγιωργίτικο	8
Ο ρόλος της παλαίωσης.....	9
Η δρυς και τα είδη της.....	10
Η επεξεργασία της δρυός.....	11
Πτητικές ενώσεις δρυός	12
Ελλαγικές τανίνες.....	12
Εναλλακτικά προϊόντα δρυός.....	13
Πτητικές ενώσεις οίνου	14
Φλαβονοειδείς ενώσεις	15
Υλικά και Μέθοδοι	18
Περίγραμμα του πειράματος	18
1) Προσδιορισμός Ολικών Φαινολικών	19
α) Δείκτης Φαινολικών Ουσιών (ΔΦΟ)	19
β) Δείκτης Folin-Ciocalteu	19
2) Αναλύσεις Τανινών	21
α) Προσδιορισμός τανινών με τη μέθοδο MCP (methyl cellulose precipitable).....	21
β) Προσδιορισμός τανινών με τη μέθοδο Harbertson (δέσμευση από bovine serum albumin-Δείκτης στυπτικότητας)	22
3) Χρωματικοί Δείκτες Somers	24
4) Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός πτητικών ενώσεων οίνου (ανώτερες αλκοόλες και εστέρες) και ξύλου (φαινολικές αλδεΐδες και πτητικές φαινόλες) σε GC-MS	26
5) Προσδιορισμός ελλαγικών τανινών με τη μέθοδο της όξινης υδρόλυσης.....	28
6) Οργανοληπτικός έλεγχος	29
7) Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων.....	30
Αποτελέσματα	31
1) Φαινολικές ενώσεις	31

α) Δείκτης Φαινολικών Ουσιών	31
β) Δείκτης Folin-Ciocalteu	36
2) Τανίνες.....	41
α) Μέθοδος MCP (methyl cellulose precipitable)	41
β) Μέθοδος Harbertson (BSA).....	46
3) Χρωματικοί Δείκτες Somers	52
α) Χημική ηλικία 1&2	52
β) Βαθμός ιονισμού ανθοκυανών (%)	57
γ) Ολικές ανθοκυάνες	62
δ) Ένταση & Απόχρωση	67
4)Πτητικές ενώσεις	72
α)Αλκοόλες και Εστέρες.....	72
β) Πτητικές ενώσεις δρυός.....	81
5) Ελλαγικές τανίνες	90
6) Οργανοληπτικός έλεγχος	93
Συμπεράσματα.....	98
Βιβλιογραφία	100

Εισαγωγή

Αγιωργίτικο

Το Αγιωργίτικο αποτελεί μία από τις ευγενέστερες ερυθρές ελληνικές ποικιλίες και καλλιεργείται εδώ και πολλά χρόνια στη μεγαλύτερη και πιο δυναμική ζώνη της Πελοποννήσου, αυτήν της Νεμέας. Είναι γνωστή και ως Μαύρο Νεμέας, με τα Μαυρούδι, Μαυράκι, Μαυροστάφυλο και Καρβουνιάρη να αποτελούν διαφορετικές ποικιλίες. Η ζώνη ΠΟΠ (Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης) *NEMEA* περιλαμβάνει την Νεμέα και τα 16 χωριά Αηδόνια, Αρχαία Νεμέα, Αρχαίες Κλεωνές, Ασπρόκαμπος, Γαλατάς, Γυμνό, Δάφνη, Καστράκι, Κεφαλάρι, Κούτσι, Λεόντιο, Μποζικάς, Μαλανδρένι, Πετρί, Τιτάνη και Ψάρι, σε υψόμετρα από 250 έως 800 μέτρα με υψηλή ετερογένεια εδαφικών και κλιματικών συνθηκών.

Αμπελογραφικοί χαρακτήρες

- *Κορυφή νεαρής βλάστησης* μετρίως ανοιχτή έως ανοιχτή, κιτρινοπράσινη χνοώδης, κατά τόπους βαμβακώδης, με ερυθρή παρυφή.
- *Ανεπτυγμένο φύλλο* μέσου μεγέθους έως μεγάλο, σφηνοειδές, πεντάκολπο, ανώτεροι πλάγιοι κόλποι αβαθείς, έως μόλις διακρινόμενοι, μισχικός κόλπος V ή U κλειστός με επικαλυπτόμενα χείλη.
- *Έλασμα* παχύ με εξογκώσεις μεταξύ των νευρώσεων έως κυματώδες· βαθυπράσινο στην άνω επιφάνεια και βαμβακώδες μεταξύ των νευρώσεων στην κάτω· κύριες νευρώσεις ελαφρώς εξέχουσες, ανοιχτοπράσινες· οδοντοστοιχία χονδρή, δόντια με πλευρές κυρτές ή ευθύγραμμες· μίσχος πολύ μακρύς, μέσου πάχους, πράσινος με ευθροϊώδεις ραβδώσεις.
- *Άνθη* μορφολογικά και φυσιολογικά ερμαφρόδιτα.
- *Σταφυλή* μετρίου μεγέθους, κωνική ή κυλινδροκωνική, συχνά διπλή, πυκνή έως πολύ πυκνή. Ποδίσκος βραχύς έως μέτριος που κατά κανόνα ξυλοποιείται πλήρως δυσχερούς αποκοπής.
- *Ράγα* μικρή έως μέτρια, σφαιρική κυανομέλανη· φλοιός μετρίως παχύς έως παχύς, μετρίως ανθεκτικός, με άφθονη ανθηρότητα· σάρκα μετρίως μαλακή και χυμώδης· ποδίσκος βραχύς, πράσινος, χαλαρής πρόσφυσης και ευχερούς απόσπασης.
- *Γίγαρτα* συνήθως 2-3 ανά ράγα, απιοειδή με παχύ ράμφος.
- *Κληματίδα* ευθροκάστανη έως ερυθροϊώδης, κυκλικής έως ελλειψοειδούς τομής, γωνιώδης, λεία.

Φαινολογικά στάδια

- *Έναρξη βλάστησης*: τέλη 3ου δεκαημέρου του Μαρτίου
- *Πλήρης βλάστηση*: αρχές 3ου δεκαημέρου του Απριλίου
- *Έναρξη άνθησης-πλήρης άνθηση*: 2ο δεκαήμερο του Μαΐου
- *Έναρξη ωρίμανσης*: τέλη 3ου δεκαημέρου του Ιουλίου
- *Τεχνολογική ωριμότητα*: 2ο δεκαήμερο του Σεπτεμβρίου έως και αρχές Οκτωβρίου, ανάλογα τον αμπελώνα (υψόμετρο, ύψος παραγωγής, φύση εδάφους, αποστάσεις φύτευσης, κλάδεμα, κλιματικές συνθήκες κλπ.)

Ιδιότητες και καλλιεργητική συμπεριφορά

Το Αγιωργίτικο είναι μετρίως ζωηρή προς ζωηρή ποικιλία και παραγωγική. Ο καρποφόρος βλαστός φέρει δύο σταφυλές, συνήθως στον 4ο και 5ο κόμβο, όμως μπορεί να υπάρξουν και 3-4 σταφυλές από τον 2ο έως τον 6ο κόμβο. Παλαιότερα η διαμόρφωση γινόταν σε κύπελλο, όμως εδώ και χρόνια έχει εφαρμοστεί με επιτυχία το αμφίπλευρο Royat (6-8 βραχίονες) με μεταβλητό ύψος ανάλογα το υψόμετρο. Δέχεται βραχύ κλάδεμα καρποφορίας (2 οφθαλμοί). Το Αγιωργίτικο διαθέτει μεγάλο δυναμισμό παραγωγής, δηλαδή η αύξηση της παραγωγής μέχρι ορίου δεν υποβαθμίζει την ποιότητα των παραγόμενων οίνων. Σημαντικό ρόλο παίζει το ανάγλυφο του εδάφους αλλά και η επίδραση των καταβατικών ανέμων σε ημιορεινούς κυρίως αμπελώνες που ρυθμίζουν την υδατική καταπόνηση των πρέμνων, συνεπώς ενισχύεται η ποιότητα και η υγιεινή των σταφυλών. Η καλλιέργεια πραγματοποιείται σε αργιλώδη, αργιλοπηλώδη, αμμοαργιλώδη, μαργώδη και σχιστολιθικά εδάφη. Η ποικιλία Αγιωργίτικο παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στο ωίδιο και στον μολυσματικό εκφυλισμό και μέτρια ευαισθησία στον περονόσπορο. Είναι ευαίσθητη στην ξηρασία, στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες του χειμώνα και στην ξηρασία. Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή όσον αφορά στην άρδευση, καθώς είναι οφέλιμο να διατηρείται μία κατάσταση ήπιας υδατικής καταπόνησης. Την άνοιξη, σε πρέμνα μεγάλης ζωηρότητας, παρατηρούνται προβλήματα στην άνθηση, τη γονιμοποίηση και την καρπόδεση, με αποτέλεσμα τη μικρορραγία. Συνδυάζεται αρμονικά με τα υποκείμενα 110R, 41B, 1103P και 140Ru (Σταυρακάκης, 2015)¹, (Σταύρακας, 2010)².

Το γλεύκος της ποικιλίας χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σακχάρων, μέτρια έως χαμηλή οξύτητα και υψηλό περιεχόμενο σε ανθοκυάνες και ολικά φαινολικά. Οι παραγόμενοι οίνοι διαθέτουν βαθύ ερυθρό χρώμα με ιώδεις αποχρώσεις, φρουτώδες άρωμα, σώμα και υψηλό δυναμικό παλαίωσης. Είναι μία πολυδυναμική ποικιλία καθώς είναι κατάλληλη για την παραγωγή διαφορετικών τύπων οίνου.

Ο ρόλος της παλαίωσης

Η τάση των οίνων να μεταβάλλονται και σε πολλές περιπτώσεις να βελτιώνονται κατά την παλαίωση αποτελεί αντικείμενο πολύ υψηλού ενδιαφέροντος. Βέβαια, η πλειοψηφία των οίνων βελτιώνεται μετά από κάποιους μήνες ή λίγα χρόνια, έπειτα όμως ακολουθεί μια σταδιακή και μη αναστρέψιμη ποιοτική υποβάθμιση. Για αυτό το λόγο, συνήθως η παλαίωση περιορίζεται σε συγκεκριμένο χρονικό περιθώριο. Η οργανοληπτική βελτίωση στα πρώτα στάδια οφείλεται στη μείωση των δευτερογενών αρωμάτων της ζύμωσης, στη μείωση του διαλυμένου CO₂ και στην απελευθέρωση τερπενίων και άλλων πτητικών ενώσεων προερχομένων από τους μη πτητικούς γλυκοζίτες τους (Jackson R., 2009)³. Μια πολύ εμφανής εξελικτική αλλαγή κατά την παλαίωση είναι η μεταβολή του χρώματος προς το καφέ με την αύξηση της Απόχρωσης (A₄₂₀/A₅₂₀), ενώ παράλληλα μειώνεται και ο φρέσκος-φρουτώδης χαρακτήρας.

Παραδοσιακά, τα μεγάλα κόκκινα κρασιά ωριμάζουν σε δρύινα βαρέλια μετά το τέλος της ζύμωσης και έως και πριν την εμφιάλωση, γεγονός που οφείλεται στη διαπίστωση ότι η δρυς μπορεί να προκαλέσει ευνοϊκές επιδράσεις στην εξέλιξη ενός υψηλής ποιότητας ερυθρού οίνου σε επίπεδο γεύσης, αρώματος, χρώματος και διαύγειας. Αυτού του είδους η παλαίωση θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως οξειδωτική, καθώς το ξύλο ως πορώδες υλικό επιτρέπει την είσοδο οξυγόνου στο εσωτερικό του βαρελιού. Το χρώμα του οίνου ενισχύεται μέσω αντιδράσεων μεταξύ τανινών-ανθοκυανών υπό την επίδραση της μικροοξυγόνωσης. Η συγκέντρωση των ελεύθερων ανθοκυανών μειώνεται, ενώ η δομή των τανινών εξελίσσεται μέσω του πολυμερισμού των πικρών και στυφών μονομερών. Το αποτέλεσμα είναι ότι οι οίνοι που ωρίμασαν για ορισμένους μήνες σε βαρέλι, έχουν

σταθερότερο χρώμα κατά την παλαίωση στη φιάλη και πιο “μαλακές” τανίνες, άρα ελκυστικότερη γεύση. Επιπλέον, ο οίνος αποκτά αρωματική και γευστική πολυπλοκότητα ως συνέπεια της εκχύλισης πτητικών και μη πτητικών ενώσεων του ξύλου. Η εκχύλιση τέτοιων ενώσεων στους οίνους είναι ωφέλιμο να είναι ελεγχόμενη με στόχο να εναρμονιστούν με τη δομή και τον ιδιαίτερο χαρακτήρα του εκάστοτε οίνου, χωρίς να του επιβληθούν. Σημαντικοί παράγοντες αυτής της αλληλεπίδρασης είναι το είδος της δρυός, η τεχνική της επεξεργασίας της και η διάρκεια της ωρίμανσης.

Η δρυς και τα είδη της

Η δρυς (γένος *Quercus*) θεωρείται σήμερα το καταλληλότερο βοτανικό είδος για την ωρίμανση του οίνου αλλά και άλλων αλκοολούχων ποτών. Τα πιο σημαντικά είδη που χρησιμοποιούνται στη βαρελοποιία είναι η Ευρωπαϊκή δρυς, που διακρίνεται στην *Quercus petraea* ή *sessilis* (Δρυς η άμισχος) και στην *Quercus robur* ή *pedunculata* (Δρυς η έμισχος), και η Αμερικάνικη λευκή δρυς *Quercus alba*. Η *Q. petraea* καλλιεργείται σε σχετικά φτωχά εδάφη και απαιτεί μικρή ηλιοφάνεια. Τα δένδρα είναι ψηλά και λεπτά και μπορούν να φυτεύονται με μεγάλη πυκνότητα. Αντίθετα, η *Q. robur* απαιτεί πιο γόνιμα εδάφη και μεγάλη ηλιοφάνεια. Ο τρόπος καλλιέργειάς της αποδίδει δένδρα με μεγάλη διάμετρο (*Moreno, Peinado, 2012*)²⁵. Η Γαλλία είναι η κύρια πηγή δρυός στην Ευρώπη, με κυρίαρχο είδος την *Q. robur*, η οποία έχει υψηλό περιεχόμενο εκχυλίσμων πολυφαινόλων και σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις πτητικών ενώσεων, ενώ ακολουθεί η *Q. petraea* με υψηλότερο αρωματικό δυναμικό και χαμηλότερες συγκεντρώσεις τανινών. Τα είδη αυτά καλλιεργούνται στα δάση των Nevers, Allier, Tronçais, Centre, Vosges και Limousin. Η *Q. petraea* επίσης καλλιεργείται και στην Ανατολική Ευρώπη (Μολδαβία, Ουκρανία, Ρουμανία). Στις ΗΠΑ κυριαρχεί η *Q. alba* η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλή συγκέντρωση φαινόλων, αλλά υψηλή συγκέντρωση πτητικών ενώσεων και ιδιαίτερα μεθυλοκταλακτόνης, σε αντίθεση με την Ευρωπαϊκή δρυ (*Prida, Puech, 2006*)⁴, (*Ribéreau-Gayon et al., 2006*)⁵. Πολλοί συγγραφείς συμφωνούν ότι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν αποφασιστικά την ποιότητα του ξύλου και το περιεχόμενο σε εκχύλισμα συστατικά, είναι κατά σειρά βαρύτητας το βοτανικό είδος και η γεωγραφική προέλευση, τονίζοντας όμως ότι υπάρχει υψηλή παραλλακτικότητα μέσα σε ένα δάσος, ακόμη και στο ίδιο δένδρο. Η συγκεκριμένη τοποθεσία των δένδρων, η ηλικία τους, το ύψος του κορμού από όπου λήφθηκε το δείγμα αλλά και ο προσανατολισμός του, είναι στοιχεία που ενισχύουν την παραλλακτικότητα (*Rodríguez-Bencomo et al., 2009*)⁶, (*Ribéreau-Gayon et al., 2006*)⁵, (*Doussot et al., 2000*)⁷, (*Guchu et al., 2006*)⁸.

Ένα πολύ σημαντικό ζητούμενο όσον αφορά το ξύλο της δρυός, είναι η λεπτότητα της υφής της, η οποία επηρεάζει την εκχυλισσιμότητα των ενώσεων. Η υφή χαρακτηρίζεται με βάση το πλάτος του ετήσιου δακτυλίου ανάπτυξης του δένδρου, και όσο μικρότερο είναι αυτό, τόσο πιο λεπτή θεωρείται η υφή του. Όσο πιο τραχειά είναι η υφή, τόσο πιο έντονα διαπερνάται το ξύλο από το κρασί, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η εκχύλιση συστατικών (*Michel et al., 2016*)⁹. Έτσι, για παράδειγμα, η δρυς από το δάσος του Limousin, που έχει τραχειά υφή και μεγάλο πορώδες, μεταδίδει υπερβολικά έντονη γεύση και άρωμα, επομένως δεν θεωρείται ιδιαίτερα κατάλληλη για ωρίμανση οίνου και συνήθως προτιμάται για αποστάγματα. Αντιθέτως, το ξύλο με λεπτή υφή επιτρέπει μία πιο αργή και ελεγχόμενη εκχύλιση με ευνοϊκότερα οργανοληπτικά αποτελέσματα στους οίνους. Έρευνα έδειξε ότι οίνοι που ωρίμασαν σε βαρέλια με έξτρα λεπτή υφή είχαν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις whiskey-λακτόνης από οίνους που ωρίμασαν σε βαρέλια με λιγότερο λεπτές υφές (*Bosso et al., 2008*)¹⁰.

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που εξετάζεται είναι η διαπερατότητα της δρυός από το οξυγόνο. Έρευνες έχουν δείξει ότι η Γαλλική δρυς είναι πιο διαπερατή από την Αμερικάνικη, ενώ η δρυς με λεπτή υφή είναι πιο διαπερατή από τη δρυ με μέτρια υφή (*Del*

Alamo-Sanza et al., 2017)¹¹, (*Vivas et al. 2003*)¹². Επιπλέον, έχει επιβεβαιωθεί ότι η αύξηση του πάχους του ξύλου που έχει διαβραχεί από κρασί, μειώνει την είσοδο οξυγόνου, καθώς ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στον αέρα είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από το συντελεστή διάχυσης σε υγρά.

Η επεξεργασία της δρυός

Η διαδικασία παραγωγής των βαρελιών περιλαμβάνει διάφορα στάδια που καθορίζουν την οινολογική ποιότητα του ξύλου, με σημαντικότερα την ξήρανση και το κάψιμο. Και τα δύο επηρεάζουν αποφασιστικά τη δομή και τη χημική σύσταση του ξύλου. Η ξήρανση είναι απαραίτητη καθώς το φρέσκο ξύλο έχει 40-60% υγρασία και τα εκχυλίσμα συστατικά του δεν συνάδουν με την ποιοτική βελτίωση του οίνου. Συνήθως η ξήρανση γίνεται με φυσικό τρόπο, στο ύπαιθρο, για διάστημα 18-36 μηνών, έως ότου η υγρασία του ξύλου έρθει σε ισορροπία με την υγρασία του περιβάλλοντος. Λαμβάνουν χώρα κάποια στάδια αφυδάτωσης, ενυδάτωσης και σταθεροποίησης της υγρασίας, τα οποία ναι μεν καθυστερούν τη διαδικασία, αλλά μειώνουν τον κίνδυνο δημιουργίας ρωγμών στις δούγκες. Η φυσική ξήρανση οδηγεί στην ωρίμανση του ξύλου, με μείωση της πικράδας και της στυπτικότητας λόγω μείωσης των υδρολυόμενων τανινών, η οποία γίνεται χημικά με την οξειδωτική τους αποικοδόμηση, ενζυμικά μέσω της φαινολικής ετεροζιδάσης, της εθεράσης και της δεψιδάσης που παράγονται από μύκητες, και με μηχανικό τρόπο χάρη στο ξέπλυμα από το νερό της βροχής (*Fernández de Simón et al., 2010*)¹³. Επιπλέον, η υδρόλυση των γλυκοζυλιωμένων κουμαρινών, οι οποίες προσδίδουν πικρή γεύση, παράγει άγλυκες κουμαρίνες με πιο ουδέτερη γεύση (*Bosso et al., 2008*)¹⁰. Η ξήρανση μπορεί να γίνει και με τεχνητό τρόπο με τη χρήση φούρνων, μέθοδος η οποία έχει χαμηλότερο κόστος, όμως συνολικά υστερεί της φυσικής ξήρανσης καθώς απουσιάζουν σε μεγάλο βαθμό οι διεργασίες που αναφέρθηκαν, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την αποτελεσματική μείωση της περισσειας των ελλαγιτανινών και την αύξηση του αρωματικού δυναμικού του ξύλου (*Martínez et al., 2008*)¹⁴.

Το κάψιμο είναι το επόμενο βήμα κατά το οποίο επάγεται έντονη χημική τροποποίηση του ξύλου. Μία αρχική πιο ήπια θερμομανση, σε συνδυασμό με την παρουσία υγρασίας επιτρέπει το λύγισμα των σανίδων χωρίς αυτές να σπάσουν, έτσι ώστε να παραχθεί το χαρακτηριστικό σχήμα του βαρελιού. Στη συνέχεια, για 20-30' εφαρμόζεται θερμοκρασία αυξανόμενη σε τακτά χρονικά διαστήματα. Ανάλογα με το βαθμό του καψίματος, οι αντιδράσεις πυρόλυσης και υδροθερμόλυσης επηρεάζουν όχι μόνο τις ελλαγιτανίνες, οι οποίες υδρολύονται, αλλά και τις λιγνίνες και τις ημικυτταρίνες. Η αποικοδόμηση αυτών συμβάλλει στην αύξηση των επιπέδων των πτητικών ενώσεων. Ο τύπος και η ένταση της πηγής θερμότητας, η ομοιογένεια της θέρμανσης, το αν καίγονται οι κεφαλές του βαρελιού ή όχι, η διάρκεια και η τελική θερμοκρασία καθορίζουν το τελικό αποτέλεσμα. Υπάρχουν ορισμένα πρωτόκολλα με στόχο την επίτευξη του επιθυμητού καψίματος με επαναληψιμότητα, με πιο κλασσικά τα εξής:

1) Το ελαφρύ κάψιμο (Light toast) έχει διάρκεια 5' με επιφανειακή θερμοκρασία 120-180°C. Το εσωτερικό του βαρελιού είναι σπογγώδες λόγω της τροποποίησης των λιγνινών και των ημικυτταρινών, ενώ η δομή της κυτταρίνης δεν επηρεάζεται.

2) Το ενδιάμεσο κάψιμο (Medium toast) έχει διάρκεια 10' και παράγει επιφανειακή θερμοκρασία 200°C που αλλοιώνει τα συστατικά της επιφάνειας.

3) Το έντονο κάψιμο (Heavy toast) με διάρκεια 15' παράγει επιφανειακή θερμοκρασία 230°C. Η δομή το ξύλου αποδιοργανώνεται ισχυρά, η επιφάνεια ψήνεται και κάνει μικρά σπασίματα. (*Ribéreau-Gayon et al., 2006*)⁵

Σήμερα εφαρμόζονται κυρίως άλλα πρωτόκολλα, τα οποία βασίζονται στην παρατήρηση ότι η εφαρμογή χαμηλότερης θερμοκρασίας με μεγαλύτερη χρονική διάρκεια επιτυγχάνει τη θερμική διείδυση και την ενίσχυση των πτητικών ενώσεων του ξύλου, χωρίς αυτό να

“καρβουιάζει”. Για παράδειγμα, το ενδιάμεσο κάψιμο μπορεί να επιτευχθεί και με διάρκεια 68’ και θερμοκρασία 57°C±3 (*Tonnellerie Nadalié, πηγή González-Centeno et al., 2016*)¹⁵. Αυτές οι τεχνικές καταρρίπτουν και την άποψη πως μπορούμε με σιγουριά να συμπεράνουμε το βαθμό καψίματος από το χρώμα του εσωτερικού του βαρελιού, καθώς το χρώμα δεν μπορεί να μας δώσει πληροφορία για την θερμική διείδυση (*Τσακίρης, 2014*)¹⁶. Είναι γεγονός ότι οι διάφορες θερμικές κατεργασίες κατά τη διάρκεια της κατασκευής του βαρελιού τροποποιούν σημαντικά τη σύσταση του σε πτητικές και μη πτητικές ενώσεις.

Πτητικές ενώσεις δρυός

Το ξύλο της δρυός αποτελείται κυρίως από 3 αδιάλυτα πολυμερή, την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη, και τη λιγνίνη. Εκτός αυτών περιέχει και άλλες ενώσεις χαμηλότερου μοριακού βάρους όπως πτητικά και μη πτητικά οξέα, σάκχαρα, στεροειδή, τερπένια, πτητικές φαινόλες, λακτόνες, και υδρολυόμενες τανίνες, ενώσεις ικανές να εκχυλίζονται στον οίνο και γενικότερα σε υδραλκοολικά διαλύματα. Η συνεισφορά της δρυός στο αρωματικό προφίλ του οίνου αποδίδεται σε ενώσεις όπως η whiskey-λακτόνη, η γουαϊακόλη, η ευγενόλη και η βανιλίνη.

Η λακτόνη της δρυός (cis και trans ισομερή της β-μεθυλο-γ-οκταλακτόνης) που είναι γνωστή ως whiskey-λακτόνη, είναι το κύριο συστατικό του μη θερμικά επεξεργασμένου ξύλου. Παρ’ όλα αυτά, σχηματίζεται και κατά το κάψιμο από τα λιπίδια. Το cis(-) ισομερές διατηρεί έναν γεώδη και ίσως χορτώδη χαρακτήρα με τόνους καρύδας, και σε υδραλκοολικά διαλύματα έχει 4-5 φορές πιο έντονη οσμή από το trans(+) ισομερές. Το δεύτερο, έχει οσμή καρύδας και είναι πικάντικο. Οι υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις whiskey-λακτόνης επιδρούν αρνητικά στο άρωμα του οίνου, δίνοντας του ισχυρή οσμή ξύλου, έως και ρητινώδη (*Ribéreau-Gayon et al., 2006*)⁵.

Η ευγενόλη (2-μεθοξυ-(2-προπενυλ)φαινόλη) είναι η κύρια πτητική φαινόλη που παράγεται κατά τη θερμική επεξεργασία της δρυός, μέσω της αποικοδόμησης της λιγνίνης. Προσδίδει αρώματα γαρύφαλλου, μπαχαρικών και καπνού. Η γουαϊακόλη, (ο-μεθοξυφαινόλη) είναι άλλη μία πτητική φαινόλη που παράγεται με τον ίδιο τρόπο, και είναι υπεύθυνη για τους τόνους καπνισμένου στο άρωμα του οίνου.

Η βανιλίνη (4-υδροξυ-3-μεθοξυβενζαλδεΐδη) είναι μία φαινολική αλδεΐδη και αποτελεί προϊόν της αποικοδόμησης της λιγνίνης. Επηρεάζει το άρωμα του οίνου άμεσα και ευχάριστα, αποδίδοντας χαρακτήρα βανίλιας (*Arapitsas et al., 2004*)¹⁷.

Ελλαγιικές τανίνες

Οι κύριες μη πτητικές ενώσεις της δρυός, οι οποίες επιδρούν στην γεύση του οίνου, είναι οι υδρολυόμενες τανίνες, τα φαινολικά οξέα και οι κουμαρίνες. Οι υδρολυόμενες τανίνες είναι εστέρες του ελλαγιικού και του γαλλικού οξέος με ένα μόριο γλυκόζης και ονομάζονται ελλαγιτανίνες και γαλλοτανίνες αντίστοιχα, με πιο σημαντικές τις πρώτες, καθώς αποτελούν το 10% του ξηρού βάρους του εγκάρδιου ξύλου και είναι υπεύθυνες για τη μεγάλη ανθεκτικότητά του. Όταν αυτές υδρολύονται παράγεται ελεύθερο ελλαγιικό οξύ. Οι ελλαγιτανίνες που περιέχονται στη δρυ σε μεγαλύτερη αφθονία είναι τα ισομερή βεσκαλαγίνη και κασταλαγίνη, ενώ παρούσες είναι η γρανδινίνη και η ρομπουρίνη E, που αποτελούν παράγωγα της λυξόζης και της ξυλόζης αντίστοιχα, αλλά και οι διμερείς ρομπουρίνες A,B,C,D. Οι ελλαγιτανίνες είναι υδατοδιαλυτά μόρια που διαλύονται σύντομα σε αλκοολικά μέσα. Όμως, εξαιτίας της υψηλής τους δραστηριότητας, οι συγκεντρώσεις τους στο κρασί είναι σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από τα αναμενόμενα. Οι συνολικές ελλαγιτανίνες σε οίνο που παρέμεινε με διάφορες δρύινες δούγιες για τέσσερις μήνες

κυμάνθηκαν από 0,8 έως 3,49 mg/L σε ισοδύναμα ελλαγιτικού οξέος με την μέθοδο της όξινης υδρόλυσης (*Michel et al., 2011*)¹⁸.

Κατά την παλαίωση, οι ελλαγιτανίνες δρουν ως ρυθμιστές της οξειδωσης επιταχύνοντας τον σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ φλαβονολών και τανινών με τις ανθοκυάνες. Επίσης, σχηματίζονται σύμπλοκα φλαβονολών-ελλαγιτανινών και ανθοκυανών-ελλαγιτανινών, και αυτές οι αντιδράσεις μειώνουν την στυπτικότητα και την πικράδα των οίνων, καθώς και ρυθμίζουν το χρώμα, το οποίο ξεκινώντας από το μωβ-κόκκινο χρώμα οδηγείται προς το κόκκινο-καφέ, χαρακτηριστικό των παλαιωμένων οίνων (*Dumitriu et al., 2017*)¹⁹.

Τα επίπεδα των ελλαγιτανινών στη δρυ που χρησιμοποιείται στη βαρελοποιία εξαρτώνται από το βοτανικό είδος, την ηλικία των δένδρων, τη γεωγραφική προέλευση, τις πρακτικές διαχείρισης των δένδρων, και την μετέπειτα κατεργασία της δρυός, δηλαδή το είδος και τη διάρκεια της ξήρασης και του καψίματος. Τα δύο Ευρωπαϊκά είδη (*Q. robur* και *Q. petraea*) έχουν υψηλότερα επίπεδα ελλαγιτανινών από την Αμερικάνικη δρυ (*Q. alba*). Κατά το κάψιμο της δρυός οι ελλαγιτανίνες υφίστανται θερμολυτική αποικοδόμηση, δηλαδή η αύξηση του βαθμού καψίματος μειώνει τη συγκέντρωσή τους. Στο ίδιο κρασί, μετά από ωρίμανση 12 μηνών σε νέο Γαλλικό βαρέλι οι ελλαγιτικές τανίνες μπορούν να είναι 100 φορές υψηλότερες σε σχέση με ίσης διάρκειας ωρίμανση σε Αμερικάνικο βαρέλι με έντονο κάψιμο και προηγούμενη χρήση ενός έτους (*Navarro et al., 2016*)²⁰.

Οργανοληπτικά, οι ελλαγιτανίνες έχουν αντίκτυπο στην στυπτικότητα και στην πικράδα. Η αίσθησή τους χαρακτηρίζεται ως στυφή σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ η πικράδα έχει συσχετιστεί με τη δομή τους και γίνεται αντιληπτή σε υψηλές συγκεντρώσεις. Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (0.9-2.8 μmol/L) όλες οι ελλαγιτανίνες προσδίδουν μία απαλή στυπτικότητα και μία βελούδινη αίσθηση (*Stark et al., 2010*)²¹.

Εναλλακτικά προϊόντα δρυός

Η ωρίμανση σε βαρέλι, όπως περιγράφηκε, επιφέρει πολυάριθμες επιθυμητές επιδράσεις στην ποιότητα του οίνου σε επίπεδα αρώματος, γεύσης, χρώματος και διαύγειας. Παρ' όλα αυτά, αυτή η μέθοδος έχει υψηλό κόστος και απαιτεί μεγάλα χρονικά διαστήματα και δέσμευση των κατάλληλων χώρων ως κελάρια παλαίωσης. Επίσης, με την επαναχρησιμοποίηση παλαιών βαρελιών αυξάνεται ο κίνδυνος ανάπτυξης ανεπιθύμητων μικροοργανισμών όπως ο Βρεττανομύκητας, που μπορεί να παραγάγει υψηλές συγκεντρώσεις αιθυλ-φαινόλων (4-αιθυλγουαϊακόλη και 4-αιθυλφαινόλη), στις οποίες αποδίδεται η φαρμακευτική οσμή και η οσμή στάβλου. Τα τελευταία χρόνια, η χρήση θραυσμάτων δρυός που έχουν υποστεί κάψιμο είναι διαδεδομένη, καθώς μπορούν να προσφέρουν στον οίνο παρόμοιες γεύσεις και αρώματα σε σχέση με τα βαρέλια, πολύ ταχύτερα και πιο οικονομικά (έως και 10 φορές πιο φθηνά από τη χρήση βαρελιών). Η αυξημένη επιφάνεια αυτών των υποκαταστάτων επιταχύνει την εκχύλιση των ενώσεων του ξύλου. Η τεχνική ωρίμανσης με θραύσματα δρυός χρησιμοποιείται εδώ και χρόνια σε νεότερες οινοπαραγωγικές χώρες όπως η Χιλή, η Αργεντινή, η Νότια Αφρική, η Αυστραλία και οι ΗΠΑ. Υπάρχει μία μεγάλη ποικιλία υποκαταστάτων βαρελιού που προστίθενται στους οίνους και διαφέρουν ως προς το είδος της δρυός, το μέγεθος των θραυσμάτων και το κάψιμο. Συνήθως τοποθετούνται κατευθείαν μέσα σε δεξαμενές, ή προστίθενται για να ενισχυθεί η εκχύλιση ουσιών από παλαιά βαρέλια. Υπάρχει μία μεγάλη ποικιλία μεγεθών και σχημάτων ανάλογα με την επιθυμητή χρήση. Κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σκόνη/πούδρα (powder/mixture) ή μικρά τρίμματα δρυός (oak fine). Μεγαλύτερου μεγέθους τρίμματα (oak chips) συνήθως χρησιμοποιούνται κατά την διάρκεια της αλκοολικής και της μηλογαλακτικής ζύμωσης, αλλά και μετέπειτα κατά την παλαίωση. Αντίστοιχη χρήση έχουν οι κύβοι δρυός (cubes/blocks), ενώ για πιο μακρά παλαίωση επιλέγονται μικρότερου ή μεγαλύτερου μεγέθους δούγιες (tank staves),

ανάλογα με το μέγεθος της δεξαμενής. Τέλος, για ενίσχυση της εκχύλισης που λαμβάνει χώρα σε παλαιά βαρέλια, τοποθετούνται sticks ή αλυσίδες δρυός (*Tonnellerie Nadalié*).

Στην Ευρώπη η χρήση θραυσμάτων δρυός είναι εγκεκριμένη οινολογική πρακτική χάρη στις ρυθμίσεις Νο2165/2005 και Νο1507/2006 που περιγράφουν και τους όρους χρήσης. Η χρήση θραυσμάτων δρυός περιγράφεται από τον OIV (*Organisation Internationale de la vigne et du vin*) ως “χρήση κομματιών ξύλου δρυός στην οινοποίηση”(OENO8/01), και διακρίνεται από την “ωρίμανση σε μικρής χωρητικότητας ξύλινους περιέκτες”(OENO9/01). Η χρήση των εναλλακτικών προϊόντων δρυός απαγορεύεται σε οίνους με ονομασίες όπως *Reserve*, οι οποίες αφορούν αποκλειστικά ωρίμανση σε βαρέλι.

Η εκχύλιση ενώσεων του ξύλου επηρεάζεται από παράγοντες όπως το στάδιο της οινοποίησης που χρησιμοποιείται το εκάστοτε υποκατάστατο, η δοσολογία, ο αριθμός των χρήσεων του βαρελιού που χρησιμοποιείται παράλληλα με αυτο, και άλλα (*Hernández-Orte et al., 2014*)²². Η επιλεγόμενη πρακτική ωρίμανσης (βαρέλι ή υποκατάστατα) και ο χρόνος παραμονής παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στα αρωματικά χαρακτηριστικά. Τα chips δρυός απελευθερώνουν πτητικές ενώσεις πολύ γρήγορα, οι οποίες σταθεροποιούνται και μειώνονται όταν ο χρόνος παραμονής ξεπερνά τους 3 μήνες. Οι οίνοι σε βαρέλι εκχυλίζουν για μεγαλύτερες χρονικές περιόδους και επιτυγχάνονται υψηλότερες συγκεντρώσεις. Οι οίνοι σε παλαιά βαρέλια με παράλληλη χρήση chips δείχνουν ενδιάμεσα αποτελέσματα (*Bautista-Ortin et al., 2008*)²³. Συνοψίζοντας, η χρήση των υποκαταστάτων δρυός μπορεί να θεωρηθεί μία αρκετά καλή επιλογή για την παραγωγή οίνων σύντομης ωρίμανσης και για την επαναχρησιμοποίηση παλαιών βαρελιών με καλή κατάσταση υγιεινής, όμως η συνολική ποιότητα των οίνων που ωριμάζουν σε βαρέλι είναι υψηλότερη.

Πτητικές ενώσεις οίνου

A) Ανώτερες Αλκοόλες

Οι αλκοόλες με πάνω από 2 άτομα C είναι γνωστές ως ανώτερες αλκοόλες. Πολλές από αυτές παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση σε συγκεντρώσεις 150-550 mg/L οίνου. Αυτές και οι εστέρες τους έχουν έντονη οσμή και παίζουν ουσιώδη ρόλο στο άρωμα των οίνων. Ορισμένες σημαντικές ανώτερες αλκοόλες είναι οι αμυλικές (3-μεθυλο-1-βουτανόλη, 2-μεθυλο-1-βουτανόλη), η ισοβουτυλική (2-μεθυλο-1-προπανόλη), η μεθειονόλη (3-μεθυλοθειο-1-προπανόλη) και η 2-φαινυλαιθανόλη. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (<300mg/L) συνεισφέρουν στην αρωματική πολυπλοκότητα του οίνου, όμως, σε υψηλότερα επίπεδα λειτουργούν εις βάρος της φινέτσας του αρώματος.

Οι ανώτερες αλκοόλες σχηματίζονται από τις ζύμες, είτε απευθείας από τα σάκχαρα, είτε από τα αμινοξέα του σταφυλιού μέσω της αντίδρασης *Ehrlich*. Μπορούν να παραχθούν και από μικροβιακή προσβολή, με την αμυλική οσμή να γίνεται υπερβολική.

B) Εστέρες

Οι εστέρες σχηματίζονται κατά την αντίδραση μιας αλκοολομάδας με μία καρβοξυλομάδα με απόσπαση ενός μορίου νερού. Είναι αμφίδρομη αντίδραση που περιορίζεται από την αντίστροφη της, την υδρόλυση των εστέρων. Υπάρχουν πολυάριθμες αλκοόλες και οξέα στους οίνους, άρα και ένας μεγάλος αριθμός εστέρων που μπορούν να προκύψουν, με πιο συνήθεις τους αιθυλεστέρες, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη και της υψηλής δραστηριότητας των πρωτοταγών αλκοολών. Ελάχιστοι εστέρες προέρχονται από το σταφύλι. Οι εστέρες των οίνων σχηματίζονται ενζυμικά κατά την αλκοολική ζύμωση,

αλλά και χημικά κατά την παλαίωση. Πάνω από 160 εστέρες έχουν ταυτοποιηθεί σε οίνους, με ορισμένους μόνο να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις πάνω από το κατώφλι αντίληψης. Επειδή κάποιοι εστέρες προσδίδουν φρουτώδες άρωμα, είναι σημαντικοί για το μπουκέτο των νέων οίνων. Ο οξικός αιθυλεστέρας αντιπροσωπεύει το 80% των πτητικών εστέρων, σε χαμηλά επίπεδα (<50 mg/L) συνεισφέρει στην αρωματική πολυπλοκότητα, όμως σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (>150 mg/l) παράγει ελαττωματική οσμή που μοιάζει με αυτήν της ακετόνης (Jackson R., 2009)³. Αντίθετα, οι οξικοί εστέρες του 2-μεθυλοπροπυλίου (ισοβουτυλεστέρας), του 2-μεθυλοβουτυλίου (ισοαμυλεστέρας), του 2-φαινυλαιθυλίου και οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων με 6,8,10 και 12 άτομα C (C6:καπροϊκός, C8:καπρυλικός, C10:καπρικός, C12:λαυρικός) αποτελούν σπουδαία συστατικά του αρώματος (Σουφλερός, 1997)²⁴.

Πίνακας 1:Τα αρώματα των πτητικών ενώσεων του οίνου (πηγή:flavornet.org, α:Jackson 2009)

άρωμα	
αλκοόλες	
3-μεθυλο-1-βουτανόλη	whiskey, malt, καμμένο
2-μεθυλο-1-βουτανόλη	malt
2-φαινυλαιθανόλη	τριαντάφυλλο ^α
3-μεθυλοθειο-1-προπανόλη	γλυκό, πατάτα
εστέρες	
ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας	γλυκό, λάστιχο
οξικός ισοβουτυλεστέρας	φρουτώδες, μήλο, μπανάνα
οξικός ισοαμυλεστέρας	μπανάνα
καπροϊκός αιθυλεστέρας	φρουτώδες, φλούδα μήλου
καπρυλικός αιθυλεστέρας	φρουτώδες, λιπαρό
καπρικός αιθυλεστέρας	σταφύλι
οξικός εξυλεστέρας	φρουτώδες, βοτανικό
οξικός φαινυλαιθυλεστέρας	φρουτώδες, γλυκό
μεθυλοβουτυρικός αιθυλεστέρας	μήλο
ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	φρουτώδες

Φλαβονοειδείς ενώσεις

A) Τανίνες

Γενικά, οι τανίνες είναι ενώσεις που σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τις πρωτεΐνες και τους πολυσακχαρίτες. Στην ιδιότητα αυτή οφείλεται η στυπτικότητα των τανινών, καθώς αυτές δεσμεύουν τις γλυκοπρωτεΐνες του σιέλου, αλλά και το κολλάρισμα των οίνων με τη χρήση ορισμένων πρωτεϊνικών ουσιών, όπως η αλβουμίνη, η ζελατίνη και άλλες. Απο

χημικής άποψης, οι τανίνες είναι ογκώδη φαινολικά μόρια που προκύπτουν από τον πολυμερισμό στοιχειωδών μονάδων. Οι τανίνες με μοριακό βάρος 600-3500 (δηλαδή αυτές που αποτελούνται από 2 έως 10-12 μονάδες) είναι επαρκώς ογκώδεις για να σχηματίσουν σταθερά σύμπλοκα με τις πρωτεΐνες, ενώ οι μεγαλύτερες είναι δύσκολο να προσεγγίσουν τα σημεία αλληλεπίδρασης.

