

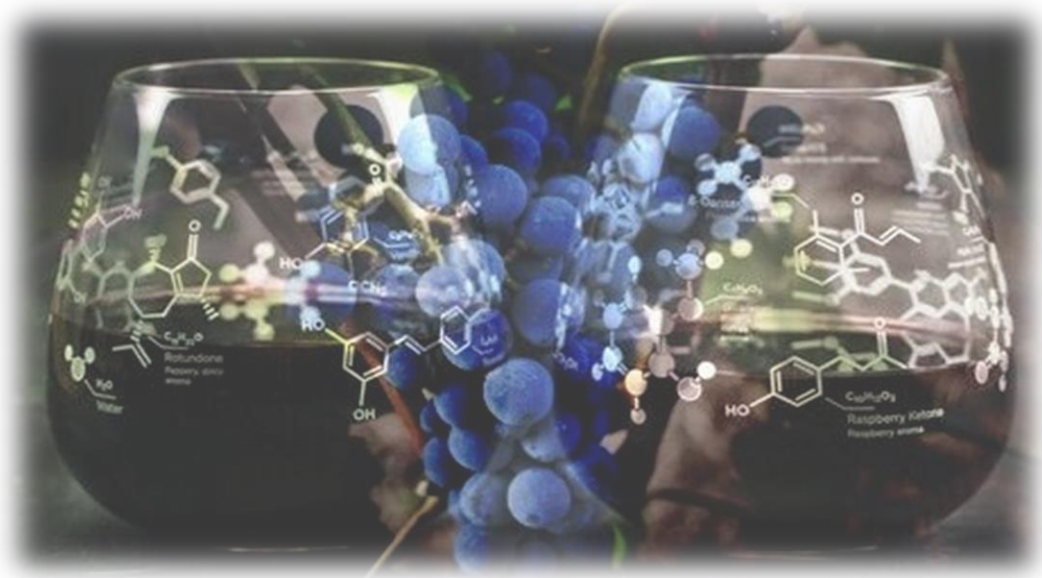


ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
AGRICULTURAL UNIVERSITY OF ATHENS

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΟΙΝΟΥ ΚΑΙ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ

Μεταπτυχιακή Ερευνητική Εργασία



Μελέτη συστατικών πρωτογενούς αρώματος σταφυλιών κλώνων
της ποικιλίας Ξινόμαυρο

Αθανάσιος Κ. Παναγιωτόπουλος

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Σταματίνα Καλλίθρακα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

ΑΘΗΝΑ 2021

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ

Μεταπτυχιακή Ερευνητική Εργασία

Μελέτη συστατικών πρωτογενούς αρώματος σταφυλιών κλώνων
της ποικιλίας Ξινόμαυρο

“Study on the primary volatile compounds from grapes of
Xinomavro cultivar’s clones”

Αθανάσιος Κ. Παναγιωτόπουλος

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Σταματίνα Καλλίθρακα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, ΓΠΑ
(Επιβλέπουσα)

Γεώργιος Κοτσερίδης, Καθηγητής ΓΠΑ

Μετάφα Μαρία, Ερευνήτρια Γ', ΕΛ.Γ.Ο-ΔΗΜΗΤΡΑ, ΙΤΑΠ

Μελέτη συστατικών πρωτογενούς αρώματος σταφυλιών κλώνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο

*Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής Ανθρώπου
Εργαστήριο Οινολογίας*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη των συστατικών πρωτογενούς αρώματος σε σταφύλια κλώνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο. Για την ανάκτηση των πρωτογενών, δεσμευμένων και αδέσμευτων, αρωματικών συστατικών από τα σταφύλια (σάρκες και φλοιούς ξεχωριστά), χρησιμοποιήθηκε η τεχνική εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE). Για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των παραπάνω ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος αέριας χρωματογραφίας συζευγμένης με φασματογράφο μάζας (GC/MS).

Η μελέτη του πρωτογενούς αρωματικού προφίλ των κλώνων επέτρεψε την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση 19 πτητικών αρωματικών ουσιών. Τα μόρια αυτά ανήκουν στις ανώτερες αλκοόλες, τα τερπένια, τα βενζολικά παράγωγα, τις νορισοπρενοειδείς ενώσεις καθώς και γλυκοζίτες αυτών.

Βασικός στόχος ήταν να προσδιοριστεί η παραλλακτικότητα του πρωτογενούς αρωματικού προφίλ μεταξύ των κλώνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο καθώς και να παρουσιαστούν οι διαφορές στα συστατικά πρωτογενούς αρώματος, όσον αφορά το τμήμα εντοπισμού αυτών στη ράγα (σάρκα ή φλοιός) αλλά και την μορφή στην οποία αυτά απαντήθηκαν (ελεύθερα ή γλυκοζυλιωμένα).

Οι χημικές αναλύσεις πρωτογενούς αρώματος εφαρμόστηκαν σε δείγματα σταφυλιών 9 κλώνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο, δύο διαδοχικών χρονιών (2017,2018).

Θεματική ενότητα: Οινολογία

Λέξεις-κλειδιά: Ξινόμαυρο, Συστατικά Πρωτογενούς Αρώματος, Πτητικές Ενώσεις, Κλώνος Ποικιλίας, Πρωτογενές Άρωμα, Αέρια Χρωματογραφία, Φασματομετρία Μάζας

Study on primary volatile compounds of grapes from clones of the Xinomavro cultivar

*Department of Food Science and Human Nutrition
Laboratory of Oenology*

ABSTRACT

In this thesis, research was carried out regarding the primary volatile compounds of grapes of different clones of the Greek red cultivar, Xinomavro.

For the recovery of primary aromatic compounds from grapes, found in either free or glycosidically bound form and deriving separately from pulp and from skin, the process of Solid Phase Extraction was applied. For the identification and quantification of those compounds, use of Gas Chromatography and Mass Spectrometry (GC/MS) was held.

The study of the varietal aromatic profile of the clones resulted in identification and quantification of 19 volatile compounds. These molecules belong to the groups of higher alcohols, terpenes, benzene derivatives and norisoprenoids, but also, the glycosides of the aforementioned.

The basic aim of this study was to define the diversity of the varietal aromatic profile in between the clones of the Xinomavro cultivar's grapes and to present the differences in means of specific placement, either at pulp or skin, but also in means of the form of the aromatic compounds were found, either free or glycosidically bound.

Chemical analyses were applied on grape samples of 9 clones of the Xinomavro cultivar, for two consecutive years (2017,2018).

Subject area: Oenology

Keywords: Xinomavro, Primary volatile compounds, Volatile compounds, Cultivar's Clone, Primary Aroma, Gas Chromatography, Mass Spectrometry, GC/MS

*...στους αγαπημένους μου,
Ελένη, Κώστα, Πόπη*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε εξ ολοκλήρου στο Ινστιτούτο Οίνου, Ε.Λ.Γ.Ο-Δήμητρα, σε συνεργασία με το Εργαστήριο Οινολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, στο πλαίσιο Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην Τεχνολογία Οίνου και Αποσταγμάτων.

Επιθυμώ να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Κα Σταματίνα Καλλίθρακα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντας μου το θέμα αυτής της έρευνας. Ακόμη, θα ήθελα να την ευχαριστήσω για όλη την υποστήριξη και καθοδήγηση στα κρίσιμα στάδια της εργασίας αυτής, καθώς και για την κατανόηση των προβλημάτων που ανέκυψαν στην πορεία ολοκλήρωσης της μελέτης.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες επίσης επιθυμώ να εκφράσω στην Ερευνήτρια του Ινστιτούτου Οίνου Δρα Μαρία Μετάφα, για την καθοδήγηση, την υποστήριξη και τις τεχνικές συμβουλές που μου προσέφερε καθ'όλη τη πορεία της πραγματοποίησης της έρευνας, όπου δίχως αυτά, η πραγματοποίηση της παρούσας μελέτης θα ήταν ανέφικτη. Ακόμη, κρίνω σκόπιμο στο σημείο αυτό να γίνει μνεία στη διδακτορική της διατριβή-αλλά και συνολικά στο ερευνητικό της έργο-, τα οποία αποτέλεσαν θεμέλιους λίθους για τη πραγματοποίηση της παρούσας έρευνας.

Επιπρόσθετα, επιθυμώ να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την προσήνεια, εγκαρδιότητα και την εμπιστοσύνη της προς το πρόσωπο μου, καθώς επίσης και την βαθιά μου εκτίμηση για την ανθρωποσύνη της και τις αξίες που χαρακτηρίζουν το άτομο της.

Ακόμη, ευχαριστώ θερμά την υποψήφια Διδάκτωρ του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής Ιωάννα Χαλβαντζή, για την προθυμία της να παράσχει υποστήριξη σε τεχνικά θέματα εντός του εργαστηριακού χώρου καθώς και για τις σημαντικές της συμβουλές.

Τέλος, επιθυμώ να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους συναδέλφους και φίλους, Αντώνη Χονδρογιάννη και Δήμητρα Γεωργακάκη, για την συμπαράσταση και αλληλοϋποστήριξη που μας συντρόφευσε σε όλο το φάσμα και μήκος των μεταπτυχιακών σπουδών, βάσεις πολύτιμης, αληθινής φιλίας.

Περιεχόμενα

A' ΜΕΡΟΣ.....	8
Κεφάλαιο 1ο : Άμπελος και η έννοια του κλώνου	8
1.1 Αυξητικός κύκλος αμπέλου/Στάδια ανάπτυξης vitis vinifera	11
1.2 Σύσταση ράγας	13
Κεφάλαιο 2ο: Το άρωμα στον οίνο	16
2.1 Κατηγορίες πτητικών ενώσεων που βρέθηκαν στον οίνο	17
2.1.1 Μονοτερπένια και σεσκιτερπένια.....	18
<i>Οργανοληπτικοί χαρακτήρες τερπενοειδών</i>	<i>18</i>
2.1.2 Νορισοπρενοειδή	21
2.1.3 C6 Αλκοόλες	23
2.1.4 Βενζολικά παράγωγα	24
2.1.5 Γλυκοζίτες πτητικών συστατικών	26
Κεφάλαιο 3ο: Η ποικιλία Ξινόμαυρο	31
3.1 Χαρακτηριστικά της ποικιλίας.....	31
3.2 Καλλιέργεια του Ξινόμαυρου.....	33
3.3 Παραγόμενοι οίνοι.....	33
3.3.1 Οι σημαντικότερες περιοχές καλλιέργειας του Ξινόμαυρου	36
B' ΜΕΡΟΣ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
Κεφάλαιο 4ο :ΥΛΙΚΑ, ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	37
4.1 Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE)	39
4.2 Μεθοδολογία SPE-GC/MS για τον προσδιορισμό 19 συστατικών πρωτογενούς αρώματος σε σταφύλια	42
<i>Πρότυπες ουσίες, διαλύτες και αντιδραστήρια</i>	<i>42</i>
4.3 Πρωτόκολλο κατεργασίας δείγματος	45
Κεφάλαιο 5ο: Πειραματικά αποτελέσματα	50
Αποτελέσματα- Συζήτηση.....	97
Βιβλιογραφία	103

Α' ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1ο : Άμπελος και η έννοια του κλώνου

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται σε παγκόσμιο επίπεδο μια συνεχώς αυξανόμενη τάση στις κυριότερες αμπελουργικές περιοχές για την παραγωγή οίνων με ποιοτικούς χαρακτήρες που να διαφοροποιούνται από οίνους άλλων περιοχών. Μια τάση απομάκρυνσης από τις γνωστές και κατά κάποιον τρόπο «κοσμοπολίτικες» ποικιλίες, όπως είναι οι Cabernet Sauvignon, Chardonnay, Pinots. Στο πλαίσιο αυτό, οι αμπελουργοί και οινοποιοί στράφηκαν προς δύο κύριες κατευθύνσεις: στην ανάδειξη ξεχασμένων ή περιθωριοποιημένων καλλιεργούμενων ποικιλιών και στην εφαρμογή της κλωνικής επιλογής και της αξιοποίησης των επιθυμητών κατά περίπτωση κλώνων.

Η κλωνική επιλογή αποτελεί μια ασφαλή και αξιόπιστη μέθοδο βελτίωσης των καλλιεργούμενων ποικιλιών της αμπέλου μέσω του αγενούς πολλαπλασιασμού, απαιτεί όμως την εφαρμογή ιδιαίτερου πρωτοκόλλου, διαδικασία που μπορεί να διαρκέσει περισσότερο από δέκα χρόνια.

Ποικιλία αμπέλου και κλώνος αμπέλου

Στην επιστήμη της αμπελουργίας και της αμπελογραφίας, ο ορισμός της ποικιλίας διαφέρει σε σχέση με άλλες επιστήμες. Στην βοτανική, με τον όρο ποικιλία νοείται συγκεκριμένη συστηματική οντότητα, που περιλαμβάνει πληθυσμό ατόμων (ακόμη και στην άγρια μορφή τους) τα οποία μπορούν να διασταυρώνονται ελεύθερα μεταξύ τους και προέρχονται συνήθως από εγγενή πολλαπλασιασμό, οπότε και παρουσιάζουν διαφορές. Στην παραγωγική αμπελουργία, χρησιμοποιείται από τους αμπελουργούς ο όρος ποικιλία αμπέλου (grape variety) και περιλαμβάνει πληθυσμό ατόμων με περίπου όμοια βλαστητικά και παραγωγικά χαρακτηριστικά. Στην αμπελογραφία, σύμφωνα και με τον Διεθνή Κώδικα Ονοματολογίας των Καλλιεργούμενων Φυτών, χρησιμοποιείται ο όρος καλλιεργούμενη ποικιλία αμπέλου (cultivar, cultivated variety, cv.).

Η καλλιεργούμενη ποικιλία αμπέλου αποτελεί σύνολο ατόμων που έχουν επιλεγεί λόγω συγκεκριμένων χαρακτηριστικών, προέρχονται από

περισσότερα του ενός μητρικά φυτά (κλώνους) με αγενή πολλαπλασιασμό, παρουσιάζουν ικανοποιητική ομοιομορφία και σταθερότητα των μορφολογικών, αμπελογραφικών και παραγωγικών χαρακτήρων και, εμπειρικά, συνενώθηκαν κάτω από την ίδια ονομασία. Επομένως εξ'ορισμού η καλλιεργούμενη ποικιλία αμπέλου είναι πολυκλωνικής σύνθεσης. Σημαντικός όμως παράγοντας που συμβάλλει στην πολυκλωνικότητα των ποικιλιών αμπέλου είναι η συσσώρευση μεταλλάξεων εξαιτίας της μακράιωνης καλλιέργειας τους (Rives 1961, Ulanovsky κ.α 2002).

Κατά κανόνα, οι μεταλλάξεις είναι βλαπτικές ως προς την γενετική σταθερότητα και καθαρότητα των ποικιλιών της αμπέλου, υπάρχουν όμως και επιδράσεις που μπορούν να δράσουν με επωφελή τρόπο, με την προϋπόθεση ότι θα υπάρξει ο αμπελουργός που θα αξιοποιήσει το επιθυμητό αποτέλεσμα, όπως για παράδειγμα στις περιπτώσεις των ποικιλιών Σουλτανίνα και Κορινθιακή σταφίδα, των οποίων η απυρηνία (απουσία γιγάρτων) οφείλεται σε μετάλλαξη.