Οι συμπυκνωμένες τανίνες είναι μικρότερα ή μεγαλύτερα πολυμερή των φλαβαν-3-ολών, και πιο συγκεκριμένα της (+)-κατεχίνης, της (-)-επικατεχίνης, της γαλλοκατεχίνης, της επιγαλλοκατεχίνης και του γαλλικού εστέρα της επικατεχίνης. Οι φλαβανόλες αποτελούνται από 2 βενζολικούς δακτυλίους (A,B) και ενδιάμεσα έναν κορεσμένο ετεροκυκλικό δακτύλιο (C) με ένα άτομο οξυγόνου. Η ανάλυση των συμπυκνωμένων τανινών είναι περίπλοκη επειδή έχουν υψηλή παραλλακτικότητα ως προς τη δομή και συγκεκριμένα τον αριθμό των καρβοξυλομάδων και τη θέση τους, τη στερεοχημεία των ασύμμετρων ατόμων άνθρακα (C2 και C3), το είδος και τον αριθμό των δεσμών μεταξύ των μονομερών. Οι συμπυκνωμένες τανίνες με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον δίνουν πολύ ασταθή καρβοκατιόντα με κύριο την κυανιδίνη, γι' αυτό και ονομάζονται και προκυανιδίνες. Δομικά διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- Διμερείς προκυανιδίνες τύπου B, όπου τα μονομερή συνδέονται με έναν C4-C8 ή έναν C4-C6 δεσμό.
- Διμερείς προκυανιδίνες τύπου A, όπου τα μονομερή συνδέονται με ένα δεσμό C4-C8 ή C4-C6 και άλλον έναν αιθερικό δεσμό C2-C5 ή C2-C7.
- Τριμερείς προκυανιδίνες τύπου C με δύο δεσμούς C4-C8 ή C4-C6 (αντίστοιχα με τον τύπο B).
- Τριμερείς προκυανιδίνες τύπου D με ένα δεσμό C4-C8 ή C4-C6 και ένα ζευγάρι δεσμών C4-C8 ή C4-C6 και C2-C5 ή C2-C7 (αντίστοιχα με τον τύπο A).
- Ολιγομερείς προκυανιδίνες με 3-10 υπομονάδες με δεσμούς C4-C8 ή C4-C6.
- Προκυανιδίνες με πάνω από 10 υπομονάδες και μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 3000.

Οι προκυανιδίνες εντοπίζονται σε ερυθρούς οίνους σε συγκεντρώσεις 1-4 g/L, ανάλογα με την ποικιλία σταφυλιού και τις εφαρμοζόμενες οινολογικές τεχνικές. Στους λευκούς, ανάλογα με την επιτυχία της απολάσπωσης του γλεύκους κυμαίνονται από 100-300 mg/L (*Ribéreau-Gayon et al., 2006*)⁵. Είναι υπεύθυνες για την πικράδα και την στυπτικότητα, ενώ συνεισφέρουν στον κίτρινο χρωματισμό και στο δυναμικό παλαίωσης του οίνου. Τόσο η πικράδα όσο και η στυπτικότητα εξαρτώνται από τον αριθμό των υδροξυλομάδων και από τον αριθμό των εστεροποιημένων με γαλλικό οξύ μονομερών. Μία σημαντική διάκριση είναι αυτή ανάμεσα σε προκυανιδίνες φλοιών και γιγάρτων, με τις πρώτες να έχουν περισσότερες μονάδες επιγαλλοκατεχίνης και γαλλοκατεχίνης, μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού και λιγότερες υπομονάδες εστεροποιημένες με γαλλικό οξύ, με τα δυο τελευταία να εξηγούν την πιο έντονη στυπτικότητα των προκυανιδινών των γιγάρτων (*Moreno, Peinado, 2012*)²⁵.

Ανθοκυάνες

Οι ανθοκυάνες είναι οι ερυθρές χρωστικές των σταφυλιών, που εντοπίζονται κυρίως στο φλοιό, και σε ορισμένες ποικιλίες που χαρακτηρίζονται ως βαφικές, και στη σάρκα. Είναι παρούσες σε μεγάλες ποσότητες στα φύλλα, ειδικά προς το τέλος της βλαστητικής περιόδου. Η δομή τους περιλαμβάνει δύο βενζολικούς δακτυλίους που συνδέονται από έναν ακόρεστο κατιοντικό οξυγονωμένο ετεροκυκλικό δακτύλιο και ονομάζεται κατιόν φλαβυλίου. Έχουν ταυτοποιηθεί 5 διαφορετικά μόρια σε σταφύλια και οίνους, τα οποία διαφοροποιούνται ως προς τον αριθμό (1, 2 ή 3) και το είδος (-OH ή/και -OCH₃) των υποκαταστατών του B-δακτυλίου. Τα μόρια αυτά είναι πιο σταθερά στη γλυκοζυλιωμένη

(ανθοκυάνες) παρά στην άγλυκο μορφή τους (ανθοκυανιδίνες). Στις ποικιλίες του είδους *Vitis vinifera* εντοπίζονται ακυλιωμένοι ή μη ακυλιωμένοι μονογλυκοζίτες των ανθοκυανών. Αντίθετα, οι διγλυκοζίτες εντοπίζονται στα είδη *V. riparia* και *V. rupestris*, καθώς και στα υβρίδια από διασταύρωση μεταξύ *V. vinifera* και αμερικάνικων ειδών, αφού είναι επικρατές χαρακτηριστικό (*Ribéreau-Gayon et al., 2006*)⁵.

Το κατιόν φλαβυλίου σε υδατικά μέσα μετατρέπεται με απώλεια ενός H^+ στην μπλε κινονοειδή βάση, ενώ με ενυδάτωση παράγει την άχρωμη βάση της καρβινόλης, η οποία είναι σε ισορροπία με τις δομές της χαλκόνης που έχουν ανοιχτό κίτρινο χρώμα. Παρ' όλα αυτά, στους ερυθρούς οίνους λαμβάνει χώρα ο συγχρωτισμός, κατά τον οποίο μόρια με συστήματα π-ηλεκτρονίων (όπως οι βενζολικοί δακτύλιοι άλλων άχρωμων φαινολικών) αλληλεπιδρούν με το φτωχό ηλεκτρονιακά κατιόν φλαβυλίου. Έτσι, αυτό το φαινόμενο προστατεύει τις έγχρωμες μορφές των ανθοκυανών από τις αντιδράσεις μετατροπής σε άχρωμες μορφές. Επιπλέον, σαν αποτέλεσμα οι ανθοκυάνες διατηρούν πιο έντονο χρώμα από το αναμενόμενο με βάση την τιμή του pH (υπερχρωμία), με μία χρωματική μετατόπιση προς το ιώδες (βαθυχρωμία). Αυτό το φαινόμενο είναι υπεύθυνο για τη σταθεροποίηση του χρώματος στους ερυθρούς οίνους και εν πολλοίς για τη συνεχή μείωση των ελεύθερων ανθοκυανών κατά τη διάρκεια της παλαίωσης (*Escribano-Bailón et al., 2012*)²⁶.

Υλικά και Μέθοδοι

Περιγραφή του πειράματος

Επιλέχθηκαν 3 οίνοι από την ποικιλία Αγιωργίτικο προερχόμενοι από 3 διαφορετικά αμπελοτεμάχια. Ο οίνος 1 προέρχεται από αμπελώνα της Αρχαίας Νεμέας (AN), ο οίνος 2 από αμπελώνα στην περιοχή του Αχλαδιά στη Νεμέα (A) και ο οίνος 3 από παλαιά κλήματα στην Αρχαία Νεμέα (OV). Μετά το τέλος της μηλογαλακτικής ζύμωσης οι οίνοι μεταγγίστηκαν σε περιέκτες 5L και εκεί προστέθηκαν χίψς Αμερικάνικης δρυός με κάψιμο medium+ από τη βαρελοποιία Nadalie σε συγκεντρώσεις 1 g/L, 3 g/L και 5 g/L. Για κάθε διαφορετική συγκέντρωση χίψς σε κάθε οίνο υπήρξαν 2 πανομοιότυποι περιέκτες. Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες μετά την παρέλευση 1,2 και 3 μηνών παραμονής των οίνων με τα χίψς. Ακολούθησε εμφιάλωση των οίνων. Τα τρία Αγιωργίτικα είχαν το εξής προφίλ:

Ανάλυση	οίνος AN (Αρχαία Νεμέα)	οίνος A (Αχλαδιάς)	οίνος OV (παλαιά κλήματα)
οινόπνευμα	13,1%	13,5%	12,8%
pH	3,84	3,89	4,00
ολική οξύτητα(g/L τρυγικού οξέος)	3,66	4,00	3,92
ελεύθερο SO ₂ (mg SO ₂ /L)	28,16	30,72	26,90
ολικό SO ₂ (mg SO ₂ /L)	38,40	37,12	35,84
ανάγοντα σάκχαρα (g/L)	2,16	1,96	2,2
πτητική οξύτητα	0,43	0,47	0,48

Στα δείγματα, εκτός από τις κλασσικές, πραγματοποιήθηκαν οι εξής αναλύσεις:

- 1) Προσδιορισμός ολικών φαινολικών (Δείκτης Φαινολικών Ουσιών και Δείκτης Folin-Ciocalteu)
- 2) α) Προσδιορισμός τανινών με τη μέθοδο MCP (Methyl Cellulose Precipitable)
β) Προσδιορισμός τανινών με τη μέθοδο Harbertson (δέσμευση τανινών από bovine serum albumin-δείκτης συτυπτικότητας)
- 3) Χρωματικοί Δείκτες Somers
- 4) Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός πτητικών ενώσεων οίνου (ανώτερες αλκοόλες και εστέρες) και ξύλου σε GC-MS
- 5) Ποσοτικός προσδιορισμός ελλαγικών τανινών με τη μέθοδο της όξινης υδρόλυσης σε HPLC των οίνων μετά την τρίμηνη παραμονή με τα χίψς δρυός
- 6) Οργανοληπτικός έλεγχος των οίνων μετά την τρίμηνη παραμονή με τα χίψς δρυός

Πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων.

1) Προσδιορισμός Ολικών Φαινολικών

α) Δείκτης Φαινολικών Ουσιών (ΔΦΟ)

Ο προσδιορισμός βασίζεται στην ισχυρή απορρόφηση που παρουσιάζουν οι βενζολικοί δακτύλιοι των φαινολικών ενώσεων στο υπεριώδες φως, το μέγιστο της οποίας παρατηρείται γύρω στα 280 nm. Μετρά την περιεκτικότητα των φλαβονοειδών φαινολών (ανθοκυάνες, ταννίνες), των μη φλαβονοειδών (φαινολικά οξέα) και κάποιων μη φαινολικών ουσιών που απορροφούν στα 280 nm. Ο ΔΦΟ είναι γρήγορη και εύκολη μέθοδος και δίνει επαναλήψιμα αποτελέσματα. Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται, σχεδόν κατά αποκλειστικότητα, στην οινοποιητική τεχνική, έναντι του δείκτη Folin-Ciocalteu λόγω της ευκολίας εφαρμογής. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι ορισμένες ενώσεις όπως τα κινναμωμικά οξέα και οι χαλκόνες, δεν παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης στα 280 nm. Το σφάλμα αυτό θεωρείται μικρό, μια και η περιεκτικότητα των παραπάνω ουσιών στα σταφύλια και τους οίνους είναι χαμηλή.

Υλικά και εξοπλισμός

- Φασματοφωτόμετρο
- Φυγόκεντρος
- Κυψελίδες χαλαζία μήκους οπτικής διαδρομής 1cm

Διαδικασία προσδιορισμού

Το δείγμα του γλεύκους ή του οίνου φυγόκεντρείται στις 4000 rpm για 5 min. Στην συνέχεια λαμβάνεται με σιφώνιο 1 mL από αυτό και μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL όπου αραιώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή των 100 mL (αραίωση 1:100). Μετρείται η απορρόφηση σε μήκος κύματος 280 nm.

Ο ΔΦΟ προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

$$\mathbf{\Delta\Phi\Omega = OD \times \text{Αραίωση δείγματος}}$$

β) Δείκτης Folin-Ciocalteu

Αποτελεί την επίσημη μέθοδο του ΟΙV. Πρόκειται για φωτομετρική μέθοδο που μετρά το σύνολο των φαινολικών ουσιών, βασιζόμενη στην οξείδωση αυτών από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Χρησιμοποιείται για την μέτρηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς να γίνεται διάκριση μεταξύ μονομερών, διμερών ή μεγαλύτερων φαινολικών συστατικών. Το κύριο αντιδραστήριο της μεθόδου, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, είναι διάλυμα σύνθετων πολυμερών ιόντων που σχηματίζονται από φωσφο-μολυβδαινικά ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) και φωσφο-βολφραμικά ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) ετεροπολυμερή οξέα. Τα φαινολικά ιόντα οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Κατά την οξείδωση των φαινολών, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu ανάγεται προς μείγμα κυανών οξειδίων του βολφραμίου (W_8O_{23}) και του μολυβδαινίου (Mo_8O_{23}). Το σχηματιζόμενο κυανό

χρώμα παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 750 nm και είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων. Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με διάλυμα Na₂CO₃. Οι φαινολικές ουσίες που προσδιορίζονται με τον δείκτη Folin-Ciocalteu εκφράζονται πολύ συχνά σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος.

Αντιδραστήρια

- Διάλυμα Folin
- Διάλυμα Na₂CO₃ 20%
- Πρότυπο διάλυμα γαλλικού οξέος 1g/L

Διαδικασία

Σε ογκομετρική φιάλη των 5 mL με περίπου 2,5 mL H₂O τοποθετούνται 50 µL δείγματος (έγινε 1/5 αραιώση), 0,25 mL διαλύματος Folin και 0,75 mL διαλύματος Na₂CO₃ 20%. Συμπληρώνουμε με H₂O μέχρι τα 5 mL. Στον μάρτυρα χρησιμοποιείται H₂O.

Μετά από παραμονή 30 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μετρείται η απορρόφηση στα 765 nm. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των φαινολικών συστατικών του δείγματος σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE) γίνεται από την ευθεία που περιγράφει την πρότυπη καμπύλη λαμβάνοντας υπόψη και την αραιώση που προηγήθηκε.

Καμπύλη αναφοράς γαλλικού οξέος

Παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα γαλλικού οξέος με συγκέντρωση 1g/L.

Σε erpendorf των 2 mL παρασκευάζονται οι παρακάτω συγκεντρώσεις:

γαλλικό οξύ	πρότυπο διάλυμα γαλλικού οξέος 1 g/L (µL)	H ₂ O (µL)
0	0	2000
50	100	1900
100	200	1800
200	400	1600
400	800	1200
600	1200	800
800	1600	400

Ακολουθεί ο προσδιορισμός των φαινολικών όπως παραπάνω.

2) Αναλύσεις Τανινών

α) Προσδιορισμός τανινών με τη μέθοδο MCP (methyl cellulose precipitable)

Αντιδραστήρια

- Κορεσμένο διάλυμα θειικού αμμωνίου (ammonium sulfate)
- Διάλυμα 0,04 % μεθυλ-κυτταρίνης (methyl cellulose)
- Πρότυπο διάλυμα κατεχίνης 1 g/L

Διαδικασία μέτρησης

Όλη η μέθοδος γίνεται σε erpendorf των 2 mL. Για κάθε δείγμα οίνου ετοιμάζουμε δύο erpendorf:

Μάρτυρας

Σε 50 μ L οίνου (έγινε 1/2 αραιώση) προστίθενται 400 μ L κορεσμένου θειικού αμμωνίου και 1550 μ L απιονισμένου νερού και αναδεύονται σε vortex. Το διάλυμα παραμένει σε ηρεμία, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για 10 min. Ακολουθεί φυγοκέντρηση για 5 min στις 10000 rpm. Το υπερκείμενο μεταφέρεται σε κυψελίδα χαλαζία και μετριέται η απορρόφηση στα 280 nm (**A_{280-b1}**).

Δείγμα

Σε 50 μ L οίνου (αν χρειάζεται έχει προηγηθεί αραιώση) προστίθενται 600 μ L διάλυμα μεθυλ-κυτταρίνης. Το μίγμα αναδεύεται ήπια με αναστροφή μερικές φορές και αφήνεται σε ηρεμία για 2-3 min. Κατόπιν προστίθενται 400 μ L κορεσμένου θειικού αμμωνίου και 950 μ L απιονισμένου νερού και αναδεύονται σε vortex. Το διάλυμα παραμένει σε ηρεμία, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για 10 min. Ακολουθεί φυγοκέντρηση για 5 min στις 10000 rpm. Το υπερκείμενο μεταφέρεται σε κυψελίδα χαλαζία και μετριέται η απορρόφηση στα 280 nm (**A_{280-s}**). Για τον μηδενισμό του φωτόμετρου χρησιμοποιείται H₂O.

Καμπύλη αναφοράς

Για την καμπύλη αναφοράς παρασκευάζονται οι παρακάτω συγκεντρώσεις κατεχίνης, από 10 έως 100 mg/L, σε τελικό όγκο 2 mL.

κατεχίνη (mg/L)	πρότυπο διάλυμα κατεχίνης 1g/ L (μL)	H ₂ O (μL)
10	20	1980
25	50	1950
50	100	1900
75	150	1850
100	200	1800

Παίρνουμε κατευθείαν τις απορροφήσεις των συγκεντρώσεων στα 280 nm. Αντιστοιχίζοντας τις συγκεντρώσεις της κατεχίνης με τις απορροφήσεις τους σε ένα σύστημα αξόνων λαμβάνεται ή καμπύλη αναφοράς και η ευθεία που την περιγράφει της μορφής $y=ax+\beta$.

Υπολογισμοί

Από τη διαφορά

$$A_{280,tan} = (A_{280,bl}) - (A_{280,s})$$

υπολογίζεται η απορρόφηση που οφείλεται στις τανίνες

Από την καμπύλη αναφοράς υπολογίζεται η συγκέντρωση των τανινών, σε ισοδύναμα κατεχίνης, στο διάλυμα μέτρησης (C_{ds})

Η τελική συγκέντρωση των τανινών στο δείγμα οίνου, σε (mg/L), είναι

$$C_{wine} = C_{ds} * 40 * (\text{αραίωση})$$

όπου 40: ο συντελεστής αραίωσης του δείγματος στο διάλυμα μέτρησης.

(Sarneckis et al., 2006)²⁷, (AWRI 2009)

β) Προσδιορισμός τανινών με τη μέθοδο Harbertson (δέσμευση από bovine serum albumin-Δείκτης στυπτικότητας)

Η συγκεκριμένη μέθοδος μετράει το σύνολο των τανινών δείγματος οίνου ή ράγας. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις των τανινών 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 τανινών 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 τανινών στα σύμπλοκα τανίνης-πρωτεΐνης είναι ανάλογη με την συγκέντρωση της πρωτεΐνης του δείγματος. Για την ποσοτική παραλαβή του συνόλου των τανινών του δείγματος είναι απαραίτητο το

πρωτεϊνικό διάλυμα να περιέχει διπλάσια ποσότητα αλβουμίνης σε σχέση με την συγκέντρωση των τανινών. Περίσσεια πρωτεΐνης δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα.

Αντιδραστήρια

- Model wine (12 % αιθανόλη, 5g/L τρυγικό, pH 3,3 με NaOH 1N)
- Διάλυμα A (200 mM acetic acid, 170 mM NaCl και NaOH (pH 4,9))
- Πρωτεϊνικό διάλυμα BSA 1g/L
- Διάλυμα TEA-SDS [5% v/v triethanolamine (TEA) - 10% w/v sodium dodecyl sulfate (SDS)]
- Διάλυμα FeCl₃ (10mM FeCl₃ σε 0,01N HCl)
- Πρότυπο διάλυμα κατεχίνης 1 g/L

Προετοιμασία δείγματος

Το δείγμα αραιώνεται με model wine ανάλογα με τη συγκέντρωση των τανινών του. Το ποσοστό αραιώσης προσδιορίστηκε πειραματικά ανάλογα με το δείγμα, δηλαδή δημιουργήθηκαν διαφορετικές αραιώσεις και ακολούθησαν μετρήσεις. Οι απορροφήσεις θα πρέπει να είναι < 1. Η αραιώση που επιλέχθηκε ήταν 1:3.

Διαδικασία μέτρησης

- Σε erppendorf τοποθετούνται 500 μ L οίνου ή αραιωμένου δείγματος (η αραιώση γίνεται με model wine) 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 μ L μη πρωτεϊνικού διαλύματος (διάλυμα A) χωρίς να διαταραχθεί το ίζημα. Ακολουθεί φυγοκέντρηση για 5 min στις 13500 rpm. Το υπερκείμενο απομακρύνεται.
- Στο ίζημα προστίθενται 875 μ L 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 μ L διαλύματος FeCl₃ και μετά από 15 min μετριέται ξανά η απορρόφηση στα 510 nm (**A2**).
- Για τον μηδενισμό του οργάνου (μάρτυρας) χρησιμοποιείται διάλυμα TEA-SDS.

Καμπύλη αναφοράς

Για την καμπύλη αναφοράς παρασκευάζονται οι παρακάτω συγκεντρώσεις, από 10 έως 150 mg/L κατεχίνης, και ακολουθεί η μέθοδος προσδιορισμού σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα:

συγκέντρωση κατεχίνης (mg/L)	διάλυμα κατεχίνης (μL)	διάλυμα TEA-SDS (μL)	διάλυμα FeCl ₃
10	10	865	125
25	25	850	125
50	50	825	125
100	100	775	125
150	150	725	125

Τα μίγματα που δημιουργούνται αναδεύονται (vortex) και παραμένουν κλειστά, σε θερμοκρασία δωματίου, για 10 min. Παίρνουμε τις απορροφήσεις στα 510 nm. Αντιστοιχίζοντας τις συγκεντρώσεις της κατεχίνης με τις απορροφήσεις τους σε ένα σύστημα αξόνων λαμβάνεται ή καμπύλη αναφοράς και η ευθεία που την περιγράφει της μορφής $y=ax+\beta$.

Υπολογισμοί

- Υπολογίζεται η διαφορά $A_{510} = (A2) - (A1)$.
- Από την καμπύλη αναφοράς υπολογίζεται η συγκέντρωση των τανινών του αραιωμένου δείγματος, σε ισοδύναμα κατεχίνης, έστω C1.
- Η τελική συγκέντρωση των τανινών στο δείγμα οίνου είναι $C=C1*(\text{αραίωση})$ mg/L οίνου.

(Harbertson et al., 2002)²⁸, (Hangerman and Butler, 1978)²⁹

3) Χρωματικοί Δείκτες Somers

Οι Somers και Evans^{30,31} μέσω μίας σειράς φασματοσκοπικών μετρήσεων, εκτός από την μέτρηση του χρώματος του οίνου, προσέγγισαν επίσης την ισορροπία των ανθοκυανών. Η κλασική μέθοδος περιλαμβάνει 4 φάσεις, όπου ο οίνος αρχικά αναλύεται στην κανονική του κατάσταση και έπειτα αναλύεται μετά από προσθήκη περίσσειας SO₂, ακεταλδεΐδης και υδροχλωρικού οξέος. Τα παρακάτω δεδομένα διέπουν τη συγκεκριμένη μέθοδο:

- Οι ανθοκυάνες αποχρωματίζονται άμεσα με προσθήκη περίσσειας SO₂ στο pH του οίνου και το χρώμα που απομένει οφείλεται στις πολυμερείς χρωστικές.
- Εφόσον η ακεταλδεΐδη δεσμεύει πιο ισχυρά το SO₂ από ότι οι ανθοκυάνες, η προσθήκη περίσσειας αυτής επιτρέπει την ανάκτηση των ανθοκυανών που αποχρωματίστηκαν δεσμευόμενες από το SO₂.
- Σε pH<1, το σύνολο των ανθοκυανών βρίσκεται στην έγχρωμη μορφή του κατιόντος φλαβιλίου, επομένως η προσθήκη περίσσειας υδροχλωρικού οξέος προκαλεί μεγάλη αύξηση της A₅₂₀ του οίνου.

Αντιδραστήρια

- Model wine: (12 % αιθανόλη, 5g/L τρυγικό, pH 3.4)
- Διάλυμα Na₂S₂O₅ 19,7M σε model wine
- Διάλυμα CH₃CHO 0,1%v/v σε model wine
- Διάλυμα HCl 1 M

Διαδικασία

Ο οίνος φυγοκεντρείται για 5 min στις 4000 rpm. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες (x2) ετοιμάζονται τα εξής διαλύματα:

- Σε 4,5 mL model wine προστίθενται 500 μL οίνου. Αναδεύονται στο vortex και άμεσα λαμβάνονται οι απορροφήσεις στα 420 και 520 nm. Οι απορροφήσεις καταγράφονται ως **A_{420.MW}** και **A_{520.MW}**.
- Σε 4,5 mL διαλύματος Na₂S₂O₅ προστίθενται 500 μL οίνου. Αναδεύονται στο vortex και παραμένουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στο σκοτάδι, για 1 ώρα. Στο τέλος του χρόνου μετρείται η απορρόφηση στα 520 nm. Οι απορροφήσεις καταγράφονται ως **A_{520.SO2}**.
- Σε 4,5 mL διαλύματος ακεταλδεΐδης προστίθενται 500 μL οίνου. Αναδεύονται στο vortex και παραμένουν στο σκοτάδι για 1 ώρα. Στο τέλος του χρόνου μετριοούνται οι απορροφήσεις στα 420 και 520 nm. Οι απορροφήσεις καταγράφονται ως **A_{420.ACET}** και **A_{520.ACET}**.
- Σε 4,9 mL διαλύματος HCL προστίθενται 100 μL οίνου. Αναδεύονται στο vortex και παραμένουν στο σκοτάδι για 3 ώρες. Στο τέλος του χρόνου μετριοούνται οι απορροφήσεις στα 280 (με κυψελίδα χαλαζία) και 520 nm. Οι απορροφήσεις καταγράφονται ως **A_{280.HCL}** και **A_{520.HCL}**.

Το φωτόμετρο μηδενίζεται με H₂O.

Υπολογισμοί

Από τις απορροφήσεις που συλλέχθηκαν υπολογίζονται οι παρακάτω δείκτες:

Χημική ηλικία 1 (χωρίς μονάδες) = $A_{520.SO_2} / A_{520.ACET}$

Χημική ηλικία 2 (χωρίς μονάδες) = $A_{520.SO_2} / (5 \times A_{520.HCL})$

Βαθμός ιονισμού ανθοκυανών (%) = $\{(10 \times A_{520.MW}) - (10 \times A_{520.SO_2}) / (50 \times A_{520.HCl}) - [1,6667 \times (10 \times A_{520.SO_2})]\} \times 100$

Ολικές ανθοκυάνες (mg/L) = $20 \times (50 \times A_{520.HCl}) - [1,6667 \times (10 \times A_{520.SO_2})]$

Ένταση χρώματος = $(A_{420.MW} + A_{520.MW}) \times 10$

Απόχρωση = $A_{420.MW} / A_{520.MW}$

4) Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός πτητικών ενώσεων οίνου (ανώτερες αλκοόλες και εστέρες) και ξύλου (φαινολικές αλδεΐδες και πτητικές φαινόλες) σε GC-MS

Αντιδραστήρια

- 3-οκτανόλη (0,1g/L)
- διχλωρομεθάνιο
- Na₂SO₄

Διαδικασία

Σε 20 mL οίνου προστίθενται 200 mL 3-οκτανόλης, η οποία αποτελεί το εσωτερικό πρότυπο της μεθόδου. Στη συνέχεια προστίθενται 8 mL διχλωρομεθανίου, το οποίο είναι ο οργανικός διαλύτης στον οποίο εκχυλίζονται οι πτητικές ενώσεις, και μετά αναδεύουμε σε vortex για 1'. Έπειτα, φυγοκεντρώνονται τα διαλύματα για 15' στις 6000 rpm και συλλέγεται η οργανική φάση με σύριγγα. Μετά διηθείται με ηθμό ο οποίος περιέχει Na₂SO₄ (~300mg) για κατακράτηση τυχόν ποσότητας υδατικής φάσης. Ύστερα η οργανική φάση συμπυκνώνεται με αέριο άζωτο προς ~1,5 mL και τοποθετείται στα κατάλληλα vials. Στη συνέχεια φορτώνονται στον αέριο χρωματογράφο. (Ivanova et al, 2013)³²

Χρησιμοποιήθηκε το Agilent Technologies 7890A GC System συζευγμένο με το Agilent Technologies 5975C VL MSD with Triple-Axis Detector. Ήταν εφοδιασμένο με τριχοειδή στήλη HP-5MS (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane 325 AC: 30 m x 250 μm x 0.25 μm. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το Ήλιο, με ροή 1 mL/min. Ο όγκος ένεσης ήταν 1 μL. Το πρόγραμμα του φούρνου είχε θερμοκρασία εισαγωγής τους 220°C. Η θερμοκρασία αρχικά ήταν 40°C για 3 min, έπειτα αυξανόταν με ρυθμό 3°C/min έως τους 160°C και μετά με ρυθμό 10°C/min έως τους 240°C, όπου και παρέμεινε σταθερή για 10 min.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων με γνωστές συγκεντρώσεις των πτητικών ενώσεων ενδιαφέροντος, με σκοπό τον εντοπισμό του χρόνου έκλουσης καθενιάς από αυτές και συνεπώς τον ποιοτικό προσδιορισμό τους, αλλά και την κατασκευή πρότυπων καμπυλών αναφοράς με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό τους. Η ταυτοποίηση των ενώσεων που αναζητήθηκαν στα δείγματα ολοκληρώθηκε με τη σύγκριση των φασμάτων μάζας κορυφών στους χρόνους έκλουσης που σημειώθηκαν στα αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα, με τα φάσματα μάζας των ενώσεων αυτών από βιβλιοθήκη (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>).

Παρακάτω ακολουθούν οι πτητικές ενώσεις που αναζητήθηκαν στα δείγματα, μαζί με τα κύρια ιόντα τους, που αποτελούν σημαντικό στοιχείο στην ανάκτηση των κορυφών και στην αναγνώριση των φασμάτων μάζας:

Ένωση	Κύριο ιον
α) Πτητικές ενώσεις οίνου	
ισοαμυλική αλκοόλη	55
2-μεθυλο-1-βουτανόλη	57
3-μεθυλοθειο-1-προπανόλη	106
2-φαινυλοαιθανόλη	91
λιναλοόλη	71
β-ιονόνη	177
ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας	43
οξικός ισοβουτυλεστέρας	43
βουτυρικός αιθυλεστέρας	71
βουτυρικός αιθυλο-2-μεθυλεστέρας	57
οξικός ισοαμυλεστέρας	43
καπροϊκός αιθυλεστέρας	88
οξικός εξυλεστέρας	43
καπρυλικός αιθυλεστέρας	88
οξικός 2-φαινυλοαιθυλεστέρας	104
καπρικός αιθυλεστέρας	88
ισοβαλερικός αιθυλεστέρας	88
β) Πτητικές ενώσεις ξύλου	
βανιλίνη	151
ακετοβανιλόνη	151
γουαϊακόλη	109
4-μεθυλογουαϊακόλη	138
whiskey-λακτόνη	99
ευγενόλη	164
ισοευγενόλη	164

Η ανάλυση των χρωματογραφημάτων πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System).

5) Προσδιορισμός ελλαγικών τανινών με τη μέθοδο της όξινης υδρόλυσης

1. Εξάτμιση - Συμπύκνωση

Σε δείγμα 50 mL οίνου γίνεται εξάτμιση υπό κενό (rotary evaporation), στους 50 °C, μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα επαναδιαλύεται σε μικρή ποσότητα MeOH, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη 20 mL και συμπληρώνεται ο όγκος με MeOH. Το αιώρημα μπαίνει σε λουτρό υπερήχων για 10 min.

2. Όξινη υδρόλυση

Μάρτυρας (χωρίς υδρόλυση): Για τον μάρτυρα μεταφέρουμε 2 mL δείγματος σε ογκομετρική φιάλη των 5 mL, και συμπληρώνουμε με MeOH.

Δείγμα: Σε 2 σωλήνες pyrex με πώμα από teflon μεταφέρονται από 4 mL αιωρήματος στον καθένα και προστίθεται από 1 mL πυκνό HCl 37 %. Οι σωλήνες μεταφέρονται σε λουτρό 100 °C για 2 ώρες. Στο τέλος του χρόνου οι σωλήνες αφήνονται να κρυώσουν. Το κάθε δείγμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL και συμπληρώνεται ο όγκος με MeOH.

Όλα τα δείγματα και μάρτυρες φιλτράρονται με φίλτρο σύριγγας 0.2 μm και τοποθετούνται σε φιαλίδια για HPLC.

3. HPLC

- Στήλη: Pinnacle II C18 (5 μm, 4.6x250mm) (Restek)
- Διαλύτες: (A) 0.4 % formic acid in H₂O (B) 0.4 % formic acid in MeOH
- Gradient:

Χρόνος (min)	Διαλύτης A (0,4% φορμικό οξύ σε dH ₂ O)	Διαλύτης B (φορμικό οξύ σε MeOH)
αρχικές συνθήκες	100	0
1	99	1
5	65	35
30	55	45
35	0	100
40	0	100
44	100	0

- Ροή: 1 mL/min
- Ανίχνευση: 370 nm
- Όγκος έγχυσης: 20 μL

4. Βαθμονόμηση

Παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα ελλαγικού οξέος 100 mg/L σε οξινισμένη MeOH (διαλύτης Β).

Σε τελικό όγκο 1 mL, δημιουργούνται οι παρακάτω συγκεντρώσεις και αναλύονται σύμφωνα με τη μέθοδο.

Ελλαγικό οξύ (mg/L)	πρότυπο διάλυμα (μL)	Διαλύτης Β (μL)
1	10	990
2	20	980
5	50	950
10	100	900
20	200	800

Αντιστοιχίζοντας τις συγκεντρώσεις του ελλαγικού οξέος με το εμβαδό των κορυφών που προκύπτουν από την HPLC κατασκευάζεται πρότυπη καμπύλη. Από την ευθεία που την περιγράφει υπολογίζεται η συγκέντρωση του ελλαγικού στα δείγματα του κρασιού, αφού αφαιρεθεί η συμμετοχή του μάρτυρα του κάθε δείγματος.

(Peng et al., 1991)³³, (Τροποποιημένη μέθοδος Chira K. and Teissedre P-L, 2013)³⁴

6) Οργανοληπτικός έλεγχος

Μετά το πέρας της τρίμηνης παραμονής με τα chips δρυός, πραγματοποιήθηκε οργανοληπτική αξιολόγηση των οίνων στην ειδική αίθουσα του Εργαστηρίου Οινολογίας στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Το πάνελ γευσιγνωσίας καταρτίστηκε από φοιτητές του Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του ανθρώπου, οι οποίοι είχαν εκπαιδευτεί στα πλαίσια της μελέτης του μεταπτυχιακού φοιτητή Οινολογίας Φώτη Αλμασίδη. Οι οίνοι τοποθετήθηκαν σε ποσότητα 30ml στα ειδικά γυάλινα ποτήρια γευσιγνωσίας, καλύφθηκαν ώστε να μην διαφεύγουν πτητικές ενώσεις και κωδικοποιήθηκαν με τυχαίους τριψήφιους αριθμούς. Σε κάθε θέση της αίθουσας στήθηκαν 3 τετράδες ποτηριών, μία για κάθε οίνο, οι οποίες περιείχαν το μάρτυρα και οίνο με τις 3 συγκεντρώσεις των chips δρυός. Η αίθουσα οργανοληπτικού ελέγχου, η οποία έχει ξεχωριστά booths για τους γευσιγνώστες, είχε ομοιόμορφο φωτισμό, απουσία θορύβου και άλλων ερεθισμάτων.

Τα μέλη του πάνελ κλήθηκαν να αξιολογήσουν τα δείγματα ως προς τα οπτικά (ένταση, απόχρωση), τα αρωματικά (ένταση αρώματος, κόκκινα φρούτα, ξύλο), τα γευστικά τους χαρακτηριστικά (οξύτητα, στυπτικότητα, πικράδα, σώμα), καθώς και τη συνολική τους ποιότητα. Η κάθε τετράδα δοκιμάστηκε ξεχωριστά, ώστε να γίνει ουσιαστική αξιολόγηση της επίδρασης της συγκέντρωσης του ξύλου στην ποιότητα των 3 Αγιωργίτικων. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε με επανάληψη. Το έντυπο αξιολόγησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το εξής:

Όνομα δοκιμαστή																			
Δείγμα																			
Οπτικά χαρακτηριστικά																			
Ένταση χρώματος (0→5)																			
Απόχρωση (0→1:μωβ,2→3:κόκκινο,4 →5:καφέ)																			
Αρωματικά χαρακτηριστικά																			
Ένταση αρώματος (0→5)																			
Κόκκινα φρούτα (0→5)																			
Ξύλο (0→5)																			
Γευστικά χαρακτηριστικά																			
Οξύτητα (0→5)																			
Στυπτικότητα (0→5)																			
Πικράδα (0→5)																			
Σώμα (0→5)																			
Συνολική ποιότητα (0→5)																			

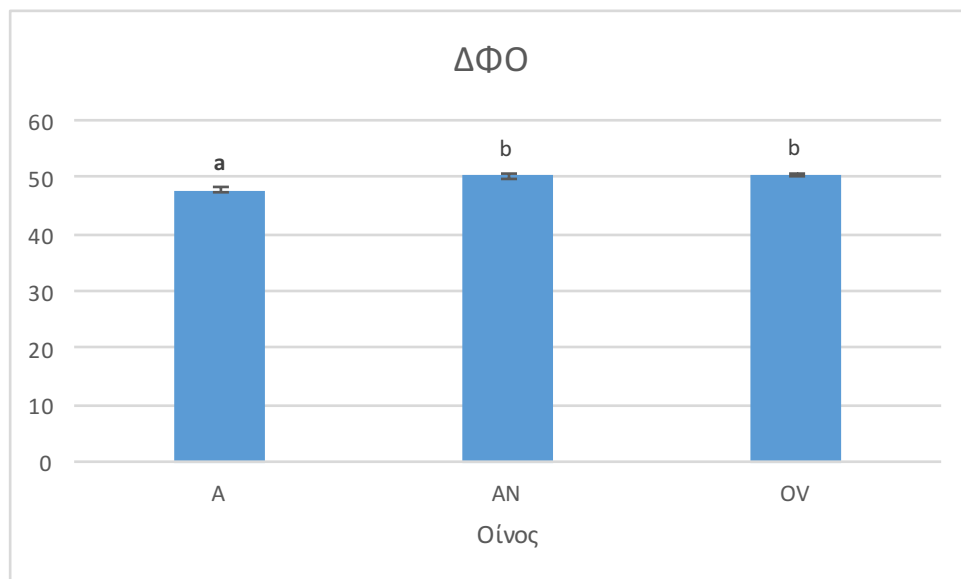
7) Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων

Στα αποτελέσματα των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση με το πρόγραμμα JMP, Statistical Discovery.™ Χρησιμοποιήθηκε η Ανάλυση Διασποράς-ANOVA (Analysis of Variance) σε όλα τα αποτελέσματα, και οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν μέσω του Tukey's HSD test. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση PCA (Principal Components Analysis). Τα διαγράμματα κατασκευάστηκαν μέσω του προγράμματος Microsoft Office Excel.

Αποτελέσματα

1) Φαινολικές ενώσεις

α) Δείκτης Φαινολικών Ουσιών

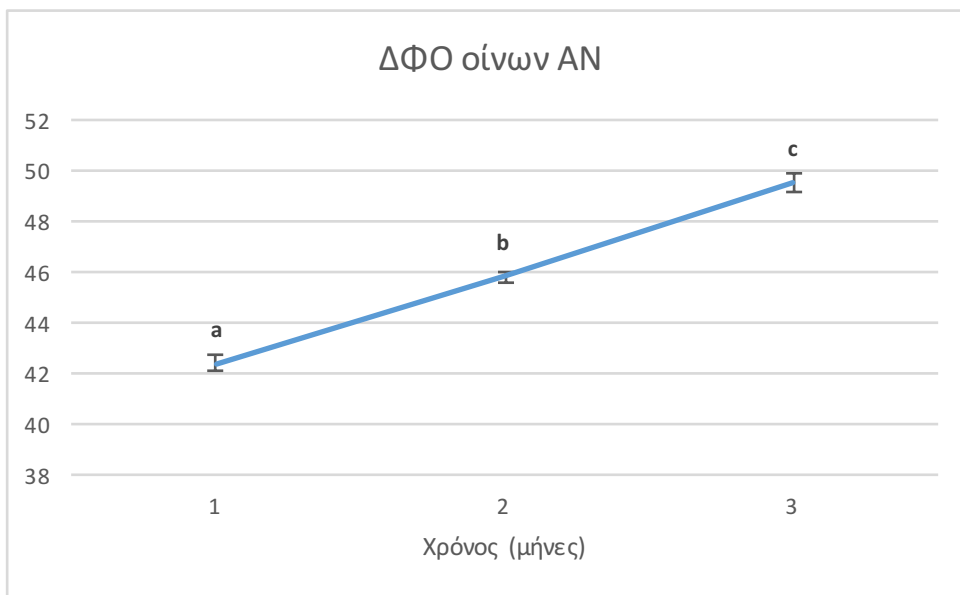


Διάγραμμα 1: Μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών των οίνων A, AN και OV

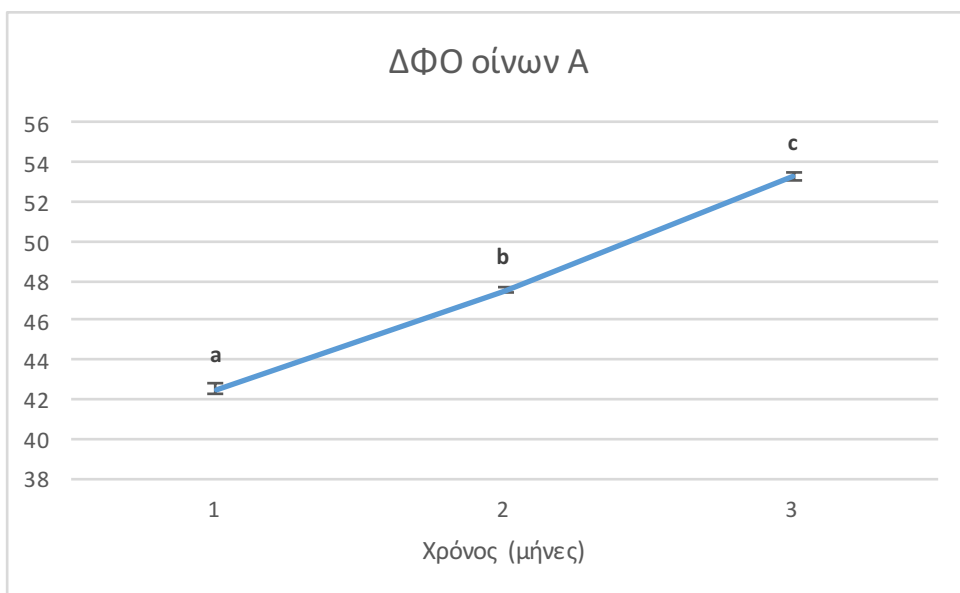
Πίνακας 1: Μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών των οίνων A, AN και OV

Οίνος	ΔΦΟ
A	47,76±0,53 a
AN	50,27±0,51 b
OV	50,45±0,42 b

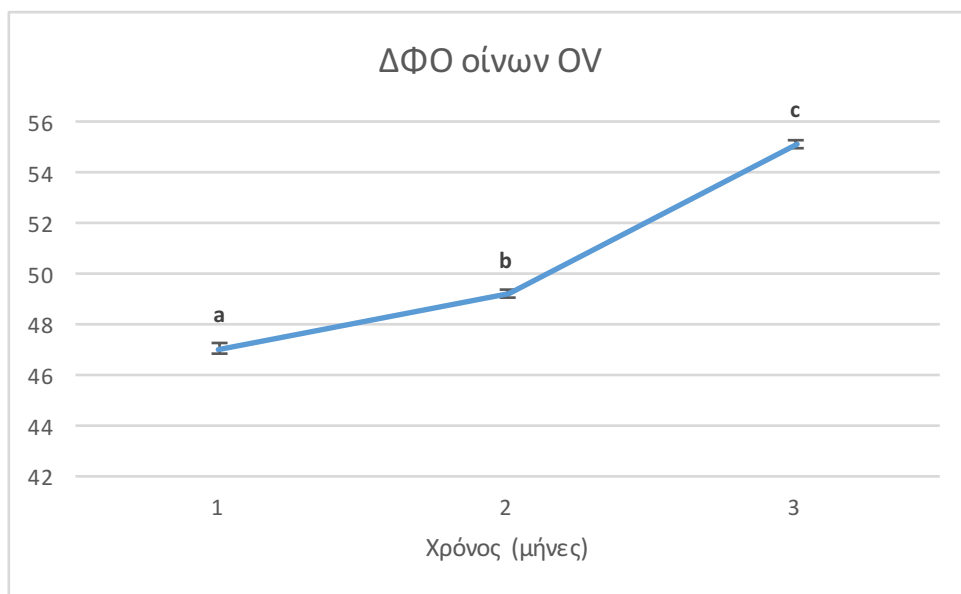
Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται ο μέσος όρος των τιμών του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών για καθέναν από τους τρεις οίνους από τα αμπελοτόπια του Αχλαδιά (A), της Αρχαίας Νεμέας (AN) και από παλαιά κλήματα (OV). Την υψηλότερη τιμή είχε ο οίνος OV, ακολούθησε ο οίνος AN και τέλος τη χαμηλότερη τιμή είχε ο οίνος A, με στατιστικώς σημαντική διαφορά (σημειώνεται με διαφορετικό γράμμα στον πίνακα) σε σχέση με τους άλλους δύο με επίπεδο εμπιστοσύνης 5% (χρησιμοποιείται σε όλα τα αποτελέσματα). Οι ακριβείς τιμές καθώς και το μέσο τυπικό σφάλμα τους αναγράφονται στον πίνακα.



Διάγραμμα 2: Μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών των οίνων AN ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 3: Μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών των οίνων A ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

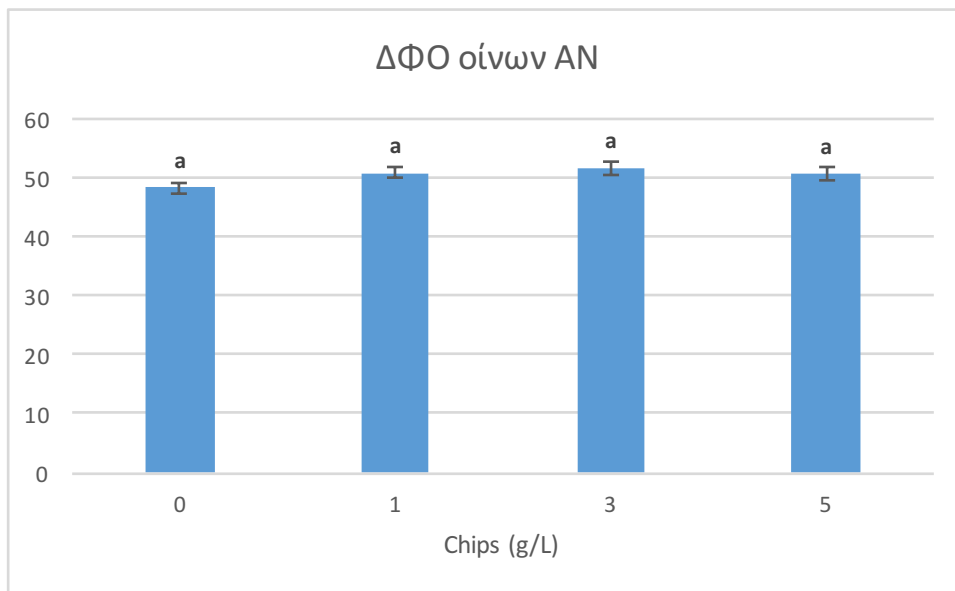


Διάγραμμα 4: Μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών των οίνων ΟV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

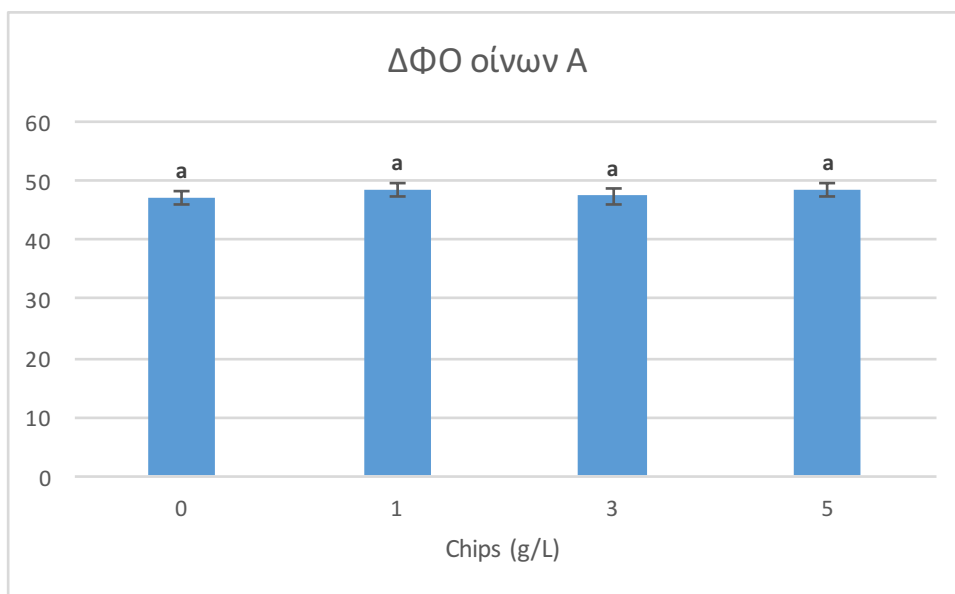
Στα παραπάνω διαγράμματα (2,3,4) αποτυπώνονται οι μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών για καθέναν από τους τρεις οίνους (AN,A,OV) ως προς το χρόνο παραμονής των οίνων με τα chips δρυός. Οι τιμές είναι αύξουσες ξεκινώντας από τον πρώτο μήνα και καταλήγοντας στον τρίτο, με την καθεμία να έχει στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σχέση με τις υπόλοιπες και στους τρεις οίνους. Αυτό είναι ένα λογικό αποτέλεσμα καθώς η εκχύλιση φαινολικών ουσιών από τη δρυ πραγματοποιείται προοδευτικά και όχι άμεσα. Στον πίνακα 2 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές.

Πίνακας 2: Μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών για καθένα από τους οίνους ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

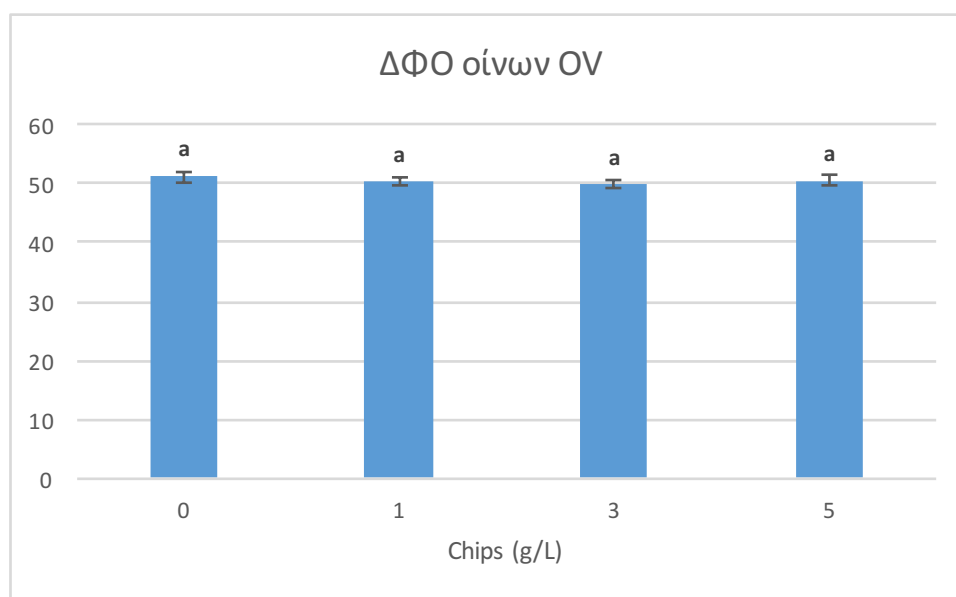
Οίνος	ΔΦΟ		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
AN	42,37±0,32 a	45,79±0,20 b	49,51±0,33 c
A	42,51±0,26 a	47,51±0,16 b	53,26±0,18 c
OV	47,03±0,21 a	49,18±0,17 b	55,13±0,19 c



Διάγραμμα 5: Μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών των οίνων AN ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 6: Μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών των οίνων A ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



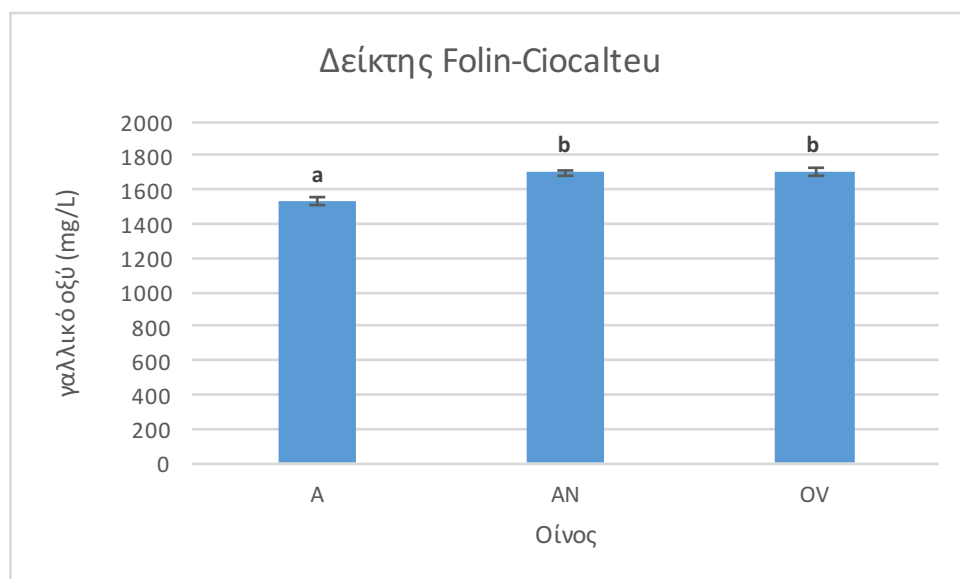
Διάγραμμα 7: Μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών των οίνων ΟV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατίθενται οι μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών ως προς τη συγκέντρωση του ξύλου για καθέναν από τους τρεις οίνους. Οι τιμές του ΔΦΟ είναι παρόμοιες για τις τέσσερις συγκεντρώσεις και δεν υπάρχει στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ τους σε κανέναν από τους τρεις οίνους. Στον πίνακα 3 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές του ΔΦΟ των τριών οίνων. Συνοψίζοντας, η επίδραση του χρόνου ήταν σημαντική ως προς την εκχύλιση φαινολικών που μετρώνται από την μέθοδο του ΔΦΟ, ενώ η επίδραση της συγκέντρωσης του ξύλου ήταν αμελητέα.

Πίνακας 3: Μέσοι όροι του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών για καθένα από τους οίνους ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Οίνος	ΔΦΟ			
	0 g/L chips	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
AN	48,16±0,88 a	50,71±0,95 a	51,63±1,08 a	50,57±1,02 a
A	46,97±1,02 a	48,31±1,04 a	47,32±1,25 a	48,43±1,00 a
ΟV	51,22±0,88 a	50,35±0,83 a	49,80±0,73 a	50,43±0,94 a

β) Δείκτης Folin-Ciocalteu



Διάγραμμα 8: Μέσοι όροι του Δείκτη Folin-Ciocalteu των οίνων A, AN και OV σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (mg/L)

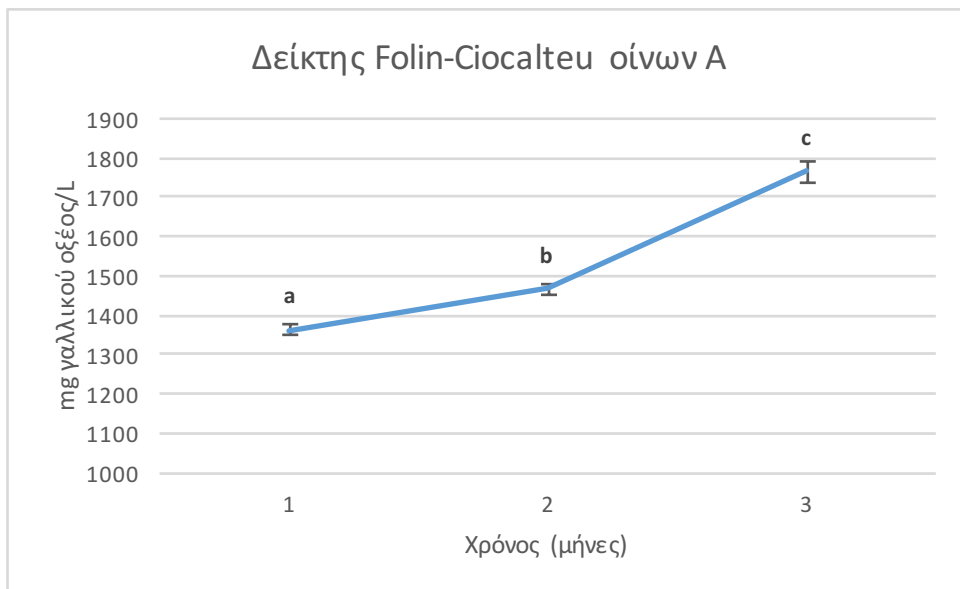
Πίνακας 4: Μέσοι όροι του Δείκτη Folin-Ciocalteu των οίνων A, AN και OV

Οίνος	Δείκτης Folin-Ciocalteu (mg γαλλικού οξέος/L)
A	1530,53±23,00 a
AN	1701,71±15,96 b
OV	1703,83±27,08 b

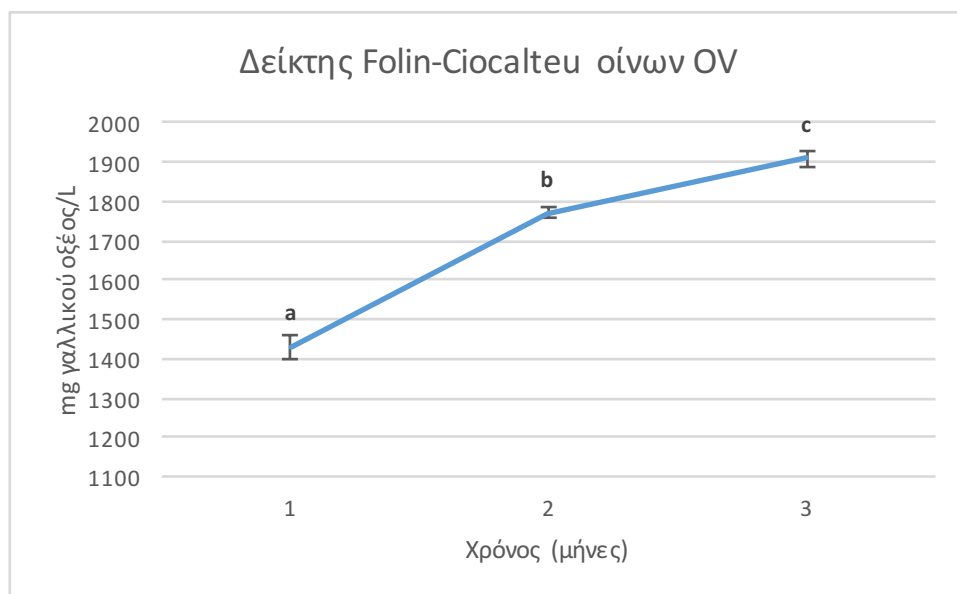
Στο προηγούμενο διάγραμμα παρουσιάζεται ο μέσος όρος των τιμών του δείκτη Folin-Ciocalteu εκφρασμένων σε mg γαλλικού οξέος/L για καθέναν από τους τρεις οίνους της μελέτης (A, AN, OV). Την υψηλότερη τιμή είχε ο OV, η οποία ήταν παραπλήσια με αυτήν του AN, ενώ τη χαμηλότερη τιμή με στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σχέση με τις υπόλοιπες είχε ο οίνος A.



Διάγραμμα 9: Μέσοι όροι του Δείκτη Folin-Ciocalteu των οίνων AN σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (mg/L) ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 10: Μέσοι όροι του Δείκτη Folin-Ciocalteu των οίνων A σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (mg/L) ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

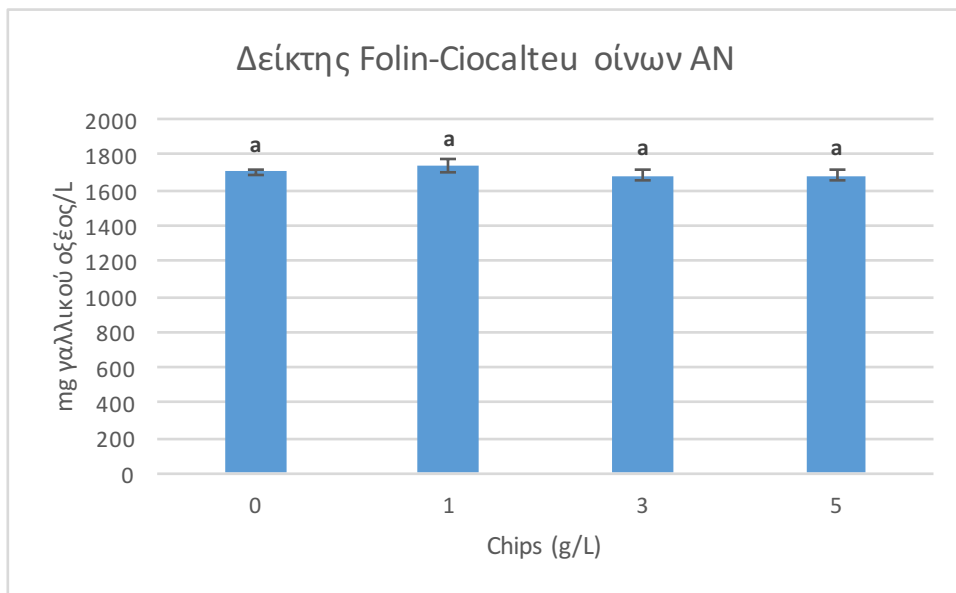


Διάγραμμα 11: Μέσοι όροι του Δείκτη Folin-Ciocalteu των οίνων OV σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (mg/L) ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

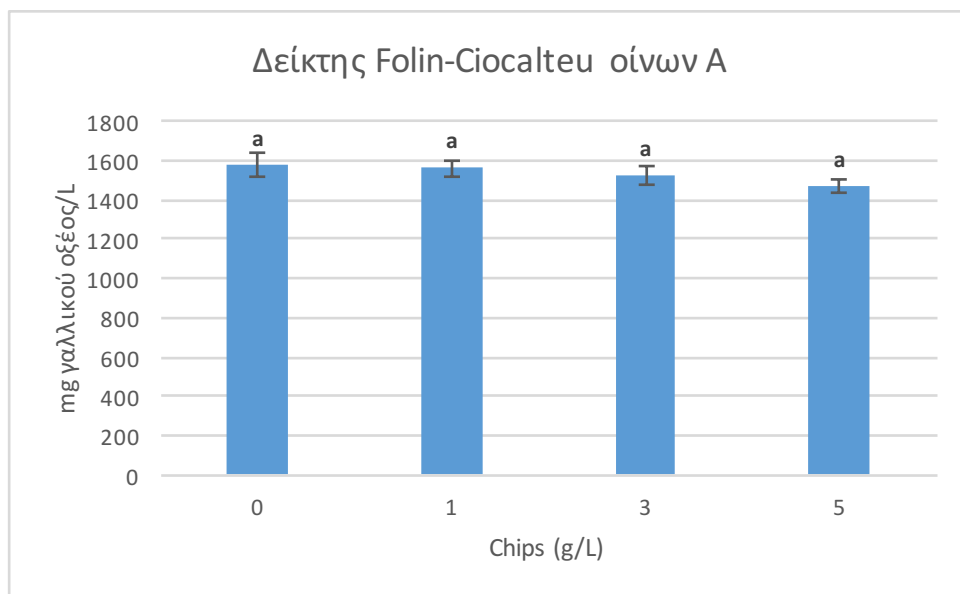
Στα παραπάνω διαγράμματα (9,10,11) παρατίθενται οι μέσοι όροι του δείκτη Folin-Ciocalteu για καθέναν από τους τρεις οίνους ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός. Οι τιμές έχουν αύξουσα πορεία ξεκινώντας από τον 1 μήνα παραμονής και καταλήγοντας στους 3, με κάθε τιμή να έχει στατιστικώς σημαντική διαφορά από τις υπόλοιπες και για τους τρεις οίνους. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με το αντίστοιχο του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών και συνηγορεί υπέρ της αύξησης του φαινολικού περιεχομένου των οίνων κατά την παραμονή τους με τα chips δρυός. Στον πίνακα 5 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές.

Πίνακας 5: Μέσοι όροι του Δείκτη Folin-Ciocalteu για καθένα από τους οίνους ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

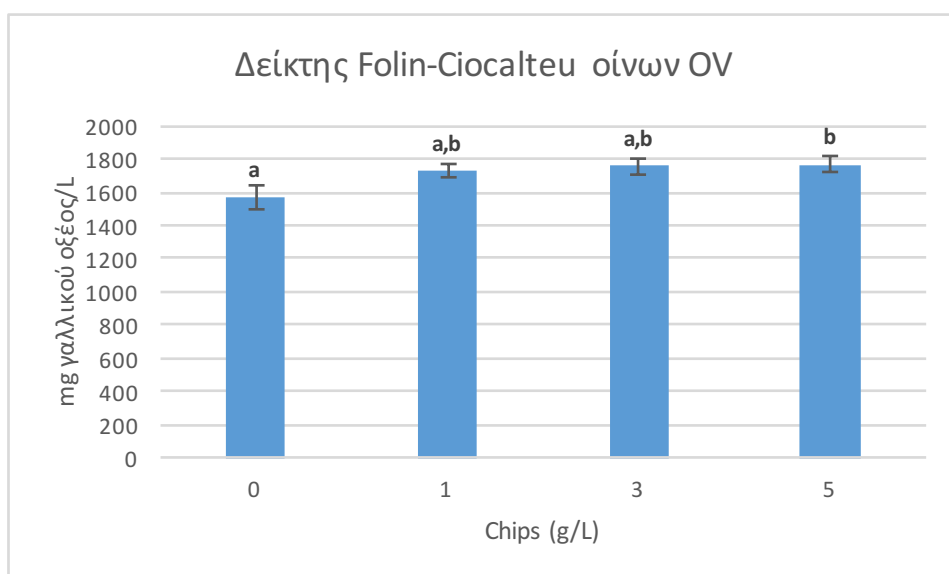
Οίνος	Δείκτης Folin-Ciocalteu (mg γαλλικού οξέος/L)		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
AN	1562,4±12,8 a	1693,3±13,8 b	1849,4±14,5 c
A	1361,8±12,5 a	1465,0±13,9 b	1764,8±27,2 c
OV	1431,7±30,1 a	1769,8±13,2 b	1910,0±21,3 c



Διάγραμμα 12: Μέσοι όροι του Δείκτη Folin-Ciocalteu των οίνων AN ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 13: Μέσοι όροι του Δείκτη Folin-Ciocalteu των οίνων A ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 14: Μέσοι όροι του Δείκτη Folin-Ciocalteu των οίνων OV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

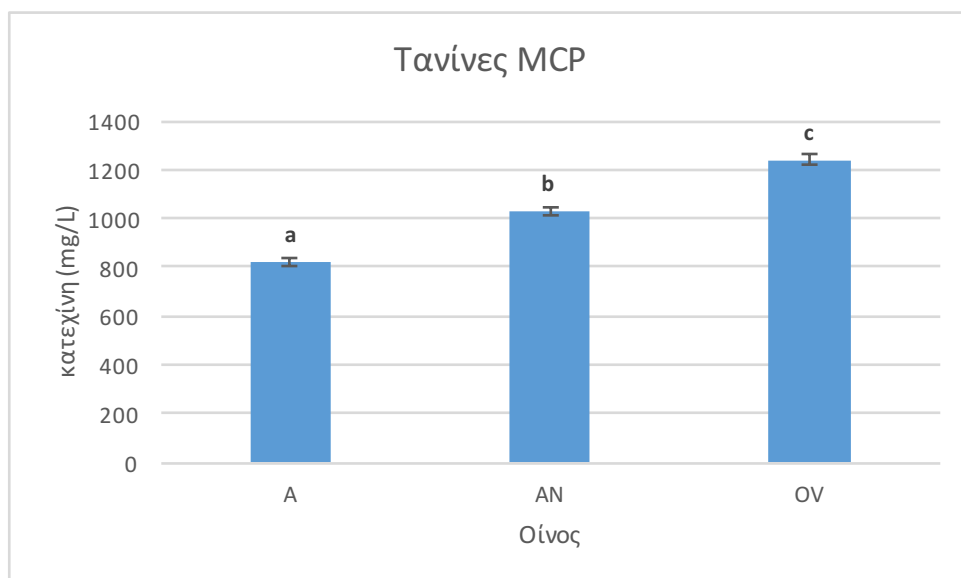
Στα παραπάνω διαγράμματα (12,13,14) αποτυπώνονται οι μέσοι όροι του δείκτη Folin-Ciocalteu για καθέναν από τους οίνους ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός που προστέθηκαν. Οι τιμές ήταν παραπλήσιες για τις τέσσερις συγκεντρώσεις και δεν υπήρχε καμία στατιστικώς σημαντική διαφορά για τους οίνους AN και A, ενώ ο οίνος OV με συγκέντρωση chips 5 g/L είχε στατιστικώς σημαντικά υψηλότερη τιμή από τον αντίστοιχο μάρτυρα (0 g/L). Στον πίνακα 6 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές. Κατ' αντιστοιχία με τα αποτελέσματα του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών, παρατηρούμε σημαντική εξάρτηση του δείκτη Folin-Ciocalteu από τον χρόνο παραμονής των chips δρυός αλλά μικρή έως αμελητέα σε κάποιες περιπτώσεις εξάρτηση από την συγκέντρωσή τους. Πράγματι οι δύο αυτές μέθοδοι εμφάνισαν υψηλή θετική συσχέτιση με $r=0,77$.

Πίνακας 6: Μέσοι όροι του Δείκτη Folin-Ciocalteu για καθένα από τους οίνους ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Οίνος	Δείκτης Folin-Ciocalteu (mg γαλλικού οξέος/L)			
	0 g/L chips	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
AN	1702,7±17,8 a	1734,4±38,5 a	1684,1±34,6 a	1685,7±34,0 a
A	1573,5±59,3 a	1560,4±44,5 a	1521,6±43,8 a	1466,6±31,8 a
OV	1567,8±65,2 a	1726,2±42,5 a,b	1755,1±51,6 a,b	1766,2±45,0 b

2) Τανίνες

α) Μέθοδος MCP (methyl cellulose precipitable)

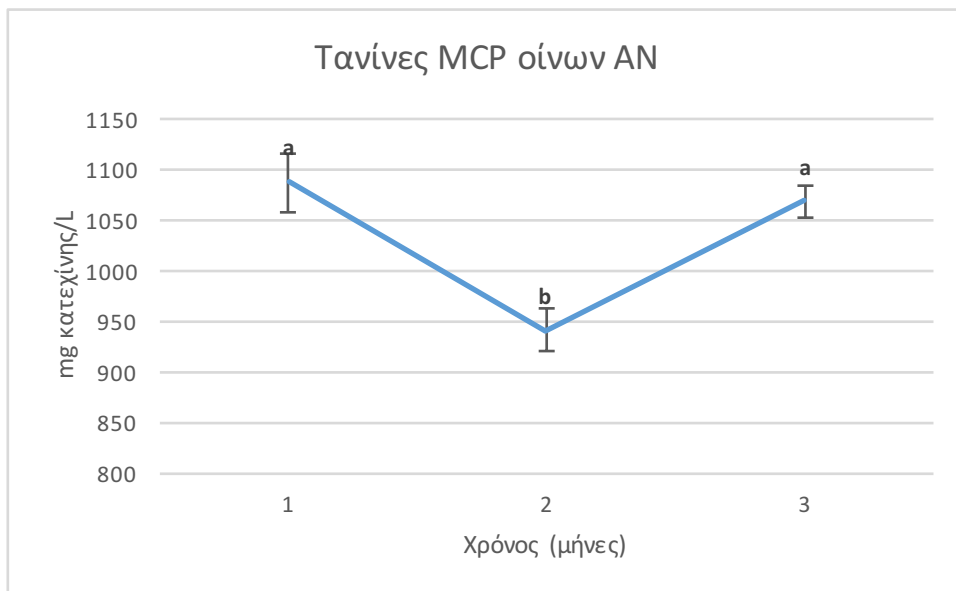


Διάγραμμα 15: Μέσοι όροι των τανινών των οίνων A, AN και OV σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) με τη μέθοδο MCP

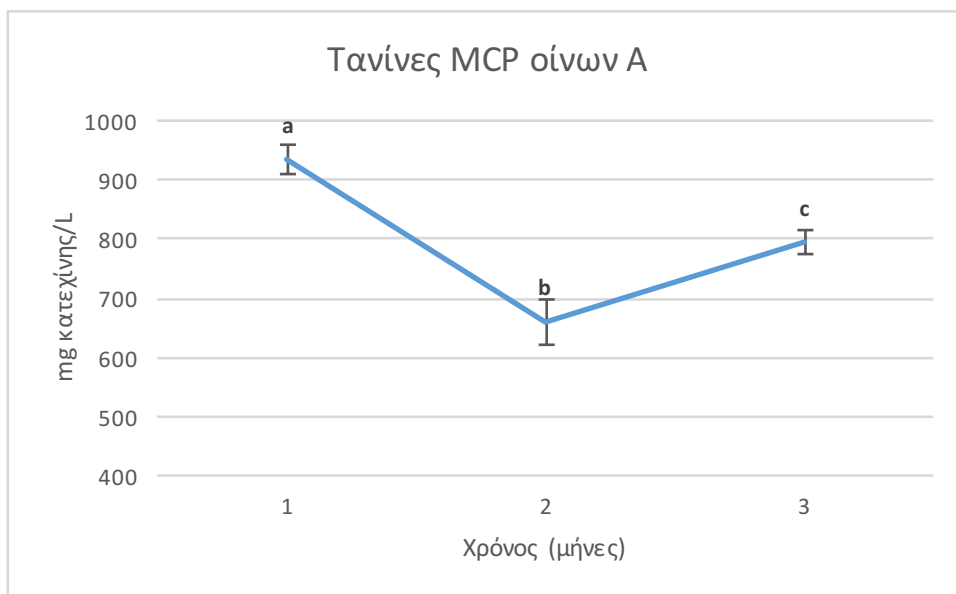
Πίνακας 7: Μέσοι όροι των τανινών MCP των οίνων A, AN και OV

Οίνος	Τανίνες MCP (mg κατεχίνης/L)
A	821,51±16,19 a
AN	1031,88±14,83 b
OV	1240,74±22,62 c

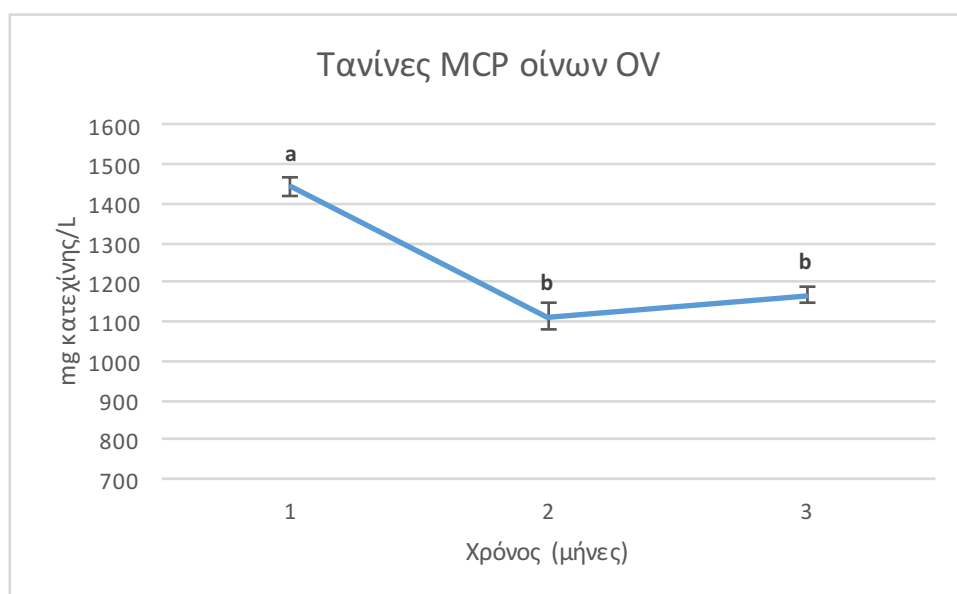
Παραπάνω απεικονίζεται ο μέσος όρος των τιμών των συγκεντρώσεων των τανινών σε mg κατεχίνης/L με τη μέθοδο MCP για καθέναν από τους τρεις οίνους της μελέτης. Την υψηλότερη τιμή έχει ο οίνος OV, ακολουθεί ο οίνος AN και τη χαμηλότερη τιμή έχει ο οίνος A, με κάθε τιμή να έχει στατιστικώς σημαντική διαφορά με τις υπόλοιπες.



Διάγραμμα 16: Μέσοι όροι τανινών των οίνων AN με τη μέθοδο MCP σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 17: Μέσοι όροι τανινών των οίνων A με τη μέθοδο MCP σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



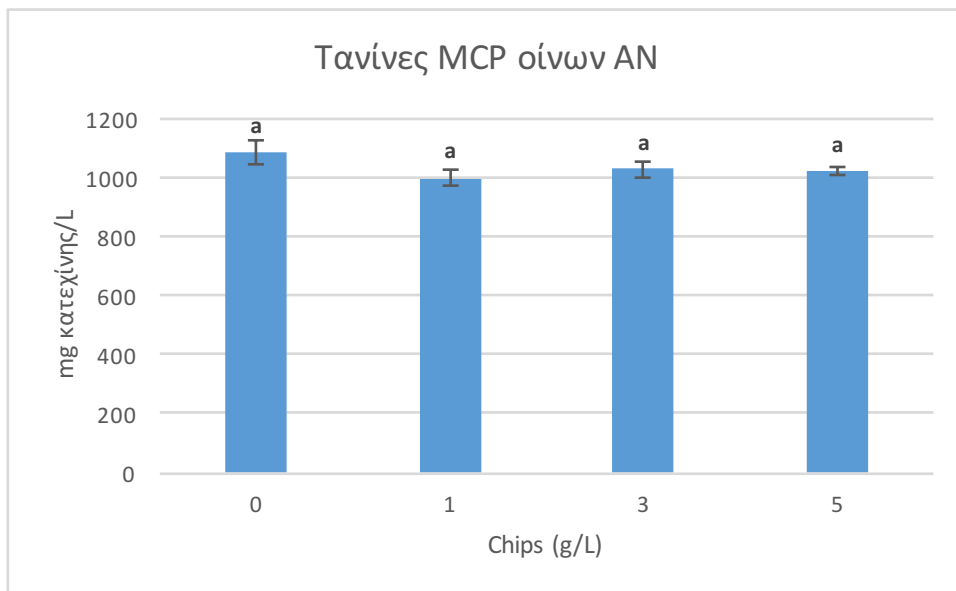
Διάγραμμα 18: Μέσοι όροι τανινών των οίνων OV με τη μέθοδο MCP σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

Στα παραπάνω διαγράμματα (16,17,18) παρατίθενται οι μέσοι όροι των τιμών των συγκεντρώσεων των τανινών σε mg κατεχίνης/L με τη μέθοδο MCP για τους τρεις οίνους της μελέτης ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός. Η υψηλότερη τιμή τανινών σημειώθηκε μετά από 1 μήνα παραμονής, ενώ η τιμή μετά από δύο μήνες ήταν στατιστικώς σημαντικά χαμηλότερη από την πρώτη και για τους τρεις οίνους. Ακολούθησε μία αύξηση στην τιμή των τανινών μετά από τρεις μήνες, με στατιστική σημαντικότητα σε σχέση με την αντίστοιχη των δύο μηνών όσον αφορά τους οίνους A και AN. Στον πίνακα 8 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές.

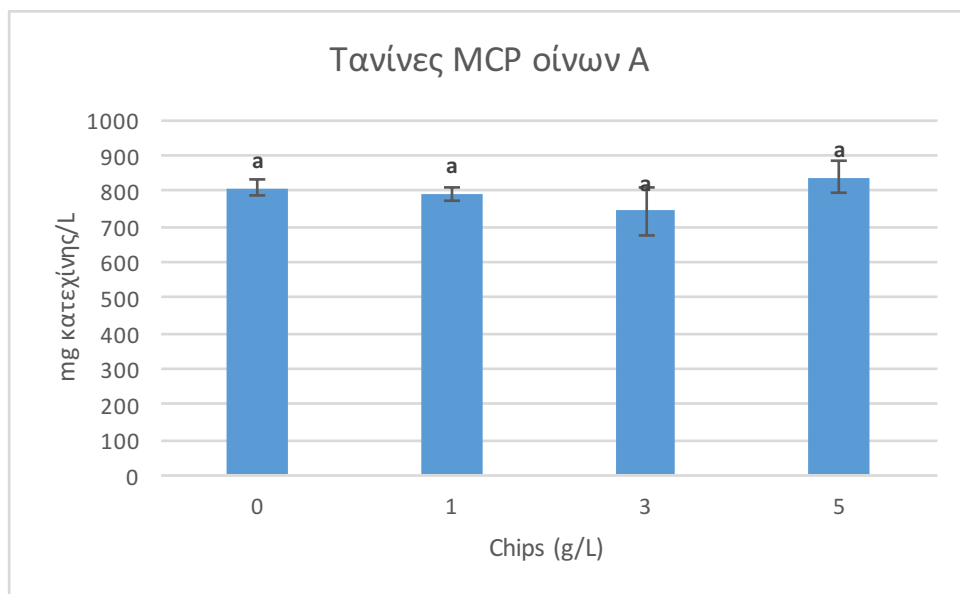
Γενικότερα, ο πολυμερισμός των τανινών οδηγεί σε καθίζηση των συμπλόκων που έχουν γίνει υπερβολικά ογκώδη, υδρόφοβα και αδιάλυτα. Αυτό εκφράζεται ως μία σταδιακή μείωση των εν διαλύσει τανινών του οίνου κατά την παλαίωση. Επίσης, η επιλεκτικότητα της μεθόδου MCP για τις συμπυκνωμένες τανίνες και όχι τόσο για τις υδρολυόμενες, οι οποίες εκχυλίζονται από το ξύλο, συμβάλλει στην υπολογίσιμη συνολική μείωση των μετρούμενων τανινών από τον 1ο στον 2ο μήνα παραμονής των οίνων με τα chips.

Πίνακας 8: Μέσοι όροι των τανινών MCP των τριών οίνων ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

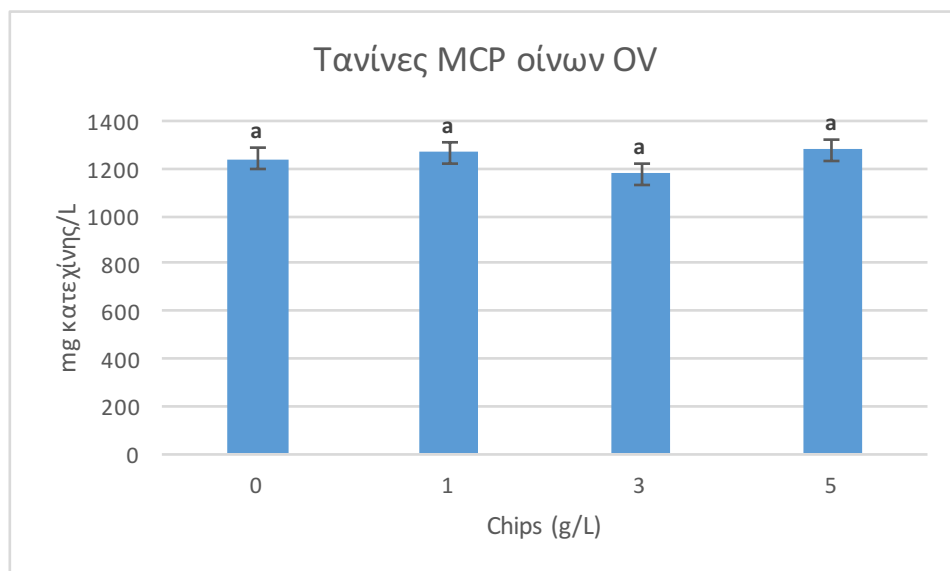
Οίνος	Τανίνες MCP (mg κατεχίνης/L)		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
AN	1087,3±29,2 a	940,6±20,4 b	1067,8±14,7 a
A	934,0±25,9 a	660,2±38,1 b	794,0±19,4 c
OV	1441,3±24,2 a	1113,2±32,7 b	1167,6±19,9 b



Διάγραμμα 19: Μέσοι όροι τανινών των οίνων AN με τη μέθοδο MCP σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 20: Μέσοι όροι τανινών των οίνων A με τη μέθοδο MCP σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



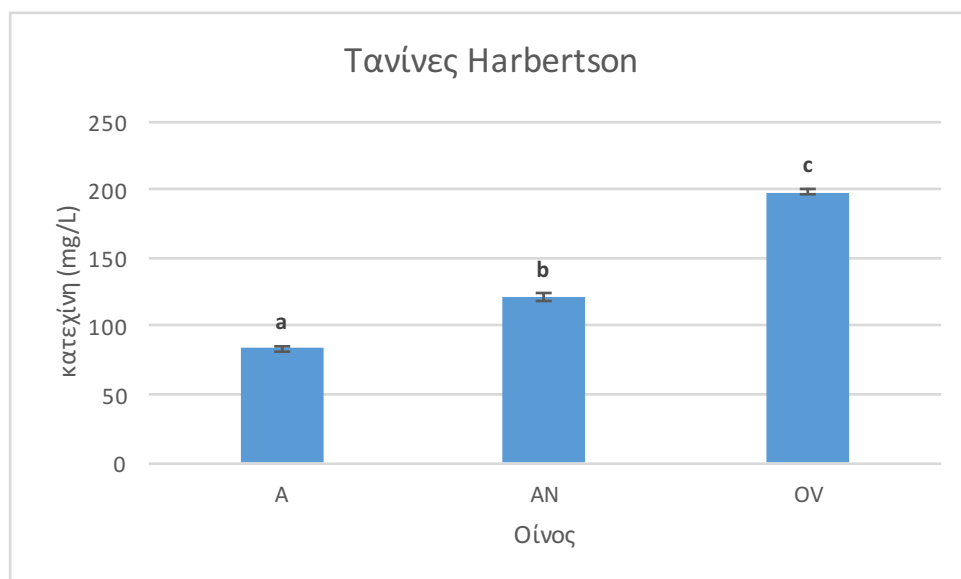
Διάγραμμα 21: Μέσοι όροι τανινών των οίνων OV με τη μέθοδο MCP σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Στα παραπάνω διαγράμματα (19,20,21) παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των τιμών των συγκεντρώσεων των τανινών σε mg κατεχίνης/L με τη μέθοδο MCP, για καθέναν από τους οίνους A,AN και OV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός. Όλες οι τιμές είναι παραπλήσιες και για τους τρεις οίνους και δεν υπάρχει στατιστικώς σημαντική διαφορά ανάμεσα τους. Η αδυναμία της μεθόδου να απομονώσει σε ικανοποιητικό βαθμό τις ελλαγικές τανίνες μπορεί να εξηγήσει αυτό το αποτέλεσμα. Στον πίνακα 9 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές.