Στο πλαίσιο, λοιπόν, αυτό τοποθετείται και η παρούσα μελέτη, έχοντας ως σκοπό να αναδείξει τις διαφορές στις συγκεντρώσεις των πτητικών ενώσεων που συμβάλλουν στο ποικιλιακό (πρωτογενές) άρωμα, μεταξύ επιλεγμένων κλώνων.

Με τον όρο κλώνος (ποικιλίας αμπέλου) νοείται το σύνολο των πρέμνων που προήλθαν από ένα μόνο μητρικό φυτό, στην κυριολεξία από μόνο έναν οφθαλμό, με τη μέθοδο του αγενούς πολλαπλασιασμού, έχουν τον ίδιο γονότυπο και είναι πιστά αντίγραφα στη μορφή και τη λειτουργία με το μητρικό φυτό. Είναι ωστόσο προφανές ότι η γενετική σταθερότητα του κλώνου θα ισχύει μέχρις ότου επισυμβούν γενετικές μεταλλάξεις σε έναν ή περισσότερους ποιοτικούς χαρακτήρες. Στην περίπτωση αυτή, ο κλώνος θα εμφανίσει γενετική ετερογένεια (πολυκλωνικότητα) και θα χρειαστεί η εφαρμογή κλωνικής επιλογής εντός του κλώνου για την επιλογή του καταλληλότερου (clone of a clone).

Περιγραφή αμπέλου και ραγών

Η ράγα του σταφυλιού έχει τρεις κύριους ιστούς που το αποτελούν: σάρκα, φλοιό και γίγαρτα. Κάθε ιστός συμβάλλει διαφορετικά στη συνολική σύσταση του παραγόμενου οίνου. Η βελτιστοποίηση αυτής της σύστασης αποτελεί τον επιθυμητό στόχο και δύναται να μπορεί να ρυθμιστεί, μέσα από μία σειρά παρεμβάσεων σε αμπελουργικό επίπεδο, όπως με πραγματοποίηση κορυφολογήματος και βλαστολογήματος, με ρύθμιση του συνολικού φορτίου του κάθε πρέμνου, με ρύθμιση της σκίασης και του προσπίπτοντος φωτός, καθώς και ρυθμίζοντας την υδατική κατάσταση του. Ακόμη, άλλοι παράγοντες όπως ο αριθμός των γιγάρτων, το μικρο/μέσο/μάκρο-περιβάλλον, η λίπανση και θρέψη του πρέμνου μπορούν επίσης να επηρεάσουν την τελική ποιότητα του οίνου.

Ωστόσο, με την αύξηση του ερευνητικού ενδιαφέροντος σε περαιτέρω δομικούς ρυθμιστικούς και καθοριστικούς παράγοντες της σύστασης, δημιουργείται ολοένα και περισσότερη γνώση και επιστημονικά δεδομένα διαθέσιμα στην εξέλιξη της αμπελουργίας και της οινολογίας.

Υπό το πρίσμα αυτό, παράγοντες όπως η κλωνική επιλογή ποικιλιών αμπέλου, πλέον λαμβάνουν περισσότερη και ενδεδειγμένη ερευνητική προσοχή. Έτσι, με οδηγό την αρχή αυτή, πραγματοποιήθηκε και η παρούσα μελέτη, με σκοπό της διερεύνησης της σύστασης των πτητικών ενώσεων πρωτογενούς αρώματος μεταξύ κλώνων της ίδιας ποικιλίας, του Ξινόμαυρου.

1.1 Αυξητικός κύκλος αμπέλου/Στάδια ανάπτυξης *vitis vinifera*

Το φυτό της αμπέλου αποτελεί φυλλοβόλο πολυετές οπωροφόρο δέντρο, ακολουθώντας τα στάδια ετήσιου αυξητικού κύκλου. Για τον σκοπό της εργασίας αυτής θα παρουσιαστούν συνοπτικά τα αμεσότερα στην καρποφορία στάδια.

Έχουν ταυτοποιηθεί τρία στάδια ανάπτυξης των σταφυλιών (Keller, 2010, Winkler et al., 1974). Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου, ξεκινώντας από το σύνολο των καρπών, τα σταφύλια μεγαλώνουν μέσω της κυτταρικής διαίρεσης. Το στάδιο II, που ονομάζεται Φάση Υστέρησης, αρχίζει με μια παύση στην ανάπτυξη των σταφυλιών, ενώ τα γίγαρτα αρχίζουν να σχηματίζονται και να μεγαλώνουν. Η κυτταρική διαίρεση σταματά και η περαιτέρω ανάπτυξη γίνεται μέσω της μεγέθυνσης των κυττάρων.

Το στάδιο III ξεκινάει από τη στιγμή που τα σταφύλια αλλάζουν χρώμα, μαλακώνουν, συσσωρεύουν σάκχαρα και μεταβολίζονται τα οξέα. Οι ράγες των σταφυλιών αποτελούν τον μηχανισμό της αμπέλου για τη διασπορά ώριμων σπόρων, μέσω της κατανάλωσης αυτών από πτηνά ή άλλα σπονδυλωτά.

Τα οξέα και οι τανίνες που συσσωρεύονται πριν από τη διασπορά τους, εξασφαλίζουν ότι παραμένουν μη ελκυστικά για κατανάλωση σε αυτό το στάδιο. Μετά τον περκασμό, εμφανίζονται αλλαγές (αλλαγή χρώματος, μαλάκωμα, συσσώρευση σακχάρων και μείωση οξέων), οι οποίες αυξάνουν την ελκυστικότητα και την ευχάριστη γεύση στα πτηνά και τα σπονδυλωτά που καταναλώνουν και διασπείρουν, εν τέλει, τους σπόρους των σταφυλιών.

Η πρώτη φάση σχετίζεται με το σχηματισμό των σταφυλιών. Αυτή η φάση αρχίζει με την ανθοφορία και διαρκεί περίπου 60 ημέρες. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος, το σταφύλι σχηματίζεται και γίνεται ταχεία κυτταρική διαίρεση. Το σταφύλι αυξάνεται σε όγκο και συσσωρεύει διαλυμένες ουσίες όπως τρυγικό και μηλικό οξύ, αλλά όμως λιγότερα σάκχαρα. Το τρυγικό οξύ έχει την υψηλότερη συσσώρευση στον φλοιό. Συσσωρεύεται κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων ανάπτυξης των

σταφυλιών και παρέχει το μεγαλύτερο μέρος της οξύτητας για την οينوποίηση, καθιστώντας το έτσι ένα κρίσιμο στοιχείο. Το μηλικό οξύ έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα στη σάρκα και είναι επίσης σημαντικό στην τελική διαδικασία παραγωγής κρασιού. Ενδεικτικά, άξια αναφοράς αποτελούν και τα άλλα σημαντικά οξέα που συμμετέχουν αργότερα στο άρωμα του οίνου, όπως το ηλεκτρικό, το ρ-κουμαρικό και το υδροξυκινναμονικό, τα οποία εντοπίζονται τόσο στη σάρκα όσο και στον φλοιό επίσης. Ειδικότερα το υδροξυκινναμονικό οξύ, συμμετέχει σε αντιδράσεις καφετιάσματος (browning) των οίνων και αποτελεί πρόδρομη ένωση για πτητικές φαινόλες. Οι τανίνες συσσωρεύονται κατά την πρώτη φάση ανάπτυξης του σταφυλιού και υπάρχουν στην επιδερμίδα και τα γίγαρτα. Είναι υπεύθυνες για την πικρή γεύση και την αίσθηση στυπτικότητας, γεγονός που τις καθιστά ιδιαίτερα σημαντικές για τα χαρακτηριστικά ποιότητας του κόκκινου οίνου, όπως το χρώμα, η σταθερότητα του, καθώς και η αίσθηση στο στόμα.

Στάδιο II: Λήξη φάσης υστέρησης έως τον περκασμό

Η φάση υστέρησης διακρίνεται από μια παύση στην ανάπτυξη των σταφυλιών, κατά την οποία τα έμβρυα των σπόρων αρχίζουν να αναπτύσσονται γρήγορα. Στην αρχή της φάσης υστέρησης, τα σταφύλια έχουν φτάσει τουλάχιστον στο ήμισυ του τελικού τους μεγέθους. Μετά την υστέρηση διάρκειας 5 έως 10 ημερών, τα κύτταρα αναπτύσσονται και συνεχίζουν να συσσωρεύουν οξέα και τανίνες, οι οποίες φθάνουν στα μέγιστα επίπεδα τους. Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, τα γίγαρτα φθάνουν το τελικό τους μέγεθος, 10 έως 15 ημέρες πριν από τον περκασμό.

Στάδιο III: Ωρίμαση μετά τον περκασμό

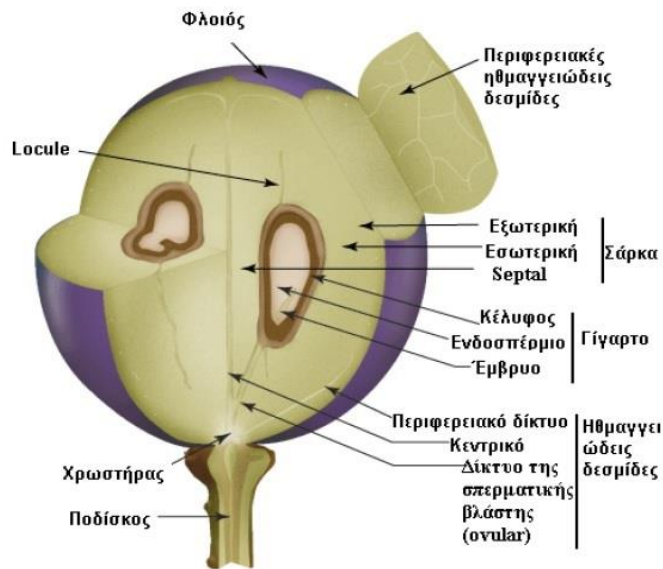
Η τρίτη φάση ξεκινάει με την εμφάνιση του περκασμού και περιλαμβάνει το μαλάκωμα και τον χρωματισμό του σταφυλιού, τη συσσώρευση στερεών διαλυτών συστατικών (σάκχαρα) και τη μείωση των οξέων. Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, το σταφύλι διπλασιάζεται σε μέγεθος και συμβαίνουν αρκετές αλλαγές. Η περιεκτικότητα σε μηλικό οξύ μειώνεται, αν και αυτό συσχετίζεται έντονα με το κλίμα. Τα σταφύλια των θερμών περιοχών έχουν

συνήθως λιγότερο μηλικό οξύ, ενώ οι ψυχρότερες περιοχές παράγουν σταφύλια με υψηλότερα επίπεδα μηλικού οξέος. Οι ταννίνες των γιγάρτων επίσης μειώνονται κατά τη διάρκεια της δεύτερης φάσης ανάπτυξης ως αποτέλεσμα οξειδωσης, όπου και στερεοποιούνται και ενστρωματώνονται στα γίγαρτα. Ορισμένες ενώσεις αρώματος επίσης μειώνονται, αλλά αυτό μπορεί να εξαρτηθεί από την έκθεση των σταφυλιών στο φως του ήλιου. Σημαντική αλλαγή που εμφανίζεται μετά τον περκασμό είναι μια αύξηση σε ενώσεις όπως γλυκόζη και φρουκτόζη από τη σακχαρόζη. Οι συγκεντρώσεις αυτών των σακχάρων εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως ο χρόνος που παραμένει η σταφυλή στο πρέμνο, το φορτίο καλλιέργειας, οι ασθένειες αλλά και η υδατική κατάσταση του πρέμνου.

Οι δευτερογενείς μεταβολίτες είναι επίσης σημαντικοί και αποτελούν κύριους καθοριστικούς παράγοντες της ποιότητας του οίνου. Στα κόκκινα σταφύλια, οι ανθοκυάνες αποτελούν δευτερογενή μεταβολίτη, ενώ στα λευκά σταφύλια, οι πτητικές ενώσεις γεύσης και αρώματος, όπως τα τερπενοειδή και νορισοπρενοειδή, είναι σημαντικοί δευτερεύοντες μεταβολίτες.

1.2 Σύσταση ράγας

Η δομή της ράγας του σταφυλιού μπορεί να χωριστεί σε τρεις τύπους ιστών: φλοιός, σάρκα και γίγαρτα (Σχήμα 1). Η χημική σύνθεση καθενός από αυτούς τους τύπους ιστών μεταξύ των ποικιλιών της αμπέλου διαφέρει, γεγονός που καθορίζει την τελική ποιότητα των σταφυλιών. Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστούν τα τμήματα της ράγας άμεσα συνδεδεμένα με το άρωμα



Εικόνα 1, Ανατομία της ράγας, (Kennedy, 2002)

Φλοιός

Ο φλοιός του σταφυλιού είναι επίσης γνωστός ως εξωκάρπιο. Καλύπτεται από ένα κηρώδες στρώμα που ονομάζεται επιδερμίδα. Σε αντίθεση με κάποιες άλλες επιφάνειες των φυτών, ο φλοιός του σταφυλιού δεν περιέχει σημαντικό αριθμό λειτουργικών στοματίων. Συνεπώς, η απώλεια νερού συμβαίνει κυρίως μέσω της κηρώδους επιδερμίδας, δηλαδή αποτελεί μια σχετικά αργή διαδικασία. Μια συνέπεια αυτής της φυσιολογίας είναι ότι τα σταφύλια δεν διαχέουν σε ιδιαίτερο βαθμό θερμότητα μέσω της εξάτμισης του νερού. Μια άλλη συνέπεια είναι ότι τα σταφύλια δεν είναι σε θέση να αποβάλλουν υδατική περίσσεια με ταχύ ρυθμό. Ως εκ τούτου, είναι πιο ευαίσθητα στη διάσπαση τους λόγω σχίσης, σε σύγκριση με άλλα καρπούς φρούτων.

Ακριβώς κάτω από το εξωτερικό στρώμα των κυττάρων του φλοιού βρίσκεται ένα σφιχτά γεμάτο στρώμα επίπεδων κυττάρων που ονομάζεται υποδερμίδα. Αυτά τα κύτταρα τείνουν να συσσωρεύουν φαινολικές ενώσεις σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις καθώς ωριμάζει το σταφύλι.

Μεταξύ των άλλων ιδιοτήτων τους, οι ενώσεις αυτές επηρεάζουν έντονα τα χαρακτηριστικά αρώματος, γεύσης και χρώματος. Ως εκ τούτου, διαδραματίζουν βασικό ρόλο στον προσδιορισμό του τελικού χυμού και της ποιότητας του οίνου και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών.