Πίνακας 9: Μέσοι όροι των τανινών MCP των τριών οίνων ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Οίνος	Τανίνες MCP (mg κατεχίνης/L)			
	0 g/L chips	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
AN	1084,3±40,4 a	997,1±25,8 a	1026,4±29,8 a	1019,7±15,8 a
A	809,0±22,5 a	794,6±18,7 a	743,2±64,3 a	839,3±46,5 a
OV	1242,7±44,2 a	1266,6±40,9 a	1176,1±49,4 a	1277,6±46,0 a

β) Μέθοδος Harbertson (BSA)

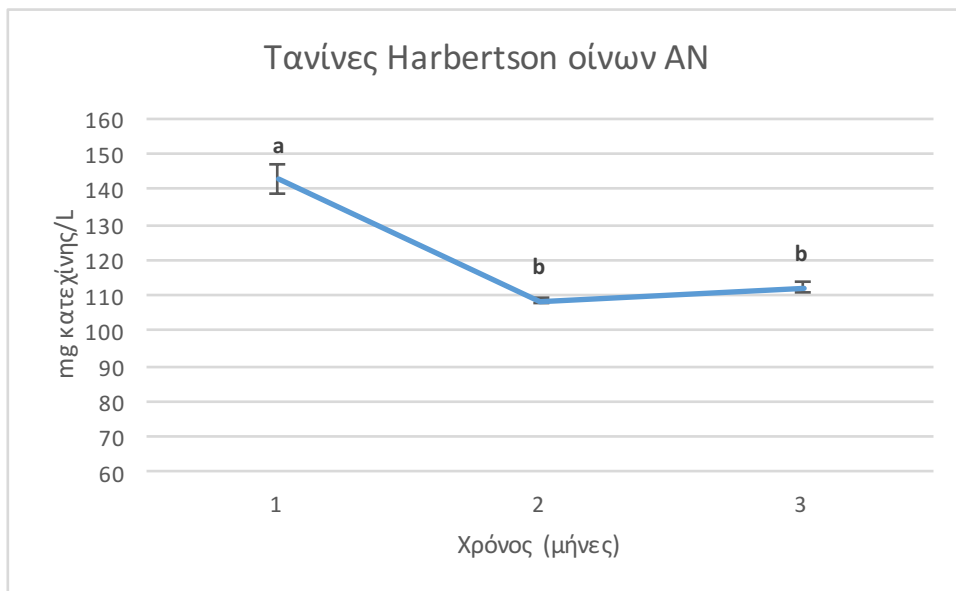


Διάγραμμα 22: Μέσοι όροι των τανινών των οίνων A, AN και OV σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) με τη μέθοδο Harbertson

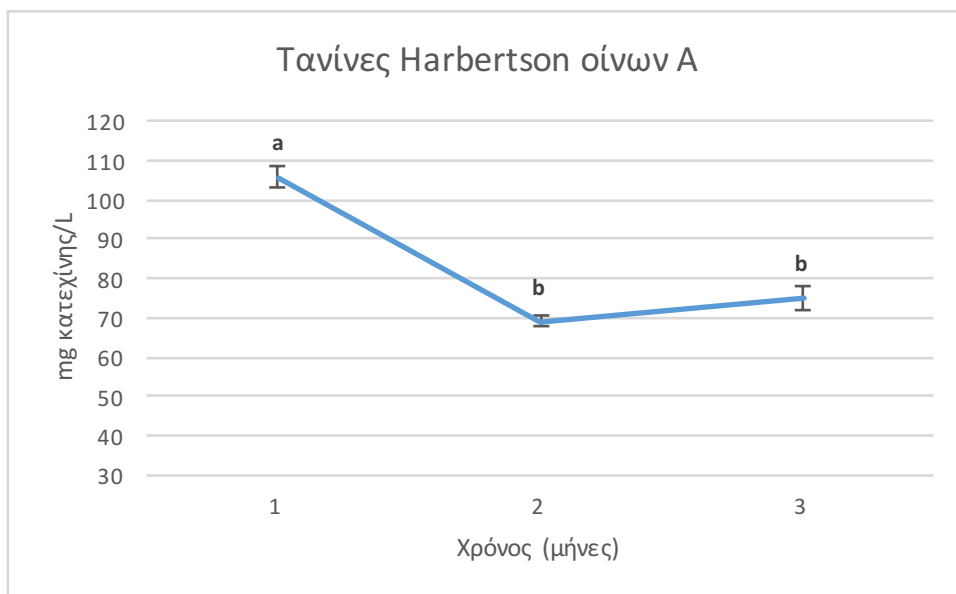
Πίνακας 10: Μέσοι όροι των τανινών Harbertson των οίνων A, AN και OV

Οίνος	Τανίνες Harbertson (mg κατεχίνης/L)
A	83,28±2,37 a
AN	121,21±2,39 b
OV	198,37±2,04 c

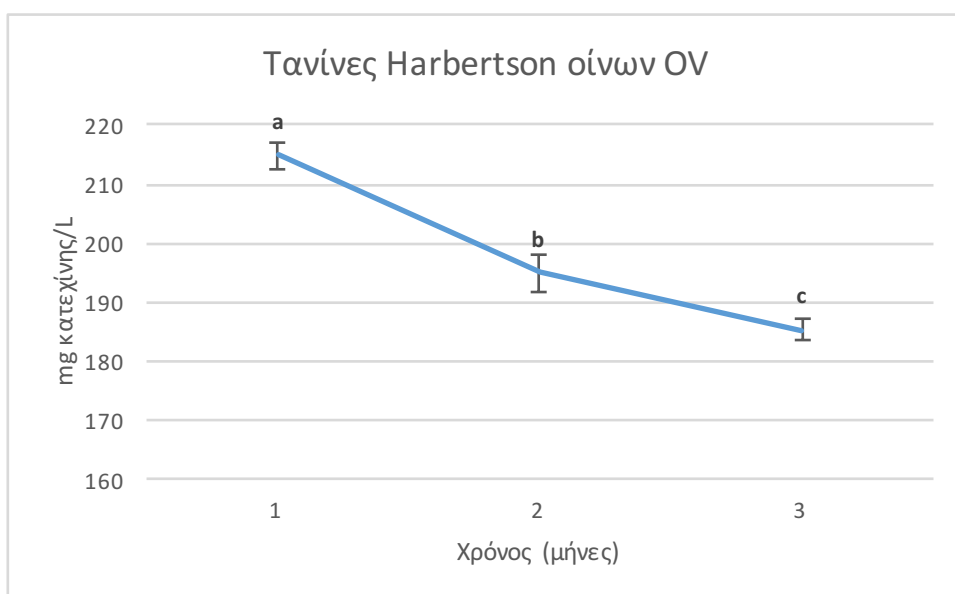
Παραπάνω απεικονίζονται οι μέσοι όροι των τιμών των συγκεντρώσεων των τανινών εκφρασμένων σε mg κατεχίνης/L με την μέθοδο Harbertson για τους τρεις οίνους της μελέτης. Ο οίνος OV έχει την υψηλότερη τιμή, ακολουθεί ο οίνος AN, ενώ την χαμηλότερη τιμή έχει ο οίνος A. Οι τρεις τιμές διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικώς σημαντικά. Αυτό υποδηλώνει ότι ο πιο στυφός οίνος σύμφωνα με τη συγκεκριμένη ανάλυση είναι ο OV, ακολουθεί ο AN, ενώ ο λιγότερο στυφός είναι ο A.



Διάγραμμα 23: Μέσοι όροι τανινών των οίνων AN με τη μέθοδο Harbertson σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 24: Μέσοι όροι τανινών των οίνων A με τη μέθοδο Harbertson σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



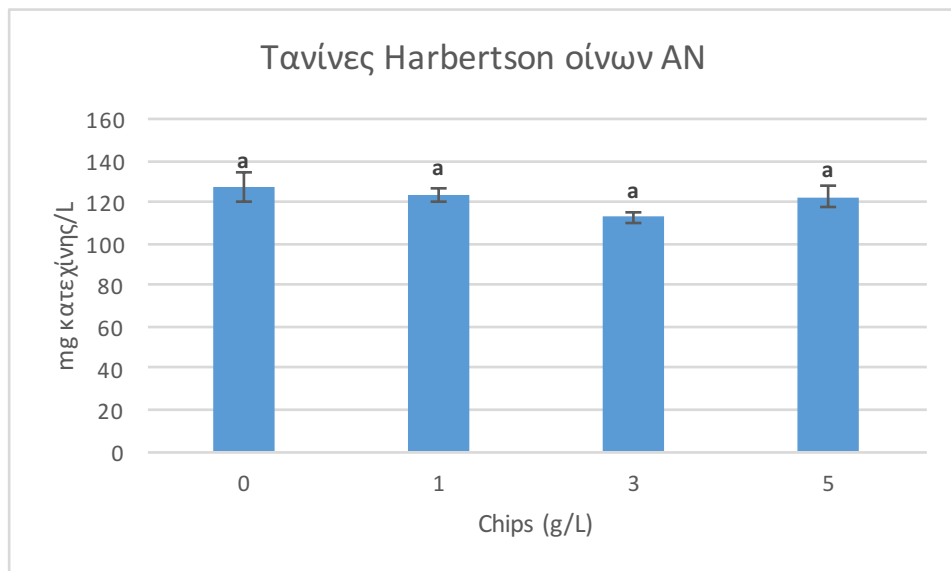
Διάγραμμα 25: Μέσοι όροι τανινών των οίνων OV με τη μέθοδο Harbertson σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

Στα παραπάνω διαγράμματα (23,24,25) παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των τανινών εκφρασμένων σε mg κατεχίνης/L με την μέθοδο Harbertson για καθέναν από τους οίνους A, AN και OV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός. Τον πρώτο μήνα μετρήθηκε η υψηλότερη τιμή και για τους τρεις οίνους. Σημειώνεται μία στατιστικώς σημαντική μείωση των τανινών και στους τρεις οίνους προχωρώντας στον δεύτερο μήνα παραμονής. Οι τιμές μετά από τρεις μήνες παραμονής για τους οίνους A και AN είναι παραπλήσιες με τις αντίστοιχες τιμές των δύο μηνών, ενώ στον οίνο OV από τον δεύτερο στον τρίτο μήνα σημειώνεται μία στατιστικώς σημαντική μείωση. Στον πίνακα 11 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές.

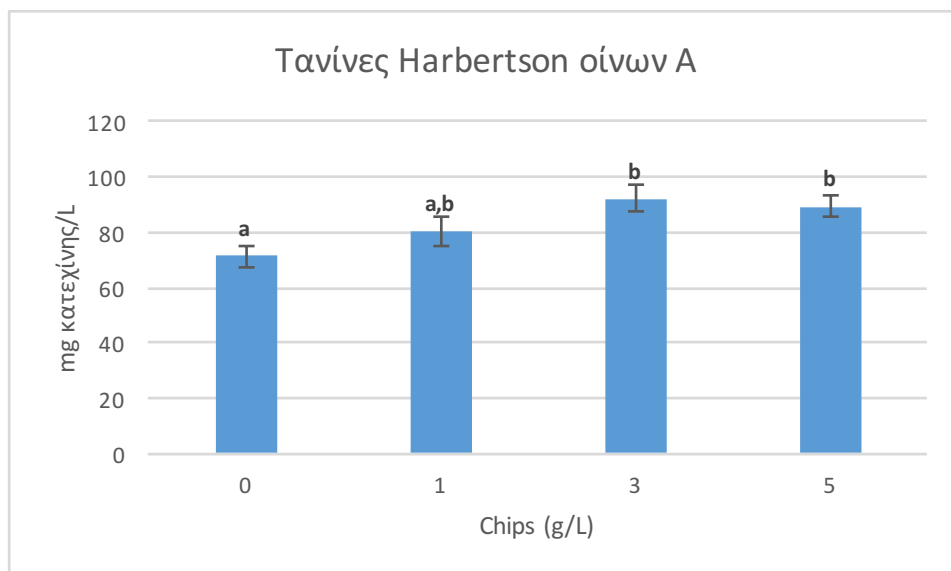
Μία ερμηνεία για την μείωση των τιμών μετά τον πρώτο μήνα είναι η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού των τανινών. Οι πρωτεΐνες, όπως η αλβουμίνη της μεθόδου, δεν έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύουν τανίνες υψηλού μοριακού βάρους (>3500). Με αυτό το σκεπτικό θα αναμέναμε μια επιπλέον μείωση από τον δεύτερο στον τρίτο μήνα, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει σε όλους τους οίνους. Ίσως η συμβολή των προοδευτικά εκχυλιζόμενων υδρολυόμενων τανινών μπορεί να συσχετιστεί με τη σταθεροποίηση των τιμών στους οίνους αυτούς.

Πίνακας 11: Μέσοι όροι των τανινών Harbertson των τριών οίνων ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

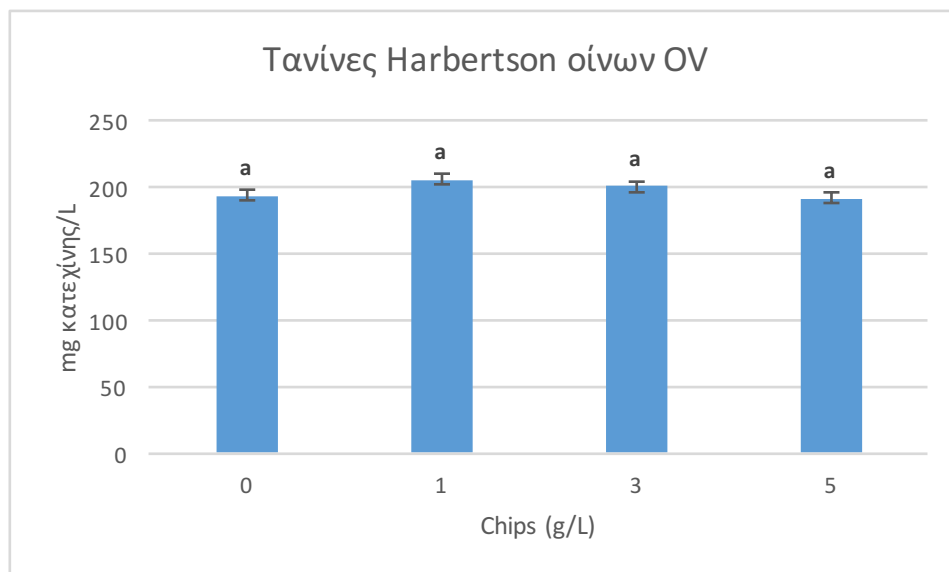
Οίνος	Τανίνες Harbertson (mg κατεχίνης/L)		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
AN	142,78±4,40 a	108,57±1,00 b	112,28±1,35 b
A	105,75±2,77 a	69,08±1,51 b	75,02±2,92 b
OV	214,87±2,34 a	194,90±3,23 b	185,33±1,66 c



Διάγραμμα 26: Μέσοι όροι τανινών των οίνων AN με τη μέθοδο Harbertson σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς την συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 27: Μέσοι όροι τανινών των οίνων A με τη μέθοδο Harbertson σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς την συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 28: Μέσοι όροι τανινών των οίνων OV με τη μέθοδο Harbertson σε ισοδύναμα κατεχίνης (mg/L) ως προς την συγκέντρωση των chips δρυός

Στα παραπάνω διαγράμματα (26,27,28) αποτυπώνονται οι μέσοι όροι των τιμών των συγκεντρώσεων των τανινών εκφρασμένων σε mg κατεχίνης/L με την μέθοδο Harbertson για καθέναν από τους τρεις οίνους ως προς την συγκέντρωση των chips δρυός. Οι τιμές τανινών των οίνων AN και OV είναι παραπλήσιες για όλες τις συγκεντρώσεις ξύλου χωρίς κάποια στατιστικώς σημαντική διαφορά. Για τον οίνο A, οι συγκεντρώσεις 3 και 5 g/L έδωσαν στατιστικώς σημαντικά υψηλότερες τιμές από τον μάρτυρα του ίδιου οίνου. Παρότι η μέθοδος Harbertson σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ανιχνεύει, εκτός από τις συμπυκνωμένες, και τις υδρολυόμενες τανίνες, τα αποτελέσματα των δύο από τους τρεις οίνους δεν βρίσκονται σε συμφωνία. Οι ακριβείς τιμές αναγράφονται στον πίνακα 12.

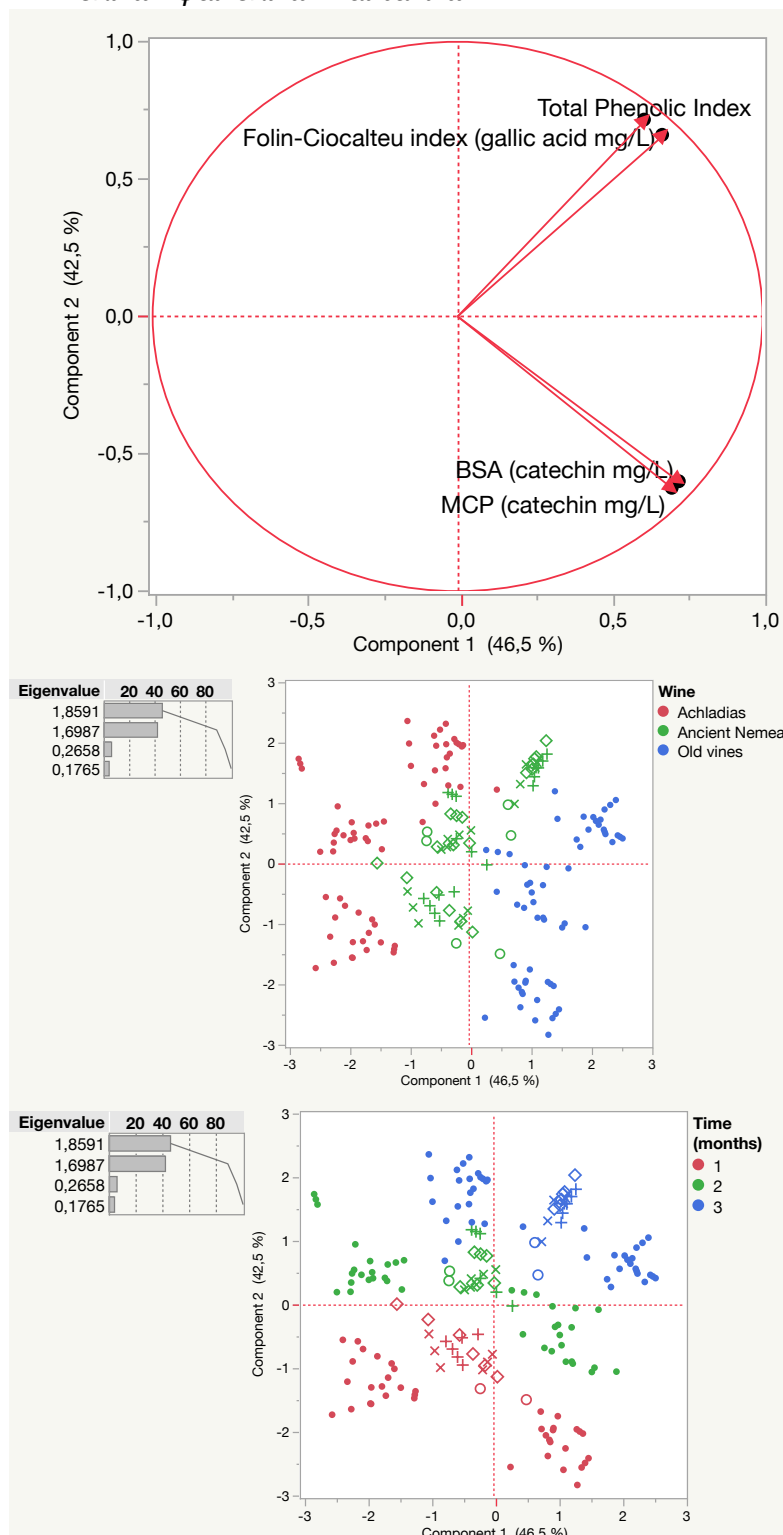
Πίνακας 12: Μέσοι όροι των τανινών Harbertson των τριών οίνων ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Οίνος	Τανίνες Harbertson (mg κατεχίνης/L)			
	0 g/L chips	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
AN	126,66±7,04 a	123,39±2,91 a	112,53±2,20 a	122,26±5,09 a
A	71,30±3,64 a	80,36±5,07 a,b	92,04±4,71 b	89,44±4,16 b
OV	194,10±4,04 a	206,19±4,60 a	200,90±3,50 a	192,28±3,51 a

Οι δύο μέθοδοι ανάλυσης τανινών, MCP και Harbertson, εμφάνισαν υψηλή θετική συσχέτιση με $r=0,78$. Παρ' όλα αυτά, μία εμφανής παρατήρηση είναι η μεγάλη διαφορά στις τιμές των mg κατεχίνης/L που μέτρησαν οι μέθοδοι MCP και Harbertson. Οι τιμές τις πρώτης ήταν από 6 έως και 10 περίπου φορές υψηλότερες από αυτές της δεύτερης. Αυτή η σημαντική διαφορά διερευνήθηκε από τους Mercurio και Smith (2008)³⁵ οι οποίοι κατέληξαν στο ότι αν και η ποσότητα τανίνης που απομονώνουν οι δύο μέθοδοι είναι παρόμοια, η διαφορά στον τρόπο ανίχνευσης μεταξύ των δύο μεθόδων γεννά αυτή την παρέκκλιση.

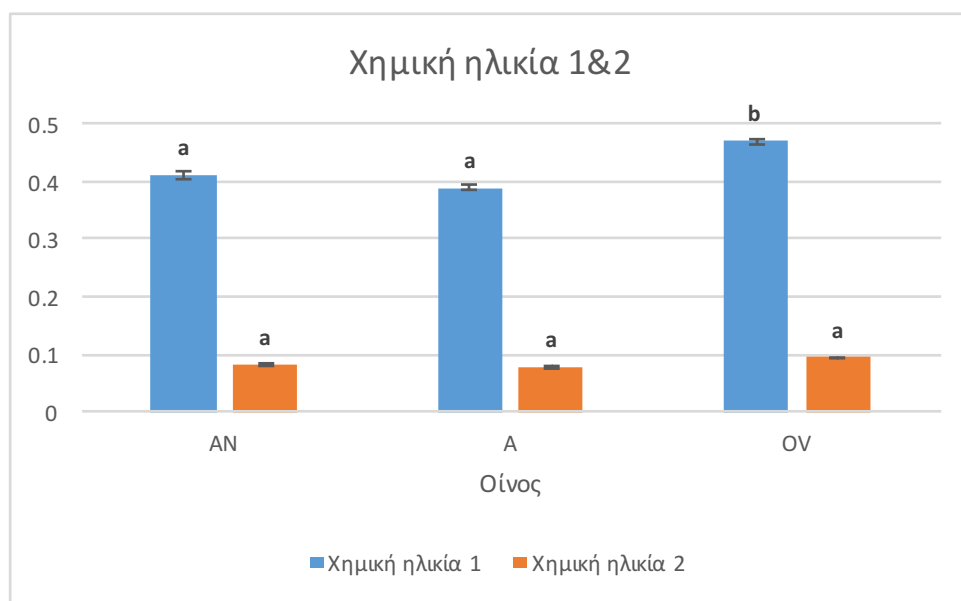
Συνοψίζοντας, τα ζεύγη των αναλύσεων ολικών φαινολικών (ΔΦΟ-Folin Ciocalteu) και τανινών (Harbertson-MCP) εμφανίζουν υψηλή συσχέτιση. Η επίδραση του χρόνου παραμονής των chips με τους οίνους ήταν σημαντική και για τις 4 αναλύσεις, ενώ η επίδραση του διαφορετικού αμπελώνα ήταν σημαντική για τις Harbertson και MCP. Υπέρ αυτών των παρατηρήσεων συνηγορούν τα παρακάτω διαγράμματα Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών(PCA):

Παρουσίαση Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) με βάση τα αποτελέσματα των αναλύσεων ολικών φαινολικών και τανινών



3) Χρωματικοί Δείκτες Somers

α) Χημική ηλικία 1&2

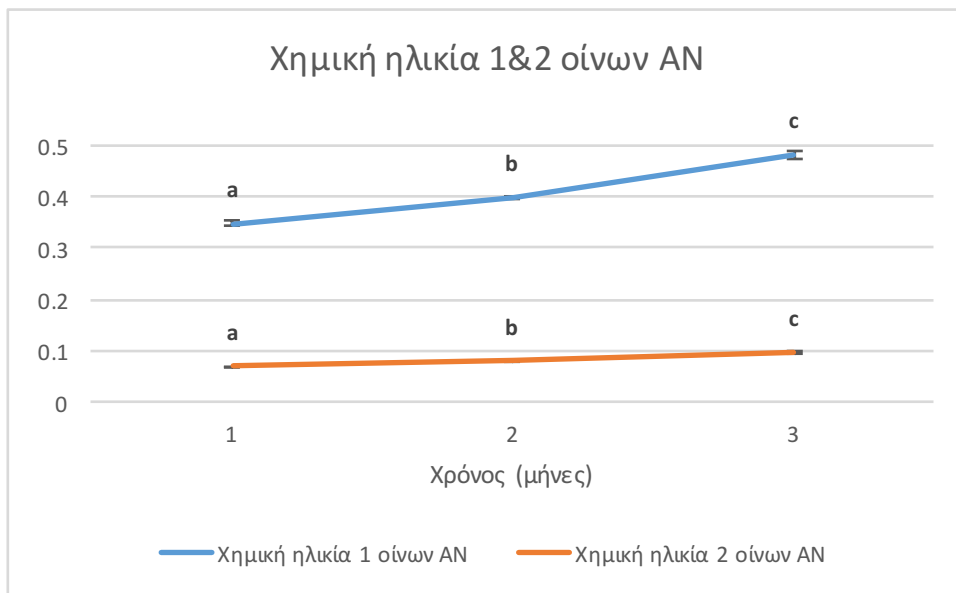


Διάγραμμα 29: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1&2 των οίνων AN, A και OV

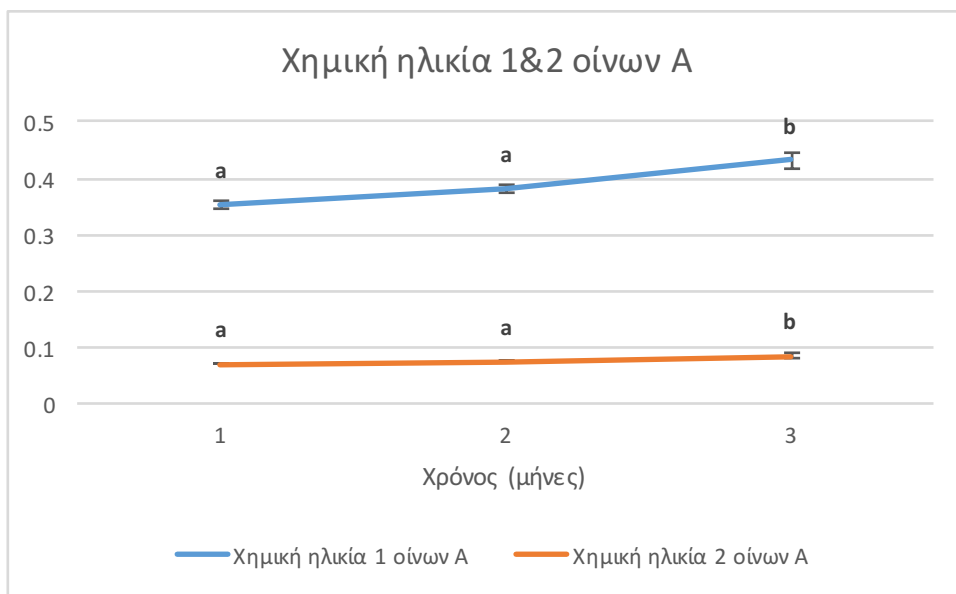
Πίνακας 13: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1&2 των οίνων AN, A και OV

Οίνος	Χημική ηλικία 1	Χημική ηλικία 2
AN	0,410±0,008 a	0,082±0,002 a
A	0,389±0,006 a	0,078±0,001 a
OV	0,469±0,006 b	0,094±0,001 a

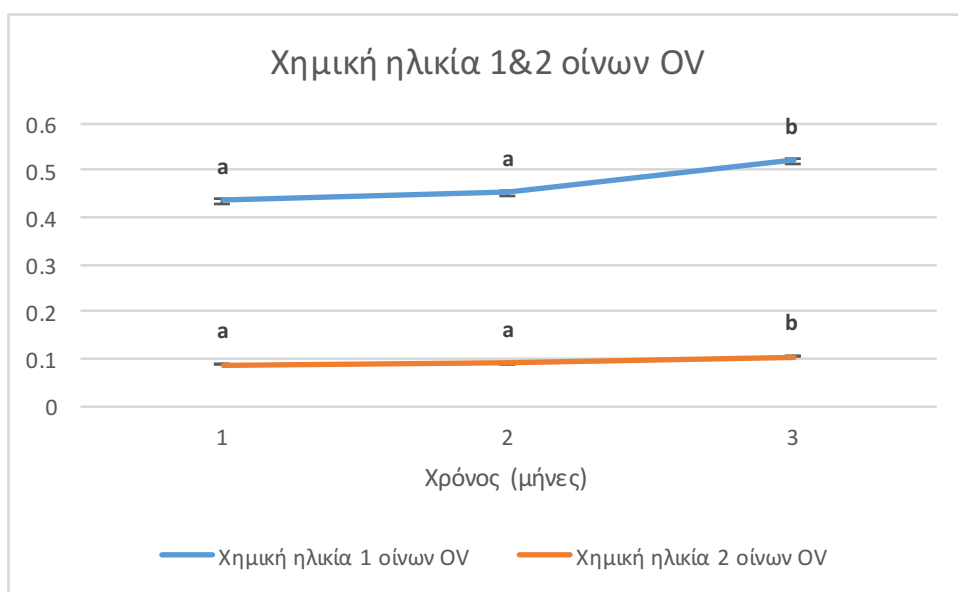
Παραπάνω απεικονίζονται οι μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1&2 για τους τρεις οίνους, A, AN και OV. Ο οίνος OV σημείωσε την υψηλότερη Χημική ηλικία 1 με στατιστικώς σημαντική διαφορά από τους AN και A. Οι Χημικές ηλικίες 2 των τριών οίνων δεν έχουν στατιστικώς σημαντική διαφορά.



Διάγραμμα 30: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1&2 των οίνων AN ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 31: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1&2 των οίνων A ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 32: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1&2 των οίνων ΟV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

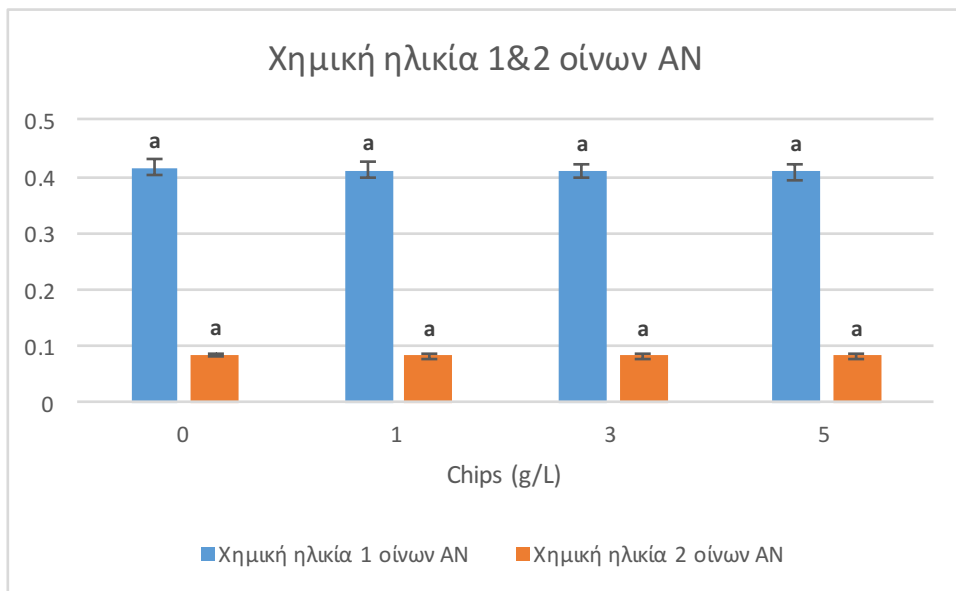
Στα παραπάνω διαγράμματα (29,30,31) παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1&2 για καθέναν από τους τρεις οίνους ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός. Στους οίνους AN σημειώθηκαν στατιστικώς σημαντικές αυξήσεις στη Χημική ηλικία 1 για κάθε επιπλέον μήνα παραμονής με τα chips, ενώ στους οίνους A και ΟV η τιμή μετά από 3 μήνες ήταν στατιστικώς σημαντικά υψηλότερη από τις αντίστοιχες μετά από 1 και 2 μήνες. Τα ίδια ακριβώς ίσχυσαν και για την Χημική ηλικία 2 των τριών οίνων. Η μετρούμενη αύξηση των Χημικών ηλικιών 1&2 οφείλεται στην αύξηση της αναλογίας των πολυμερισμένων ανθοκυανών προς τις συνολικές ανθοκυάνες κατά την παλαίωση. Στους πίνακες 14 και 15 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές.

Πίνακας 14: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1 των τριών οίνων ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

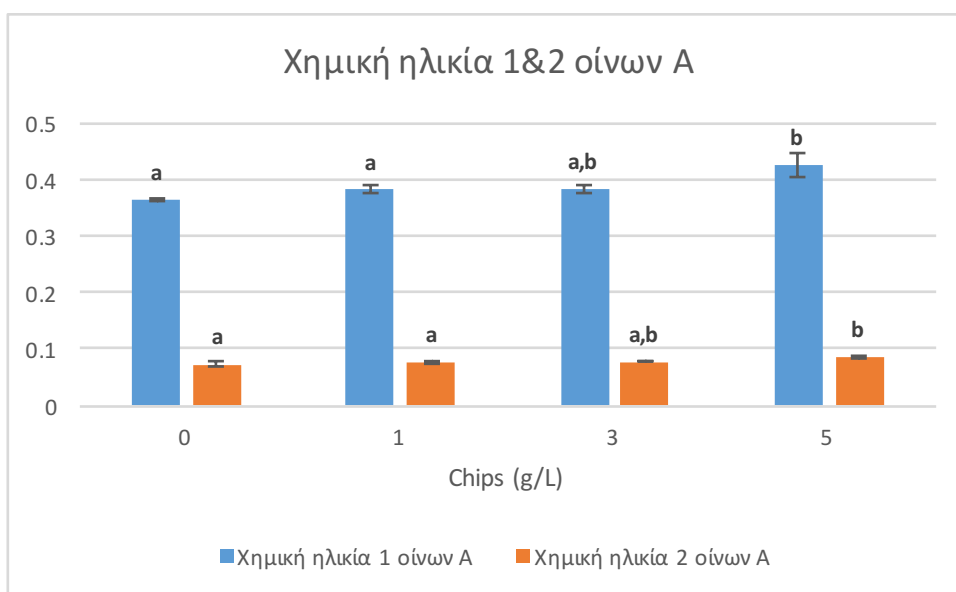
Οίνος	Χημική ηλικία 1		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
AN	0,349±0,004 a	0,399±0,004 b	0,483±0,007 c
A	0,353±0,007 a	0,381±0,007 a	0,431±0,014 b
ΟV	0,435±0,006 a	0,452±0,006 a	0,520±0,007 b

Πίνακας 15: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 2 των τριών οίνων ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

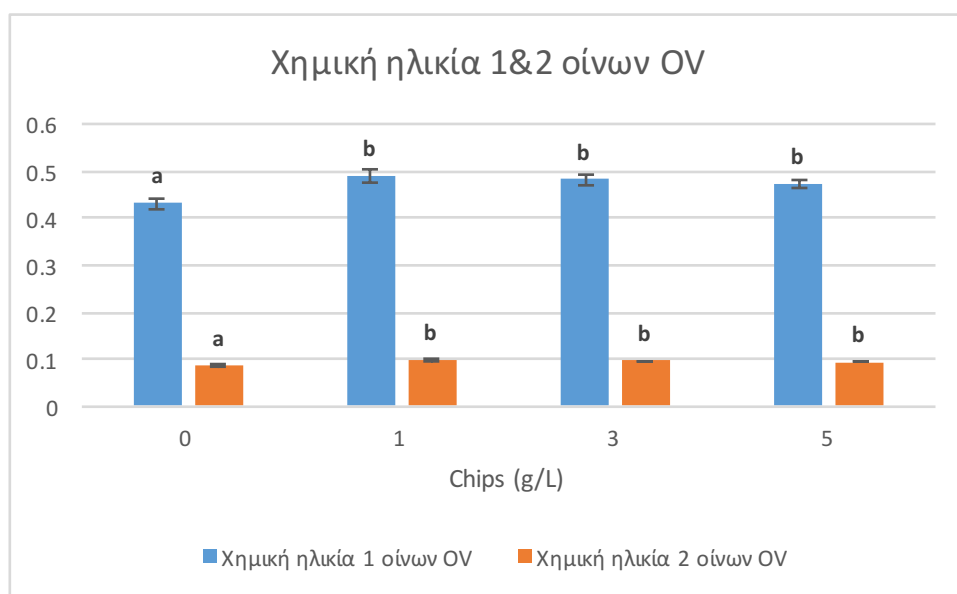
Οίνος	Χημική ηλικία 2		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
AN	0,070±0,001 a	0,080±0,001 b	0,097±0,001 c
A	0,071±0,001 a	0,076±0,001 a	0,086±0,003 b
ΟV	0,087±0,001 a	0,090±0,001 a	0,104±0,001 b



Διάγραμμα 33: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1&2 των οίνων AN ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 34: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1&2 των οίνων A ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 35: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1&2 των οίνων OV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Οι μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1&2 των οίνων AN, A και OV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός φαίνονται στα παραπάνω διαγράμματα (31,32,33). Για τους οίνους AN, δεν υπάρχουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών των Χημικών ηλικιών 1&2 που αντιστοιχούν στις τέσσερις συγκεντρώσεις τριμμάτων δρυός. Οι Χημικές ηλικίες 1&2 των οίνων A για τη συγκέντρωση chips 5 g/L ήταν υψηλότερες σε σχέση με αυτές των υπόλοιπων συγκεντρώσεων με στατιστικώς σημαντική διαφορά, ενώ οι Χημικές ηλικίες 1&2 των οίνων OV για τις συγκεντρώσεις chips 1,3 και 5 g/L είναι στατιστικώς σημαντικά υψηλότερες από τον αντίστοιχο μάρτυρα. Η αύξηση των Χημικών ηλικιών 1&2 σε οίνους που παρέμειναν με chips πιθανότατα οφείλεται στην επίδραση των υδρολυόμενων τανινών που σχηματίζουν σύμπλοκα με τις ανθοκυάνες. Στους πίνακες 16 και 17 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές.

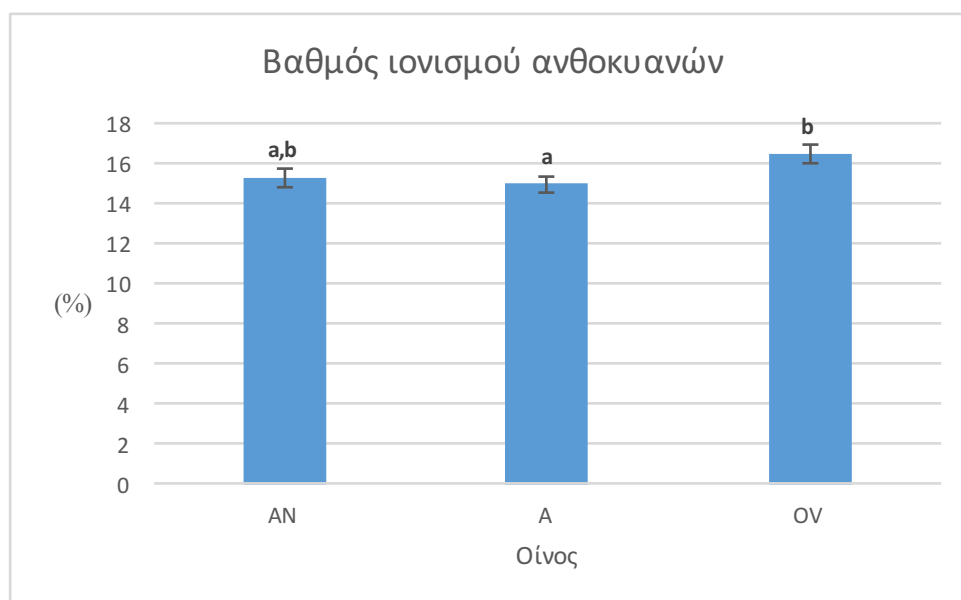
Πίνακας 16: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 1 των τριών οίνων ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Οίνος	Χημική ηλικία 1			
	0 g/L chips	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
AN	0,415±0,014 a	0,412±0,016 a	0,410±0,013 a	0,409±0,014 a
A	0,364±0,003 a	0,382±0,007 a	0,383±0,009 a,b	0,426±0,021 b
OV	0,432±0,012 a	0,490±0,012 b	0,482±0,010 b	0,473±0,006 b

Πίνακας 17: Μέσοι όροι των Χημικών ηλικιών 2 των τριών οίνων ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Οίνος	Χημική ηλικία 2			
	0 g/L chips	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
AN	0,084±0,003 a	0,082±0,003 a	0,082±0,003 a	0,082±0,003 a
A	0,073±0,03 a	0,076±0,001 a	0,077±0,002 a,b	0,085±0,004 b
OV	0,087±0,002 a	0,098±0,002 b	0,096±0,002 b	0,095±0,001 b

β) Βαθμός ιονισμού ανθοκυανών (%)

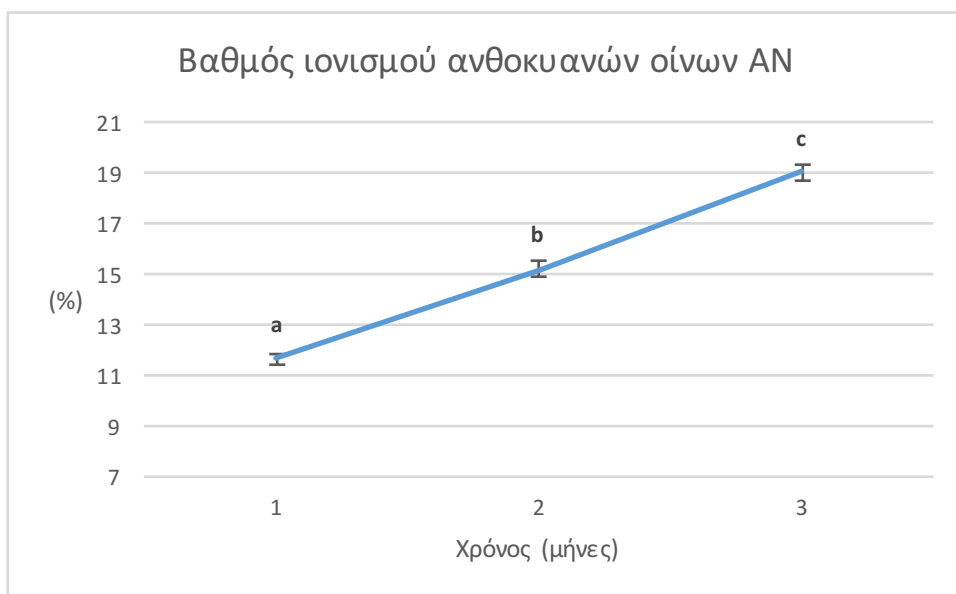


Διάγραμμα 36: Μέσοι όροι των Βαθμών ιονισμού των ανθοκυανών(%) για τους οίνους AN, A και OV

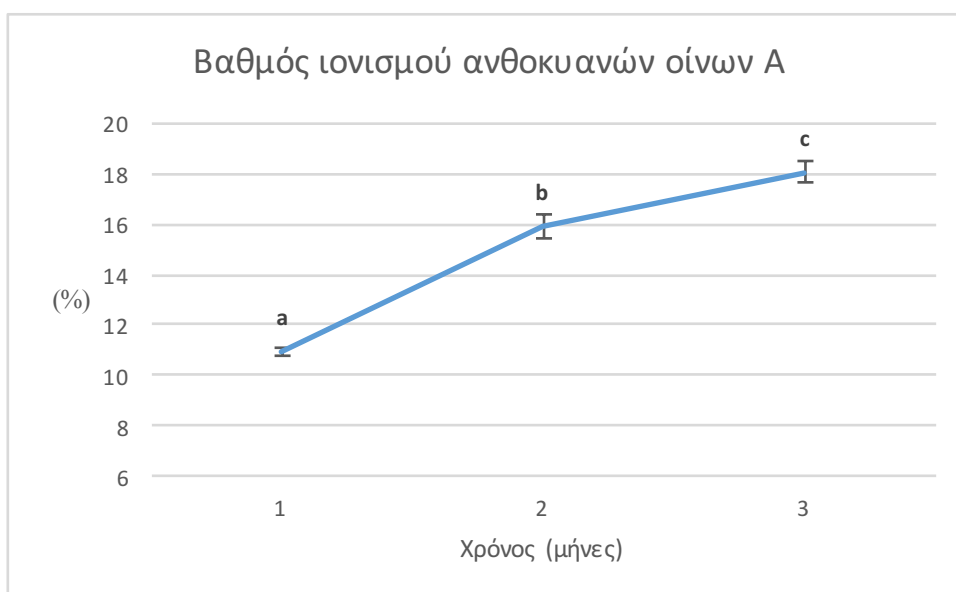
Πίνακας 18: Μέσοι όροι των Βαθμών ιονισμού των ανθοκυανών(%) για τους οίνους AN, A και OV

Οίνος	Βαθμός ιονισμού (%)
AN	15,27±0,44 a,b
A	14,95±0,41 a
OV	16,45±0,46 b

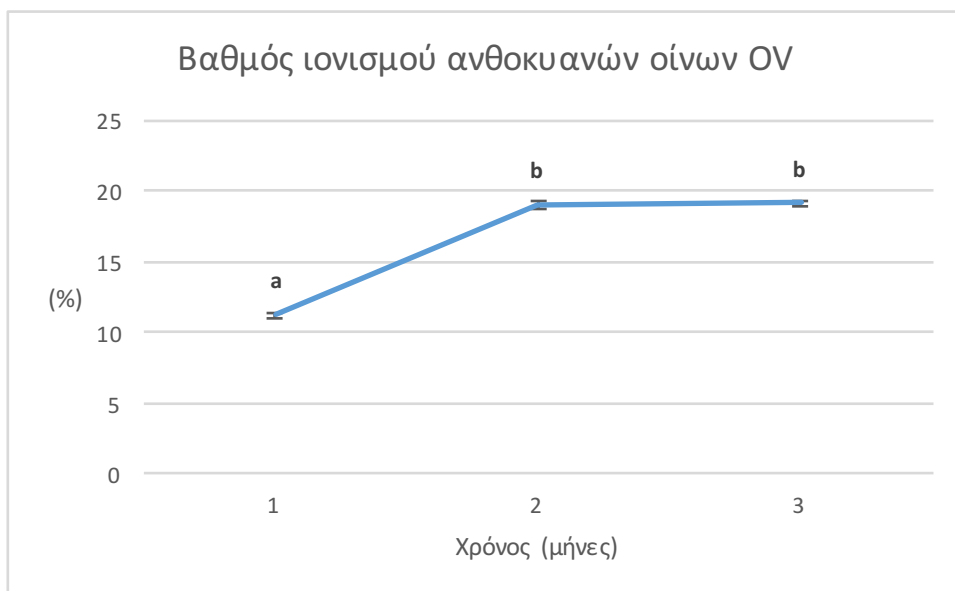
Την χαμηλότερη τιμή Βαθμού ιονισμού των ανθοκυανών είχαν οι οίνοι A, ακολούθησαν οι οίνοι AN, ενώ την υψηλότερη τιμή είχαν οι οίνοι OV με στατιστικώς σημαντική διαφορά από τους A, και ίσως οι διαφορές αυτές να μπορούν να αποδοθούν με το διαφορετικό περιεχόμενο των τριών οίνων σε τανίνες (MCP, Harbertson).