Οι ενώσεις που συγκεντρώνονται σε αυτά τα κύτταρα περιλαμβάνουν διάφορους τύπους τανινών, οι οποίοι επηρεάζουν έντονα τόσο τα στοιχεία της αίσθησης στο στόμα, όπως η στυπτικότητα, αλλά και της γεύσης, όπως η πικράδα. Οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις συσσωρεύονται κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων ανάπτυξης των σταφυλιών, πριν από τον περκασμό. Η συγκέντρωση των τανινών στους φλοιούς των σταφυλιών δεν φαίνεται να μεταβάλλεται ιδιαίτερα κατά τα μεταγενέστερα στάδια της ωρίμασης των σταφυλιών, αλλά η χημική δομή των τανινών μεταβάλλεται. Αυτές οι αλλαγές οδηγούν σε λιγότερη στυπτικότητα, λιγότερη πικράδα και πιο απαλή αίσθηση στο στόμα.

Οι χρωστικές αυτές ουσίες, κυρίως οι ανθοκυάνες σε κόκκινα σταφύλια, συσσωρεύονται σε αυτά τα κύτταρα αρχίζοντας κατά τον περκασμό. Πολλές ενώσεις με άρωμα, όπως τα τερπενοειδή, υπεύθυνες για ευχάριστα αρώματα, αρχίζουν να συσσωρεύονται σε αυτά τα κύτταρα κατά το ίδιο χρονικό διάστημα.

Σάρκα

Τα κύτταρα που συνθέτουν τη σάρκα των σταφυλιών είναι συνήθως μεγαλύτερα και πιο στρογγυλά από τα κύτταρα που συνθέτουν το δέρμα. Αυτά τα κύτταρα περιέχουν μεγάλα κενοτόπια, τα οποία αποτελούν τις πρωταρχικές θέσεις για τη συσσώρευση σακχάρων κατά την ωρίμανση των σταφυλιών. Καθώς εισέρχεται στο σταφύλι, η σακχαρόζη που μεταφέρεται στα κύτταρα, μετατρέπεται σε γλυκόζη και φρουκτόζη, τα οποία είναι τα κύρια σάκχαρα που βρίσκονται στα ώριμα σταφύλια.

Τα οξέα και οι φαινολικές ενώσεις συγκεντρώνονται επίσης σε αυτά τα κενοτόπια, με τα κυριότερα οξέα να είναι το τρυγικό και μηλικό οξύ. Σε αντίθεση με τις ενώσεις που βρίσκονται στο φλοιό, τα οξέα και οι τανίνες που βρίσκονται στη σάρκα, τείνουν να μειώνεται η συγκέντρωσή τους κατά

την ωρίμαση. Η συγκέντρωση του μηλικού οξέος ειδικότερα τείνει να μειώνεται λόγω αναπνευστικής καύσης αυτού, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι ταννίνες και τα οξέα που υπάρχουν σε αυτά τα κύτταρα αραιώνονται σημαντικά από την εισροή νερού που συμβαίνει καθώς το σταφύλι ωριμάζει. Τα κύτταρα της σάρκας των ραγών αυξάνονται στον αριθμό γρήγορα μέχρι περίπου τρεις εβδομάδες μετά την ανθοφορία και ο ρυθμός διαίρεσης αυτών επηρεάζεται από περιβαλλοντικούς παράγοντες. Αφότου η κυτταρική διαίρεση επιβραδυνθεί και σταματήσει, υπάρχει μια σύντομη φάση υστέρησης όπου το μέγεθος των ραγών παραμένει στάσιμο. Μετά τη φάση υστέρησης, το μέγεθος των κυττάρων αυξάνεται ταχέως εξαιτίας της εισροής του νερού στο σταφύλι και στα κύτταρα του. Είναι σε αυτή την τρίτη φάση της ανάπτυξης των ραγών που συμβαίνει ο περκασμός. Έτσι, το μέγεθος των καρπών στα σταφύλια καθορίζεται από τον αριθμό των κυττάρων και κυρίως από τη μεγέθυνση αυτών των κυττάρων στη σάρκα των σταφυλιών, η οποία λαμβάνει χώρα καθώς το σταφύλι ωριμάζει. Τα κενά σε αυτά τα κύτταρα μικραίνουν ή μεγαλώνουν ουσιαστικά σε συνάρτηση με την πρόσληψη ή την απώλεια ύδατος.

Κεφάλαιο 2ο: Το άρωμα στον οίνο

Η αίσθηση της γεύσης εμφανίζεται όταν τα ενεργά οσφρητικά μόρια διεγείρουν τους αισθητήρες στο στόμα και τη μύτη, από τους οποίους ο εγκέφαλος δημιουργεί την αίσθηση συγκεκριμένης γεύσης (Taylor, 1998).

Η αίσθηση της οσμής είναι μια βιολογική και ηλεκτροφυσιολογική διαδικασία που μετατρέπει τη μοριακή πληροφορία μιας οσμής σε μια αντιληπτική απόκριση (Hasin-Brumshtein et al., 2009).

Η προέλευση του αρώματος και του μπουκέτου αρώματος του οίνου, που θα αναφέρονται εφεξής ως άρωμα, εμφανίζουν μεγάλο ενδιαφέρον τον τελευταίο αιώνα, με τις προόδους που έγιναν μέσω της ανάπτυξης και της χρήσης σύγχρονων αναλυτικών τεχνικών, συνδυαζόμενων με συνδυαστικές αναλυτικές και οργανοληπτικές μεθόδους (Guth 1997, Lopez et al., 1999, Ferreira et al. 2000, Francis & Newton 2005, Polaskonova et al., 2008, Ebeler & Thorngate 2009) και μέσω των πολυπαραγοντικών στατιστικών συγκρίσεων με περιγραφική οργανοληπτική ανάλυση (Noble και Ebeler

2002, Lee και Noble 2003, 2006, Escudero et al., 2007, Saenz-Navajas et al., 2010).

Ο συνδυασμός οργανοληπτικών μεθόδων και ενόργανης ανάλυσης, υπήρξε ιδιαίτερα σημαντικός, ώστε να αναλυθούν οι αλληλεπιδράσεις των πτητικών ενώσεων αρώματος και των μη-πτητικών ενώσεων (Pineau et al., 2007, Robinson et al., 2009, Sáenz-Navajas et al.), καθώς επίσης των ενώσεων αρώματος με άλλες πτητικές ενώσεις (Atanasova et al., 2005, Escudero et al., 2007, Pineau et al., 2009).

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα διακυμάνσεις στον οργανοληπτικό χαρακτήρα του οίνου. Λόγω αυτών των επιδράσεων, δύναται να ενισχυθεί ή να μειωθεί η οργανοληπτική αντίληψη. Επίσης, οι αλληλεπιδράσεις αυτές επιδρούν στο φυσικοχημικό προφίλ του οίνου, όπως στην πτητικότητα και την απελευθέρωση των ενώσεων αρώματος.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι παρότι έχουν ταυτοποιηθεί αρκετές χημικές ενώσεις αρώματος του οίνου, η ολοκληρωμένη κατανόηση του ρόλου που παίζει η αμπελοκαλλιέργεια βρίσκεται σε εξέλιξη. Για αρκετό διάστημα η αμπελουργία και η σύνδεση της με το άρωμα στον οίνο λάμβανε μικρότερη ερευνητική προσοχή απ'ότι επί της παρούσης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στους περιορισμούς, τόσο σε χρόνο, όσο και στους διαθέσιμους πόρους που απαιτούνται για την πραγματοποίηση αμπελουργικών μελετών. Επιπλέον, μπορεί να αποδοθεί στην μεγάλη έμφαση που δόθηκε στο παρελθόν στην ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων και στην ανακάλυψη ενώσεων, καθώς και στην δυσκολία για ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των συστατικών ιχνοστοιχείων που συμβάλλουν στο τελικό άρωμα οίνου.

2.1 Κατηγορίες πτητικών ενώσεων που βρέθηκαν στον οίνο

Η εμφάνιση της αέριας χρωματογραφίας και της αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με τη φασματομετρία μάζας οδήγησε στην ταυτοποίηση εκατοντάδων πτητικών ενώσεων αρώματος σε πολλά τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένου και του οίνου (Ohloff, 1978). Οι κύριες ομάδες ενώσεων του αρώματος που απαντώνται στον οίνο είναι τα μονοτερπένια, τα νορισοπρενοειδή, οι αλειφατικές ενώσεις, οι ανώτερες αλκοόλες,

οι εστέρες, τα φαινυλοπροπανοειδή, οι μεθοξυπυραζίνες και πτητικές θειούχες ενώσεις (Francis and Newton 2005, Ebeler and Thorngate 2009). Πολλές μελέτες έχουν διερευνήσει τη βιοσύνθεση αυτών των ενώσεων σε συγκεκριμένες ποικιλίες αμπέλου σε μια προσπάθεια να γίνει καλύτερα κατανοητή η προέλευση του ποικιλιακού αρώματος (Sefton et al., 1993, 1994, 1996, Schneider et al., 2002). Σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτές οι μελέτες ήταν επιτυχείς στην διάκριση των ποικιλιών σύμφωνα με ενώσεις-κλειδιά ή με κυρίαρχες ομάδες των δραστικών ενώσεων αρώματος (Noble et al., 1980, Gunata et al. 1985, Rosillo et al., 1999, Sefton et al., 1993). Ωστόσο, λίγες είναι οι μελέτες που έχουν καταφέρει να εντοπίσουν μια καθοριστική ένωση, υπεύθυνη για τον ποικιλιακό χαρακτήρα.

Καθίσταται προφανές ότι ο ποικιλιακός χαρακτήρας εξαρτάται όχι από κάποια συγκεκριμένη ένωση, αλλά από το συνολικό προφίλ των ενώσεων αρώματος (πτητικών ενώσεων) που είναι παρούσες στις ράγες και στον αντίστοιχο οίνο. Οι ακόλουθες ενότητες παρέχουν μια επισκόπηση των πτητικών ενώσεων που βρίσκονται στα σταφύλια και τους οίνους, οι οποίες ομαδοποιούνται σύμφωνα με τις λειτουργικές τους ομάδες.

2.1.1 Μονοτερπένια και σεσκιτερπένια

Τα μονοτερπένια και τα σεσκιτερπένια συντίθενται βιολογικά από ισοπέντυλο-πυροφωσφορικό (IPP) και διμεθυλαλλύλοπυροφωσφορικό (DMAPP). Αυτές οι πρόδρομες ενώσεις σχηματίζονται είτε μέσω της οδού του κυτοσολικού μεβαλονικού οξέος (MVA) από τρία μόρια ακέτυλο-CoA (Newman and Chappell 1999) ή μέσω της οδού του 2-C-μεθυλερυθριτόλης-4-φωσφορικού πλαστιδίου (MEP) από πυροσταφυλικό οξύ και 3-φωσφορόγλυκεραλδεΐδη (Rohmer 1999). Στη συνέχεια σχηματίζονται μονοτερπένια από 2E-γερανυλοδιφωσφορικό (GPP) καθώς και σεσκιτερπένια που σχηματίζονται από 6E-φαρνεσυλοδιφωσφορικό (FPP) μέσω της δράσης των συνθασών τερπενίων (TPS) (Lücker et al., 2004, Martin et al. 2010). Το γονίδιο συνθασών τερπενίων (VvTPS) της οικογένειας *Vitis vinifera* περιέχει τον μεγαλύτερο αριθμό λειτουργικά χαρακτηρισμένων συνθασών τερπενίων TPS για όλα τα είδη που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα (Martin et al., 2010). Συνολικά, 39 γονιδιακά προϊόντα VvTPS έχουν χαρακτηριστεί λειτουργικά, αποδεικνύοντας ότι αυτή

η οικογένεια γονιδίων είναι ικανή να συνθέσει περισσότερα από 21 διαφορετικά μονοτερπένια και 47 σεσκιτερπένια (Martin et al., 2010). Τα μονοτερπένια συμβάλλουν καθοριστικά στο άρωμα των λευκών οίνων από Μοσχάτες ποικιλίες (π.χ. Μοσχάτο της Αλεξάνδρειας, Muscat de Frontignan) αλλά και σε αρωματικές μεν, μη Μοσχάτες ποικιλίες δε, όπως π.χ. Gewürztraminer, Riesling (Ribéreau-Gayon et al. 1975, Rapp 1998b, Mateo και Jimeñez 2000).

Οργανοληπτικοί χαρακτήρες τερπενοειδών

Συσχετισμοί μεταξύ της χαρακτηριστικής οσμής με τον περιγραφικό όρο «ανθικότητα» και των υψηλών επιπέδων ελεύθερης λιναλοόλης και α-τερπινεόλης σε αυτές τις ποικιλίες έχουν τεκμηριωθεί ισχυρά (Williams et al., 1981, Günata et al. 1985, Wilson et al. 1986, De La Presa-Owens and Noble 1997, Lee and Noble 2003, 2006, Campo et al. 2005). Επιπλέον, το (Z)-rose oxide έχει αναγνωριστεί ως μία σημαντική ένωση υψηλής επίδρασης επί του αρώματος σε οίνους Gewürztraminer (Guth et al. 1997) και σχετίζεται με το χαρακτηριστικό άρωμα οίνων που είναι κοινό σε αυτή την ποικιλία (Ong and Acree et al. 1999). Τέλος, η μονοτερπενιακή ένωση "λακτόνη κρασιού" είναι ένα σημαντικό συστατικό αρώματος στους οίνους Gewürztraminer (Guth 1997a, 1997b). Άλλες μη μοσχάτες αρωματικές ποικιλίες, από τις οποίες το πιο κοινό παράδειγμα είναι η Riesling, περιέχουν χαμηλότερα επίπεδα ελεύθερων μονοτερπενίων σε σύγκριση με μοσχάτες ποικιλίες (Dimitriadis and Williams 1984, Günata et al., 1985, Razungles et al., 1993). Η βιοσύνθεση μονοτερπενίων σε αυτές τις ποικιλίες συνδέθηκε με ένα γονίδιο που ονομάζεται VvDXS (Battilana et al., 2009, 2011). Αυτό το γονίδιο κωδικοποιεί ένα ένζυμο-κλειδί στις αρχές της οδού σύνθεσης τερπενίων (1-δεοξυ-d-ξυλουλόζη-5-φωσφορική συνθάση) και έχει αποδειχθεί ότι σχετίζεται με παραγωγή τερπενίων σε μοσχάτες ποικιλίες, καθώς και σε μεταλλαγμένες ποικιλίες αυτών. (Emanuelli et al., 2010).

Οι ερυθρές ποικιλίες συνήθως δεν χαρακτηρίζονται φαινοτυπικά από υψηλά επίπεδα τερπενίων, αν και είναι συνήθως παρόντα ορισμένα τερπένια σε

χαμηλά επίπεδα (π.χ., <1,5 μg / kg λιναλοόλη, κιτρονελλόλη, νερόλη, και γερανυλο / νερυλο ακετόνη στα σταφύλια Cabernet Sauvignon. (Canuti et al., 2009). Ωστόσο, πολλά γονίδια που εμπλέκονται στον μεταβολισμό ισοπρενίων/τερπενίων έχουν ταυτοποιηθεί στα σταφύλια, γεγονός που μπορεί να καταδείξει έναν σημαντικό εξελικτικό ρόλο των τερπενίων στην ανάπτυξη των σταφυλιών και/ή στην αντοχή σε παράσιτα και ασθένειες (Jaillon et al., 2007, Martin et al., 2010, Stitt et al., 2010).

Σχετικά πρόσφατα, είκοσι προηγούμενως αταυτοποίητα μονοτερπένια ταυτοποιήθηκαν σε σταφύλια ποικιλίας Fernão-Pires από την Πορτογαλία (Rocha et al. 2007), γεγονός που υποδηλώνει ότι ακόμη δεν έχουν ανακαλυφθεί όλες οι τερπενοειδείς ενώσεις που μπορεί να εμφανιστούν στα σταφύλια. Επιπλέον, ορισμένα μονοτερπένια υπόκεινται σε μετασχηματισμούς υπό την επίδραση του pH και της θερμοκρασίας που επικρατεί στο γλεύκος και στον οίνο (Rappet al.1998, Raguso και Pichersky et al.1999). Έτσι, η βιοσύνθεση των ραγών μπορεί να μην εξηγεί όλους τους μεταβολίτες τερπενίων που εμφανίζονται στο κρασί. Για παράδειγμα, οι όξινες συνθήκες αποδομούν την λιναλοόλη και την γερανιόλη σε οξειδιο της λιναλοόλης και σε α-τερπινεόλη αντίστοιχα (Baxter et al., 1978, Haleva-Toledo et al., 1999, Skouroumounis και Sefton 2000, Silva Ferreira et al. 2002, Varming et al., 2004, 2006). Τέτοιες αντιδράσεις ευνοούνται από υψηλότερες θερμοκρασίες, που μπορεί να επικρατούν κατά τη διάρκεια της μεταφοράς ή της αποθήκευσης και πιθανόν να συμβάλουν στην ενίσχυση οργανοληπτικών χαρακτήρων παλαίωσης στον οίνο (Silva Ferreira et al., 2002).

Τέλος, τα μονοτερπένια στον οίνο μπορεί επίσης να προκύψουν από εξωγενή υλικά που υπάρχουν μέσα και γύρω από τους αμπελώνες (Rocha et al., 2007). Για παράδειγμα, τεκμηριωμένα στοιχεία δείχνουν ότι η 1,8-κινεόλη (ευκαλυπτόλη), ενώ πιθανότατα συντίθεται στις ράγες της ποικιλίας Cabernet Sauvignon, σύντομα μετά τον περκασμό (Kalua και Boss 2009, 2010), μπορεί επίσης να προέλθει από εξωγενή υλικά πέραν του σταφυλιού, ιδίως από υλικά που προέρχονται από ευκάλυπτους εντός και γύρω από τους αμπελώνες (Carone et al., 2012). Τα σεσκιτερπένια έχουν κερδίσει μικρό ερευνητικό ενδιαφέρον όσον αφορά τις αναλύσεις σταφυλιών και

οίνου, με σχετικά μικρό αριθμό μελετών να αναφέρουν σημαντικά σεσκιτερπένια στις ποικιλίες Riesling, Traminer, Ruländer, Müller-Thurgau, Scheurebe, Optima, Rieslaner, Baga, και Shiraz (Schreier et al., 1976, Coelho et al., 2006, Parker et al., 2007). Το σεσπιτερπένιο α-υλανγένιο ταυτοποιήθηκε ως υποψήφιος δείκτης, για τον οργανοληπτικό χαρακτήρα πιπεριού σε Αυστραλιανούς οίνους παραγόμενους από την ποικιλία Shiraz, αλλά που όμως η αρωματική συνεισφορά του στον συνολικό αρωματικό χαρακτήρα του οίνου δεν μπόρεσε να επιβεβαιωθεί (Parker et al., 2007). Μετέπειτα, το σεσκιτερπένιο ροτουνδόνη ταυτοποιήθηκε ως το πλέον υπεύθυνο για την εμφάνιση του οργανοληπτικού χαρακτήρα μαύρου πιπεριού σε οίνους παραγόμενους από την ποικιλία Shiraz (Siebert et al., 2008, Wood et al., 2008) καθώς και σε σειρά άλλων φυτικών ειδών συμπεριλαμβανομένου του φυτού του μαύρου πιπεριού (*Piper nigrum*), της μαντζουράνας (*Origanum Majorana*), της ρίγανης (*Origanum vulgare*), του γερανιού (*Pelargonium*), του κύπειρου του στρογγυλού (*Cyperus rotundus*), δενδρολίβανου (*Rosmarinus officinalis*), βασιλικού (*Ocimum basilicum*) και θυμαριού (*Thymus vulgaris*) (Wood et al., 2008).

Από τα όσα αναφέρονται ανωτέρω, καθίσταται σαφές ότι τα τερπένια και τα σεσκιτερπένια παίζουν σημαντικούς ρόλους σε διάφορες ποικιλίες αμπελοκαλλιέργειας. Συνεχίζοντας τις ανακαλύψεις σημαντικών νέων ενώσεων, όπως η ροτουνδόνη, καθίσταται σαφές ότι αυτή η ομάδα ενώσεων θα συνεχίσει να λαμβάνει ερευνητικό ενδιαφέρον που αφορά το άρωμα του οίνου στο μέλλον.

2.1.2 Νορισοπρενοειδή

Τα νορισοπρενοειδή (ή τα αποκαροτενοειδή) προέρχονται από τα καροτενοειδή, που απαντώνται συχνά στη φύση και έχουν προσελκύσει αξιοσημείωτο ενδιαφέρον ως πρόσθετα αρώματος σε πολλά τρόφιμα και αρώματα (Baumes et al, 2002, Winterhalter and Rouseff 2002, Winterhalter και Ebeler 2013). Αποτελούνται από έναν μεγαστιγματικό ανθρακικό σκελετό και διαφοροποιούνται βάσει της θέσης του οξυγόνου ως ακολούθως είτε με απουσία αυτής (*megastigmanes*) είτε με σύνδεση αυτού με τον άνθρακα 7 (δαμασκόνες), ή τέλος με σύνδεση με τον άνθρακα 9

(ιονόνες) (Winterhalter and Rouseff, 2002). Τα νορισοπρενοειδή είναι πανταχού παρόντα μεταξύ των ποικιλιών σταφυλιών, αν και απαντώνται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αρωματικές ποικιλίες (Strauss et al., 1987, Winterhalter et al., 1990a, Marais et al., 1992, Schneider et al., 2001), ενώ πιστεύεται ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στο άρωμα οίνων προερχόμενων από πολλές ποικιλίες αμπέλου, συμπεριλαμβανομένων των Semillon, Sauvignon blanc, Chardonnay, Merlot, Syrah και Cabernet Sauvignon (Razungles et al. 1993, Sefton et al. 1993, 1994, 1996, 1998).

Δεδομένου ότι τα νορισοπρενοειδή προέρχονται από τα καρτενοειδή, προκύπτει εύλογα το συμπέρασμα ότι η αφθονία των νορισοπρενοειδών επηρεάζεται από το προφίλ της σύστασης των ραγών σε καρτενοειδή. Στα σταφύλια, τα καρτενοειδή και οι ξανθοφύλλες δημιουργούνται στους χλωροπλάστες (Baumes et al. 2002). Περισσότερα από 600 καρτενοειδή και ξανθοφύλλα, μεγάλου φάσματος δομών, έχουν απομονωθεί από φυσικές πηγές (Britton 1995). Ωστόσο, μόνο μερικά από αυτά έχουν εντοπιστεί στα σταφύλια και τους οίνους. Το β-καροτένιο και η λουτεΐνη αποτελούν το 85% του συνόλου των καρτενοειδών, με τη νεοξανθίνη, τη βιλαξαξανίνη, τη λουτεξανθίνη, τη φλαβοξανθίνη, τη 5,6-εποξειδίο λουτεΐνης, τη ζεαξανθίνη και cis ισομερή της λουτεΐνης και β-καροτίνης, να αποτελούν το υπόλοιπο ποσοστό (Mendes-Pinto, 2009).

Τα καρτενοειδή συσσωρεύονται στο εξωκάρπιο (φλοιό) της ράγας των σταφυλιών (Razungles et al 1988, Guedes de Pinho et al., 2001). Αν και τα καρτενοειδή και οι ξανθοφύλλες συγκεντρώνονται στους φλοιούς των σταφυλιών, υπάρχει κάποια διαφωνία ως προς το αν εξαγονται στο γλεύκος κατά τη διάρκεια της οινοποίησης. Αρχικά θεωρήθηκε ότι τα καρτενοειδή ήταν ιδιαίτερα λιπόφιλα για να εξαχθούν (Razungles et al. 1988), αλλά πιο πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι βρέθηκαν να είναι παρόντα σε οίνους Port και οίνους από την κοιλάδα του Douro (Guedes de Pinho et al., 2001, Mendes-Pinto κ.ά., 2005). Αυτό μπορεί να είναι απόρροια της διαδικασίας παραγωγής, κατά την οποία γίνεται και προσθήκη σημαντικής ποσότητας αιθυλικής αλκοόλης κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (με το εξωκάρπιο παρόν), αυξάνοντας έτσι πιθανώς την διαλυτότητα αυτών των ενώσεων στα αρχικά στάδια της ζύμωσης (Mendes-Pinto et al. 2009).

2.1.3 C6 Αλκοόλες

Οι αλκοόλες με 6 άτομα άνθρακα προσδίδουν στους οίνους οσμές χορτώδεις ή οργανοληπτικούς χαρακτήρες όπως οι νότες «πράσινων φύλλων» (Kalua et al. 2009, Sanchez-Palomo et al. 2012), που σε γενικές γραμμές θεωρούνται ανεπιθύμητες σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Οι C6 αλκοόλες αποτελούν μέρος μιας ευρύτερης οικογένειας συστατικών των σταφυλιών με 6 άτομα άνθρακα. Στην οικογένεια αυτή των συστατικών ανήκουν επίσης οξικοί εστέρες και αλδεΐδες, ωστόσο οι αλκοόλες κυριαρχούν κατά τα τελευταία στάδια της ωρίμασης των σταφυλιών (Kalua et al. 2009). Αναφορικά με αυτό το φαινόμενο, αξιοσημείωτο εύρημα της έρευνας αποτελεί ότι οι λόγοι των επιπέδων των C6 αλκοολών προς τις συγκεντρώσεις των C6 αλδεϋδών, θα μπορούσαν να αποτελέσουν δείκτη πρόβλεψης της κατάλληλης επιλογής του χρόνου του τρυγητού, με σκοπό την αύξηση της έντασης του αρώματος στα σταφύλια και κατά προέκταση στους παραγόμενους οίνους.

Η βιοσύνθεση των C6 αλκοολών μπορεί να γίνει *in situ* καθώς και *de novo* κατά την διάρκεια των κατεργασιών των σταφυλιών πριν την αλκοολική ζύμωση (τρυγητός, μεταφορά, πίεση σταφυλιών κλπ) από το σπάσιμο των κυτταρικών τοιχωμάτων των ραγών (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Και στις δύο περιπτώσεις, η σύνθεση πραγματοποιείται μέσω του μονοπατιού της λιποξυγενάσης (LOX) (P. Ribéreau-Gayon et al., 2006, Kalua et al. 2009) από ειδικά ένζυμα που βρίσκονται καθηλωμένα πάνω στις κυτταρικές μεμβράνες των ραγών και περιγράφεται συνοπτικά ως εξής : Σε πρώτο στάδιο, μια αλκυλοδρολάση ελευθερώνει ακόρεστα λιπαρά οξέα(λινολεϊκό οξύ C18:2 και λινολενικό οξύ C18:3) από τα μεμβρανικά λιπίδια. Στη συνέχεια, μια λιποξυγενάση (lipoxygenase, LOX) καταλύει την προσθήκη οξυγόνου σε αυτά τα C₁₈ ακόρεστα λιπαρά οξέα. Σε επόμενο στάδιο, τα υπεροξειδία που παράγονται διασπώνται από το ειδικό ένζυμο λυάσηυδροπεροξειδική (hydroperoxidelyase-HPL) σε C₆ αλδεΐδες και ορισμένες από αυτές, στη συνέχεια ανάγονται στις αντίστοιχες C₆ αλκοόλες από μια αλκαλική αφυδρογονάση του σταφυλιού (alcoholdehydrogonase-ADH) (Crouzet et al., 1986).

Καθώς οι C₆ αλκοόλες έχουν σε κάθε περίπτωση, φυτική προέλευση, υπήρξε η υπόθεση ότι θα μπορούσαν να αποτελέσουν δείκτες της προέλευσης των οίνων (Gonzalez Alvarez et al., 2011). Ο Oliveira και οι συνεργάτες του ανέλυσαν για το σκοπό αυτό 43 μονοποικιλιακούς οίνους από 6 λευκές και 3 ερυθρές ποικιλίες και υπολόγισαν τους λόγους των συγκεντρώσεων των τριών C₆ αλκοολών : εξανόλη-1, cis-3-εξενόλη και trans-3-εξενόλη (Oliveira et al., 2006). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πράγματι, ο λόγος trans-3-εξενόλη/cis-3-εξενόλη μπόρεσε να διαχωρίσει τους οίνους μιας ποικιλίας (Loureiro) από τους οίνους 3 άλλων ποικιλιών (Alvarinho, Avesso, Trajadura) ενώ οι λόγοι εξανόλη-1/ και trans-3-εξενόλη και εξανόλη-1/ cis-3-εξενόλη μπόρεσαν επίσης να διαχωρίσουν τους μονοποικιλιακούς οίνους δίνοντας τη δυνατότητα χρησιμοποιηθούν για ένα δεύτερο επίπεδο διαφοροποίησης.

2.1.4 Βενζολικά παράγωγα

Άλλα σημαντικά πρωτογενή συστατικά που βρίσκονται σε σταφύλια και οίνους, είναι οι αρωματικές αλκοόλες β-φαινυλαιθανόλη και βενζυλική αλκοόλη καθώς και η αρωματική αλδεΐδη, βανιλίνη. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στην οικογένεια των βενζενοειδών και φαινυλπροπανοειδών πτητικών συστατικών των φυτών και παράγονται, πρωταρχικά, από το αμινοξύ φαινυλαλανίνη μέσω ειδικών βιοχημικών μονοπατιών που δεν έχουν ακόμη πλήρως διευκρινιστεί (Schwab et al., 2008). Η β-φαινυλαιθανόλη έχει ευχάριστη οσμή τριαντάφυλλου και η βενζυλική αλκοόλη προσφέρει στους οίνους άρωμα άγριων μούρων (Noguerol-Pato et al., 2009).