Διάγραμμα 37: Μέσοι όροι των Βαθμών ιονισμού των ανθοκυανών(%) για τους οίνους AN ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 38: Μέσοι όροι των Βαθμών ιονισμού των ανθοκυανών(%) για τους οίνους A ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

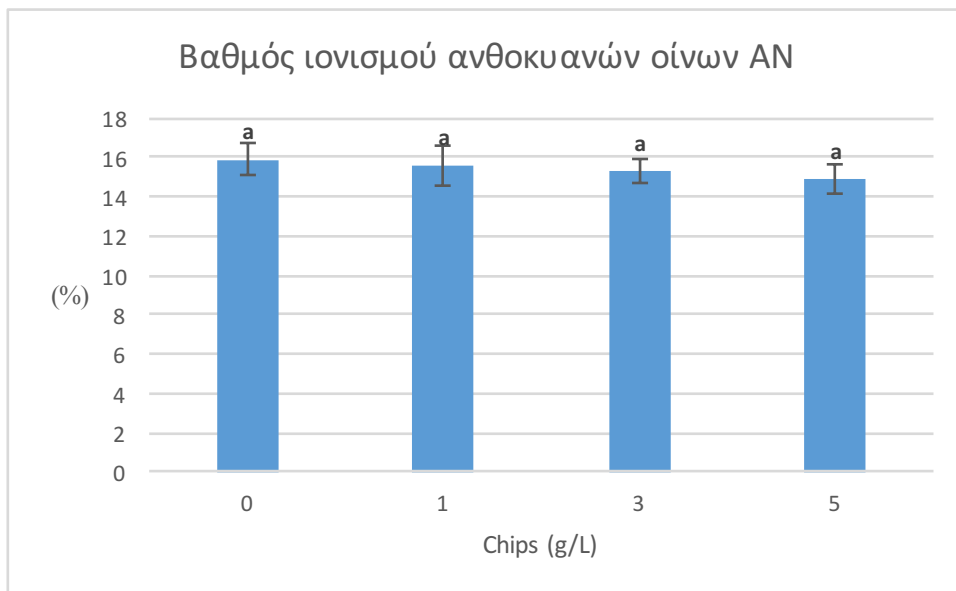


Διάγραμμα 39: Μέσοι όροι των Βαθμών ιονισμού των ανθοκυανών (%) για τους οίνους ΟV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

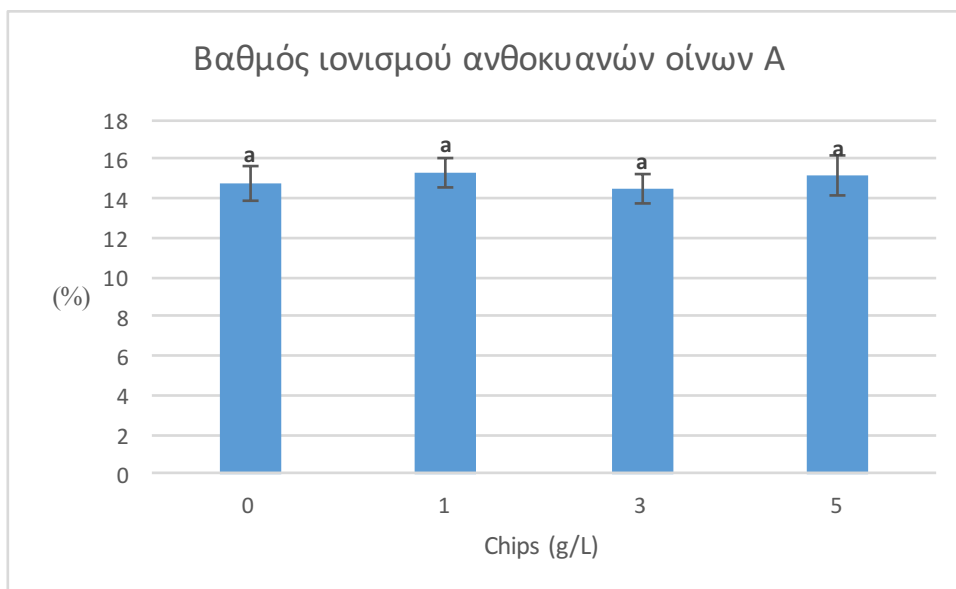
Παραπάνω (διαγράμματα 37,38,39) σημειώνονται οι μέσοι όροι των Βαθμών Ιονισμού των ανθοκυανών για κάθε έναν από τους οίνους της μελέτης ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός. Το ποσοστό αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, με στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα σε κάθε μήνα για τους οίνους AN και A. Για τους οίνους ΟV μετά την αρχική αύξηση παρατηρείται μία σταθεροποίηση της τιμής ανάμεσα στους 2 και στους 3 μήνες παραμονής. Τα σύμπλοκα που παράγονται από τη δέσμευση τανινών-ανθοκυανών, η οποία λαμβάνει χώρα κατά την παλαίωση, είναι πολύ πιο ανθεκτικά στην επίδραση του SO₂ και του pH, με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού των έγχρωμων ανθοκυανών με το χρόνο, άρα και του επι τοις εκατό Βαθμού ιονισμού των ανθοκυανών (Ribéreau-Gayon et al.,2006)⁵. Στον πίνακα 19 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές.

Πίνακας 19: Μέσοι όροι των Βαθμών ιονισμού των ανθοκυανών(%) ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

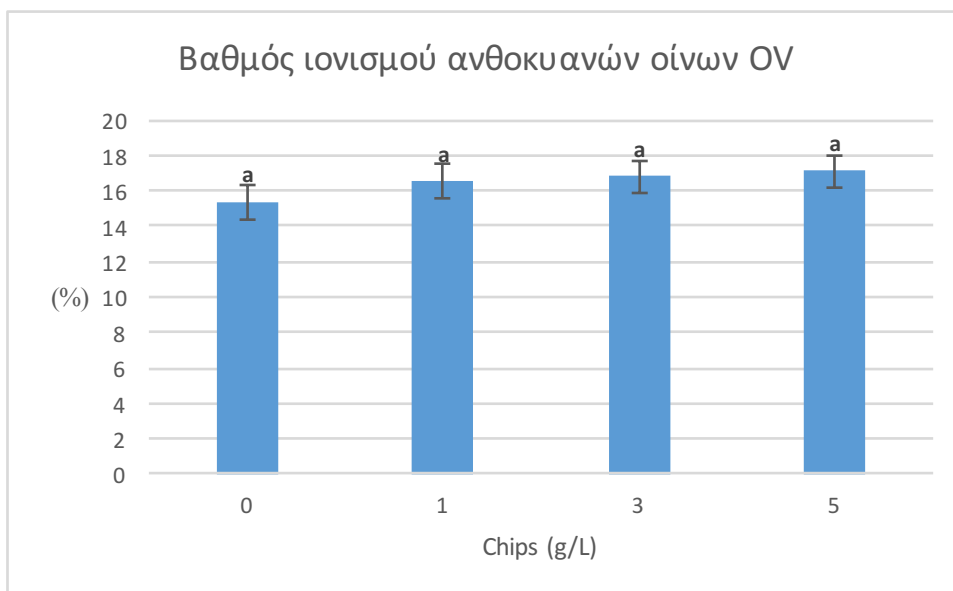
Οίνος	Βαθμός ιονισμού ανθοκυανών (%)		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
AN	11,63±0,20 a	15,19±0,28 b	19,00±0,34 c
A	10,95±0,20 a	15,88±0,48 b	18,03±0,42 c
ΟV	11,23±0,18 a	19,02±0,34 b	19,10±0,21 b



Διάγραμμα 40: Μέσοι όροι του Βαθμού ιονισμού των ανθοκυανών (%) για τους οίνους AN ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 41: Μέσοι όροι του Βαθμού ιονισμού των ανθοκυανών (%) για τους οίνους A ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



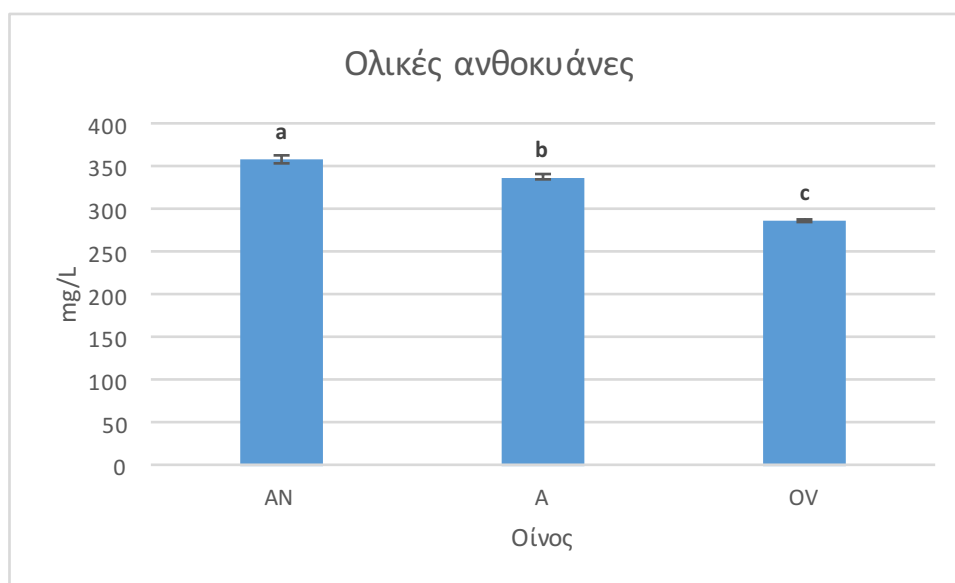
Διάγραμμα 42: Μέσοι όροι του Βαθμού ιονισμού των ανθοκυανών (%) για τους οίνους ΟV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Στα παραπάνω διαγράμματα (40,41,42) αποτυπώνονται οι μέσοι όροι του Βαθμού ιονισμού των ανθοκυανών (%) για καθέναν από τους οίνους AN,A και ΟV. Δεν υπήρχε κάποια στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των μετρήσεων που αντιστοιχούσαν στις τέσσερις συγκεντρώσεις ξύλου για κανέναν οίνο. Οι μετρήσεις του Βαθμού Ιονισμού των ανθοκυανών στα δείγματα της μελέτης δεν φανερώνουν κάποια εξάρτηση από τη συγκέντρωση των chips που παρέμειναν με τους οίνους. Στον πίνακα 20 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές.

Πίνακας 20: Μέσοι όροι των Βαθμών Ιονισμού των ανθοκυανών (%) των τριών οίνων ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Οίνος	Βαθμός ιονισμού ανθοκυανών (%)			
	0 g/L chips	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
AN	15,89±0,82 a	15,60±1,00 a	15,30±0,58 a	14,91±0,71 a
A	14,82±0,89 a	15,33±0,78 a	14,50±0,70 a	15,16±0,97 a
ΟV	15,36±0,94 a	16,52±0,95 a	16,79±0,94 a	17,12±0,88 a

γ) Ολικές ανθοκυάνες

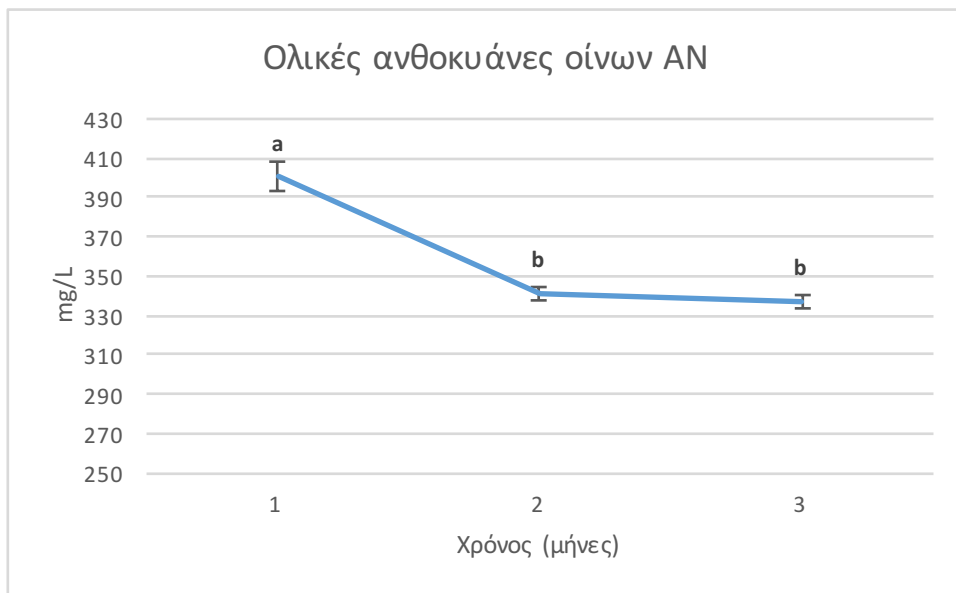


Διάγραμμα 43: Μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών (mg/L) για τους οίνους AN, A και OV

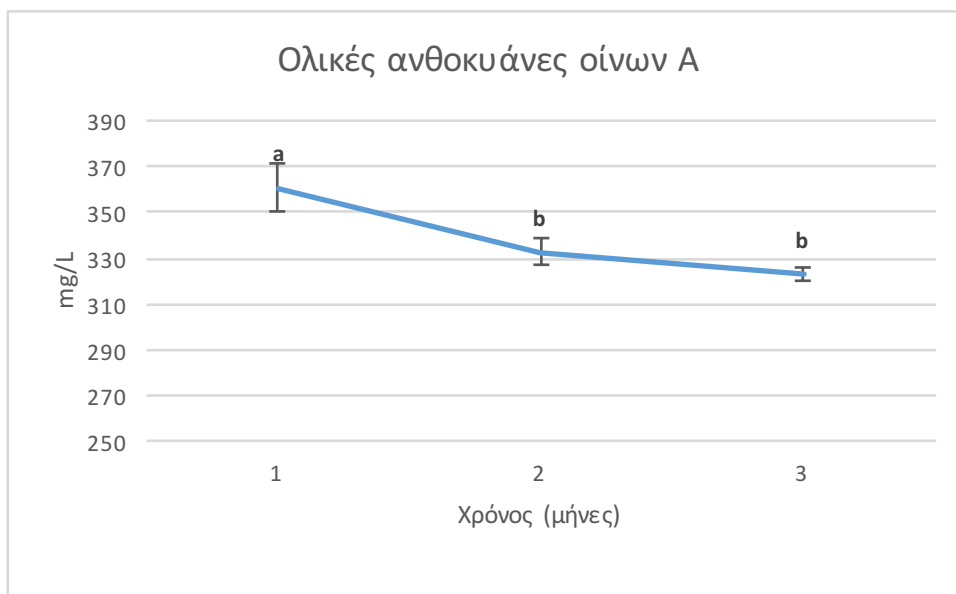
Πίνακας 21: Μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών (mg/L) για τους οίνους AN, A και OV

Οίνος	Ολικές ανθοκυάνες (mg/L)
AN	359,4±4,9 a
A	338,7±4,4 b
OV	287,8±1,3 c

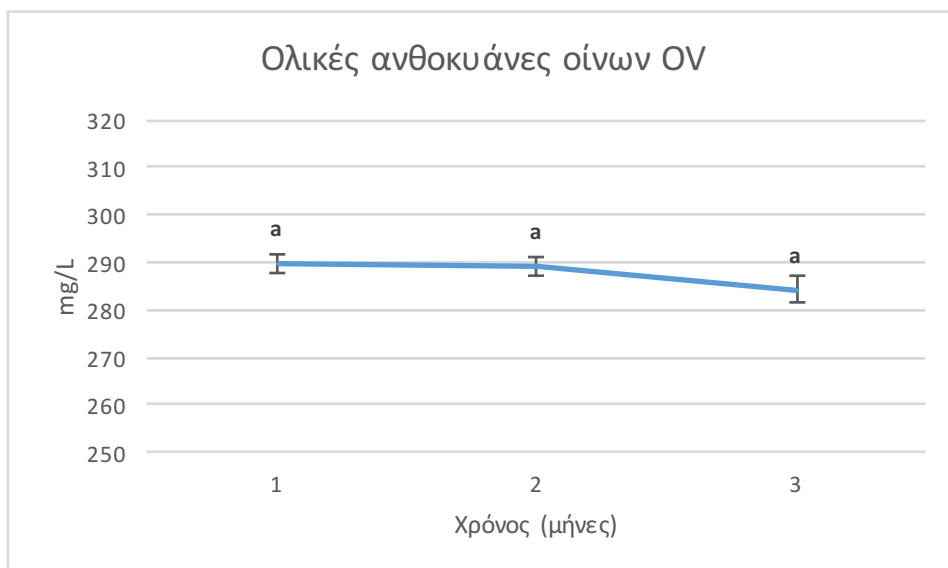
Την υψηλότερη τιμή ολικών ανθοκυανών (mg/L) είχε ο οίνος AN, ακολούθησε ο οίνος A και τη χαμηλότερη τιμή είχε ο οίνος OV, με τις διαφορές να είναι στατιστικώς σημαντικές.



Διάγραμμα 44: Μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών (mg/L) για τους οίνους AN ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 45: Μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών (mg/L) για τους οίνους A ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

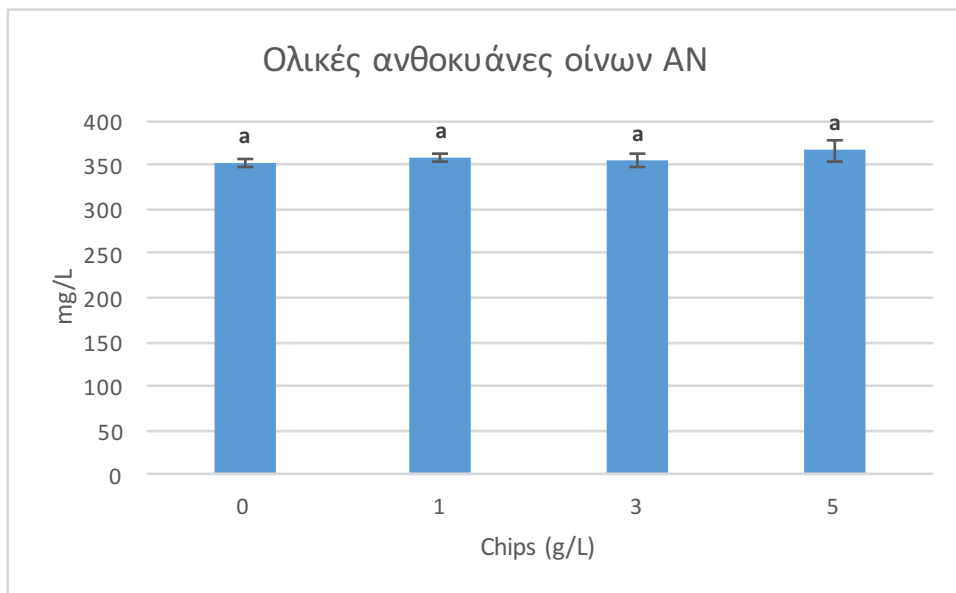


Διάγραμμα 46: Μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών (mg/L) για τους οίνους ΟV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

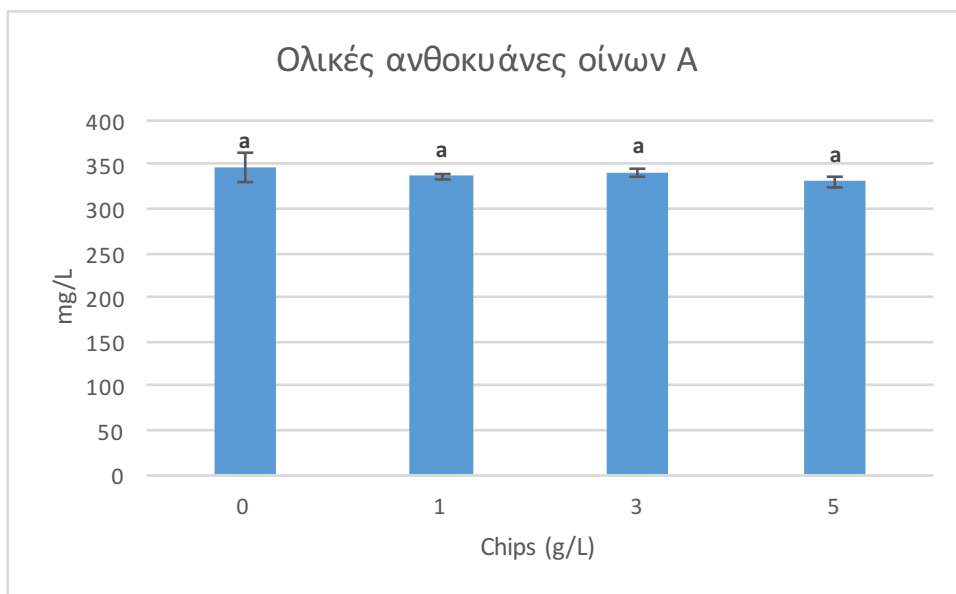
Στα προηγούμενα διαγράμματα (44,45,46) παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών (mg/L) για τους τρεις οίνους της μελέτης ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός. Οι ολικές ανθοκυάνες των οίνων AN και A σημείωσαν στατιστικώς σημαντική μείωση από τον πρώτο στον δεύτερο μήνα παραμονής και μία μικρότερη μείωση από τον δεύτερο στον τρίτο. Στους οίνους ΟV δεν μετρήθηκε κάποια στατιστικώς σημαντική μεταβολή. Η μείωση της τιμής αποδίδεται κατά βάση στη συμπλοκοποίηση των ελεύθερων ανθοκυανών με τις τανίνες προς σχηματισμό πολυμερών χρωστικών. Στον πίνακα 22 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές.

Πίνακας 22: Μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών (mg/L) για τους οίνους AN, A και ΟV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

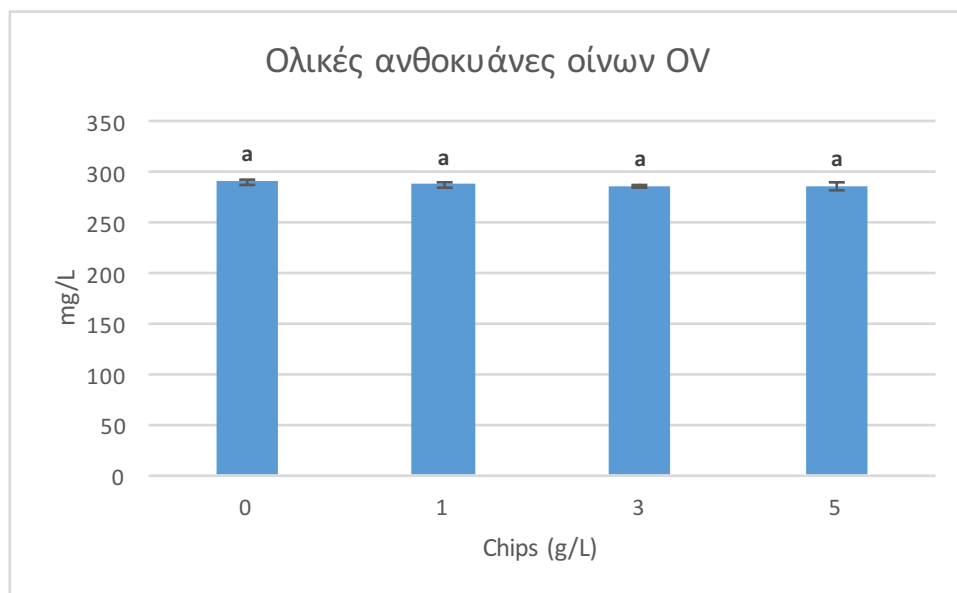
Οίνος	Ολικές ανθοκυάνες (mg/L)		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
AN	400,3±7,3 a	341,2±3,4 b	336,8±3,3 b
A	360,6±10,4 a	332,5±5,8 b	323,1±2,8 b
ΟV	289,9±2,0	289,4±2,0 a	284,2±2,8 a



Διάγραμμα 47: Μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών (mg/L) για τους οίνους AN ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 48: Μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών (mg/L) για τους οίνους A ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



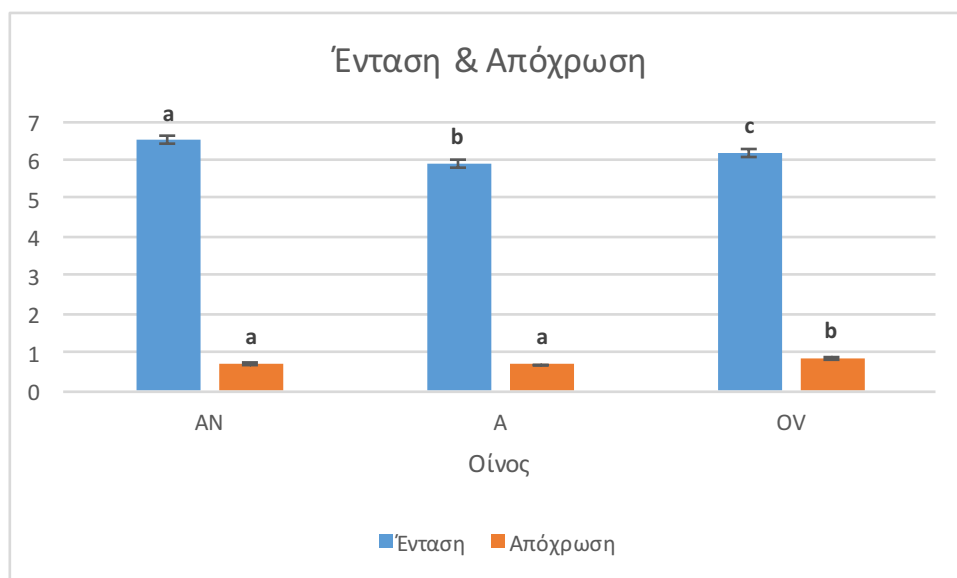
Διάγραμμα 49: Μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών (mg/L) για τους οίνους OV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Στα παραπάνω διαγράμματα (47,48,49) παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών των τριών οίνων ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός. Η συγκέντρωση των ολικών ανθοκυανών καθενός από τους οίνους έδειξε αμελητέα εξάρτηση από την συγκέντρωση του ξύλου, καθώς οι μέσοι όροι για τις 4 συγκεντρώσεις ξύλου είχαν παραπλήσιες τιμές χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές. Αυτό δείχνει πως ο εμπλουτισμός των οίνων σε ελλαγικές τανίνες δεν επιτάχυνε τον πολυμερισμό των ανθοκυανών. Στον πίνακα 23 αναγράφονται οι ακριβείς τιμές.

Πίνακας 23: Μέσοι όροι των Ολικών ανθοκυανών (mg/L) για τους οίνους AN, A και OV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Οίνος	Ολικές ανθοκυάνες (mg/L)			
	0 g/L chips	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
AN	351,6±4,2 a	357,9±5,1 a	354,0±7,1 a	366,4±11,9 a
A	346,8±16,2 a	336,5±3,2 a	341,2±4,6 a	330,4±5,3 a
OV	291,2±2,7 a	287,4±2,8 a	286,2±1,9 a	286,5±3,2 a

δ) Ένταση & Απόχρωση

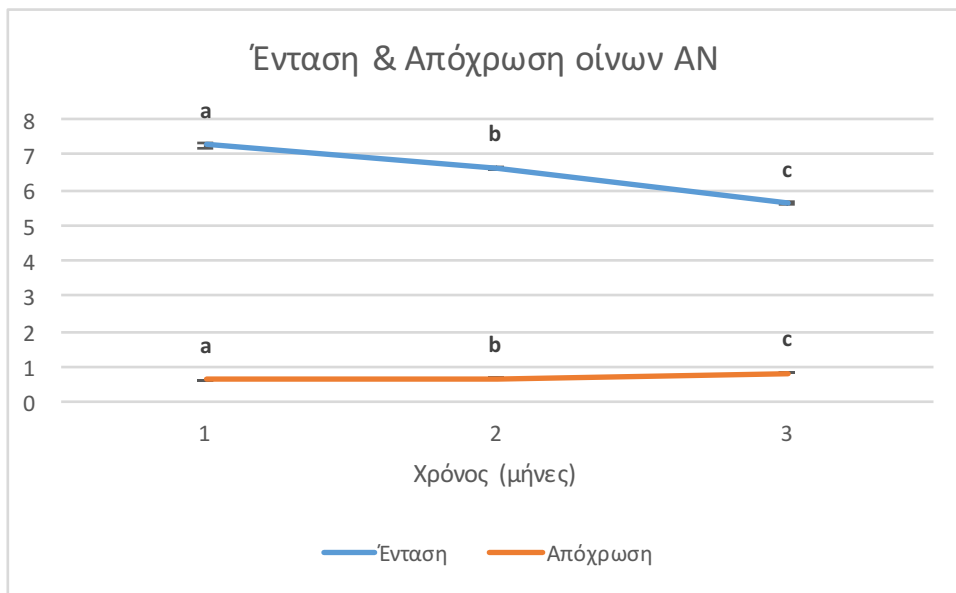


Διάγραμμα 50: Μέσοι όροι χρωματικής Έντασης και Απόχρωσης για τους οίνους AN, A και OV

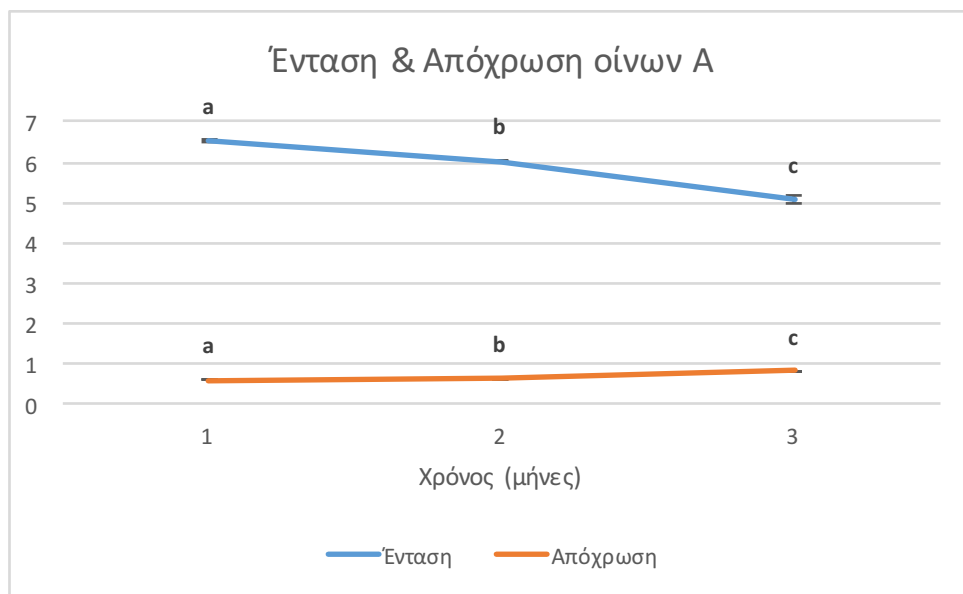
Πίνακας 24: Μέσοι όροι χρωματικής Έντασης και Απόχρωσης για τους τρεις οίνους

Οίνος	Ένταση	Απόχρωση
AN	6,50±0,10 a	0,704±0,013 a
A	5,89±0,08 b	0,690±0,012 a
OV	6,18±0,09 c	0,849±0,010 b

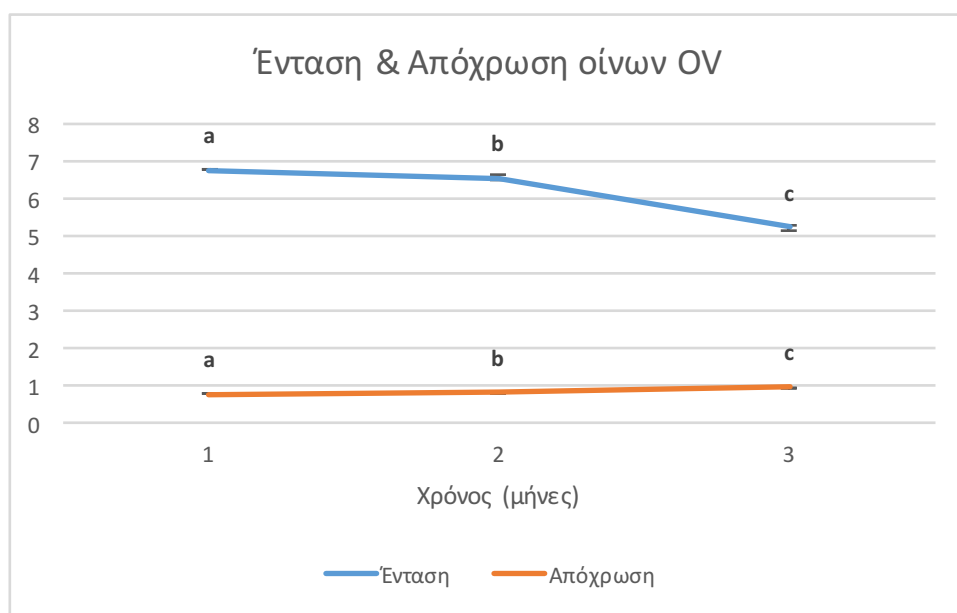
Εδώ παρουσιάζονται οι μέσοι όροι Έντασης χρώματος και Απόχρωσης που λήφθηκαν από τη μέθοδο του Somers για τους τρεις οίνους. Την υψηλότερη Ένταση είχε ο οίνος AN, ακολούθησε ο OV, και η χαμηλότερη τιμή μετρήθηκε στον οίνο A. Οι διαφορές τους ήταν στατιστικώς σημαντικές. Ο οίνος OV είχε την υψηλότερη τιμή Απόχρωσης με στατιστικά σημαντική διαφορά από τους A και AN.



Διάγραμμα 51: Μέσοι όροι χρωματικής Έντασης και Απόχρωσης για τους οίνους AN ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 52: Μέσοι όροι χρωματικής Έντασης και Απόχρωσης για τους οίνους A ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 53: Μέσοι όροι χρωματικής Έντασης και Απόχρωσης για τους οίνους OV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

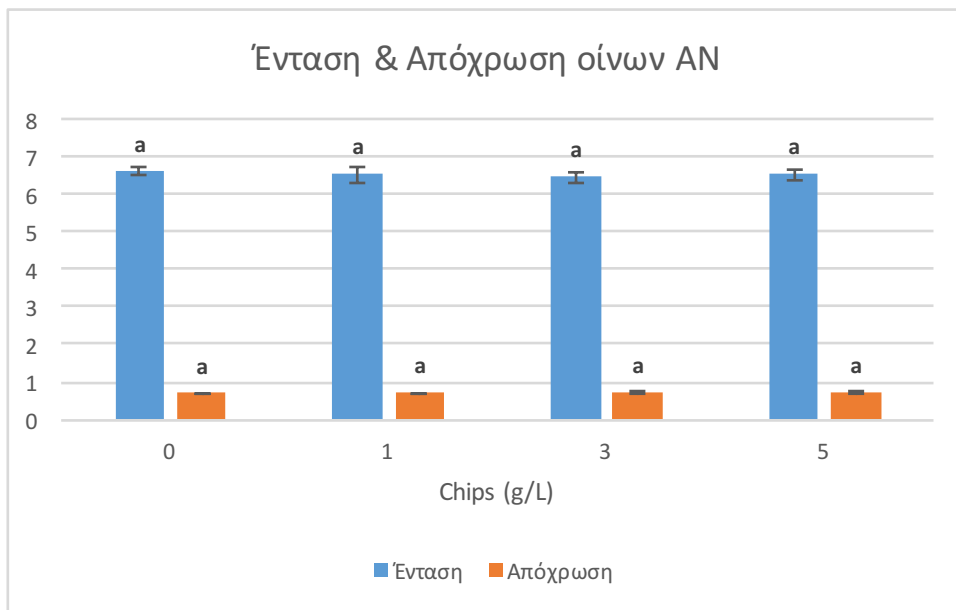
Τα παραπάνω διαγράμματα δείχνουν τους μέσους όρους της χρωματικής Έντασης και της Απόχρωσης των τριών οίνων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός. Και στους τρεις οίνους η χρωματική Ένταση σημειώνει στατιστικά σημαντική μείωση για κάθε επιπλέον μήνα παραμονής ενώ αντίθετα η Απόχρωση αυξάνεται για κάθε επιπλέον μήνα με στατιστική σημαντικότητα. Η μείωση της Έντασης και η αύξηση της Απόχρωσης οφείλονται στη μείωση της A520.MW και στην αύξηση της A420.MW. Στους πίνακες 25 και 26 περιέχονται τα ακριβή αποτελέσματα.

Πίνακας 25: Μέσοι όροι της χρωματικής Έντασης για τους οίνους AN, A και OV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

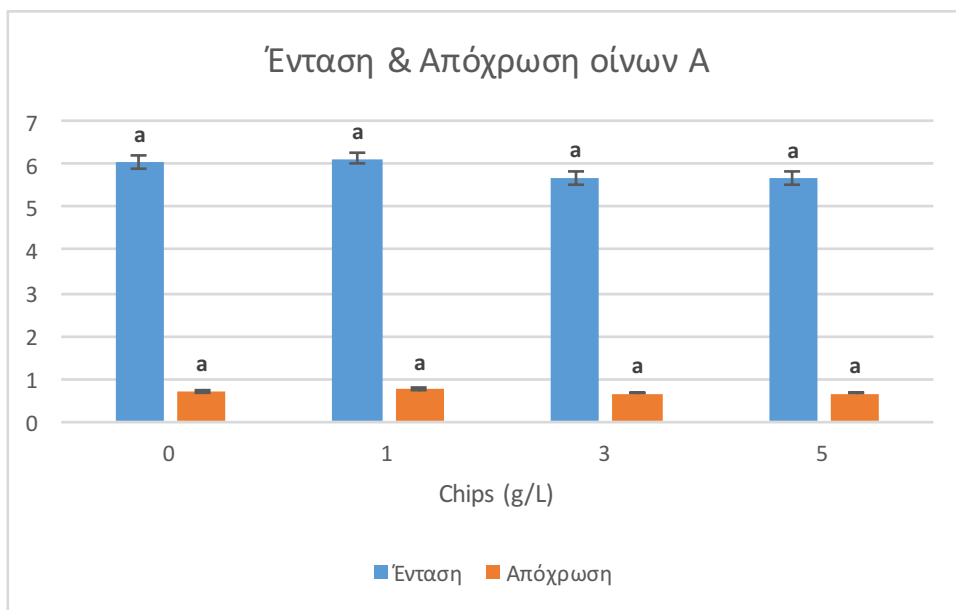
Οίνος	Ένταση		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
AN	7,28±0,07 a	6,62±0,02 b	5,60±0,04 c
A	6,54±0,06 a	6,04±0,02 b	5,07±0,08 c
OV	6,77±0,03 a	6,54±0,06 b	5,22±0,06 c

Πίνακας 26: Μέσοι όροι της Απόχρωσης για τους οίνους AN, A και OV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

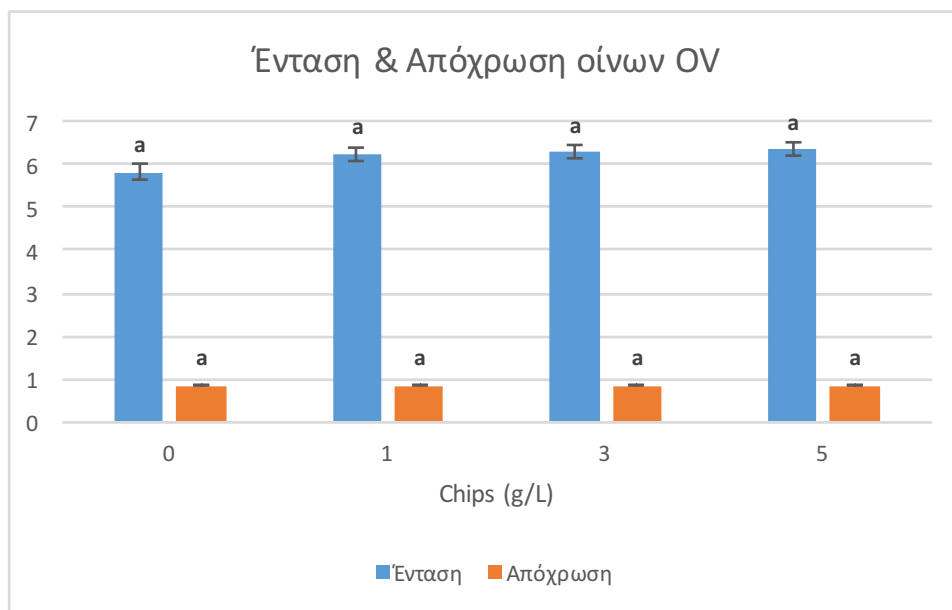
Οίνος	Απόχρωση		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
AN	0,624±0,004 a	0,658±0,003 b	0,831±0,002 c
A	0,611±0,004 a	0,641±0,005 b	0,818±0,012 c
OV	0,779±0,001 a	0,806±0,002 b	0,962±0,003 c



Διάγραμμα 54: Μέσοι όροι χρωματικής Έντασης και Απόχρωσης για τους οίνους AN ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 55: Μέσοι όροι χρωματικής Έντασης και Απόχρωσης για τους οίνους A ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 56: Μέσοι όροι χρωματικής Έντασης και Απόχρωσης για τους οίνους OV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Στα παραπάνω διαγράμματα (54,55,56) διακρίνονται οι μέσοι όροι της χρωματικής Έντασης και της Απόχρωσης των τριών οίνων της μελέτης ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός. Δεν υπάρχουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές τόσο μεταξύ των τιμών της Έντασης όσο και της Απόχρωσης για κανέναν από τους οίνους. Τα ακριβή αποτελέσματα περιέχονται στους πίνακες 27 και 28.