Όσον αφορά την παρουσία των δύο αλκοολών στα σταφύλια, το 1983 ο Williams και οι συνεργάτες του έδειξαν πρώτοι ότι, εκτός από ελεύθερες, βρίσκονται στις *Vitis vinifera* ποικιλίες Μοσχάτο Αλεξανδρείας και Riesling με τη μορφή γλυκοζιτών, δεσμευμένες με παρόμοιους δισακχαρίτες όπως τα μονοτερπένια (Williams et al., 1983). Σε επόμενες μελέτες φάνηκε ότι, η βενζυλική αλκοόλη και η β-φαινυλαιθανόλη βρίσκονται σε σταφύλια πολλών ποικιλιών ως επί το πλείστον στο δεσμευμένο κλάσμα (Vilanova et al., 2012, Ugliano et al., 2008, Rocha et al., 2000).

Ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η παρουσία τους υπερισχύει σε αρωματικά ουδέτερες ποικιλίες (Gunata et al., 1985). Ωστόσο, σε πρόσφατη μελέτη, όπου αναλύθηκαν κατά την πορεία ωρίμασης σταφύλια ποικιλίας Μοσχάτο Αμβούργου, διαπιστώθηκε ότι οι συγκεκριμένες ενώσεις ήταν από τα κύρια αρωματικά συστατικά που προσδιορίστηκαν (Fenoll et al., 2009). Σε μελέτη ισπανών ερευνητών όπου προσδιορίστηκαν ελεύθερα και δεσμευμένα πτητικά συστατικά σε φλοιούς, γλεύκη και οίνους από μοσχάτη ποικιλία, ο γλυκοζίτης της βενζυλικής αλκοόλης εντοπίστηκε κυρίως στο γλεύκος (~250 μg/L), ενώ ο γλυκοζίτης της β-φαινυλαιθανόλης βρέθηκε μοιρασμένος ανάμεσα στο γλεύκος και τους φλοιούς των ραγών των σταφυλιών (130 και 170 μg/L αντίστοιχα) (Sanchez Palomo et al., 2006).

Όσον αφορά την παρουσία των δύο αλκοολών στους οίνους, πλήθος αναφορών δείχνουν ότι τα επίπεδα της πτητικής β-φαινυλαιθανόλης είναι της τάξης των μερικών mg/L, πολύ υψηλότερα, δηλαδή, από τα επίπεδα άλλων πρωτογενών συστατικών (Ferreira et al., 2000, Guth et al., 1999, Gonzalez Alvarez et al., 2011). Αυτό είναι απόρροια της ικανότητας των ζυμών να συνθέτουν *de novo* την ένωση, από φαινυλαιλανίνη, κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Η βενζυλική αλκοόλη, έχει ταυτοποιηθεί σε οίνους από διάφορες ποικιλίες όπου στις περισσότερες περιπτώσεις παρουσιάζεται με υψηλότερο ποσοστό στο δεσμευμένο κλάσμα (Gomez Garcia-Carpintero et al., 2011, Cabrita et al., 2007, Rodriguez-Bencomo et al., 2011).

Η βανιλίνη (4-υδροξύ-3-μεθοξύ-βενζαλδεΐδη), είναι ένα συστατικό με ευχάριστη οσμή βανίλιας, που παράγεται στα σταφύλια και μεταφέρεται στους οίνους σε ελεύθερη και δεσμευμένη ως γλυκοζίτης μορφή. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, τα επίπεδα της ένωσης, σε οίνους που δεν έχουν υποστεί παλαίωση, κυμαίνονται μεταξύ 0,4 και 140 μg/L (Gomez Garcia-Carpintero et al., 2011, Ugliano et al., 2008, Rodriguez-Bencomo et al., 2011). Για οίνους που έχουν υποστεί παλαίωση, οι συγκεντρώσεις της βανιλίνης είναι πολύ μεγαλύτερες, καθώς η ένωση εκχυλίζεται από τη λιγνίνη του ξύλου των βαρελιών (Spilman et al., 1997).

2.1.5 Γλυκοζίτες πτητικών συστατικών

Τα συστατικά του αρώματος είναι φυσικά πτητικά προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού που επιτελούν σημαντικές λειτουργίες στον φυτικό κόσμο. Συμμετέχουν σε αλληλεπιδράσεις τύπου φυτό-φυτό, φυτό-έντομο, φυτό-παθογόνο και πρέπει να είναι διαθέσιμα σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές. Επομένως, είναι απαραίτητο να αποθηκεύονται σε διάφορους φυτικούς ιστούς και ειδικά στα άνθη και τα φρούτα (Schwab et al., 2008). Ωστόσο, οι ιδιότητες των μορίων αυτών - πτητικότητα, υψηλή υδροφοβικότητα κλπ- καθιστούν τη συσσώρευση τους στα κύτταρα από δύσκολη έως επικίνδυνη (Ibarz et al., 2006).

Η γλυκοζυλίωση αυξάνει τη διαλυτότητα τους στο νερό, ευνοεί την αποθήκευση τους στα χυμοτόπια και παράλληλα διευκολύνει τις μετακινήσεις τους μέσα στο φυτό (Winterhalter et al., 1997). Η παρουσία γλυκοζιτών των οσμηρών ενώσεων τεκμηριώθηκε το 1969 από τους Francis και Alllock σε άνθη τριανταφυλλιάς (Francis et al., 1969). Από τότε, έχουν ανιχνευθεί σε περίπου 170 φυτά από σχεδόν 50 οικογένειες σε διάφορους φυτικούς ιστούς συμπεριλαμβανομένων των φρούτων, φύλλων, ανθών, ριζών, βελονών, ξύλινων ιστών και σπόρων. (Winterhalter et al., 1997). Στα σταφύλια, η ύπαρξη γλυκοζιτών των μονοτερπενίων αποδείχθηκε έμμεσα το 1974 από τους Cordonnier και Bayonove, ωστόσο, η απομόνωσή τους επιτεύχθηκε αργότερα, το 1982 από τους Williams και συνεργάτες (Williams et al., 1982). Όπως έχει προαναφερθεί, πτητικές ενώσεις των σταφυλιών που απαντούν ως γλυκοζίτες είναι μεταξύ άλλων μονοτερπενόλες, τερπενικές πολυόλες, οξειδία της λιναλοόλης, C13 νορισοπρενοειδείς ενώσεις, γραμμικές ή κυκλικές αλκοόλες (εξανόλη, φαινυλοαιθανόλη, βενζυλική αλκόλη), φαινολικά οξέα και πτητικές φαινόλες όπως η βανιλίνη (Maicas et al., 2005).

Οι γλυκοζίτες είναι μη πτητικοί και άοσμοι, αποτελούν ωστόσο, για σταφύλια και οίνους μία μεγάλη δεξαμενή αποθηκευμένου αρωματικού δυναμικού. Σύμφωνα με τους Gunata και συνεργάτες (Gunata et al., 1985), τα δεσμευμένα με γλυκοζιτικούς δεσμούς πτητικά συστατικά στα σταφύλια, είναι από δύο έως οκτώ φορές περισσότερα από τα ελεύθερα. Εντοπίζονται στα κύτταρα των φλοιών των ραγών και στη σάρκα. Όμως, αντίθετα, από

τα ελεύθερα πτητικά αρωματικά συστατικά (που βρίσκονται κυρίως στους φλοιούς) τα δύο τρίτα του συνόλου των ετεροζιτών βρίσκονται στο γλεύκος (Arenano Vilena et al., 2006). Επομένως, για την παραλαβή τους, κατά την οινοποίηση, αρκεί η πίεση των σταφυλιών, χωρίς να χρειάζονται ειδικές κατεργασίες (κρυσταλλοποίηση, κλπ).

Στο μόριο των γλυκοζιτών, το τμήμα του σακχάρου καταλαμβάνει συνήθως είτε ο μονοσακχαρίτης β-D-γλυκοπυρανόζη είτε ένας δισακχαρίτης. Οι δισακχαρίτες απαρτίζονται από β-D-γλυκοπυρανόζη και συνδεδεμένο με αιθερικό δεσμό στη θέση 6 της γλυκόζης, έναν από τους παρακάτω μονοσακχαρίτες: α-L-αραβινοφουρανόζη, α-L-ραμνοπυρανόζη, και β-D-απιοφουρανόζη (Williams et al., 1993) (Σχήμα). Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός, ότι άλλοι δευτερογενείς μεταβολίτες της οικογένειας *V. vinifera* όπως οι ανθοκυάνες απαντούν αποκλειστικά ως μονο-γλυκοζίτες (Ribéreau-Gayon et al., 1974). Αυτό κάνει δυνατή την υπόθεση ότι η γλυκοζυλίωση των πτητικών ενώσεων λαμβάνει χώρα μέσω ειδικού ξεχωριστού μονοπατιού από αυτό που γλυκοζυλιώνει τις ανθοκυάνες. Οι Günata και συνεργάτες βρήκαν ότι η βιοσύνθεση των γλυκοζυλιωμένων νορισοπρενοειδών στις ποικιλίες Shiraz και Μοσχάτο Αλεξανδρείας λάμβανε χώρα στη ράγα του σταφυλιού, ανεξάρτητα από τα φύλλα (Günata et al., 2002). Αυτό δείχνει ότι οι πρόδρομες αρωματικές ενώσεις συντίθενται εκεί *de novo* και δεν μεταφέρονται στο φρούτο από άλλους ιστούς του φυτού..

Οι γλυκοζίτες των πτητικών συστατικών στους οίνους προέρχονται από τα σταφύλια, εξαρτώνται από την ποικιλία, και επηρεάζονται γενικά, σε μικρό βαθμό από την αλκοολική ζύμωση. Το άγλυκο, αρωματικό τμήμα τους μπορεί να απελευθερωθεί με ενζυμική ή όξινη υδρόλυση (Loscos et al., 2007).

Η όξινη υδρόλυση, υπό τις συνθήκες της οινοποίησης, λαμβάνει χώρα αρκετά αργά. Ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από το pH, τη θερμοκρασία του μέσου καθώς και από τη δομή του άγλυκου τμήματος. Όπως έχει παρατηρηθεί, στο (όξινο) περιβάλλον των οίνων, οι γλυκοζίτες των τριτοταγών αλκοολών όπως της λιναλοόλης, των οξειδίων της λιναλοόλης και της α-τερπινεόλης υδρολύονται πιο εύκολα από εκείνους των

πρωτοταγών αλκοολών όπως της γερανιόλης και της νερόλης (Günata et al., 1985). Σε δημοσιευμένη εργασία, αναφέρεται ότι, έπειτα από παραμονή δύο ετών ενός οίνου Μοσχάτο στους 10°C, περισσότεροι από τους μισούς γλυκοζίτες της γερανιόλης εξακολούθησαν να υφίστανται ενώ αντίθετα οι γλυκοζίτες της λιναλοόλης είχαν εξ ολοκλήρου υδρολυθεί (Günata et al., 2004).

Για την ενζυμική υδρόλυση των γλυκοζιτών χρειάζεται να δράσουν διαδοχικά ειδικές γλυκοζιδάσες ανάλογα με το είδος του σακχάρου που συνδέεται με τη β-D-γλυκοπυρανόζη (Maicas et al., 2005). Σε πρώτη φάση, χρειάζεται να σπάσει ο δεσμός ανάμεσα στα δύο σάκχαρα οπότε να αποδεσμευτεί ο ένας μονοσακχαρίτης και να παραμείνει η β-D-γλυκοπυρανόζη συνδεδεμένη με το άγλυκο τμήμα. Σε δεύτερη φάση, χρειάζεται δράση β-D-γλυκοζιδάσης για να καταλύσει την υδρόλυση του β-D-γλυκοπυρανοζίτη και να απελευθερωθούν η αγλυκόνη και η γλυκόζη. Ορισμένα ένζυμα ωστόσο, έχουν δραστικότητα διγλυκοζιδάσης οπότε μπορούν να κόψουν απ' ευθείας το δεσμό ανάμεσα στο δισακχαρίτη και το άγλυκο συστατικό (Maicas et al., 2005).

Τα σταφύλια όπως και οι ζύμες *Saccharomyces cerevisiae* διαθέτουν ενδογενείς γλυκοζιδάσες. Οι γλυκοζιδάσες των σταφυλιών εντοπίζονται στο χυμό και τη σάρκα των ραγών. Ωστόσο, τα ένζυμα αυτά παρουσιάζουν χαμηλή σταθερότητα στο όξινο περιβάλλον των γλευκών και των οίνων (συνήθως pH≈3) και η ενεργότητά τους μειώνεται σημαντικά από τις ποσότητες της αιθυλικής αλκοόλης που παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση (Günata et al., 1993, Aryan et al., 1998).

Οι γλυκοζιδάσες των ζυμών έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά. Το ενδοκυτταρικό pH (5 - 6) σε αυτές ευνοεί την ενζυμική σταθερότητα (Delcroix et al., 1994). Αντίθετα, η δραστικότητα β-D-γλυκοσιδάσης των *S. cerevisiae* μειώνεται κατά 90% μετά από 90 λεπτά σε pH 3 (Günata et al., 1993). Κατά τη φάση της εκθετικής ανάπτυξης των ζυμών (πρώτες 24 ώρες της αλκοολικής ζύμωσης) έχει παρατηρηθεί αύξηση δραστικότητας β-γλυκοζιδάσης, α-ραμνοσιδάσης και α-αραβινοσιδάσης. Η δραστικότητα αυτή όμως μειώνεται ταχύτατα μέσα στις επόμενες 3 ημέρες (Delcroix et al.,

1994). Σε αντίθεση με τις γλυκοζιδάσες των σταφυλιών και των ζυμών, μελέτες δείχνουν ότι γλυκοζιδάσες από διάφορα είδη βακτηρίων (*Trichoderma*, *Penicillium* και κυρίως *Aspergillus niger*) είναι πιο σταθερές στο pH των γλευκών, αναστέλλονται ελάχιστα από την αιθανόλη και δείχνουν μεγαλύτερη ικανότητα να δρουν στις χαμηλές θερμοκρασίες της ζύμωσης (10-20° C) (Günata et al., 1993, Rogozerlski et al., 2007). Τέτοια ένζυμα έχουν απομονωθεί, και διατίθενται σε εμπορικά σκευάσματα, έτσι ώστε να χρησιμοποιούνται για την απελευθέρωση του δεσμευμένου αρωματικού δυναμικού στους οίνους.

Ένα βασικό τους μειονέκτημα ωστόσο, είναι ότι η δραστηρότητά τους μειώνεται δραματικά παρουσία γλυκόζης. Για το λόγο αυτό η προσθήκη τους πρέπει να γίνεται στο τέλος της αλκοολικής ζύμωσης σε ξηρούς οίνους (Maicas et al., 2005).

Το ζήτημα της υδρόλυσης των γλυκοζιτών παρουσιάζει ενδιαφέρον και από αναλυτική σκοπιά. Μηχανισμοί για να απελευθερώνουν τις αγλυκόνες έχουν μελετηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Οι γνώμες για την καταλληλότερη στρατηγική είναι αντικρουόμενες.