Πίνακας 27: Μέσοι όροι χρωματικής Έντασης για τους οίνους AN, A και OV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

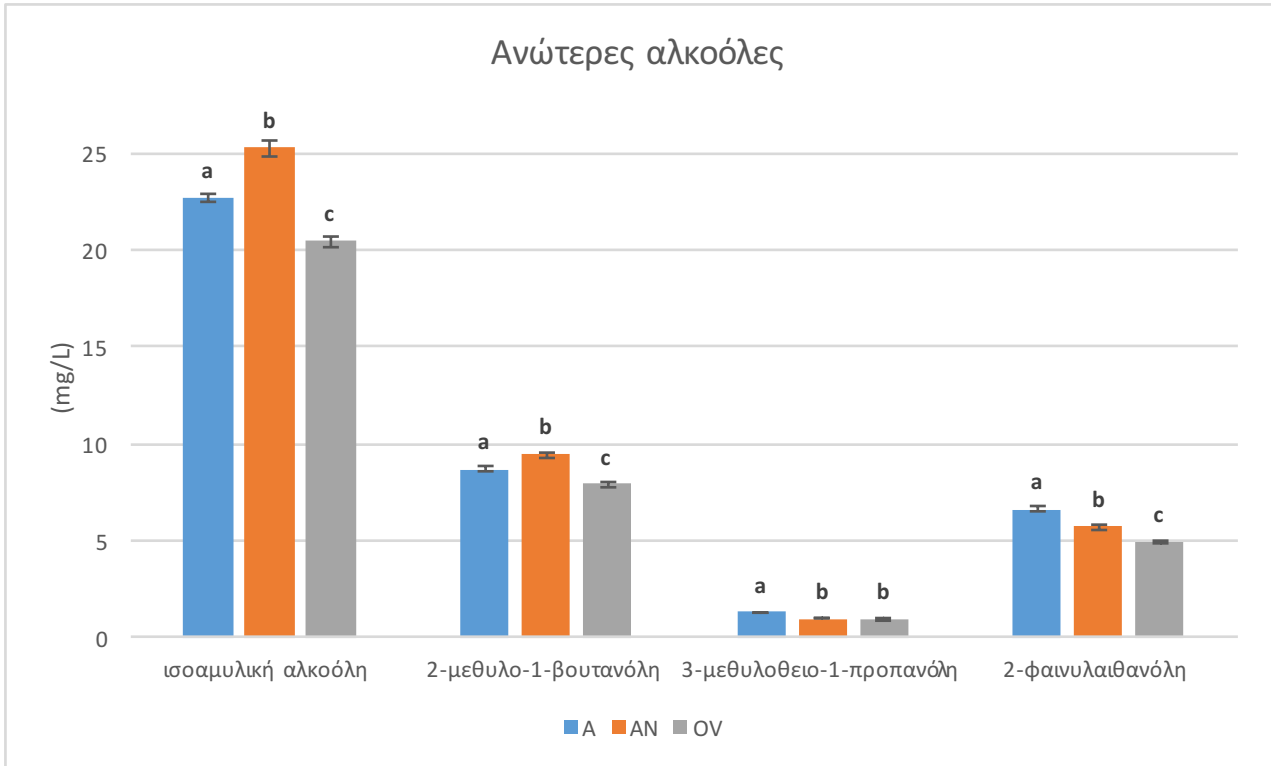
Οίνος	Ένταση			
	0 g/L chips	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
AN	6,60±0,12 a	6,53±0,21 a	6,45±0,16 a	6,53±0,15 a
A	6,05±0,14 a	6,12±0,13 a	5,70±0,16 a	5,68±0,18 a
OV	5,82±0,18 a	6,25±0,16 a	6,28±0,16 a	6,35±0,16 a

Πίνακας 28: Μέσοι όροι Απόχρωσης για τους οίνους AN, A και OV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

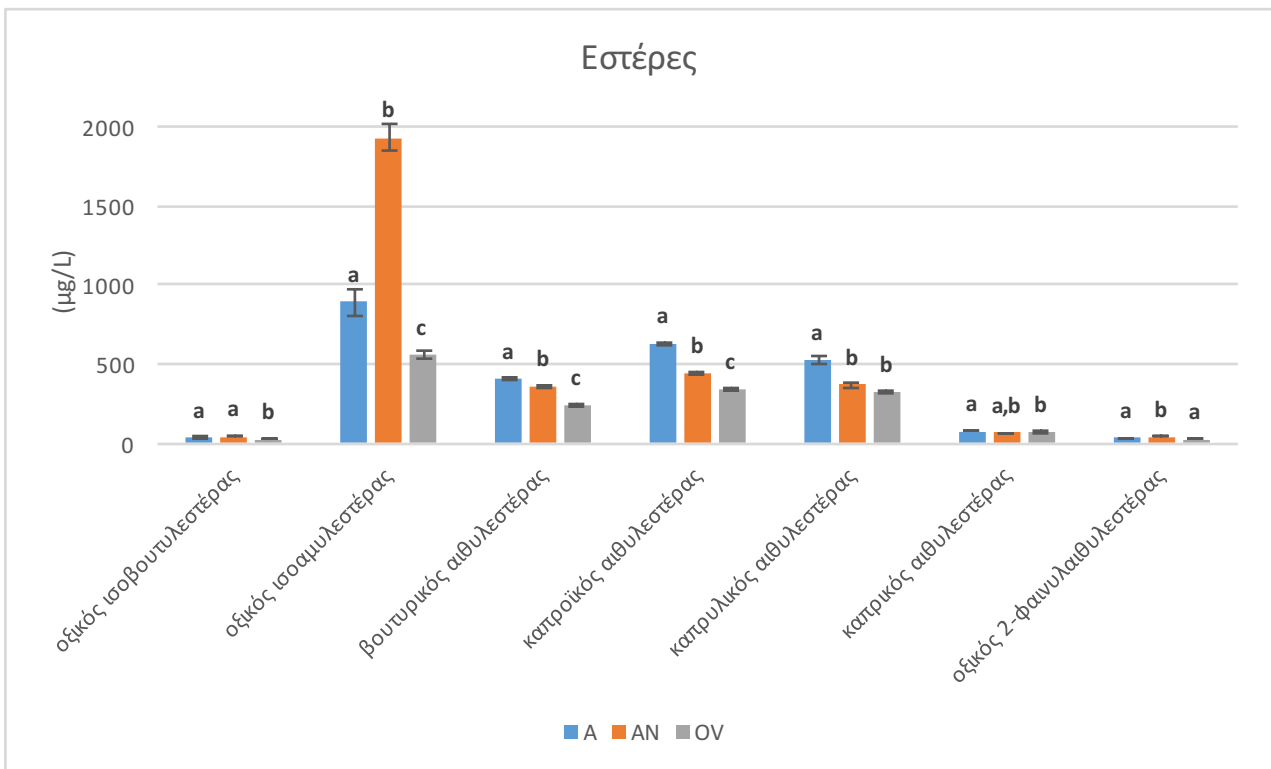
Οίνος	Απόχρωση			
	0 g/L chips	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
AN	0,687±0,030 a	0,695±0,022 a	0,704±0,027 a	0,715±0,022 a
A	0,698±0,024 a	0,741±0,027 a	0,664±0,019 a	0,658±0,018 a
OV	0,844±0,020 a	0,848±0,019 a	0,852±0,019 a	0,851±0,021 a

4) Πτητικές ενώσεις

α) Αλκοόλες και Εστέρες



Διάγραμμα 57: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (mg/L) των πτητικών αλκοολών των οίνων A, AN και OV



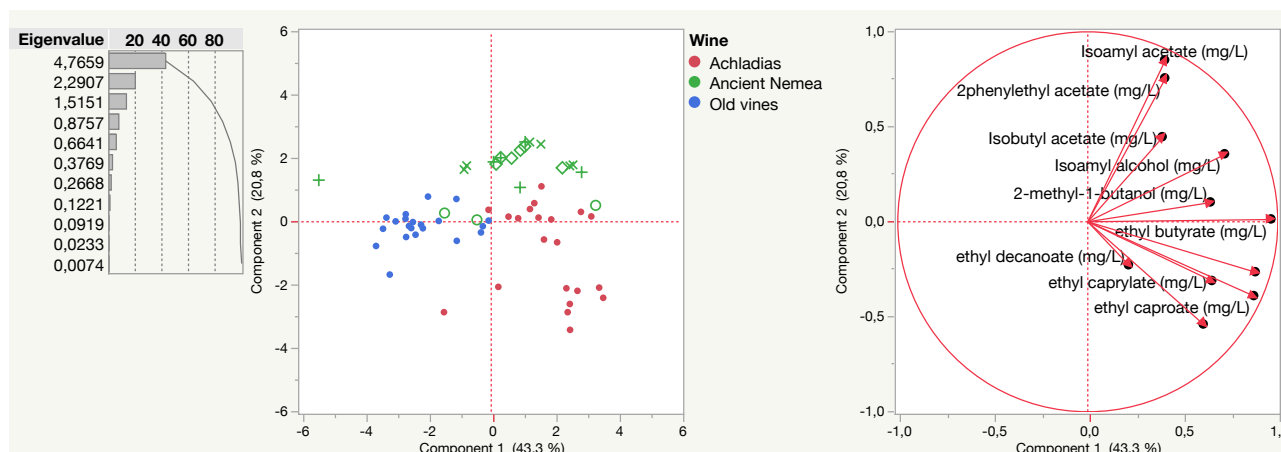
Διάγραμμα 58: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (μg/L) των πτητικών εστέρων των οίνων A, AN και OV

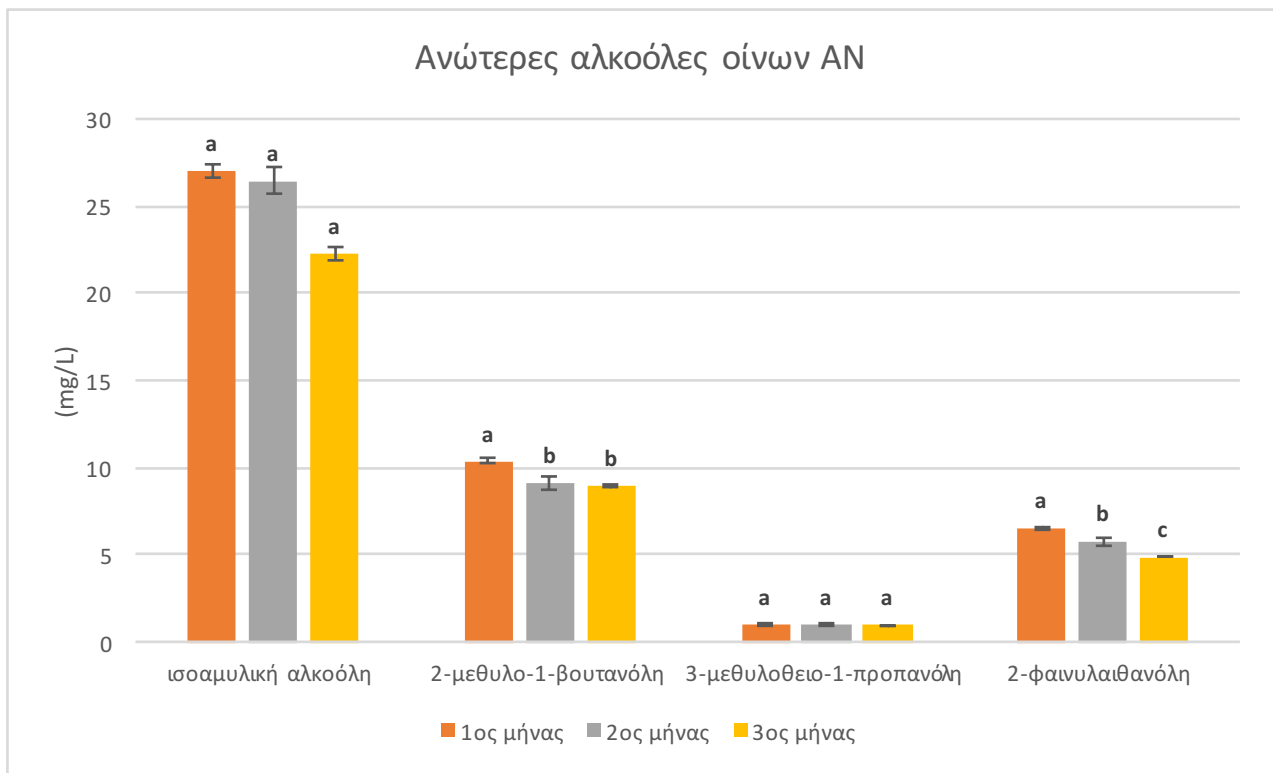
Πίνακας 29: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των πτητικών αλκοολών και εστέρων για τους οίνους AN, A και OV

Πτητική ένωση	Οίνος A	Οίνος AN	Οίνος OV
ισοαμυλική αλκοόλη (mg/L)	22,700±0,220 a	25,229±0,388 b	20,433±0,244 c
2-μεθυλο-1-βουτανόλη (mg/L)	8,719±0,127 a	9,455±0,158 b	7,903±0,123 c
3-μεθυλοθειο-1-προπανόλη (mg/L)	1,308±0,012 a	0,991±0,016 b	0,955±0,015 b
2-φαινυλαιθανόλη (mg/L)	6,649±0,090 a	5,725±0,118 b	4,929±0,082 c
οξικός ισοβουτυλεστέρας (mg/L)	0,036±0,003 a	0,043±0,002 a	0,025±0,003 b
οξικός ισοαμυλεστέρας (mg/L)	0,891±0,080 a	1,933±0,079 b	0,560±0,027 c
βουτυρικός αιθυλεστέρας (mg/L)	0,403±0,006 a	0,364±0,007 b	0,242±0,004 c
καπροϊκός αιθυλεστέρας (mg/L)	0,633±0,010 a	0,445±0,011 b	0,342±0,006 c
καπρυλικός αιθυλεστέρας (mg/L)	0,525±0,020 a	0,368±0,017 b	0,326±0,010 b
καπρικός αιθυλεστέρας (mg/L)	0,075±0,003 a	0,063±0,004 a,b	0,073±0,003 b
οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας (mg/L)	0,032±0,002 a	0,042±0,001 b	0,028±0,000 a

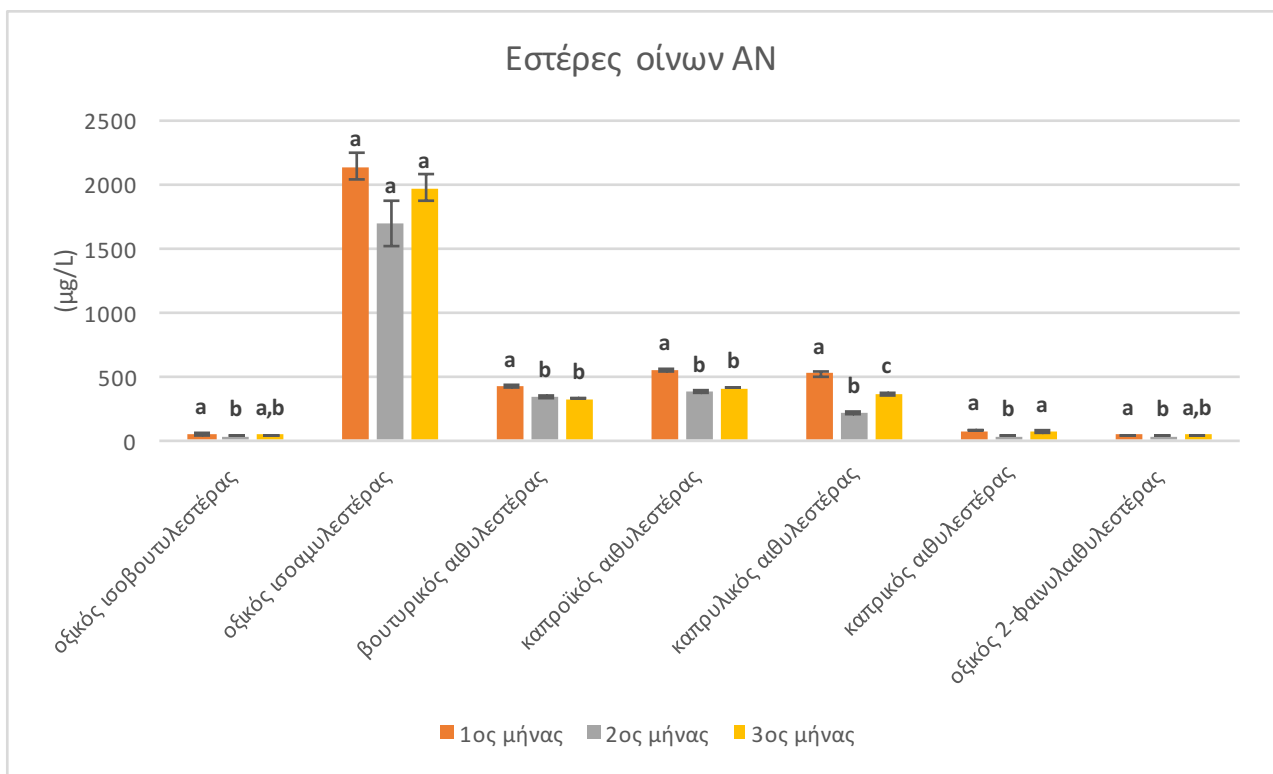
Στα διαγράμματα 57 και 58 αποτυπώνονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των πτητικών ενώσεων (αλκοόλες και εστέρες) για καθέναν από τους 3 οίνους. Ο οίνος AN είχε την υψηλότερη συγκέντρωση ισοαμυλικής αλκοόλης, 2-μεθυλο-1-βουτανόλης, οξικού ισοαμυλεστέρα και οξικού 2-φαινυλαιθυλεστέρα. Ο οίνος A είχε την υψηλότερη συγκέντρωση 3-μεθυλοθειο-1-προπανόλης, 2-φαινυλοαιθανόλης, βουτυρικού αιθυλεστέρα, καπροϊκού και καπρυλικού αιθυλεστέρα. Το παρακάτω διάγραμμα Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) δείχνει την εξάρτηση των συγκεντρώσεων των πτητικών εστέρων και αλκοολών από το αμπελοτόπι:

Παρουσίαση Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης των πτητικών αλκοολών και εστέρων

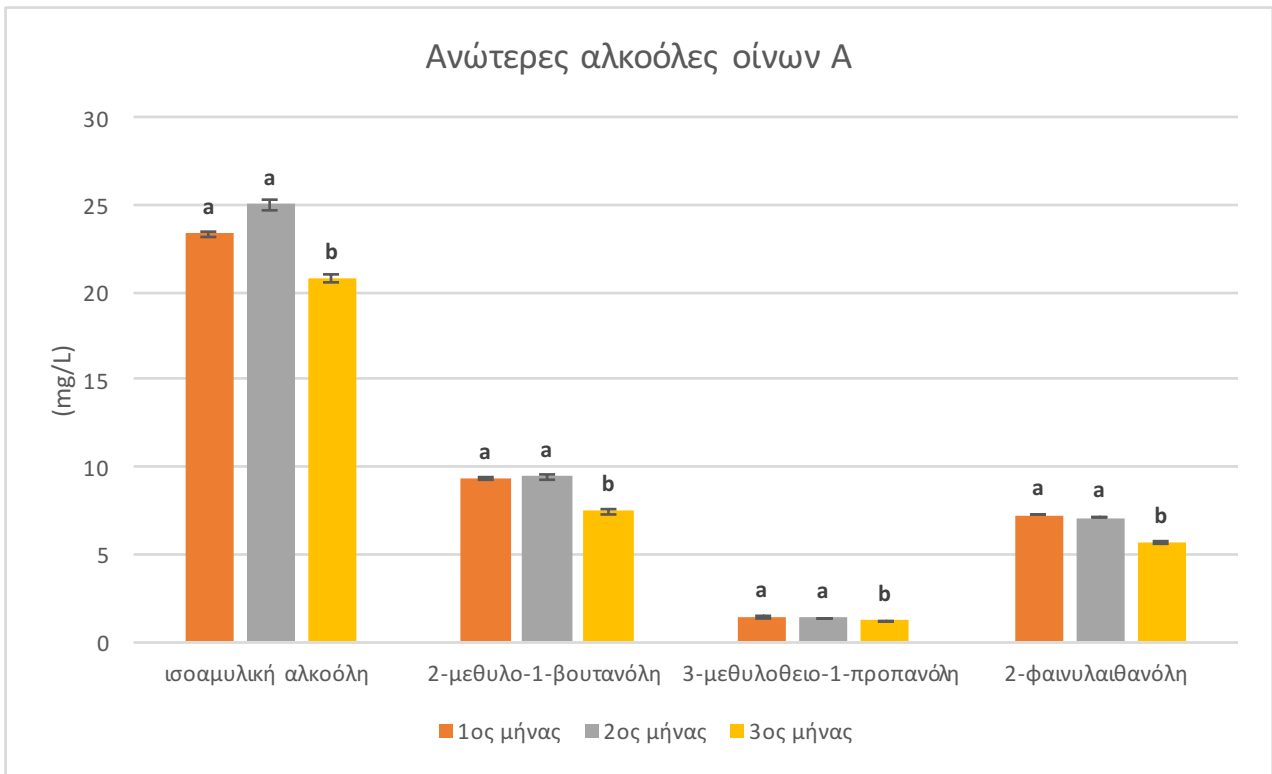




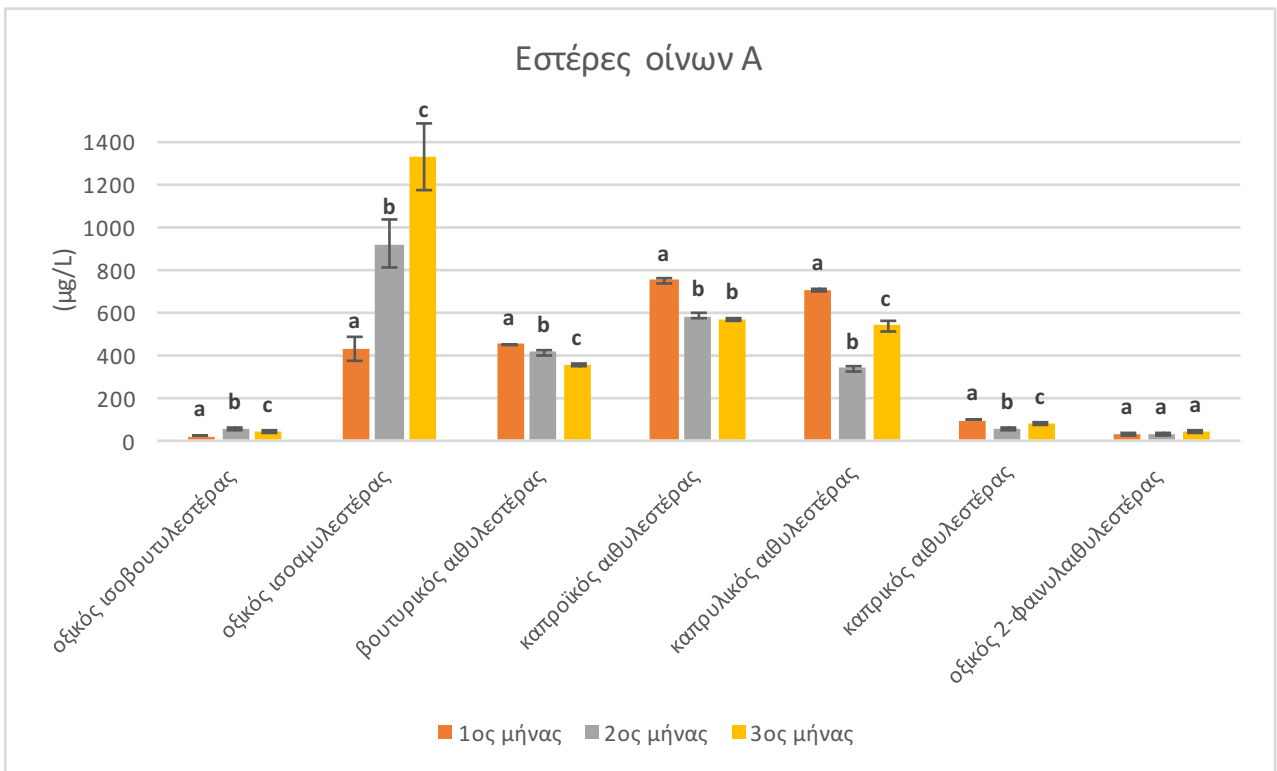
Διάγραμμα 59: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (mg/L) των πτητικών αλκοολών των οίνων AN ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



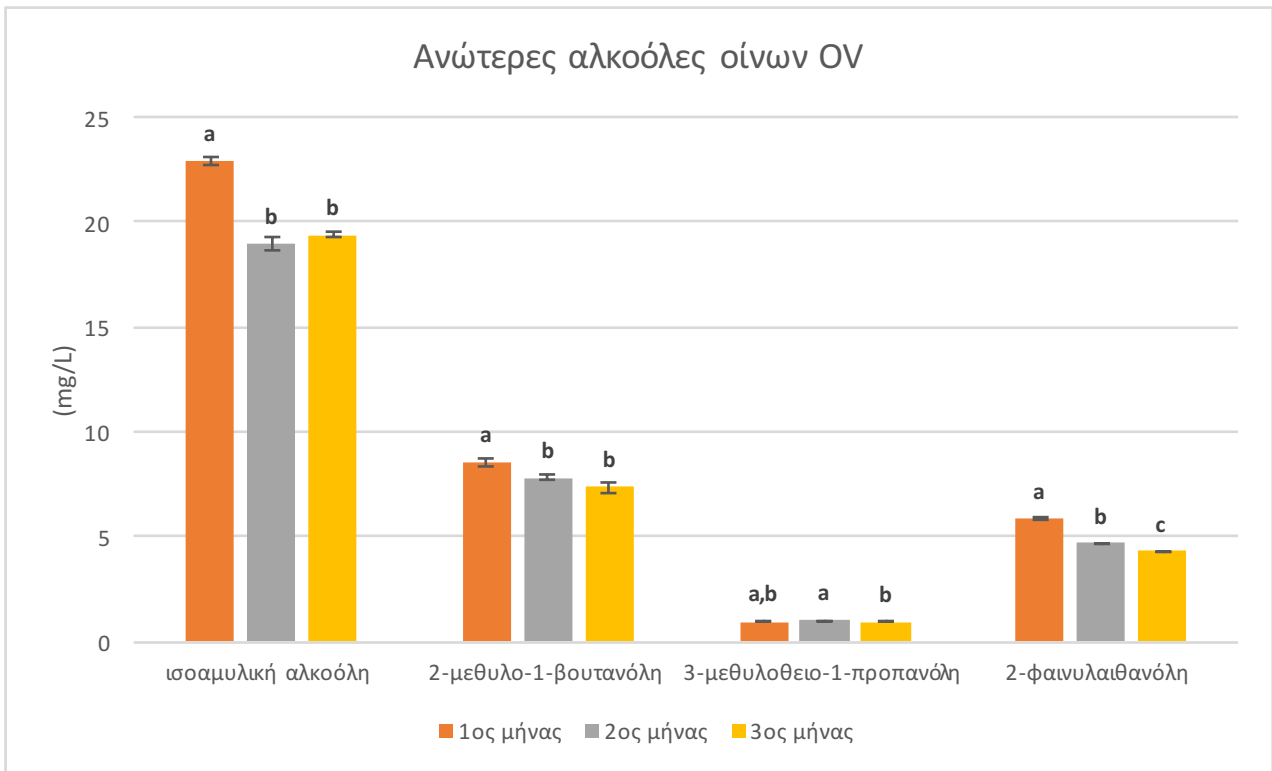
Διάγραμμα 60: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (µg/L) των πτητικών εστέρων των οίνων AN ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



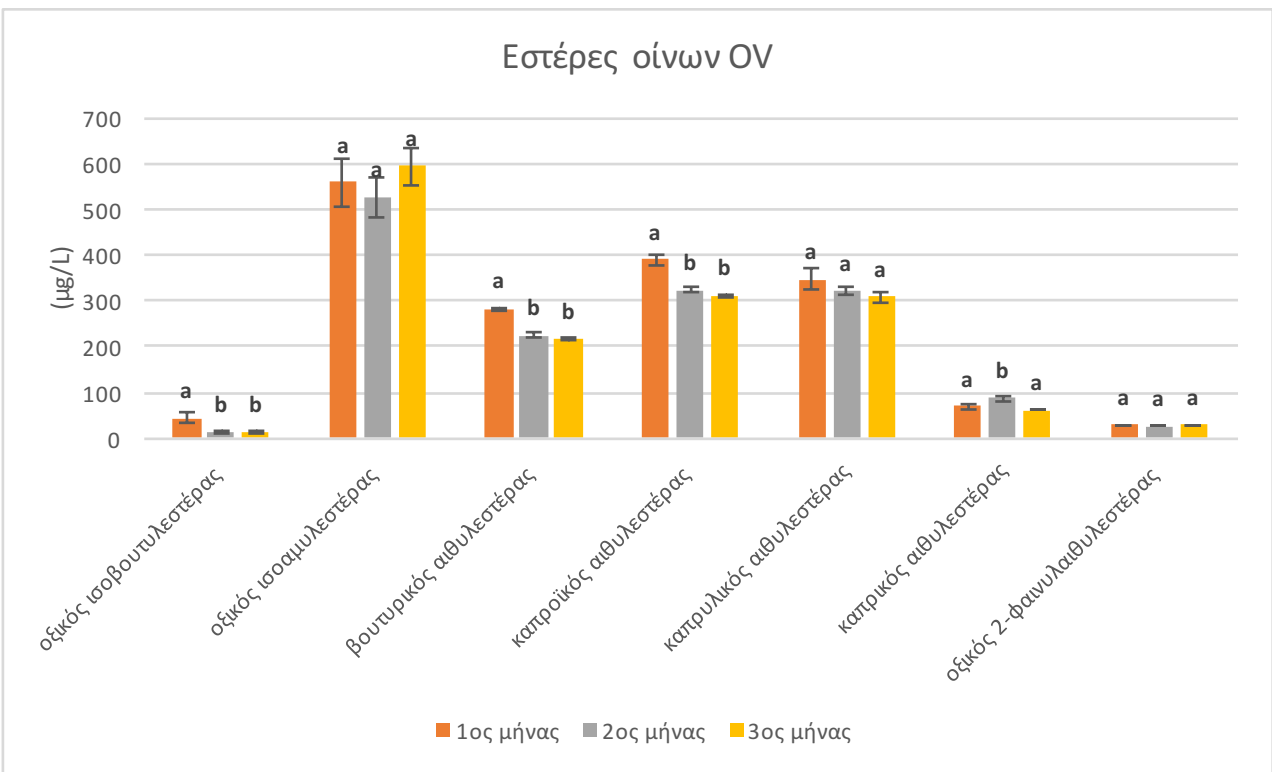
Διάγραμμα 61: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (mg/L) των πτητικών αλκοολών των οίνων Α ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 62: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (µg/L) των πτητικών εστέρων των οίνων Α ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 63: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (mg/L) των πτητικών αλκοολών των οίνων ΟΥ ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 64: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (μg/L) των πτητικών εστέρων των οίνων ΟΥ ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

Στα παραπάνω (διαγράμματα 59-64) διακρίνονται οι μέσοι όροι των πτητικών αλκοολών και εστέρων των οίνων AN,A και OV ως προς το χρόνο. Γίνεται φανερό ότι οι συγκεντρώσεις της πλειονότητας των πτητικών ενώσεων των τριών οίνων και ειδικά των αλκοολών με την πάροδο του χρόνου μειώνεται, γεγονός που αποδίδεται στην εξάτμιση και εκφράζεται ως μείωση του αρώματος των οίνων. Όμως, αυτό δεν ισχύει απόλυτα για τους εστέρες, οι οποίοι σε ορισμένες περιπτώσεις αυξάνονται και αυτό μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό εστέρων από την ένωση των αλκοολών με καρβοξυλικά οξέα κατά την παλαίωση των οίνων. Τα ακριβή αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες 30,31 και 32.

Πίνακας 30: Μέσοι όροι πτητικών αλκοολών και εστέρων για τους οίνους AN ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

Πτητική ένωση	Οίνος AN-συγκέντρωση (mg/L)		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
ισοαμυλική αλκοόλη	27,018±0,389 a	26,420±0,746 a	22,250±0,313 b
2-μεθυλο-1-βουτανόλη	10,339±0,149 a	9,098±0,383 b	8,928±0,099 b
3-μεθυλοθειο-1-προπανόλη	0,999±0,039 a	1,006±0,026 a	0,968±0,009 a
2-φαινυλαιθανόλη	6,522±0,079 a	5,777±0,248 b	4,875±0,034 c
οξικός ισοβουτυλεστέρας	0,049±0,002 a	0,038±0,004 b	0,041±0,002 a,b
οξικός ισοαμυλεστέρας	2,139±0,101 a	1,693±0,179 a	1,967±0,105 a
βουτυρικός αιθυλεστέρας	0,420±0,005 a	0,343±0,013 b	0,327±0,003 b
καπροϊικός αιθυλεστέρας	0,548±0,012 a	0,379±0,015 b	0,408±0,004 b
καπρυλικός αιθυλεστέρας	0,521±0,021 a	0,215±0,011 b	0,368±0,012 c
καπρικός αιθυλεστέρας	0,079±0,004 a	0,039±0,009 b	0,070±0,003 a
οξικός 2- φαινυλαιθυλεστέρας	0,045±0,001 a	0,039±0,002 b	0,042±0,001 a,b

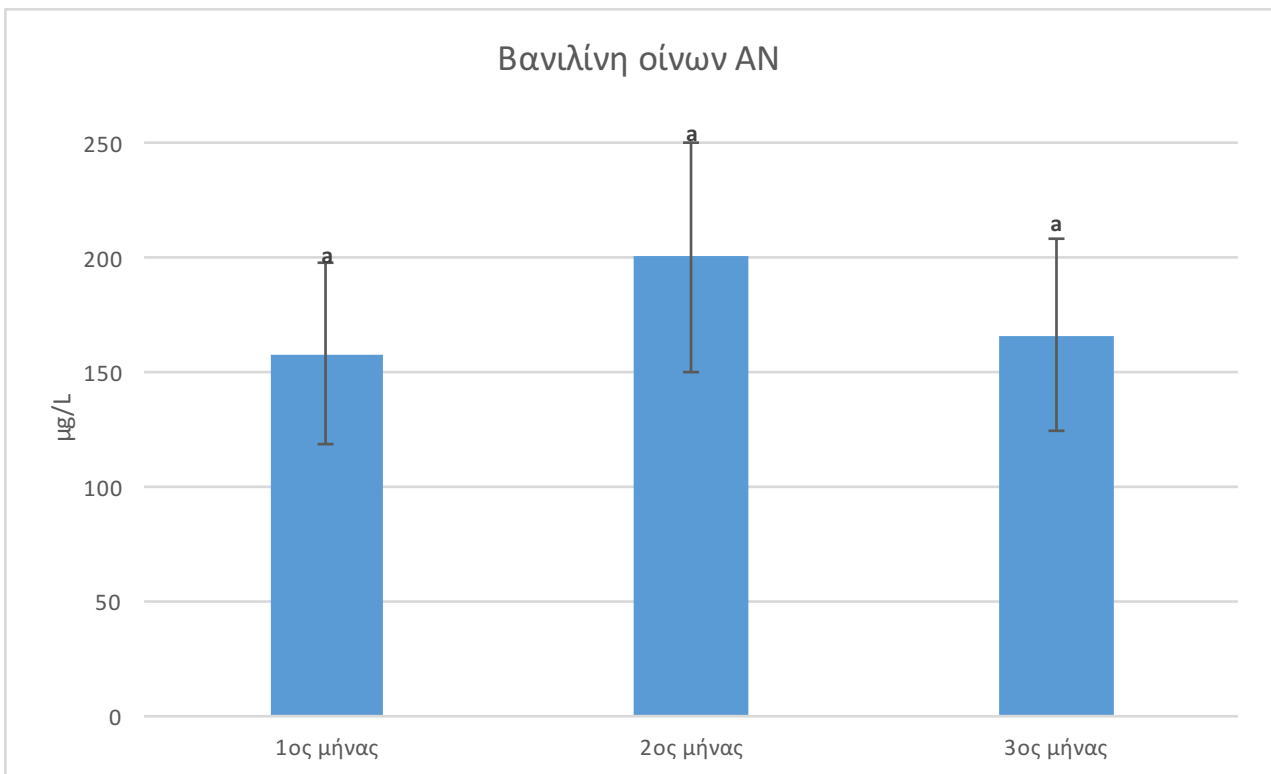
Πίνακας 31: Μέσοι όροι πτητικών αλκοολών και εστέρων για τους οίνους Α ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

Πτητική ένωση	Οίνος Α-συγκέντρωση (mg/L)		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
ισοαμυλική αλκοόλη	23,329±0,145 a	24,996±0,341 a	20,774±0,241 b
2-μεθυλο-1-βουτανόλη	9,311±0,061 a	9,404±0,100 a	7,442±0,169 b
3-μεθυλοθειο-1-προπανόλη	1,383±0,008 a	1,352±0,016 a	1,190±0,008 b
2-φαινυλαιθανόλη	7,228±0,037 a	7,097±0,034 a	5,621±0,052 b
οξικός ισοβουτυλεστέρας	0,018±0,002 a	0,054±0,005 b	0,038±0,005 c
οξικός ισοαμυλεστέρας	0,430±0,058 a	0,918±0,114 b	1,325±0,160 c
βουτυρικός αιθυλεστέρας	0,447±0,005 a	0,412±0,010 b	0,350±0,007 c
καπροϊικός αιθυλεστέρας	0,746±0,007 a	0,583±0,007 b	0,568±0,009 b
καπρυλικός αιθυλεστέρας	0,705±0,009 a	0,335±0,013 b	0,534±0,023 c
καπρικός αιθυλεστέρας	0,096±0,003 a	0,053±0,004 b	0,077±0,002 c
οξικός 2- φαινυλαιθυλεστέρας	0,027±0,001 a	0,031±0,004 a	0,039±0,005 a

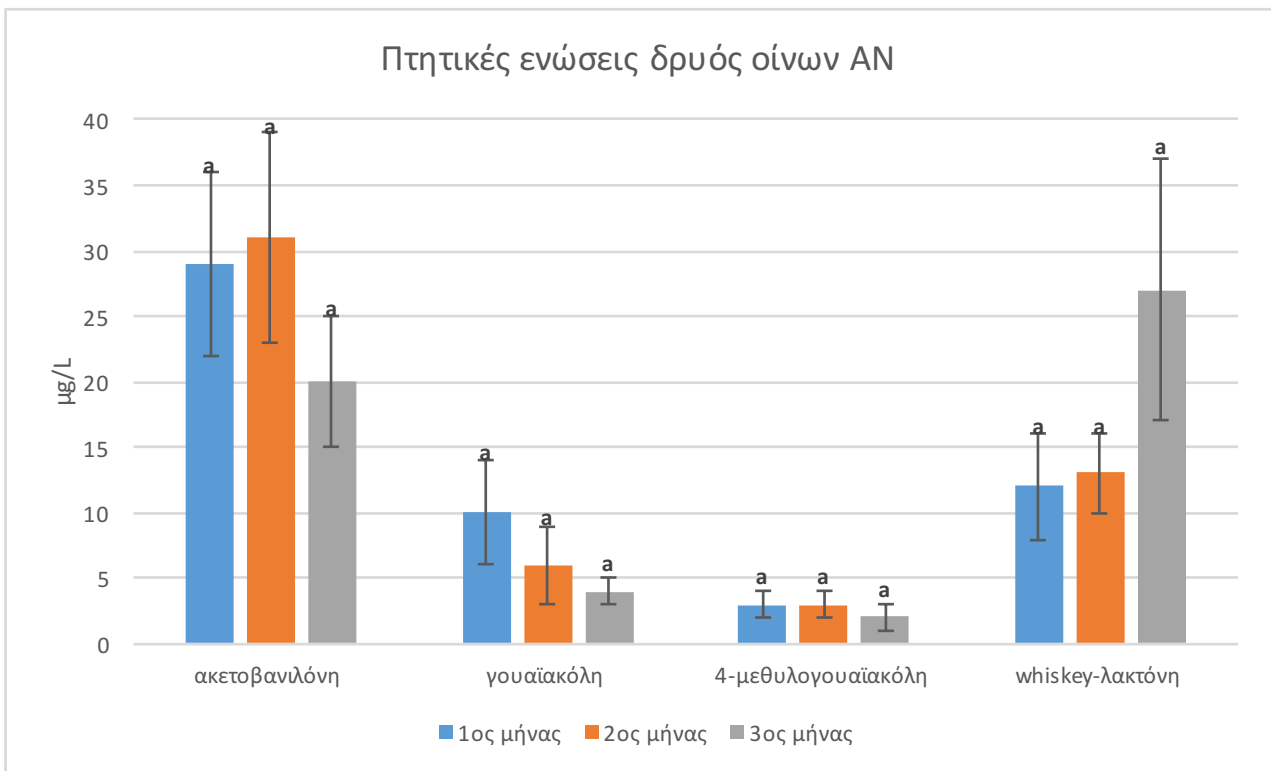
Πίνακας 32: Μέσοι όροι πτητικών αλκοολών και εστέρων για τους οίνους OV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