Για ορισμένους ερευνητές η όξινη υδρόλυση αποτελεί τη μέθοδο επιλογής (Jelen et al., 2011, Ibarz et al., 2006, Arevalo Vilena et al., 2006). Σε αυτές τις περιπτώσεις οι γλυκοζίτες υπόκεινται σε υδρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες (-100 °C) και pH~1-2.5 για περίπου 1 ώρα. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται απελευθέρωση των δεσμευμένων συστατικών από μεγάλο εύρος πρόδρομων ενώσεων (Ibarz et al., 2006). Εξαιτίας, ωστόσο, των ακραίων συνθηκών pH και θερμοκρασίας που εφαρμόζονται, βασικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης διαδικασίας, αποτελεί ο κίνδυνος χημικής μετατροπής ορισμένων προσδιοριζόμενων συστατικών και κυρίως μονοτερπενολών σε άλλα συστατικά (Mateo et al., 2000). Παρά ταύτα, σε πρόσφατη συγκριτική μελέτη, ερευνητές έδειξαν ότι η εφαρμογή της όξινης υδρόλυσης σε πρόδρομες ενώσεις των σταφυλιών είχε καλύτερη προβλεψιμότητα του αρώματος των παραγόμενων οίνων από την ενζυμική υδρόλυση (Loscos et al., 2009). Το αποτέλεσμα αυτό, σύμφωνα με τους συγγραφείς, δικαιολογείται από το γεγονός ότι οι χημικές μετατροπές που

συμβαίνουν κατά την όξινη υδρόλυση σχετίζονται περισσότερο με τις μετατροπές που συμβαίνουν στο όξινο περιβάλλον της ζύμωσης.

Η ενζυμική μέθοδος, από την άλλη, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, είναι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη διαδικασία υδρόλυσης των πρόδρομων αρωματικών ενώσεων σε σταφύλια και οίνους (Günata et al., 1985, Sanchez Palomo et al., 2006, Schneider et al., 2001). Η υδρόλυση με ένζυμα διακρίνεται για την αποτελεσματικότητά της και επιπλέον επιλέγεται ως πιο «φυσικός» τρόπος απελευθέρωσης των αγλυκονών, καθώς προσομοιάζει περισσότερο με την πραγματική διαδικασία που ακολουθείται, όταν γίνεται προσθήκη εξωγενών γλυκοσιδασών σε οίνους (Maicas et al., 2005).

Σε εκτεταμένη ανασκόπηση των Maicas & Mateo που έγινε σύγκριση μεταξύ των δύο τεχνικών (ενζυμικής και όξινης υδρόλυσης) ως προς την αποδοτικότητά τους για την απελευθέρωση τερπενικών ενώσεων από πρόδρομες ενώσεις σταφυλιών και οίνων οι συγγραφείς κατέληξαν ότι η ενζυμική υδρόλυση είναι ο ενδεδειγμένος τρόπος (Maicas et al., 2005). Επίσης, σε πρόσφατη μελέτη όπου συγκρίθηκαν οι δύο μέθοδοι υδρόλυσης για την αποδέσμευση πρωτογενών αρωματικών συστατικών, που ανήκαν σε διάφορες χημικές κατηγορίες (αλειφατικές αλκοόλες, μονοτερπένια, νορισοπρενοειδή, πτητικές φαινόλες κλπ) από σταφύλια *V. vinifera* 7 ποικιλιών, αποδείχθηκε ότι η ενζυμική υδρόλυση είναι η πιο αποδοτική (Perestrelo et al., 2012).

Κεφάλαιο 3ο: Η ποικιλία Ξινόμαυρο

Εισαγωγικά

Έντονη κάνει την παρουσία της η ποικιλία Ξινόμαυρο διασχίζοντας τους δρόμους του κρασιού της Βορείου Ελλάδας κατά κύριο λόγο, λόγω της τοπογραφίας και εδαφοκλιματικών συνθηκών αυτής. Ιδιαίτερη ελληνική ποικιλία, με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και έντονο χαρακτήρα προέλευσης στους παραγόμενους από αυτή οίνους. Αποτελεί μία από τις δύο δυναμικότερες ερυθρές εγχώριες ποικιλίες, μαζί με το Αγιωργίτικο της Νεμέας, ενώ διεκδικεί μια θέση στον ευρωπαϊκό αμπελώνα καθώς παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με τις γνωστές ποικιλίες Pinot Noir, Nebbiolo και Barbera. Η ποικιλία αυτή συναντάται και με άλλες ονομασίες, όχι τόσο γνωστές, όπως είναι Μαύρο Ναούσης, Μαύρο Ναουσιανό, Νιουστινό, Μαύρο Γουμένισσας, Ξυνόγκαλτσο, Πόπολα, Ξινόμαυρο Κοζάνης.

Καλλιεργείται σε έκταση που ξεπερνά τα 18.000 στρέμματα σε πολλές περιοχές του βορειοελλαδικού κόσμου με κυριότερες τη Νάουσα, το Αμύνταιο, τη Γουμένισσα, τη Ραψάνη, το Τρίκωμο, τη Σιάτιστα και το Βελβεντό. Σε μικρότερο ποσοστό συναντάται στο Άγιο Όρος, την Όσσα, τα Ιωάννινα, τη Μαγνησία, την Καστοριά και τα Τρίκαλα (Σπινθηροπούλου Χ., 2000; Σταυρακάκης Μ., 2004).

3.1 Χαρακτηριστικά της ποικιλίας

Είναι φυτό ζυηρό, εύρωστο, γόνιμο, παραγωγικό, ευαίσθητο στο wίδιο, το βοτρύτη, το μολυσματικό εκφυλισμό και πολύ ευαίσθητο στην ξηρασία, ενώ ορισμένες χρονιές εμφανίζει φυλλοξηρικές κηλίδες στα φύλλα. Παρουσιάζει καλή συγγένεια με τα περισσότερα υποκείμενα που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα, εκτός από το 3309 (Σπινθηροπούλου Χ., 2000; Σταυρακάκης Μ., 2004).

Αμπελογραφία

Περιγραφή φύλλου: Το μέγεθος φύλλου είναι μέτριο προς μεγάλο. Έχει σχήμα στρόγγυλο προς σφηνοειδές και είναι ολόκληρο, το έλασμα του παρουσιάζει ελαφρά πομφολυγώδη. Οι όδοντες του είναι μεσαίου μεγέθους. Είναι τρίλοβο και ο μισχικός του κόλπος είναι U κλειστός, με αναδιπλωμένα χείλη. Παρουσιάζει χνοασμό αραχνοειδή προς χνούδη και η πάνω επιφάνεια είναι σκούρη πράσινη. Περιγραφή κορυφής: μέση προς ανοιχτή βαμβακοειδής κορυφή χωρίς ανθοκυάνες.

Περιγραφή σταφυλής: Σταφύλι μικρό έως μέτριο, κυλινδρικό και πυκνό. Η ράγα έχει μέτριο μέγεθος, είναι σφαιρική και με παχύ φλοιό και έχει 1-3 γίγαρτα. Ο φλοιός έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε χρωστικές και τανίνες, ενώ η σάρκα είναι άχρωμη, χυμώδης και υπόξινη (Σταυρακάκης Μ., 2004).



Εικόνα 2, Φύλλο Ξινόμαυρου

3.2 Καλλιέργεια του Ξινόμαυρου

Το Ξινόμαυρο είναι μια ερυθρή ποικιλία μέτριας έως μεγάλης ζωνρότητας. Είναι αρκετά παραγωγική και έχει γόνιμο τον τυφλό ή τσίμπλα. Έχει ορθόκλαδη βλάστηση, δέχεται κλάδεμα βραχύ στα δύο μάτια και μπορεί να διαμορφωθεί σε κύπελο και πιο συχνά σε γραμμικό αμφίπλευρο κορδόνι Royat. Είναι ποικιλία που προτιμάει εδάφη ελαφρά έως μέσης σύστασης. Προσαρμόζεται κυρίως σε εδάφη με καλή στράγγιση, ασβεστώδη, ουδέτερα ως αλκαλικά και μέσης γονιμότητας. Δίνει διαφορετικούς τύπους κρασιών ανάλογα με τα εδάφη στα οποία καλλιεργείται. Σε ελαφρά εδάφη δίνει πιο φρουτώδη και πιο φρέσκα κρασιά, ενώ σε μέσης μηχανικής σύστασης ως βαρεία εδάφη, ασβεστώδη, καλής στράγγισης, πλούσιους οίνους με δυνατότητα μακρόχρονης παλαίωσης. Προτεινόμενη πυκνότητα φύτευσης είναι 400 - 500 φυτά / στρέμμα (Σπινθηροπούλου Χ., 2000; Σταυρακάκης Μ., 2004). Το Ξινόμαυρο είναι μια ποικιλία η οποία δεν συγχωρεί καλλιεργητικά λάθη και παραλείψεις. Παρουσιάζει έντονα την έλλειψη καλίου, ενώ σε υπερβολική αζωτούχο λίπανση και άρδευση οδηγεί σε αυξημένη ζωνρότητα. Αυστηρό κορυφολόγημα και εκτεταμένο ξεφύλλισμα έχουν αρνητική επίδραση στην ποιότητα των σταφυλιών. Οι λανθασμένες καλλιεργητικές τεχνικές οδηγούν αμέσως στην εμφάνιση των αδύνατων σημείων του Ξινόμαυρου όπως είναι φτωχό χρώμα και επιθετικό χαρακτήρα στη γεύση (Σπινθηροπούλου Χ., 2000; Γεωργίου Δ., 2007).

Η βλάστησή του ξεκινάει το πρώτο δεκαπενθήμερο του Απριλίου και ωριμάζει από το 3^ο δεκαήμερο του Σεπτεμβρίου και μετά (Σπινθηροπούλου Χ., 2000; Σταυρακάκης Μ., 2004).

3.3 Παραγόμενοι οίνοι

Ως μία πολυδυναμική ποικιλία, μπορεί να δώσει κρασιά εξαιρετικά δομημένα, με σπιλ και χαρακτήρα που ξεχωρίζει, καθώς και με δυνατότητα μακρόχρονης παλαίωσης. Επίσης, προσφέρει ένα πλήρες εύρος στους

τύπους κρασιών που παράγει, ερυθρούς, ροζέ και λευκούς (blanc de noir), ξηρούς, ημίξηρους, ημίγλυκους, φρέσκους και παλαιωμένους, ημιαφρώδεις, αφρώδεις και γλυκείς τύπου vins de liqueur αλλά και αμπελοοινικά αποστάγματα. Σε περιοχές με μικρό υψόμετρο, σε κατάλληλα εδάφη και με μικρές αποδόσεις ανά πρέμνο δίνει κρασιά ερυθρά ξηρά, υψηλόβαθμα, καλής οξύτητας, αρωματικά, με ικανοποιητική ένταση χρώματος και πλούσια σε τανίνες. Σε αυξημένο υψόμετρο παράγονται κυρίως ροζέ και αφρώδη ροζέ και αφρώδη λευκά κρασιά. Τα τελευταία 36 χρόνια έχουν παραχθεί από κάποιους οινοποιούς και λευκοί οίνοι (blanc de noir) με χαρακτηριστικό άρωμα και ζωνηρή γεύση (Σπινθηροπούλου Χ., 2000).

Τα κρασιά από Ξινόμαυρο είναι ιδιαίτερα δυναμικά και στιβαρά. Ως γνωστόν, το Ξινόμαυρο, με την υψηλή οξύτητα και τις αυστηρές τανίνες στη νεότητά του είναι τεταμένο, άγουρο, άγριο και επιθετικό, επιδέχεται όμως παλαίωση αφού τα χαρακτηριστικά του βελτιώνονται με την πάροδο του χρόνου (Τσακίρης Α., 2003). Την ποικιλία θα τη συναντήσουμε σε μονοποικιλιακούς οίνους αλλά και σε πολυποικιλιακούς, εφόσον συνδυάζεται αρμονικά τόσο με γηγενείς όσο και με διεθνείς ποικιλίες.

Τα ερυθρά κρασιά που προέρχονται από την ποικιλία αυτή παρουσιάζουν πολλές διαβαθμίσεις στο χρώμα από ρουμπινί μέχρι πορφυρό, ενώ μετά από παλαίωση αποκτούν κεραμιδί αποχρώσεις. Το άρωμά τους χαρακτηρίζεται από πολυπλοκότητα, με το αρωματικό μπουκέτο του να περιλαμβάνει από βιολέτες, κόκκινα και μαύρα φρούτα, μπαχαρικά μέχρι πολτό ελιάς και από ντομάτα μέχρι μανιτάρια δέρμα και καπνό, ανάλογα με την ωρίμαση και παλαίωση που έχει υποστεί ο κάθε οίνος. Συχνά στο εξωτερικό, το Ξινόμαυρο συγκρίνεται -εξαιτίας της ιδιαιτερότητας του αρώματος και του χαρακτήρα του- με ποικιλίες όπως το Nebbiolo, το Sangiovese ή το Pinot Noir.

Στο στόμα εμφανίζει μέτρια έως πολύ υψηλή οξύτητα, οι τανίνες είναι εμφανείς και η επίγευση παρατεταμένη. Επιβάλλεται πριν την κατανάλωσή τους τουλάχιστον ένας χρόνος παλαίωσης σε βαρέλι, ώστε να μαλακώσουν, ενώ επιδέχονται μακρόχρονη παλαίωση στη φιάλη (Τσακίρης Α., 2003). Τα ροζέ κρασιά της ποικιλίας αυτής έχουν χρώμα ελαφρά τονισμένο ροζέ με

πορτοκαλί ανταύγειες. Τα αρώματα παραμένουν τα χαρακτηριστικά της ποικιλίας όπως είναι τα φύλλα τομάτας και η πάστα ελιάς αλλά με πιο έντονα τα αρώματα κόκκινων φρούτων και φραγκοστάφυλου. Οι μαλακές τανίνες και η δροσερή οξύτητα ολοκληρώνουν το προφίλ ενός ιδιαίτερου ροζέ που δεν θυμίζει καθόλου στο στόμα τα ερυθρά κρασιά που δίνει το Ξινόμαυρο (Σπινθηροπούλου Χ., 2000).

Πολλά από τα κρασιά που παράγονται από την ποικιλία Ξινόμαυρο ανήκουν στην κατηγορία ΟΠΑΠ. Αναλυτικά αναφέρονται παρακάτω:

A) αποκλειστικά από Ξινόμαυρο:

Οίνοι Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας:

- «Νάουσα» ερυθρός ξηρός, ημίξηρος, ημίγλυκος
- «Αμύνταιο» ερυθρός και ροζέ ξηρός, ημίξηρος και ημίγλυκος
- «Αμύνταιο» ροζέ φυσικώς αφρώδης, ξηρός και ημίγλυκος

B) σε συνδυασμό με άλλες ποικιλίες

- οίνοι Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας:

- «Γουμένισσα» με 20% της ποικιλίας Νεγκόσκα
- «Ραψάνη» με 20% της ποικιλίας Κρασάτο και 20% της ποικιλίας Σταυρωτό

- ορισμένοι τοπικοί οίνοι

Μακεδονικός, Ημαθίας, Γρεβενών, Πλαγιές Βερτίσκου, Χαλκιδικής κ.α.

- επιτραπέζιοι οίνοι [3,8]

Δίνει διαφορετικούς τύπους κρασιών ανάλογα με τα εδάφη στα οποία καλλιεργείται. Σε ελαφρά εδάφη δίνει πιο φρουτώδη και πιο φρέσκα κρασιά, ενώ σε μέσης μηχανικής σύστασης ως βαρεία εδάφη, ασβεστώδη, καλής στραγγίσης, πλούσια κρασιά με δυνατότητα μακρόχρονης παλαίωσης.

3.3.1 Οι σημαντικότερες περιοχές καλλιέργειας του Ξινόμαυρου

Τέσσερις είναι οι ζώνες παραγωγής οίνων Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (ΠΟΠ) της ποικιλίας Ξινόμαυρο. Στη Νάουσα και στο Αμύνταιο τη συναντάμε μονοποικιλιακή, ενώ στη Γουμένισσα σε χαρμάνι μαζί με την ποικιλία Νεγκόσκα και στη Ραψάνη μαζί με τις ποικιλίες Κρασάτο και Σταυρωτό.

Όπως προαναφέραμε το Ξινόμαυρο καλλιεργείται σε πολλές περιοχές. Οι κυριότερες από αυτές που δίνουν τη μεγαλύτερη παραγωγή και τους οίνους ΟΠΑΠ είναι η Νάουσα και το Αμύνταιο και αναπτύσσονται στη συνέχεια.

Νάουσα

Ο αμπελώνας στη περιοχή της Νάουσας βρίσκεται στους πρόποδες του όρους Βερμίου και απέχει περίπου 90χλμ δυτικά της Θεσσαλονίκης. Η έκτασή του φτάνει τα 7.000 στρέμματα και εκτείνεται σε υψόμετρο από 100 έως 400 μέτρων. Οι αμπελώνες είναι ηλιόλουστοι και προφυλαγμένοι από τους βοριάδες. Το έδαφος αργιλοπηλώδες, ασβεστούχο είναι ιδανικό για την ανάδειξη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της ποικιλίας στους παραγόμενους οίνους. Ανάλογα με τις διάφορες τοποθεσίες που καλλιεργείτε το Ξινόμαυρο δίνει διαφορετικά αλλά πάντα αξιόλογα προϊόντα. Έτσι, σε κάποιες περιοχές μπορεί να δώσει κρασιά πιο φρουτώδη, λιγότερο τανικά και με μεγάλες οξύτητες που μπορούν να καταναλωθούν πιο γρήγορα, ενώ σε άλλες δίνει οίνους με πιο πλούσιο και γεμάτο σώμα και υψηλή ικανότητα παλαίωσης. Οι τοποθεσίες που καλλιεργείται το Ξινόμαυρο είναι στις κοινότητες Φυτειάς, Τριλόφου, Στενήμαχου, Κοπανού, Λευκαδίων, λόφος Γάστρας, περιοχή Μαρίνας, Στράντζας, Ράμνιστας, Γιαννακοχωρίου, Πολλών Νερών και στην πόλη της Νάουσας. Στην κατηγορία Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας (ΟΠΑΠ) από το 1971 ανήκουν οι ερυθροί ξηροί οίνοι που έχουν παραχθεί σε καθορισμένη γεωγραφικά περιοχή, αποκλειστικά από την ποικιλία ξινόμαυρο ενώ απαιτείται παλαίωση σε δρύινα βαρέλια για ένα χρόνο. Με τροποποίηση του διατάγματος το 1995 αναγνωρίστηκε ως ΟΠΑΠ και ο ημίγλυκος Νάουσα από την ίδια ποικιλία και περιοχή.

Β' ΜΕΡΟΣ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4ο :ΥΛΙΚΑ, ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ

Ο προσδιορισμός των αρωματικών συστατικών στα σταφύλια πραγματοποιείται με μεθόδους ενόργανης ανάλυσης και συνήθως αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την προκατεργασία για την απομόνωση των αναλυτών από το δείγμα και το δεύτερο στάδιο τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους. Η προκατεργασία των δειγμάτων αποτελεί μία δύσκολη υπόθεση, καθώς πρέπει να αντιμετωπιστεί μία σειρά από προβλήματα:

Κατ' αρχήν, αυτό της συνύπαρξης πληθώρας ουσιών (μέχρι σήμερα έχουν ανιχνευθεί περισσότερες από 1000 ενώσεις μόνο στο πτητικό κλάσμα των οίνων (Crouzet et al., 1986), με αποτέλεσμα τον αυξημένο βαθμό δυσκολίας για την απομόνωση αποκλειστικά των ενώσεων-στόχων .

Έπειτα, αυτό των διαφορών που παρουσιάζουν οι αναλύτες μεταξύ τους ως προς τα διάφορα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, όπως πολικότητα, διαλυτότητα, πτητικότητα κ.ά. Ορισμένα συστατικά είναι αρκετά υδρόφοβα και απομακρύνονται εύκολα από το υπόστρωμα των οίνων, ενώ άλλα είναι αρκετά υδρόφιλα και απομακρύνονται με δυσκολία. Το ζήτημα ότι οι συγκεντρώσεις των υπό προσδιορισμό ενώσεων μπορεί να διαφέρουν κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Πράγματι, ορισμένες ενώσεις βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξης των ng/L, ενώ άλλες βρίσκονται σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όπως δεκάδες mg/L. Τέλος, το γεγονός ότι κάποια από τα συστατικά αυτά είναι ασταθή, είναι εύκολο δηλαδή να οξειδωθούν σε επαφή με τον αέρα, σε υψηλές θερμοκρασίες ή να υποστούν χημικές μετατροπές σε ακραία pH.

Για τους παραπάνω λόγους, η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής προκατεργασίας δείγματος είναι αποφασιστικής σημασίας. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές που παρουσιάζουν κάποια πλεονεκτήματα και κάποια μειονεκτήματα.

Κριτήριο για την κατηγοριοποίησή τους μπορεί να αποτελέσει η φυσικοχημική ιδιότητα στην οποία βασίζεται η απομόνωση των αναλυτών. Έτσι, σύμφωνα με πρόσφατη ανασκόπηση, υπάρχουν τεχνικές που βασίζονται στα ακόλουθα:

- Την πτητικότητα των αναλυτών, όπως διαδικασίες απόσταξης και τεχνικές υπερκείμενου χώρου (Head Space Techniques).
- Τη διαλυτότητα των αναλυτών σε ορισμένους οργανικούς διαλύτες, όπως εκχύλιση υγρού–υγρού (Liquid–Liquid Extraction, LLE), εκχύλιση με χρήση υπερκρίσιμων ρευστών (Super Critical Fluid Extraction, SFE), εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction, SPE), εκχύλιση με χρήση υπερήχων (Ultrasound Assisted Extraction, UAE) και εκχύλιση με μικροκύματα (Microwave Assisted Extraction, MAE) .
- Την προσρόφηση ή απορρόφηση των αναλυτών σε συγκεκριμένο υλικό,

όπως εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE), μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Micro-Extraction SPME), εκχύλιση με προσρόφηση σε Περιστρεφόμενη ράβδο (Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE), δυναμική εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Dynamic Extraction, SPDE).

Όπως έχει προαναφερθεί, τα πρωτογενή αρωματικά συστατικά των οίνων υπάρχουν σε δύο μορφές. Στην ελεύθερη πτητική μορφή τους, όπου συμμετέχουν απευθείας στο άρωμα των οίνων, και ως άοσμοι μη πτητικοί γλυκοζίτες. Για τον προσδιορισμό και των ελεύθερων και των δεσμευμένων συστατικών απαιτείται ένα στάδιο κλασμάτωσης του δείγματος δηλ. διαχωρισμού του πτητικού (μη–πολικού) κλάσματος από το κλάσμα των υδατοδιαλυτών γλυκοζιτών (πολικό). Η μεγάλη πλειονότητα των μεθόδων κλασμάτωσης βασίζονται στην εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE).

4.1 Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE)

Η τεχνική SPE αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1970, ως εναλλακτική μέθοδος της εκχύλισης υγρού–υγρού (LLE), ενώ άρχισε να βρίσκει ευρύτερη απήχηση μετά το 1985 . Εφαρμόζεται, γενικά, για την απομόνωση παραλαβή και συμπύκνωση συστατικών από υγρά δείγματα. Η χρήση της SPE επιτρέπει την απομόνωση διαφορετικών συστατικών, τη συμπύκνωση και καθαρισμό του δείγματος και την αλλαγή του υποστρώματος από υδατικό σε οργανικό. Βασίζεται στην εκλεκτική συγκράτηση των αναλυτών σε ένα πληρωτικό υλικό(υλικό που «πληρώνει» τη στήλη) και την επακόλουθη έκλουσή τους (elution) με τον κατάλληλο διαλύτη.

Συγκρινόμενη με τη LLE, η SPE μειώνει τους απαιτούμενους χρόνους, ενώ επιπλέον προσφέρει τη δυνατότητα επεξεργασίας μικρότερων όγκων δειγμάτων και αυτοματοποίησης. Ακόμη, με την SPE επιλύονται πολλά προβλήματα της εκχύλισης υγρού–υγρού, όπως π.χ. ο ατελής διαχωρισμός φάσεων, η μη ποσοτική ανάκτηση των διαχωριζόμενων ουσιών, η χρήση ακριβού και εύθραυστου εξοπλισμού (διαχωριστικές χοάνες), ή η χρήση και απόρριψη μεγάλων ποσοτήτων δαπανηρών και κατά κανόνα εύφλεκτων ή/και τοξικών οργανικών διαλυτών

Ανάλογα με το είδος της στερεάς φάσης και των χαρακτηριστικών των αναλυτών, μία σειρά από φυσικές και χημικές αλληλεπιδράσεις λαμβάνουν χώρα που επιτρέπουν στην προσδιοριζόμενη ουσία να διαχωρισθεί από τα υπόλοιπα συστατικά του δείγματος. Έτσι, υπάρχει η SPE αντίστροφης φάσης (reversed phase), κανονικής φάσης (normal phase), ιοντοανταλλαγής (ion exchange), κ.ά. Σε κάθε περίπτωση, η εκλεκτικότητα του διαχωρισμού ρυθμίζεται από το είδος του πληρωτικού υλικού και του διαλύτη που επιλέγεται.

Η κατασκευή μιας στήλης SPE, μπορεί να γίνει χειρωνακτικά, με την τοποθέτηση πληρωτικού υλικού (είτε σε στερεή μορφή είτε ως αιώρημα) μέσα σε ένα σωλήνα όπως υάλινη στήλη, σύριγγα, πιπέττα Pasteur, κλπ.. Ωστόσο, σήμερα υπάρχουν πλήθος εμπορικά διαθέσιμες έτοιμες στήλες SPE με ποικίλα πληρωτικά υλικά, σε διάφορες ποσότητες.

Σε αυτές, τα πληρωτικά υλικά βρίσκονται τοποθετημένα σε σωλήνες πολυπροπυλενίου μεταξύ δύο ηθμών (κατασκευασμένους από πολυαιθυλένιο, ανοξειδωτο ατσάλι, ή PTFE).

Το υγρό δείγμα διέρχεται από το πληρωτικό υλικό είτε μέσω αναρρόφησης είτε με άσκηση πίεσης (βαρύτητα, με αέρα από σύριγγα, ή φυγοκέντρηση). Γενικά, η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται στην SPE, αποτελείται από τα εξής στάδια :

1. Ενεργοποίηση του πληρωτικού υλικού με τον κατάλληλο διαλύτη.
2. Απομάκρυνση του διαλύτη ενεργοποίησης.
3. Εισαγωγή του δείγματος. Οι αναλύτες κατακρατούνται από το πληρωτικό υλικό.
4. Απομάκρυνση των παρεμποδιστικών ουσιών.
5. Έκλυση των αναλυτών.

Στην περίπτωση των κατεργασιών οίνων, σταφυλιών και λοιπών οινολογικών προϊόντων για τον προσδιορισμό αρωματικών συστατικών, όπου επιζητείται ο διαχωρισμός των ελεύθερων πτητικών συστατικών από τα δεσμευμένα μη πτητικά συστατικά, η παραπάνω διαδικασία μετά το βήμα 4 τροποποιείται ως εξής (Σχήμα 2.1) [149]:

5. Έκλυση των ελεύθερων αναλυτών με μη πολικό διαλύτη
6. Έκλυση των μη πτητικών πολικών αναλυτών με πολικό διαλύτη

Στη συνέχεια η συλλογή των δύο κλασμάτων μας επιτρέπει την περαιτέρω ανάλυσή τους.

Είδη και χαρακτηριστικά πληρωτικών υλικών

Ανάμεσα στα διάφορα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση αρωματικών συστατικών από τρόφιμα, μπορούμε να διακρίνουμε: την πυριτική γέλη, την ενεργοποιημένη αλουμίνα (Al_2O_3), τον ενεργοποιημένο άνθρακα, τους ζεόλιθους και πολυμερή όπως το πολυστυρένιο, οι πολυακρυλικοί εστέρες, ή οι φαινολικές ρητίνες. Γενικά, τα υλικά αυτά μπορούν να χωρισθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: πολικά, μη-πολικά και ιονανταλλαγής.

Πρόκειται για πορώδη στερεά. Εκτός από τη χημική τους δομή, άλλοι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν τις φυσικές τους ιδιότητες είναι τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους, όπως το εμβαδόν της επιφάνειας, το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων, και το μέγεθος των πόρων τους.

Σε γενικές γραμμές, για την εκχύλιση των οργανικών ενώσεων, τα υλικά που είναι πιο αποτελεσματικά είναι αυτά που έχουν τη μεγαλύτερη συνολική επιφάνεια. Η σημασία του εμβαδού της επιφάνειας οφείλεται στο γεγονός ότι το φαινόμενο της προσρόφησης λαμβάνει χώρα εκεί. Επομένως, όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια τόσο περισσότερα σημεία επαφής υπάρχουν. Αντίθετα, το μέγεθος των πόρων δεν παίζει σημαντικό ρόλο. Αυτό συμβαίνει γιατί τα μόρια των αναλυτών είναι γενικά μικρότερα από τη διάμετρο των πόρων.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, για την ανάλυση γλευκών και οίνων με σκοπό τον προσδιορισμό αρωματικών συστατικών, από τις προαναφερόμενες στατικές φάσεις τα πλέον χρησιμοποιούμενα πληρωτικά υλικά είναι τα τροποποιημένα πυριτικά και τα πολυμερή. Τα υλικά αυτά είναι ως επί των πλείστων μη πολικά και επομένως παρουσιάζουν χημική συγγένεια με τα περισσότερα πτητικά (υδρόφοβα) αρωματικά συστατικά.