Πτητική ένωση	Οίνος OV-συγκέντρωση (mg/L)		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
ισοαμυλική αλκοόλη	22,940±0,219 a	18,964±0,264 b	19,396±0,133 b
2-μεθυλο-1-βουτανόλη	8,558±0,194 a	7,811±0,128 b	7,341±0,228 b
3-μεθυλοθειο-1-προπανόλη	0,948±0,041 a,b	1,001±0,010 a	0,915±0,010 b
2-φαινυλαιθανόλη	5,852±0,020 a	4,661±0,020 b	4,275±0,045 c
οξικός ισοβουτυλεστέρας	0,045±0,009 a	0,014±0,002 b	0,014±0,002 b
οξικός ισοαμυλεστέρας	0,558±0,055 a	0,526±0,046 a	0,594±0,041 a
βουτυρικός αιθυλεστέρας	0,284±0,003 a	0,225±0,005 b	0,217±0,003 b
καπροϊικός αιθυλεστέρας	0,389±0,011 a	0,324±0,004 b	0,313±0,003 b
καπρυλικός αιθυλεστέρας	0,348±0,026 a	0,321±0,009 a	0,309±0,011 a
καπρικός αιθυλεστέρας	0,069±0,006 a	0,087±0,006 b	0,062±0,001 a
οξικός 2- φαινυλαιθυλεστέρας	0,028±0,001 a	0,027±0,001 a	0,028±0,001 a

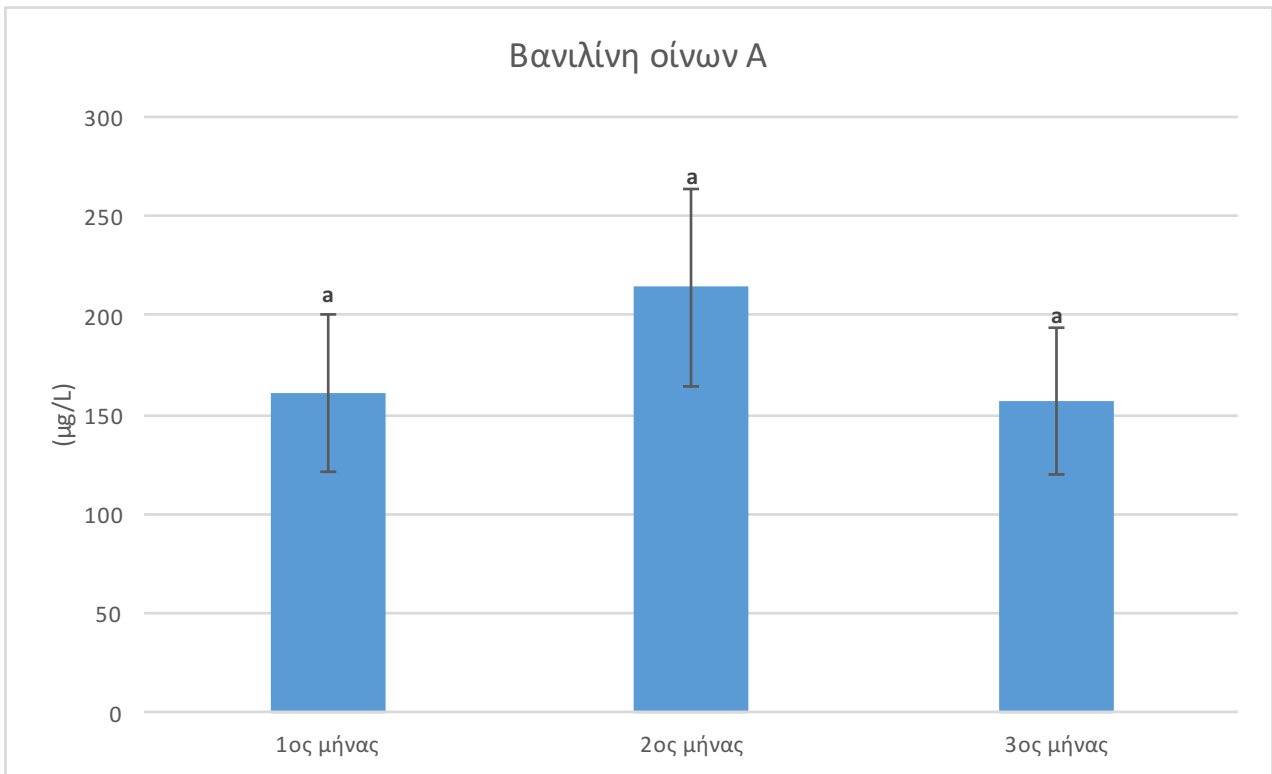
β) Πτητικές ενώσεις δρυός



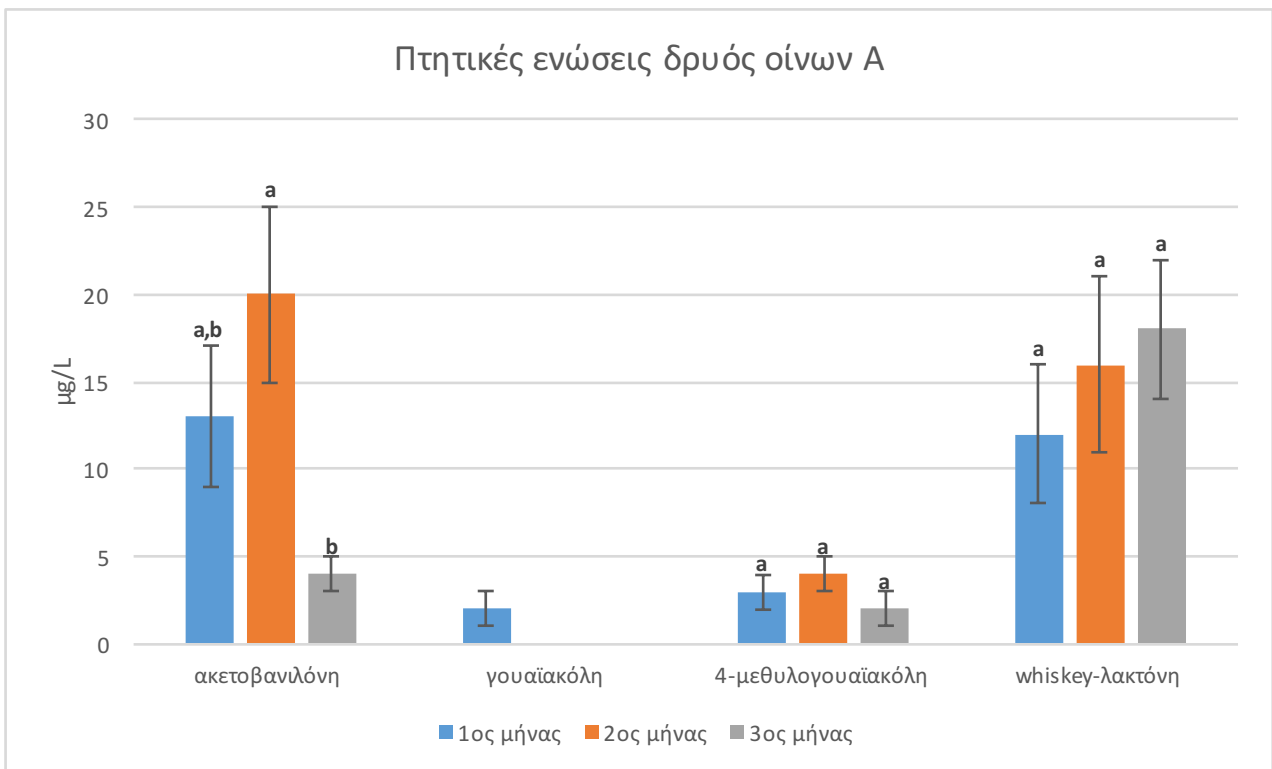
Διάγραμμα 65: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (μg/L) της βανιλίνης στους οίνους AN ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



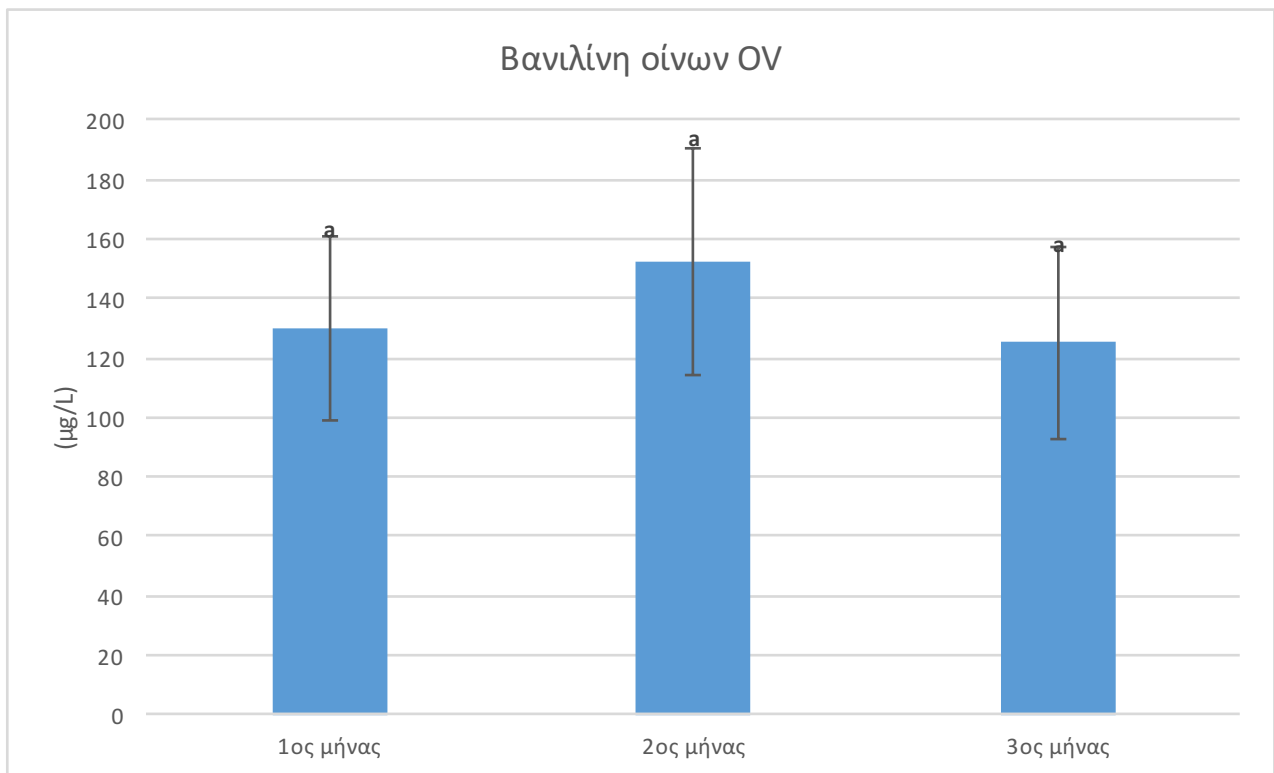
Διάγραμμα 66: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (μg/L) των υπόλοιπων πτητικών ενώσεων της δρυός στους οίνους AN ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



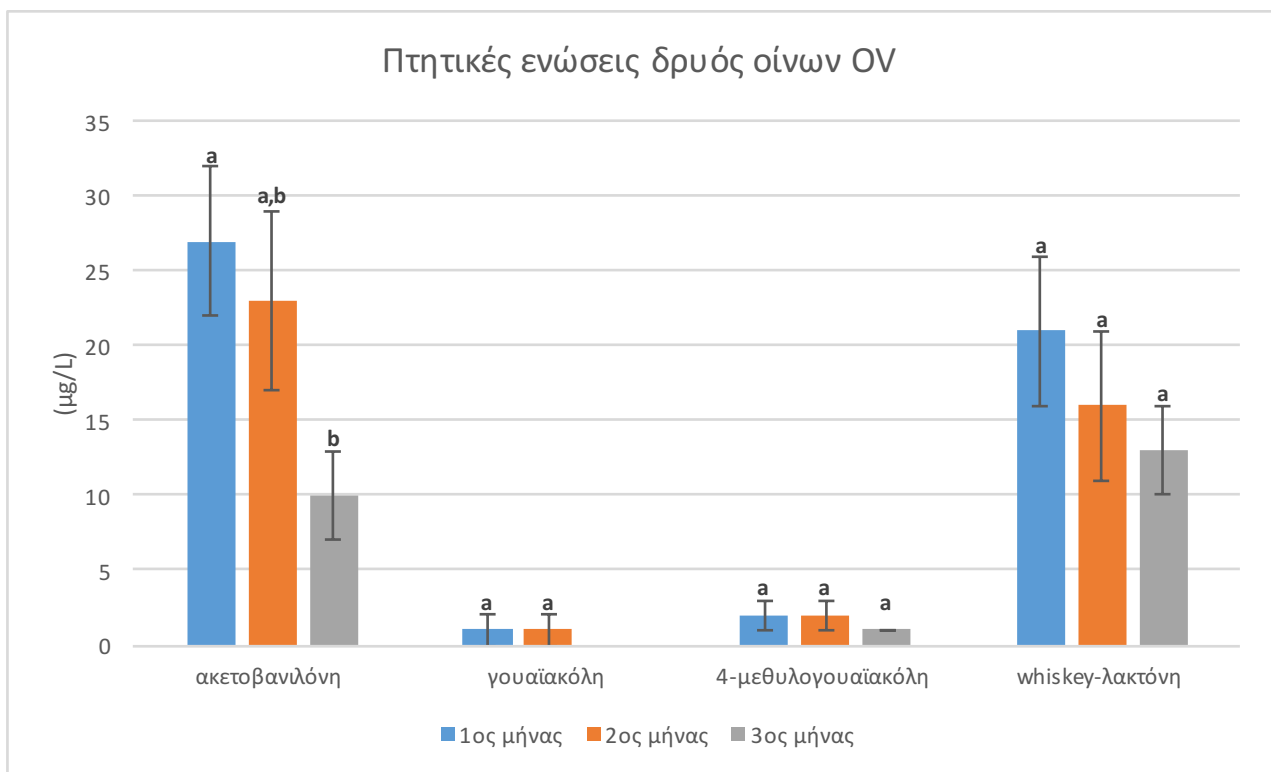
Διάγραμμα 67: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (µg/L) της βανιλίνης στους οίνους Α ως προς το χρόνο παραμονής με τα chirs δρυός



Διάγραμμα 68: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (µg/L) των υπόλοιπων πτητικών ενώσεων της δρυός στους οίνους Α ως προς το χρόνο παραμονής με τα chirs δρυός



Διάγραμμα 69: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (μg/L) της βανιλίνης στους οίνους OV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός



Διάγραμμα 70: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (μg/L) των υπόλοιπων πτητικών ενώσεων της δρυός στους οίνους OV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

Στα παραπάνω διαγράμματα (65-70) παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (mg/L) των πτητικών ενώσεων της δρυός στους τρεις οίνους ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός. Η ένωση που εντοπίστηκε στην υψηλότερη συγκέντρωση σε όλους τους οίνους ήταν η βανιλίνη. Δεν υπάρχει κάποια σαφής τάση στις μεταβολές των συγκεντρώσεων σε συνάρτηση με το χρόνο οι οποίες στην πλειονότητα των περιπτώσεων δεν είναι στατιστικώς σημαντικές. Ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα θα ήταν η αύξηση των συγκεντρώσεων προοδευτικά με το χρόνο. Όμως, είναι πιθανόν η εκχύλιση πτητικών ενώσεων να πραγματοποιήθηκε ταχέως λόγω της μεγάλης επιφάνειας επαφής των chips με τον οίνο, με αποτέλεσμα να μειωθεί στη συνέχεια στο ελάχιστο η διάχυση συστατικών της δρυός στον οίνο. Τα αποτελέσματα της έρευνας του Bautista-Ortin και άλλων (2008)²³ δείχνουν ότι πιθανώς να έχει βάση αυτή η θεωρία. Στους πίνακα 33,34 και 35 αναγράφονται τα ακριβή αποτελέσματα.

Πίνακας 33: Μέσοι όροι πτητικών ενώσεων δρυός για τους οίνους AN ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

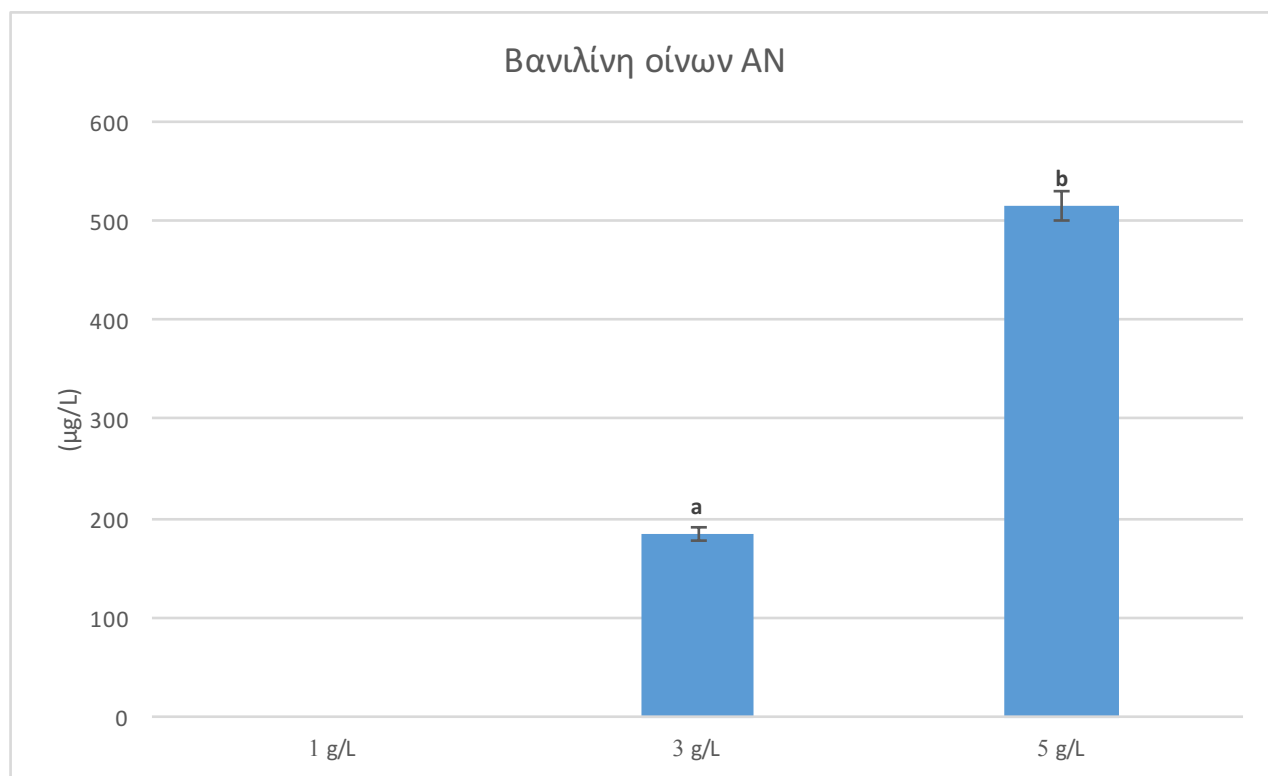
Πτητική ένωση	Οίνος AN-συγκέντρωση (mg/L)		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
βανιλίνη	0,158±0,040 a	0,200±0,050 a	0,166±0,042 a
ακετοβανιλόνη	0,029±0,007 a	0,031±0,008 a	0,020±0,005 a
γουαϊακόλη	0,010±0,004 a	0,006±0,003 a	0,004±0,001 a
4-μεθυλογουαϊακόλη	0,003±0,001 a	0,003±0,001 a	0,002±0,001 a
whiskey-λακτόνη	0,012±0,004 a	0,013±0,003 a	0,027±0,010 a

Πίνακας 34: Μέσοι όροι πτητικών ενώσεων δρυός για τους οίνους A ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

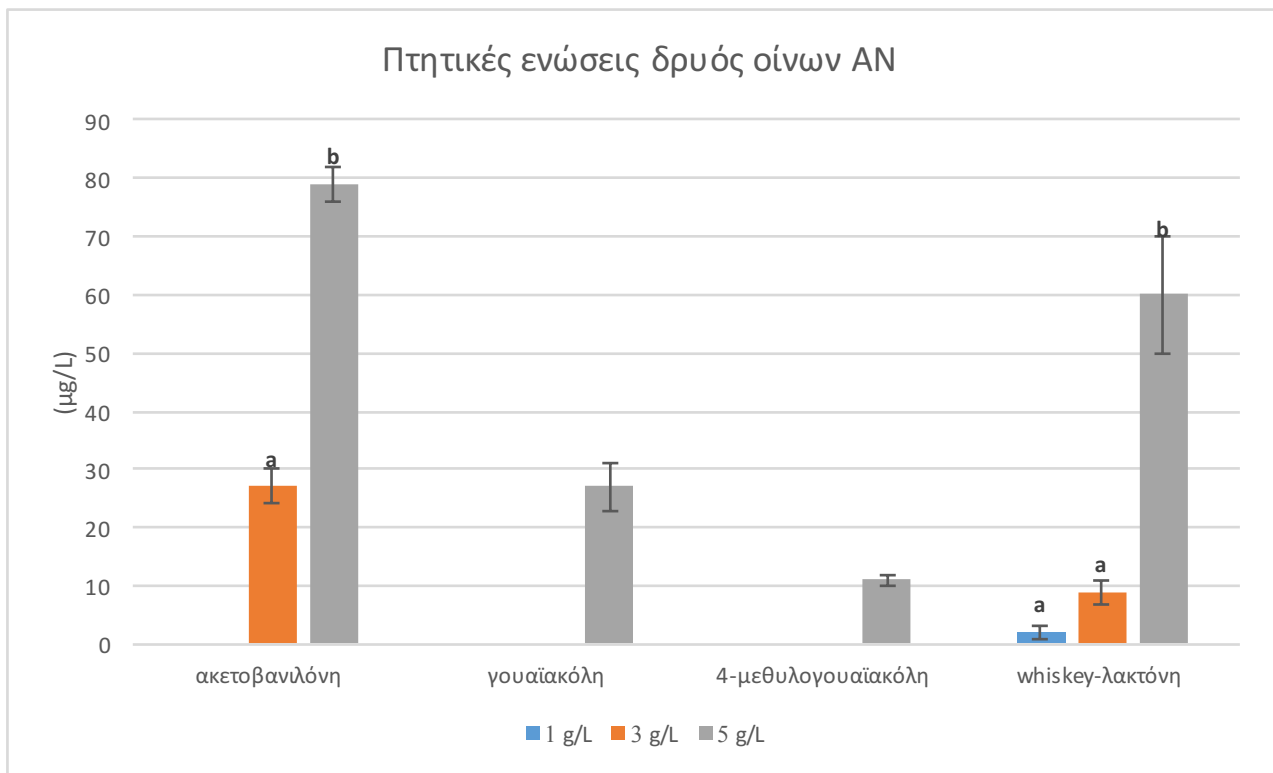
Πτητική ένωση	Οίνος A-συγκέντρωση (mg/L)		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
βανιλίνη	0,161±0,040 a	0,214±0,050 a	0,157±0,037 a
ακετοβανιλόνη	0,013±0,004 a,b	0,020±0,005 a	0,004±0,001 b
γουαϊακόλη	0,002±0,001	—	—
4-μεθυλογουαϊακόλη	0,003±0,001 a	0,004±0,001 a	0,002±0,001 a
whiskey-λακτόνη	0,012±0,004 a	0,016±0,005 a	0,018±0,004 a

Πίνακας 35: Μέσοι όροι πτητικών ενώσεων δρυός για τους οίνους OV ως προς το χρόνο παραμονής με τα chips δρυός

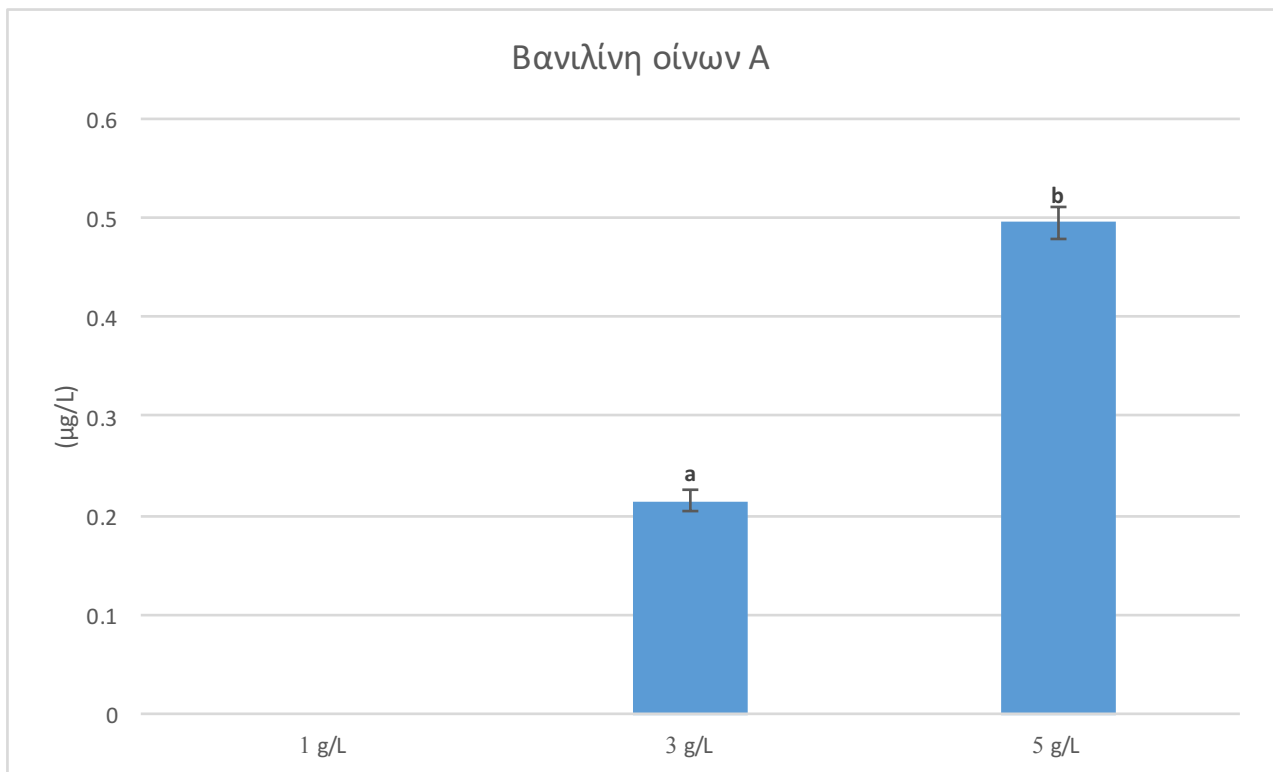
Πτητική ένωση	Οίνος OV-συγκέντρωση (mg/L)		
	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες
βανιλίνη	0,130±0,031 a	0,152±0,038 a	0,125±0,032 a
ακετοβανιλόνη	0,027±0,005 a	0,023±0,006 a,b	0,010±0,003 b
γουαϊακόλη	0,001±0,001 a	0,001±0,001 a	—
4-μεθυλογουαϊακόλη	0,002±0,001 a	0,002±0,001 a	0,001±0,000 a
whiskey-λακτόνη	0,021±0,005 a	0,016±0,005 a	0,013±0,003 a



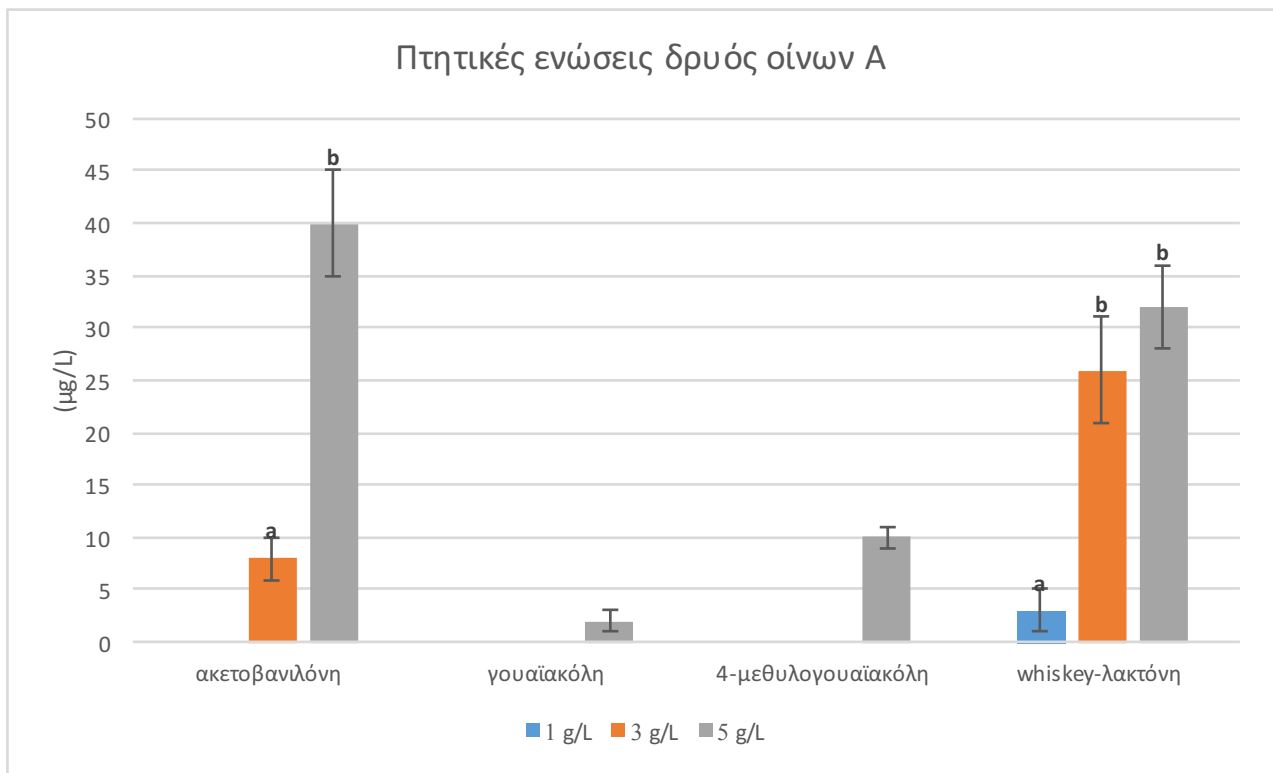
Διάγραμμα 71: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (μg/L) της βανιλίνης στους οίνους AN ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



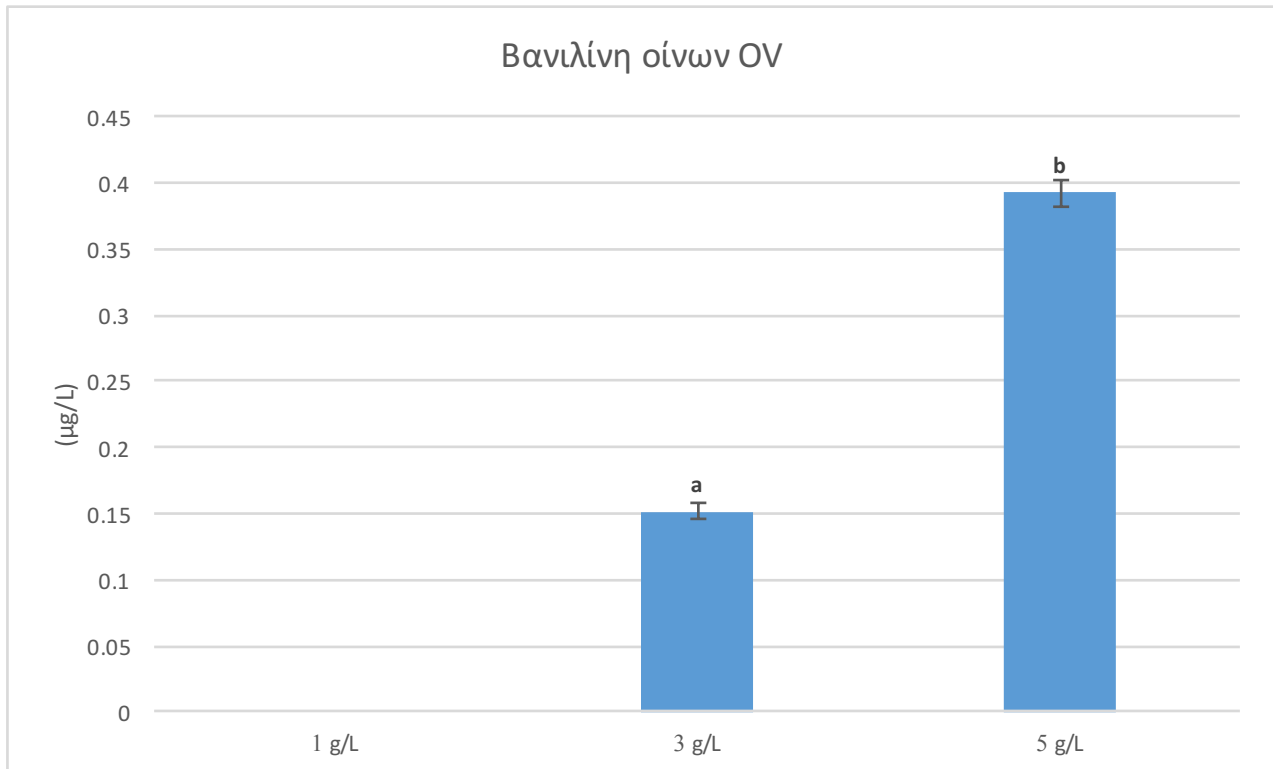
Διάγραμμα 72: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (µg/L) των υπόλοιπων πτητικών ενώσεων της δρυός στους οίνους AN ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



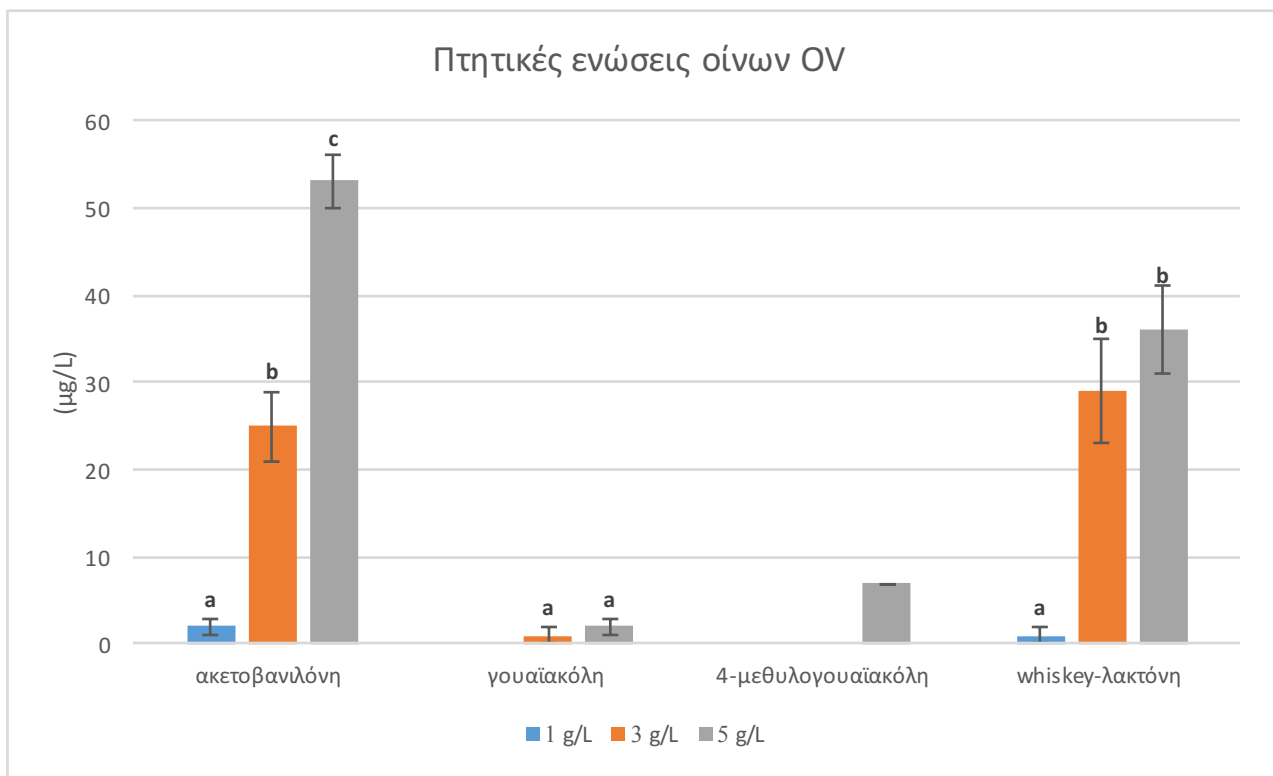
Διάγραμμα 73: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (µg/L) της βανιλίνης στους οίνους A ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 74: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (μg/L) των υπόλοιπων πτητικών ενώσεων της δρυός στους οίνους Α ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



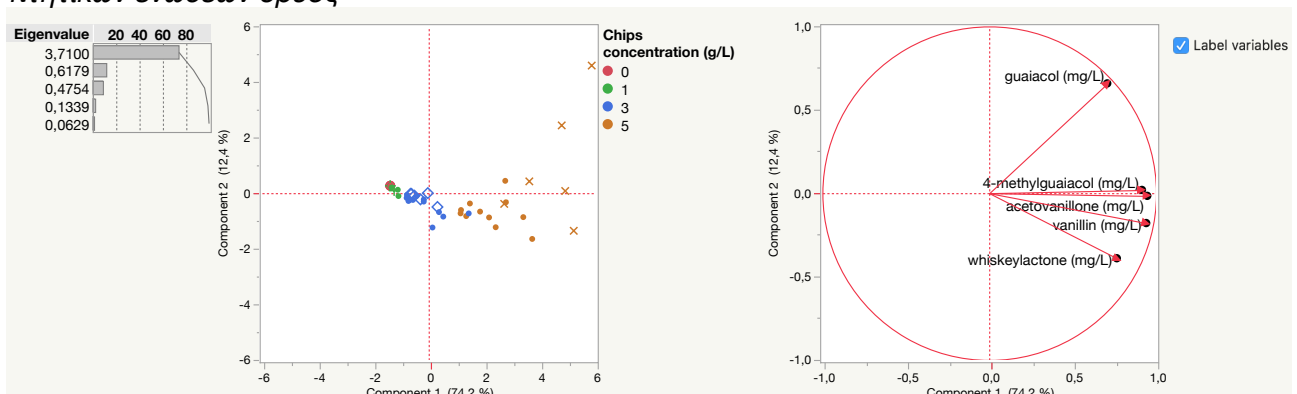
Διάγραμμα 75: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (μg/L) της βανιλίνης στους οίνους ΟV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός



Διάγραμμα 76: Μέσοι όροι της συγκέντρωσης (µg/L) των υπόλοιπων πτητικών ενώσεων της δρυός στους οίνους ΟV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Στα παραπάνω διαγράμματα (71-76) γίνεται φανερή η αύξηση των συγκεντρώσεων των πτητικών ενώσεων ξύλου αυξάνοντας την συγκέντρωση των chips. Για καθέναν από τους οίνους AN,A και ΟV στη συγκέντρωση 1 g/L οι πτητικές ενώσεις που μετρήθηκαν ήταν από μηδενικές έως αμελητέες, γεγονός που μπορεί να αποδωθεί στα πολύ χαμηλά πραγματικά επίπεδα των πτητικών ενώσεων για αυτή τη συγκέντρωση σε συνδυασμό με το υψηλό μέσο τυπικό σφάλμα. Στις συγκεντρώσεις 3 και 5 g/L οι πτητικές ενώσεις αρχίζουν να γίνονται υπολογίσιμες και σε κάθε περίπτωση η αύξηση είναι στατιστικώς σημαντική. Στο παρακάτω διάγραμμα PCA φαίνεται η εξάρτηση των συγκεντρώσεων των πτητικών ενώσεων της δρυός από τη συγκέντρωση των chips. Στους πίνακες 36,37 και 38 αναγράφονται τα ακριβή αποτελέσματα.

Παρουσίαση Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης των πτητικών ενώσεων δρυός



Πίνακας 36: Μέσοι όροι πτητικών ενώσεων δρυός για τους οίνους AN ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Πτητική ένωση	Οίνος AN-συγκέντρωση (mg/L)		
	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
βανιλίνη	-	0,184±0,006 a	0,515±0,015 b
ακετοβανιλόνη	-	0,027±0,003 a	0,079±0,003 b
γουαϊακόλη	-	-	0,027±0,004
4-μεθυλογουαϊακόλη	-	-	0,011±0,001
whiskey-λακτόνη	0,002±0,001 a	0,009±0,002 a	0,060±0,010 b

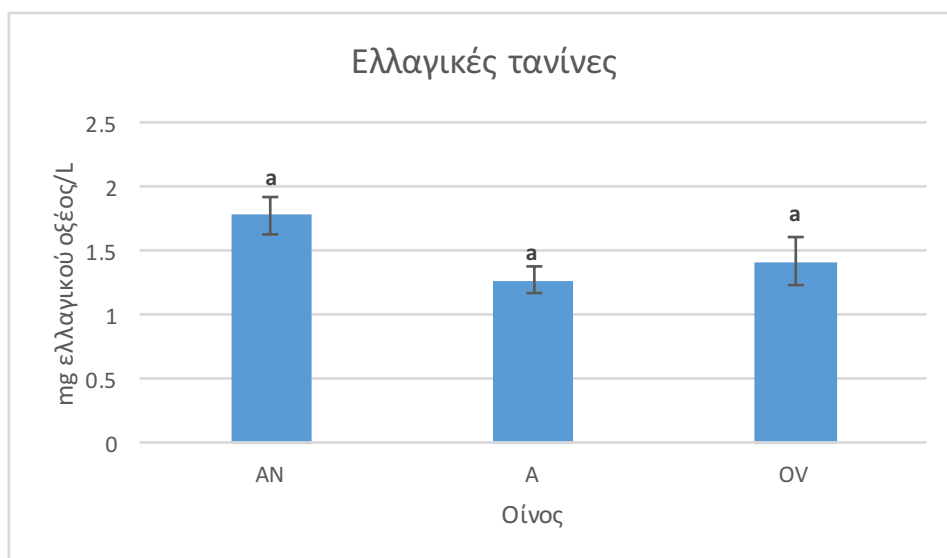
Πίνακας 37: Μέσοι όροι πτητικών ενώσεων δρυός για τους οίνους A ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Πτητική ένωση	Οίνος A-συγκέντρωση (mg/L)		
	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
βανιλίνη	-	0,215±0,010 a	0,495±0,017 b
ακετοβανιλόνη	-	0,008±0,002 a	0,040±0,005 b
γουαϊακόλη	-	-	0,002±0,001
4-μεθυλογουαϊακόλη	-	-	0,010±0,001
whiskey-λακτόνη	0,003±0,002 a	0,026±0,005 b	0,032±0,004 b

Πίνακας 38: Μέσοι όροι πτητικών ενώσεων δρυός για τους οίνους OV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός

Πτητική ένωση	Οίνος OV-συγκέντρωση (mg/L)		
	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
βανιλίνη	-	0,151±0,006 a	0,392±0,010 b
ακετοβανιλόνη	0,002±0,001 a	0,025±0,004 b	0,053±0,003 c
γουαϊακόλη	-	0,001±0,001 a	0,002±0,001 a
4-μεθυλογουαϊακόλη	-	-	0,007±0,000
whiskey-λακτόνη	0,001±0,001 a	0,029±0,006 b	0,036±0,005 b

5) Ελλαγικές τανίνες

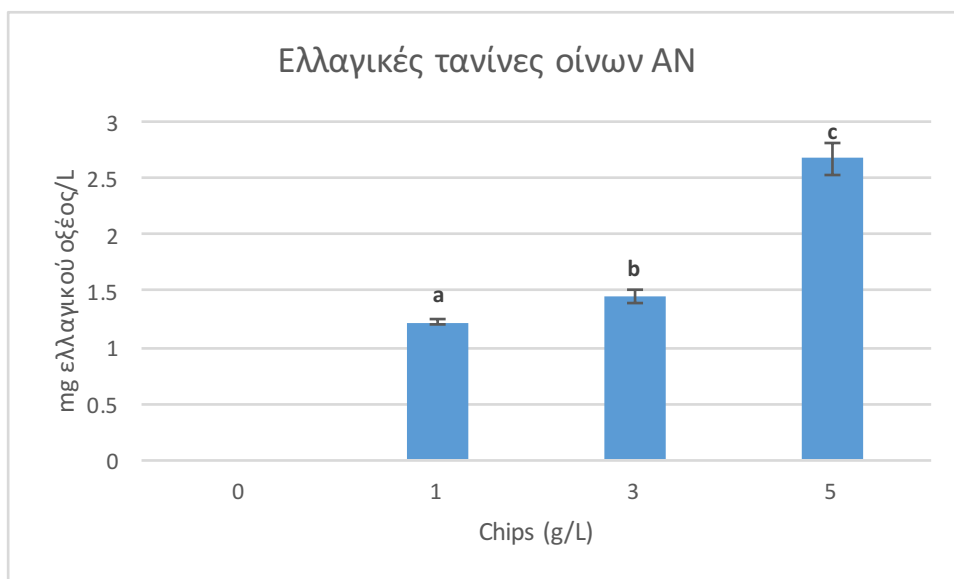


Διάγραμμα 77: Μέσοι όροι των συγκεντρώσεων (mg ελλαγικού οξέος/L) ελλαγιτανινών με τη μέθοδο της όξινης υδρόλυσης μετά από 3 μήνες παραμονής των τριών οίνων με τα chips δρυός

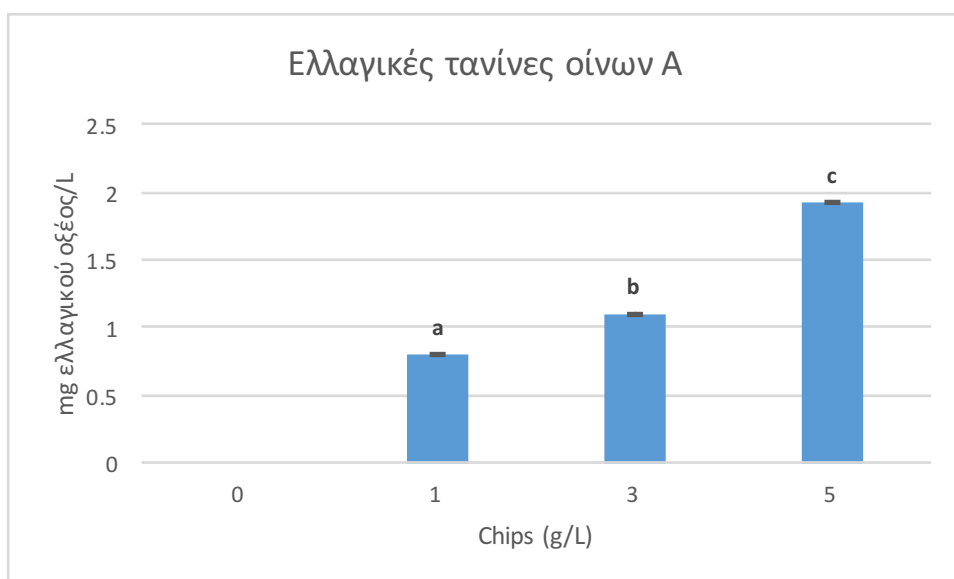
Πίνακας 39: Μέσοι όροι των ελλαγιτανινών των τριών οίνων μετά από 3 μήνες παραμονής με τα chips δρυός

Οίνος	Ελλαγικές τανίνες (mg ελλαγικού οξέος/L)
AN	1,78±0,15 a
A	1,27±0,11 a
OV	1,42±0,19 a

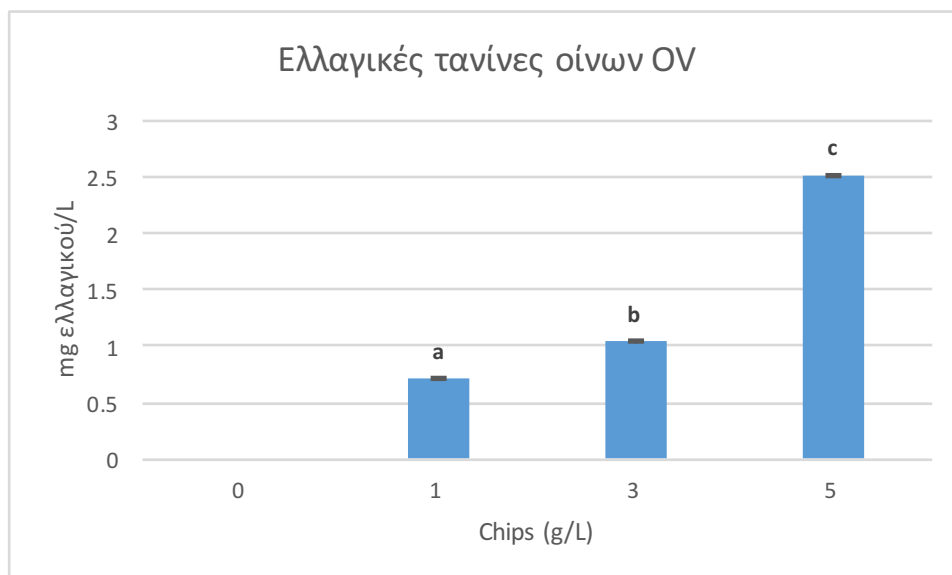
Στο διάγραμμα 77 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των ελλαγιτανινών εκφρασμένων σε mg ελλαγικού οξέος/L με τη μέθοδο της όξινης υδρόλυσης μετά από τρεις μήνες παραμονής των οίνων με chips. Οι οίνοι AN είχαν το υψηλότερο περιεχόμενο σε ελλαγικές τανίνες. Ακολούθησαν οι οίνοι OV, ενώ τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις είχαν οι οίνοι A. Οι διαφορές δεν ήταν στατιστικώς σημαντικές.



Διάγραμμα 78: Μέσοι όροι των ελλαγιτανινών των οίνων AN ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός μετά από 3 μήνες παραμονής



Διάγραμμα 79: Μέσοι όροι των ελλαγιτανινών των οίνων A ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός μετά από 3 μήνες παραμονής



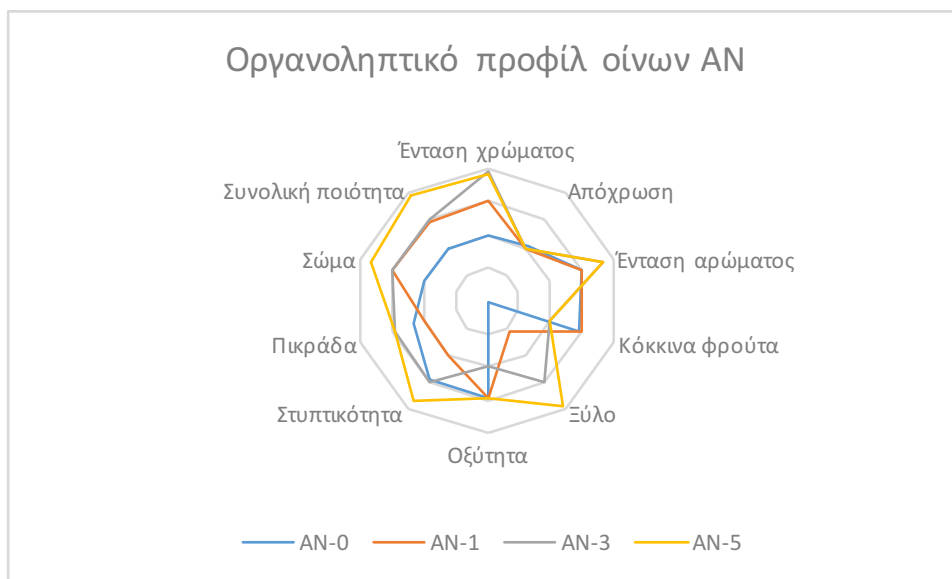
Διάγραμμα 80: Μέσοι όροι των ελλαγιτανινών των οίνων ΟV ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός μετά από 3 μήνες παραμονής

Στα διαγράμματα 78-80 διακρίνονται οι μέσοι όροι των ελλαγιτανινών των τριών οίνων ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός μετά από 3 μήνες παραμονής. Για καθέναν από τους οίνους την υψηλότερη συγκέντρωση ελλαγιικού οξέος έχουν τα δείγματα συγκέντρωσης chips 5 g/L, ακολουθούν τα δείγματα συγκέντρωσης 3 g/L και έπονται τα δείγματα συγκέντρωσης 1 g/L. Η αύξηση της συγκέντρωσης chips στους οίνους οδήγησε σε στατιστικώς σημαντική αύξηση των εκχυλισμένων ελλαγιτανινών. Η ανάλυση ελλαγιικών τανινών με τη μέθοδο της όξινης υδρόλυσης εμφάνισε θετική συσχέτιση με αυτήν του Δείκτη Φαινολικών Ουσιών ($r=0,76$) και με το δείκτη Folin-Ciocalteu ($r=0,59$). Τα ακριβή αποτελέσματα αναγράφονται στον πίνακα 40.

Πίνακας 40: Μέσοι όροι των ελλαγιτανινών των τριών οίνων ως προς τη συγκέντρωση των chips δρυός μετά από 3 μήνες παραμονής

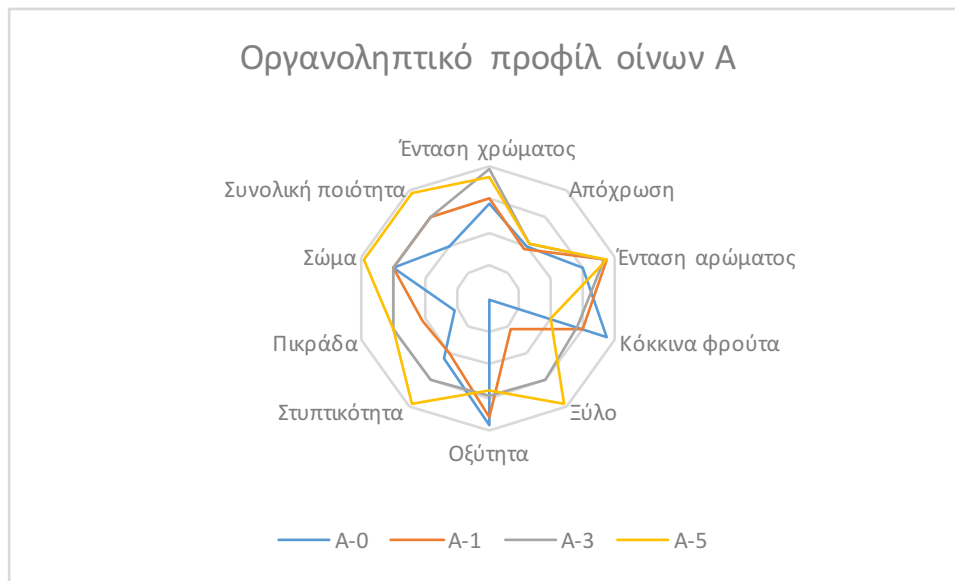
Οίνος	Ελλαγιικές τανίνες (mg ελλαγιικού οξέος/L)		
	1 g/L chips	3 g/L chips	5 g/L chips
AN	1,22±0,02 a	1,45±0,07 b	2,67±0,14 c
A	0,80±0,01 a	1,10±0,01 b	1,92±0,01 c
ΟV	0,71±0,01 a	1,04±0,01 b	2,52±0,01 c

6) Οργανοληπτικός έλεγχος



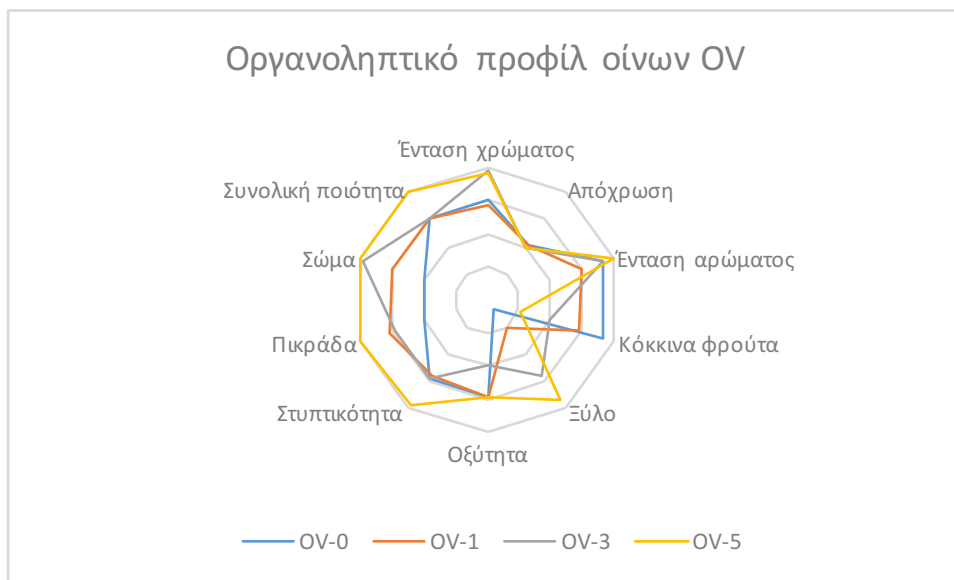
Διάγραμμα 81: Αραχνοδιάγραμμα αποτελεσμάτων οργανοληπτικού ελέγχου οίνων AN ως προς τη συγκέντρωση των *chips* δρυός μετά από παραμονή 3 μηνών (Εξήγηση: AN-1: οίνος από τον αμπελώνα Αρχαίας Νεμέας με 1g/L *chips*, κοκ)

Οι δοκιμαστές έδωσαν στον οίνο AN-3 την υψηλότερη βαθμολογία Έντασης χρώματος, ενώ την χαμηλότερη έλαβε ο οίνος AN-0 με στατιστικά σημαντική διαφορά από τους υπόλοιπους. Οι οίνοι AN έλαβαν παραπλήσιες βαθμολογίες ως προς την Απόχρωση τους, χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές. Οι οίνοι AN-3 και AN-5 κρίθηκαν πως είχαν την υψηλότερη Ένταση αρώματος, τη χαμηλότερη ένταση αρώματος κόκκινων φρούτων και την υψηλότερη ένταση αρώματος ξύλου, και σε όλες αυτές τις παραμέτρους υπήρχε στατιστικά σημαντική διαφορά με τους AN-0 και AN-1. Παρόμοιες βαθμολογίες οξύτητας έλαβαν οι οίνοι AN-0, AN-1, AN-5, με τον AN-3 να λαμβάνει τη χαμηλότερη με στατιστικώς σημαντική διαφορά. Ως πιο στυφός χαρακτηρίστηκε ο οίνος AN-5, ενώ ως λιγότερο στυφός κρίθηκε ο AN-1. Και οι δύο είχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές με τους υπόλοιπους. Ως πιο πικροί, με στατιστικά σημαντική διαφορά, χαρακτηρίστηκαν οι AN-3 και AN-5. Περισσότερο σώμα θεωρήθηκε πως είχε ο AN-5, ακολούθησαν με παραπλήσιες τιμές οι AN-3 και AN-1, ενώ τη χαμηλότερη βαθμολογία έλαβε ο AN-0. Τέλος, οι δοκιμαστές χαρακτήρισαν ως πιο ποιοτικό συνολικά τον οίνο AN-5 με στατιστικώς σημαντική διαφορά, ακολούθως τους AN-3 και AN-1 με παρόμοιες τιμές και η χαμηλότερη βαθμολογία δόθηκε στον AN-0.



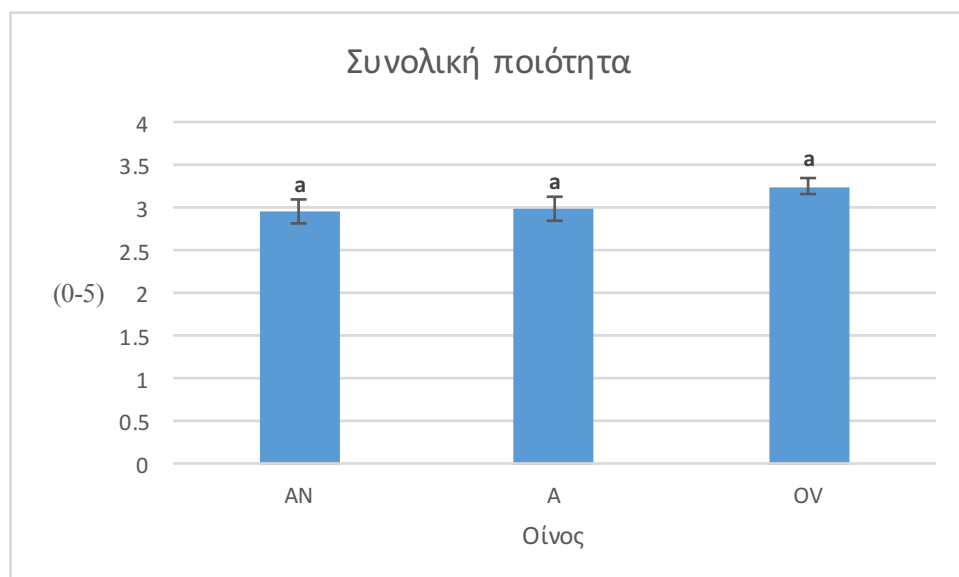
Διάγραμμα 82: Αραχνοδιάγραμμα αποτελεσμάτων οργανοληπτικού ελέγχου οίνων Α ως προς τη συγκέντρωση των *chips* δρυός μετά από παραμονή 3 μηνών (Εξήγηση: A-1: οίνος από τον αμπελώνα Αχλαδιά Νεμέας με 1g/L *chips*, κοκ)

Ο οίνος A-3 έλαβε την υψηλότερη βαθμολογία Έντασης χρώματος, ακολούθησε ο A-5, ενώ οι A-1 και A-0 έλαβαν τη χαμηλότερη με στατιστικά σημαντική διαφορά. Παρόμοιες βαθμολογίες Απόχρωσης έλαβαν και οι τέσσερις οίνοι. Την υψηλότερη αρωματική ένταση κρίθηκε πως είχαν οι A-5, A-1 και A-3, ενώ η χαμηλότερη βαθμολογία δόθηκε στον A-0 με στατιστικά σημαντική διαφορά. Με την υψηλότερη ένταση αρώματος κόκκινων φρούτων χαρακτηρίστηκε ο A-0, ενώ με τη χαμηλότερη ο A-5, και υπήρχε στατιστικά σημαντική διαφορά αυτών με τους A-1 και A-3. Η διαβάθμιση της συγκέντρωσης των *chips* ανιχνεύθηκε από τους δοκιμαστές, με τον A-5 να λαμβάνει την υψηλότερη τιμή αρώματος ξύλου. Η οξύτητα των A-0 και A-1 θεωρήθηκε υψηλότερη από αυτήν των A-3 και A-5. Ως πιο στυφός βαθμολογήθηκε ο οίνος A-5 με στατιστικά σημαντική διαφορά, ενώ πιο πικροί χαρακτηρίστηκαν οι A-3 και A-5. Ο οίνος A-5 θεωρήθηκε πως είχε το περισσότερο σώμα και την υψηλότερη συνολική ποιότητα με στατιστικά σημαντική διαφορά.



Διάγραμμα 83: Αραχνοδιάγραμμα αποτελεσμάτων οργανοληπτικού ελέγχου οίνων ΟV ως προς τη συγκέντρωση των *chips* δρυός μετά από παραμονή 3 μηνών (Εξήγηση: ΟV-1: οίνος από παλαιά κλήματα Αρχαίας Νεμέας με 1g/L *chips*, κοκ)

Ανάμεσα στους οίνους από παλαιά κλήματα, την υψηλότερη βαθμολογία Έντασης χρώματος έλαβαν οι ΟV-3 και ΟV-5 με στατιστικά σημαντική διαφορά από τους ΟV-0 και ΟV-1, ενώ οι βαθμολογίες Απόχρωσης ήταν παρεμφερείς για όλους τους οίνους. Την υψηλότερη βαθμολογία Έντασης αρώματος έλαβε ο ΟV-5, ακολούθησαν με παρόμοιες τιμές οι ΟV-3 και ΟV-0, ενώ τη χαμηλότερη βαθμολογία με στατιστικά σημαντική διαφορά έλαβε ο ΟV-1. Οι δοκιμαστές ανίχνευσαν αρώματα κόκκινων φρούτων με υψηλότερη ένταση στον οίνο ΟV-0, και έδωσαν χαμηλότερες βαθμολογίες κατά φθίνουσα σειρά στους ΟV-1, ΟV-3 και ΟV-5, με κάθε τιμή να έχει στατιστικώς σημαντική διαφορά από τις υπόλοιπες. Ο οίνος ΟV-5 κρίθηκε πως είχε τα πιο έντονα αρώματα ξύλου, ενώ ο ΟV-3 θεωρήθηκε πως είχε τη χαμηλότερη οξύτητα. Ως πιο στυφός και πικρός χαρακτηρίστηκε ο οίνος ΟV-5 με στατιστικά σημαντική διαφορά από τους υπόλοιπους. Σύμφωνα με τους δοκιμαστές, το περισσότερο σώμα είχαν οι οίνοι ΟV-5 και ΟV-3, ενώ την υψηλότερη συνολική ποιότητα είχε ο ΟV-5, και οι διαφορές με τους υπόλοιπους ήταν στατιστικώς σημαντικές.



Διάγραμμα 84: Μέσοι όροι συνολικής ποιότητας των τριών οίνων κατά τον οργανοληπτικό έλεγχο

Οι δοκιμαστές, όπως φαίνεται στα διαγράμματα 81-83, χαρακτήρισαν ως πιο ποιοτικούς συνολικά τους οίνους που ωρίμασαν με 5 g/L chips με στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σχέση με τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις του πειράματος, ενώ δεν ξεχώρισαν κανέναν από τους οίνους των τριών αμπελοτόπων ως προς την ποιότητα. Τα ακριβή αποτελέσματα περιέχονται στον πίνακα 42.

Πίνακας 41: Μέσοι όροι συνολικής ποιότητας των τριών οίνων κατά τον οργανοληπτικό έλεγχο

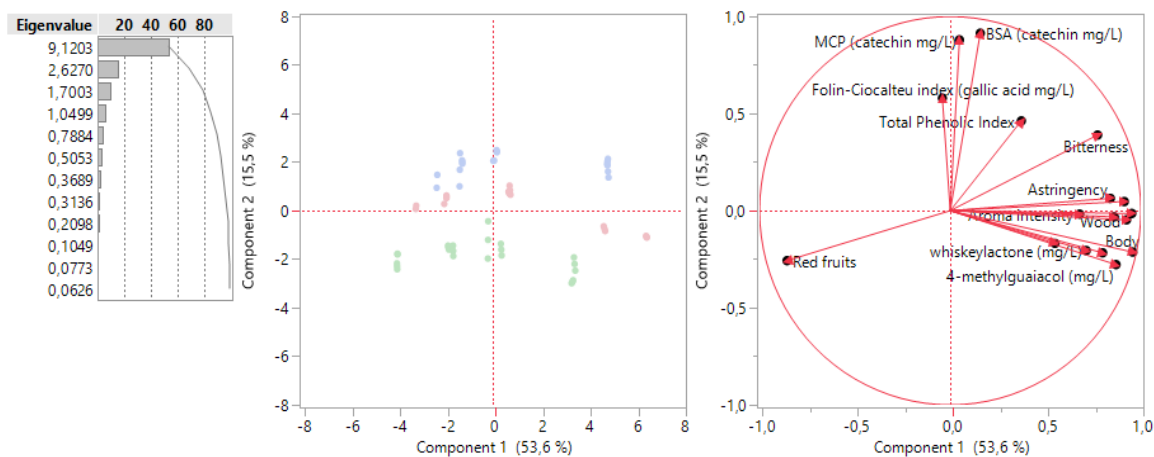
Οίνος	Συνολική ποιότητα (0-5)
AN	2,95±0,14 a
A	2,98±0,14 a
OV	3,25±0,09 a

Πίνακας 42: Μέσοι όροι αποτελεσμάτων οργανοληπτικού ελέγχου

Δείγμα	Ένταση	Απόχρωση	Ένταση αρώματος	Κόκκινα φρούτα	Ξύλο	Οξύτητα	Στυπτικότητα	Πικράδα	Σώμα	Συνολική ποιότητα
AN-0	2,0±0,1 a	2,1±0,1 a	3,0±0,2 a	2,9±0,1 a	-	2,9±0,2 a	2,9±0,2 a	2,3±0,0 a	2,0±0,1 a	2,0±0,1 a
AN-1	3,0±0,1 b	2,0±0,1 a	3,0±0,2 a	3,0±0,1 a	1,1±0,0 a	2,9±0,2 a	2,0±0,1 b	2,0±0,0 b	3,0±0,2 b	2,9±0,2 b
AN-3	3,9±0,2 c	2,0±0,0 a	3,7±0,2 b	2,0±0,1 b	3,0±0,2 b	2,0±0,1 b	3,0±0,2 c	2,9±0,2	3,0±0,2 b	3,0±0,2 b
AN-5	3,8±0,2 c	2,0±0,1 a	3,7±0,3 b	2,0±0,1 b	3,9±0,3 c	2,9±0,2 a	3,7±0,2 d	2,9±0,2 c	3,7±0,1 c	3,9±0,2 c
A-0	2,9±0,2 b	2,0±0,1 a	3,0±0,2 a	3,8±0,2 c	-	3,8±0,3 c	2,2±0,2 a	1,1±0,1 d	3,0±0,2 b	2,0±0,1 a
A-1	3,0±0,2 b	1,9±0,1 a	3,8±0,3 b	3,0±0,1 a	1,1±0,0 a	3,6±0,2 c	2,0±0,1 b	2,1±0,0 a,b	3,0±0,2 b	3,0±0,2 b
A-3	3,9±0,3 c	2,1±0,2 a	3,7±0,2 b	2,8±0,2 a	3,0±0,2 b	2,9±0,2 a	3,0±0,2 c	3,0±0,2 c	3,0±0,2 b	3,0±0,2 b
A-5	3,7±0,2 c	2,1±0,1 a	3,8±0,3 b	2,0±0,1 b	3,9±0,2 c	2,8±0,2 a	3,9±0,2 d	3,0±0,2 c	3,9±0,1 c,d	3,9±0,2 c
OV-0	3,0±0,2 b	2,1±0,1 a	3,7±0,2 b	3,7±0,2 c	0,3±0,1 d	2,9±0,2 a	2,9±0,2 a	2,0±0,0 b	2,0±0,1 a	3,0±0,2 b
OV-1	2,9±0,2 b	2,1±0,1 a	3,0±0,2 a	2,9±0,1 a	1,0±0,2 a	2,9±0,2 a	2,8±0,1 a	3,1±0,2 c	3,0±0,1 b	3,0±0,2 b
OV-3	3,9±0,3 c	2,0±0,0 a	3,7±0,2 b	2,0±0,1 b	2,8±0,2 b	2,0±0,1 b	2,9±0,2 a	2,9±0,2 c	3,9±0,1 c,d	3,0±0,2 b
OV-5	3,8±0,2 c	2,0±0,0 a	4,0±0,3 b	1,1±0,0 d	3,7±0,2 c	2,9±0,2 a	3,9±0,2 d	4,0±0,2 e	4,0±0,1 d	4,0±0,3 c

Τα αρώματα ξύλου που ανίχνευσαν οι δοκιμαστές είχαν υψηλή συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις βανιλίνης ($r=0,91$) και whiskey-λακτόνης ($r=0,59$). Η συνολική ποιότητα είχε συσχέτιση με τη συγκέντρωση ελλαγικών τανινών ($r=0,89$), βανιλίνης ($r=0,83$), 4-μεθυλογουαϊακόλης ($r=0,80$), και ακετοβανιλόνης ($r=0,69$). Η ένταση αρώματος είχε συσχέτιση με την κύρια ως προς τη συγκέντρωση πτητική ένωση της δρυός που ανιχνεύθηκε, τη βανιλίνη ($r=0,63$).

Παρουσίαση Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) με βάση τα δεδομένα των αναλύσεων ΔΦΟ, πτητικών ενώσεων δρυός, ελλαγικών τανινών και οργανοληπτικού ελέγχου



Συμπεράσματα

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η αξιολόγηση της επίδρασης της Αμερικάνικης δρυός (*Quercus alba*) στην ποιότητα οίνων της ποικιλίας Αγιωργίτικο. Μελετήθηκαν 3 οίνοι από τρία διαφορετικά αμπελοτόπια (Αρχαία Νεμέα-AN, Αχλαδιάς-A, παλαιά κλήματα-OV), σε κάθε έναν από τους οποίους προστέθηκαν chips δρυός με κάψιμο medium+ σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις. Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις ολικών φαινολικών, τανινών, χρωματικές αναλύσεις και αναλύσεις πτητικών ενώσεων μετά από 1,2 και 3 μήνες παραμονής των οίνων με τα chips, καθώς και ανάλυση ελλαγικών τανινών αλλά και οργανοληπτικός έλεγχος σε δείγματα μετά από 3 μήνες παραμονής.

Όσον αφορά στις ολικές τους φαινόλες, μέσω των αναλύσεων Δείκτη Φαινολικών ουσιών και δείκτη Folin-Ciocalteu, οι οίνοι AN και OV ξεχώρισαν από τον A με στατιστικώς σημαντική διαφορά. Αναφορικά με τις τανίνες τους, οι τρεις οίνοι διαφοροποιούνταν στατιστικώς σημαντικά τόσο κατά την ανάλυση Harbertson όσο και κατά την MCP, με τον OV να έχει την υψηλότερη συγκέντρωση και στις δύο περιπτώσεις, ενώ οι λιγότερες τανίνες δεσμεύτηκαν στην περίπτωση του οίνου A. Τα αποτελέσματα έδειξαν ισχυρή θετική συσχέτιση με τον χρόνο παραμονής των οίνων με τα chips στις περιπτώσεις των ΔΦΟ και δείκτη Folin-Ciocalteu. Αντίθετα, στατιστικά σημαντική μείωση παρατηρήθηκε στις μετρήσεις του δεύτερου μήνα παραμονής για τις αναλύσεις Harbertson και MCP, γεγονός που αποδόθηκε στην αδυναμία της Harbertson να απομονώσει τανίνες υψηλού μοριακού βάρους από τη μία μεριά, και στην μη επιλεκτικότητα της MCP ως προς τις υδρολυόμενες τανίνες της δρυός από την άλλη. Η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων ξύλου δεν δημιούργησε στατιστικώς σημαντικές διαφορές στις περισσότερες περιπτώσεις. Η ανάλυση ΔΦΟ εμφάνισε υψηλή θετική συσχέτιση με την ανάλυση Folin-Ciocalteu, και αντίστοιχα η Harbertson με την MCP.

Όσο για τα χρωματικά χαρακτηριστικά, οι διαφορές των οίνων με βάση τις Χημικές ηλικίες 1&2 ($A < AN < OV$) προσομοιάζουν τις διαφορές τους ως προς τη συγκέντρωση τανινών με βάση τις μεθόδους Harbertson και MCP, και θα μπορούσαν να αποδωθούν σε αυτόν ακριβώς το λόγο, καθώς οι Χημικές ηλικίες αυξάνονται με το σχηματισμό πολυμερισμένων χρωστικών, στον οποίο συμμετέχουν οι τανίνες. Αυτό το φαινόμενο, το οποίο λαμβάνει χώρα κατά την παλαίωση των οίνων, εξηγεί και την αύξηση των χημικών ηλικιών των τριών οίνων με το χρόνο, η οποία πιθανότατα ενισχύεται και λόγω της εκχύλισης των ελλαγικών τανινών της δρυός. Οι μικρές σχετικά διαφορές που σημειώνονται στις μετρήσεις του βαθμού ιονισμού των ανθοκυανών μεταξύ των τριών οίνων του πειράματος πιθανόν να οφείλονται στην επίδραση των τανινών τους στα κατιόντα φλαβυλίου. Η στατιστικά σημαντική αύξηση του βαθμού ιονισμού σε σχέση με το χρόνο που έλαβε χώρα σχεδόν σε κάθε περίπτωση, οφείλεται στην ανθεκτικότητα των σχηματιζόμενων συμπλόκων τανινών-ανθοκυανών ως προς την επίδραση του pH. Αντίθετα, η συγκέντρωση των chips δεν επηρέασε στατιστικώς σημαντικά το βαθμό ιονισμού σε κανέναν από τους τρεις οίνους. Οι ολικές ανθοκυάνες των οίνων AN και A μειώθηκαν με το χρόνο και η μείωση από τον πρώτο στο δεύτερο μήνα ήταν στατιστικώς σημαντική, ενώ δεν προέκυψε κάποια ιδιαίτερη εξάρτηση από τη συγκέντρωση των chips.

Οι πτητικές αλκοόλες των οίνων του πειράματος σημείωσαν μείωση σε σχέση με το χρόνο, με στατιστική σημαντικότητα σε πολλές περιπτώσεις. Αντίθετα, οι εστέρες σε κάποιες περιπτώσεις αυξήθηκαν, γεγονός που αποδίδεται στον σχηματισμό εστέρων που μπορεί να λάβει χώρα κατά την παλαίωση των οίνων, πέρα από την εξάτμιση και την αποικοδόμηση. Όσο για τις πτητικές ενώσεις της δρυός, ο χρόνος παραμονής με τα chips δεν δημιούργησε στατιστικώς σημαντικές διαφορές, όμως ήταν εμφανής η εξάρτηση από την συγκέντρωση των τριμμάτων, αν και ειδικά στην συγκέντρωση 1g chips/L ανιχνεύθηκαν αμελητέες συγκεντρώσεις.

Η ανάλυση ελλαγικών τανινών με τη μέθοδο της όξινης υδρόλυσης έδειξε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των chips οδήγησε σε στατιστικώς σημαντική αύξηση του μετρούμενου ελλαγικού οξέος και για τους τρεις οίνους της μελέτης. Η συσχέτιση της μεθόδου με τις αναλύσεις ΔΦΟ και Folin-Ciocalteu ήταν θετική και υψηλή.

Κατά τον οργανοληπτικό έλεγχο, ο παράγοντας που δημιούργησε στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων ως προς την συνολική τους ποιότητα ήταν η συγκέντρωση των chips. Οι δοκιμαστές επέλεξαν συστηματικά ως πιο ποιοτικούς τους οίνους που παρέμειναν με 5g/L chips ανεξαρτήτως της προέλευσης των σταφυλιών Αγιωργίτικου. Η συνολική ποιότητα είχε θετική συσχέτιση με την ανάλυση ελλαγικών τανινών και τις συγκεντρώσεις των πτητικών ενώσεων της δρυός βανιλίνη, ακετοβανιλόνη και 4-μεθυλογουαϊακόλη.

Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας θα πρέπει να διερευνηθούν από επιπρόσθετες μελέτες, έτσι ώστε να αξιολογηθούν και να εξαχθούν ισχυρότερα συμπεράσματα. Επιπλέον, θα ήταν πολύ ενδιαφέρουσα η αξιολόγηση της επίδρασης διαφορετικών εναλλακτικών προϊόντων δρυός, διαφορετικών ειδών δρυός ή βαθμών καψίματος στο Αγιωργίτικο ή σε άλλες ποικιλίες.

Βιβλιογραφία

1. Σταυρακάκης Μ., Αμπελογραφία, Δεύτερη έκδοση, Εκδόσεις Τροπή & Μανόλης Σταυρακάκης, **2015**
2. Σταύρακας Δ., Αμπελογραφία, Εκδόσεις Ζήτη, **2010**
3. Jackson R.S., Wine Tasting-A Professional Handbook, Second Edition, **2009**
4. Prida R., Puech J. L., Influence of Geographical Origin and Botanical Species on the Content of Extractives in American, French, and East European Oak Woods, J. Agric. Food Chem. **2006**, 54, 8115–8126
5. Ribereau-Gayon P., Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu, Handbook of enology. Vol. 2 : the chemistry of wine stabilization and treatments, **2006**
6. Rodríguez-Bencomo J.J., Ortega-Heras M., Pérez-Magariño S., González-Huerta C., Volatile Compounds of Red Wines Macerated with Spanish, American, and French Oak Chips, J. Agric. Food Chem. **2009**, 57, 6383–6391
7. Doussot, F., Pardon, P., Dedier, J., De Jeso, B., Individual, species and geographic origin influence on cooperage oak extractible content (*Quercus robur* L. and *Quercus petraea* Liebl.), J. Agric. Food Chem. **2006**, 54, 8115–8126
8. Guchu E., Consuelo Díaz-Maroto M., Díaz-Maroto I.J., Vila-Lameiro P., Soledad Pérez-Coello M., Influence of the Species and Geographical Location on Volatile Composition of Spanish Oak Wood (*Quercus petraea* Liebl. and *Quercus robur* L.), J. Agric. Food Chem. **2006**, 54, 3062–3066
9. Michel J., Jourdes M., Silva M. A., Giordanengo T., Mourey N. and Teissedre P.-L., Impact of Concentration of Ellagitannins in Oak Wood on Their Levels and Organoleptic Influence in Red Wine, J. Agric. Food Chem. **2011**, 59, 5677–5683
10. Bosso A., Petrozziello M., Santini D., Motta S., Guaita M., Marulli C., Effect of Grain Type and Toasting Conditions of Barrels on the Concentration of the Volatile Substances Released by the Wood and on the Sensory Characteristics of Montepulciano d'Abruzzo Vol. 73, Nr. 7, **2008**—JOURNAL OF FOOD SCIENCE
11. Del Alamo-Sanza M., Cárcel L. M., Nevares I., Characterization of oxygen transmission rate of oak wood species used in cooperage, Journal of Agricultural and Food Chemistry **2017** 65(3), pp. 648-655
12. Vivas N., Debeda H., Vivas de Gaulejac N., Nonier M.F., Mise en évidence du passage de l'oxygène au travers des douelles constituant les barriques par l'utilisation d'un dispositif original de mesure de la porosité du bois. Premiers résultats, December **2003** Sciences des Aliments 23(5-6):655-678
13. Fernández de Simón B., Cadahía E., Del Álamo M., Nevares I., Effect of size, seasoning and toasting in the volatile compounds in toasted oak wood and in a red wine treated with them, Analytica Chimica Acta 660 (**2010**) 211–220
14. Martínez J., Cadahía E., De Simón B.F., Ojeda S., and Rubio P., Effect of the Seasoning Method on the Chemical Composition of Oak Heartwood to Cooperage, J. Agric. Food Chem. **2008**, 56, 3089–3096
15. González-Centeno M.R., Chira K., Teissedre P.-L., Ellagitannin content, volatile composition and sensory profile of wines from different countries matured in oak barrels subjected to different toasting methods, Food Chemistry 210 (**2016**) 500–511
16. Τσακίρης Α., Οινολογία, Από το σταφύλι στο κρασί, Τέταρτη Έκδοση, Εκδόσεις Ψύχαλος, **2014**
17. Arapitsas P., Antonopoulos A., Stefanou E., Dourtoglou V.G., Artificial aging of wines using oak chips, Food Chemistry 86 (**2004**) 563–570

18. Michel J., Albertin W., Jourdes M. , Le Floch A., Giordanengo T., Mourey N., Teissedre P.-L., Variations in oxygen and ellagitannins, and organoleptic properties of red wine aged in French oak barrels classified by a near infrared system, *Food Chemistry* 204 (2016) 381–390
19. Dumitriu G.D, de Lerma N.L, Zamfir C.I, Cotea V.V., Peinado R.A., Volatile and phenolic composition of red wines subjected to aging in oak cask of different toast degree during two periods of time, *LWT - Food Science and Technology* 86 (2017) 643-651
20. Navarro M., Kontoudakis N.,Gómez-Alonso S., García-Romero E., Canals J.M., Hermosín-Gutiérrez I., Zamora F., Influence of the botanical origin and toasting level on the ellagitannin content of wines aged in new and used oak barrels, *Food Research International* 87 (2016) 197–203
21. Stark T., Wollmann N., Wenker K., Lösch S., Glabasnia A., and Hofmann T., Matrix-Calibrated LC-MS/MS Quantitation and Sensory Evaluation of Oak Ellagitannins and Their Transformation Products in Red Wines, *J. Agric. Food Chem.* **2010**, 58, 6360–6369
22. Hernández-Orte P., Franco E., Huerta C.G., García J.M., Cabellos M., Suberviola J., Orriols I., Cacho J., Criteria to discriminate between wines aged in oak barrels and macerated with oak fragments *Food Research International* 57 (2014) 234–241
23. Bautista-Ortin A.B., Lencina A.G., Cano-Lopez A.G., Pardo-Minguez F., Lopez-Roca J.M. and Gomez-Plaza E., The use of oak chips during the ageing of a red wine in stainless steel tanks or used barrels: effect of the contact time and size of the oak chips on aroma compounds, *Australian Journal of Grape and Wine Research* 14, 63–70, **2008**
24. Σουφλερός Ε., Οινολογία, Επιστήμη και Τεχνογνωσία, Τόμος 1, Θεσσαλονίκη **1997**
25. Moreno J, Peinado R., *Enological Chemistry*, First edition, **2012**
26. Escribano-Bailón M. T. and Santos-Buelga C., Anthocyanin Copigmentation - Evaluation, Mechanisms and Implications for the Colour of Red Wines *Current Organic Chemistry*, **2012**, 16, 715-723
27. Sarneckis C.J., Dambergs R.G., Jones P., Mercurio M., Herderich M.J., Smith P.A., 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* 12, 39–49, **2006**
28. Harbertson J.F., Kennedy J.A., Adams D.O., Tannin in skins and seeds of Cabernet Sauvignon, Syrah, and Pinot noir berries during ripening, *Am. J. Enol. Vitic.* 53:1, **2002**
29. Hagerman A.E., Butler L.G., Protein precipitation method for the quantitative determination of tannins, *J. Agric. Food Chem.*, **1978**, 26 (4), pp 809–812
30. Somers, C. T. & Evans, M. E., Wine Quality Correlations with Colour Density and Anthocyanin Equilibria in a Group of Young Red Wines, *J. Sci. Food Agric.* **1974**, 25, 1369-1379
31. Somers, C. T. & Evans, M. E., Spectral Evaluation of Young Red Wines Anthocyanin Equilibria, Total Phenolics, Free and Molecular SO, “Chemical Age”, *J. Sci. Food Agric.* **1977**, 28, 279-287
32. Ivanova V., Stefova M., Vojnoski B., Stafilov T., Biró I., Bufa A., Felinger A., Kilár F., Volatile Composition of Macedonian and Hungarian Wines Assessed by GC/MS, *Food Bioprocess Technol* (2013) 6:1609–1617
33. Peng S., Scalbert A., Monties B., Insoluble ellagitannins in *Castanea sativa* and *Quercus petraea* woods, (1991) *Phytochemistry* 30(3):775-778
34. Chira K., Teissedre P.-L., Relation between volatile composition, ellagitannin content and sensory perception of oak wood chips representing different toasting processes, *Eur Food Res Technol* (2013) 236:735–746

35. Mercurio M.D., Smith P. A., Tannin Quantification in Red Grapes and Wine: Comparison of Polysaccharide- and Protein-Based Tannin Precipitation Techniques and Their Ability to Model Wine Astringency, J. Agric. Food Chem. **2008**, 56, 5528–5537

Ιστοσελίδες

- <http://www.oiv.int>
- <https://nadalie.com>
- <https://www.awri.com.au>
- <https://webbook.nist.gov/chemistry/>