4.2 Μεθοδολογία SPE-GC/MS για τον προσδιορισμό 19 συστατικών πρωτογενούς αρώματος σε σταφύλια

- Αρχή μεθόδου
- Σύνοψη πειραματικών δοκιμών
- Πρότυπες ουσίες, διαλύτες και αντιδραστήρια
- Εργαστηριακός εξοπλισμός
- Πρωτόκολλο κατεργασίας δείγματος γλέυκου
- Ανάλυση με GC/MS

Εφαρμόστηκε πρωτόκολλο κατεργασίας δείγματος με εκχύλιση στέρεας φάσης (SPE) σε συνδυασμό με αεριοχρωματογραφία- φασματομετρία μαζών (GC/MS) το οποίο δοκιμάστηκε για την απομόνωση, το διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό 19 σημαντικών συστατικών του πρωτογενούς αρώματος από σταφύλια. Τα σταφύλια υπόκειντο σε κατεργασία με SPE, οι ελεύθερες πτητικές(υδρόφοβες) αρωματικές ενώσεις (ή πτητικό κλασμα) εκλούονταν στη συνέχεια με μεθανόλη, υφίσταντο ενζυμική υδρόλυση για την απελευθέρωση του άγλυκου τμήματος, και τα αποδεσμευμένα πτητικά συστατικά ανιχνεύονταν στη συνέχεια με GC/MS.

Πρότυπες ουσίες, διαλύτες και αντιδραστήρια

A. Πρότυπες ουσίες

- Εξανόλη-1, καθαρότητας purum, Polyscience (Ιλλινόι, Η.Π.Α)
- Cis-3-εξενόλη, καθαρότητας 98%, Sigma-Aldrich, (Αγγλία)
- trans-3-εξενόλη, καθαρότητας 98%, Sigma-Aldrich, (Αγγλία)
- Λιναλοόλη, καθαρότητας $\geq 97\%$, Merck (Γερμανία)
- Κιτρονελλόλη, καθαρότητας $\geq 98\%$, Merck (Γερμανία)
- Α-Τερπινεόλη, καθαρότητας $\geq 98\%$, Merck (Γερμανία)
- Νερόλη, καθαρότητας 98%, Sigma-Aldrich, (Αγγλία)
- Γερανιόλη, καθαρότητας purum, Fluka (Ελβετία)

- β-Ιονόνη, καθαρότητας 96%, Sigma-Aldrich, (Αγγλία) α-Ιονόνη, καθαρότητας 90%, Sigma-Aldrich, (Αγγλία)
- (-)- rose οξειδίο, καθαρότητας ≥99%, Sigma-Aldrich, (Αγγλία)
- Οξειδίο λιναλοόλης, καθαρότητας ≥97%, Fluka (Ελβετία)
- Γερανικό οξύ, CAS 459-80-3, Alfa Aesar (Γερμανία)
- Δαμασκηνόνη, 1,1-1,3 wt% σε αιθανόλη, SΛFC, (Η.Π.Α.)
- Βενζυλική αλκοόλη, άνυδρη, καθαρότητας 99,8%, Sigma-Aldrich, (Αγγλία)
- Φαινυλαιθυλική αλκοόλη, καθαρότητας ≥99%, Sigma-Aldrich, (Αγγλία)
- Βανιλίνη, καθαρότητας 99%, Panreac (Ισπανία) Οκτανόλη-2, καθαρότητας 97%, Acros (Η.Π.Α.)

B. Διαλύτες και αντιδραστήρια

Μεθανόλη (καθαρότητας HPLC) και απόλυτη αιθυλική αλκοόλη από την εταιρεία Panreac (Ισπανία), διχλωρομεθάνιο (καθαρότητας HPLC) από την εταιρεία Sigma-Aldrich, (Αγγλία), άνυδρο θειικό νάτριο (καθαρότητας >99%) από την εταιρεία Panreac (Ισπανία), L(+)- μονοϋδρικό τρυγικό οξύ (καθαρότητας 99,5%) από την εταιρεία RiedeldeHaen (Γερμανία), δωδεκαϋδρικό μονόξινο φωσφορικό νάτριο (καθαρότητας >99%) από την εταιρεία Merck (Γερμανία). Πηκτινολυτικό ένζυμο με β-γλυκοζιτική δράση Lallzyme BETA από την εταιρεία Anad(Γαλλία).

Εργαστηριακός εξοπλισμός

Χρησιμοποιήθηκε η εμπορικά διαθέσιμη μικροστήλη (με τροποποιημένο πυριτικό υλικό): Isolute C18 (EC), 500mg, 6ml από την εταιρεία Biotage (Σουηδία).

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν τα κάτωθι:

Συσκευή Εκχύλισης Στέρεας Φάσης, υπό κενό, 12 θέσεων (Restek , Η.Π.Α)
Περιστροφικός εξατμιστής κενού , Rotavaporμοντέλο R-205(Buchi, Ελβετία)

Συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου ύδατος, μοντέλο Milli-Q (Millipore, Η.Π.Α)

Αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια ζύγισης $\pm 0,1\text{mg}$, μοντέλο 38050 M (Tuttnauer, Ισραήλ)

Υάλινα φιαλίδια αυτόματου δειγματολήπτη καθώς και ένθετα 250 μL (Agilent Technologies, Η.Π.Α)

Υάλινη μικροσύριγγα 50 μL (Hamilton, Ελβετία)

Συσκευή εξάτμισης με ρεύμα αζώτου, 9 θέσεων μοντέλο L1270, (Link Instruments, Η.Π.Α)

Ηλεκτρική θερμαντική εστία με ικανότητα μαγνητικής ανάδευσης, μοντέλο MRHei-Standard, (Heidolph, Γερμανία)

Blender/Mixer, μοντέλο Christison (Torrington, Η.Π.Α)

Φυγόκεντρος, μοντέλο Sigma3K30 (Osterodeam Harz, Γερμανία)

4.3 Πρωτόκολλο κατεργασίας δείγματος

Η κατεργασία των δειγμάτων με SPE πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πειραματικά πρωτόκολλα του *Di Stefano και συνεργάτες* (Di Stefano et al., 1991) και της *Μετάφα και συνεργάτες* (Metafa et al., 2013), με ορισμένες τροποποιήσεις βάσει του πρωτοκόλλου του *Genovese και συνεργάτες* (Genovese et al., 2013), αναφορικά με την εξαγωγή των προερχόμενων από τους φλοιούς πτητικών ενώσεων από τα δείγματα.

Προκατεργασία δείγματος

Τα σταφύλια συντηρούνταν στους -20°C . Πριν από την κατεργασία βρίσκονταν στους 0°C . Ζυγιζόταν βάρος ραγών ίσο με $\sim 135\text{g}$ μαζί με 30mg ασκορβικό οξύ. Στη συνέχεια πραγματοποιούταν αποφλείωση των ραγών, όπου οι φλοιοί τοποθετούνταν αμέσως σε buffer (pH 3,2, 5g/L Τρυγικό οξύ, 10g/L PVPP) εντός κωνικής φιάλης ενώ η σάρκα των σταφυλιών αφότου απομακρύνονταν τα γίγαρτα, συγκεντρώνονταν σε περιέκτη.

Στην κωνική φιάλη με τους φλοιούς, προστίθετο αέριο άζωτο και εν συνεχεία τοποθετούταν πώμα ώστε να κλείσει αεροστεγώς προς αποφυγή επαφής των φλοιών με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ενώ επίσης περιτυλισσόταν με αλουμινόχαρτο, ώστε να μην εισέρχεται φως εντός της φιάλης. Ακολούθως, η φιάλη με τους φλοιούς υπόκειτο σε ανάδευση έως την επόμενη ημέρα.

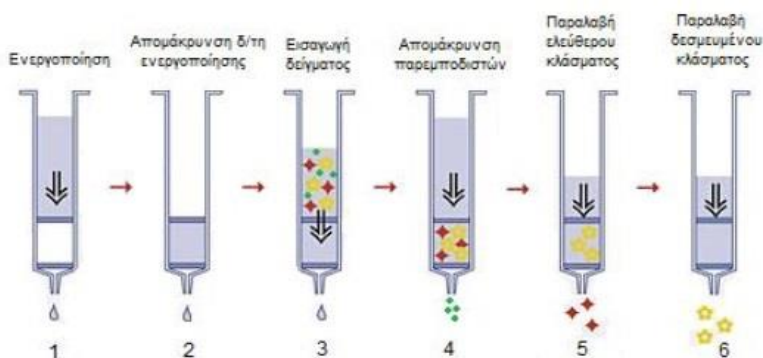
Έπειτα, τα σαρκώδη μέρη των σταφυλιών, αφότου απομακρύνονταν τα γίγαρτα, συγκεντρώνονταν σε περιέκτη και ακολούθως ομογενοποιούνταν στο blender για περίπου $30''$, μετά προσθήκης ασκορβικού οξέος για αντιοξειδωτική προστασία. Μετά από φιλτράρισμα με γάζα μετρούνταν ο όγκος του διαλύματος γλεύκους. Εν συνεχεία, ακολουθούσε φυγοκέντρηση για $15'$ σε 16.000g στους 0°C 2 φορές. Ακολούθως, σε γυάλινη κωνική φιάλη των 50 ml μεταφέρονταν 25ml του διηθήματος. Ακολουθούσε προσθήκη όγκου $100\mu\text{L}$ από το διάλυμα παρακαταθήκης εσωτερικού προτύπου Οκτανόλη-2, καθώς και 25 ml υπερκάθαρου ύδατος, έτσι ώστε το δείγμα να αραιωθεί και να μειωθεί η συγκέντρωση των σακχάρων.

Μετά από ανάδευση, το μείγμα διέρχεται από ενεργοποιημένη στήλη (βήμα 3 κατεργασίας SPE), και ακολουθούν τα βήματα 4 και 5 όπως περιγράφονται ακολούθως.

Κατεργασία S.P.E

Οι στήλες τοποθετούνται σε συσκευή που επιτρέπει την παράλληλη εκχύλιση 12 δειγμάτων με εφαρμογή κενού και ακολουθούν τα παρακάτω βήματα:

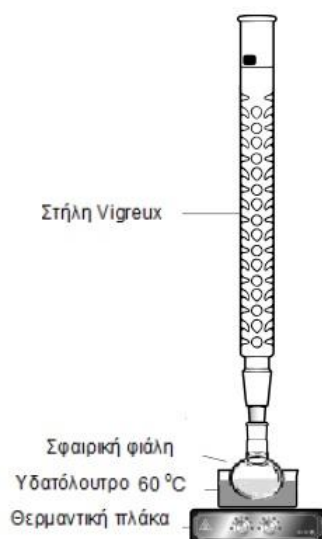
1. Ενεργοποίηση πληρωτικού υλικού στήλης : Από τη στήλη διέρχονται διαδοχικά 10 ml μεθανόλης και 20 ml υπερκάθαρου ύδατος.
2. Εισαγωγή δείγματος : Τα 50 ml του αραιωμένου δείγματος διέρχονται μέσω της στήλης σε 15'.
3. Έκπλυση πληρωτικού υλικού: Για την απομάκρυνση των ιδιαίτερα πολικών παρεμποδιστικών ουσιών (σάκχαρα, οξέα κλπ) η στήλη εκπλένεται με 20 ml υπερκάθαρου ύδατος
4. Παραλαβή πτητικού κλάσματος : Τα ελεύθερα αρωματικά συστατικά εκλύονται με 35 ml διχλωρομεθανίου.
5. Παραλαβή δεσμευμένου κλάσματος πρόδρομων αρωματικών : Οι γλυκοζίτες μαζί με τα τριυδροξυλιωμένα τερπένια παραλαμβάνονται με 30 ml μεθανόλης.



Σχήμα 1, Στάδια εκχύλισης με την μέθοδο SPE

Κατεργασία πτητικού κλάσματος σαρκών σταφυλιών

Το πτητικό κλάσμα μεταφερόταν σε γυάλινη διαχωριστική χοάνη των 50 mL. Η υδατική φάση απορριπτόταν και η οργανική στοιβάδα συλλεγόταν. Τυχόν υπολείμματα υγρασίας αφαιρούνταν με προσθήκη 1,80 g άνυδρου Na_2SO_4 . Το διχλωρομεθάνιο απομακρυνόταν με ήπιο βρασμό στους 60-70 °C, σε διάταξη αποτελούμενη από εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη των 50mL και κάθετη στήλη Vigreux (μήκους 46 cm και εσωτερικής διαμέτρου 2 cm). Για την ρύθμιση της θερμοκρασίας, ο βρασμός πραγματοποιούταν σε υδατόλουτρο τοποθετημένο σε θερμαντική πλάκα



Σχήμα 2, Συμπύκνωση με χρήση στήλης Vigreux

Ο βρασμός συνεχιζόταν έως ότου το συμπύκνωμα να έχει όγκο $\approx 1,2\text{mL}$. Η ποσότητα αυτή μεταφερόταν σε φιαλίδιο των 2 mL, το οποίο τοποθετούνταν σε συσκευή εξάτμισης με διοχέτευση ήπιου ρεύματος αέριου αζώτου στον υπερκείμενο χώρο, έως συμπύκνωσης σε τελικό όγκο 250 μL . Το τελικό αυτό συμπύκνωμα μεταφερόταν, με χρήση γυάλινης μικροσύριγγας, σε ένθετο (insert) χωρητικότητας 250 μL , τοποθετημένο σε γυάλινο φιαλίδιο αυτόματου δειγματολήπτη για περαιτέρω ανάλυση με GC/MS. Ο συνολικός συντελεστής συμπύκνωσης ήταν 100.

Κατεργασία δεσμευμένου κλάσματος σαρκών σταφυλιών

Στο κλάσμα των πρόδρομων αρωματικών ενώσεων γινόταν απομάκρυνση της μεθανόλης, υπό μειωμένη πίεση, σε θερμοκρασία 30°C, σε συσκευή περιστροφικού εξατμιστή. Το υπόλειμμα επαναδιαλυόταν σε 3,0 mL ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών-κιτρικών pH 5,0 και γινόταν προσθήκη μικρής ποσότητας (70 mg) πηκτινολυτικών ενζύμων με β-γλυκοζιτική δράση [Lallyme BETA, (Lallemand, Γαλλία)]. Το μείγμα τοποθετούνταν σε θερμοστατούμενο θάλαμο, στους 37°C, για μία νύκτα, έτσι ώστε να λάβει χώρα η ενζυμική υδρόλυση. Στη συνέχεια γινόταν προσθήκη όγκου 100 mL από το διάλυμα παρακαταθήκης του εσωτερικού προτύπου Οκτανόλη-2, και τα απελευθερωμένα από την υδρόλυση πτητικά συστατικά εκχυλίζονταν με 35 mL διχλωρομεθανίου. Κατόπιν ακολουθείτο η ίδια αναλυτική διαδικασία με αυτή του πτητικού κλάσματος.

Κατεργασία πτητικού και δεσμευμένου κλάσματος φλοιών

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, μετά την αποφλοίωση στην κωνική φιάλη με τους φλοιούς, προστίθετο αέριο άζωτο και εν συνεχεία τοποθετούταν πώμα ώστε να κλείσει αεροστεγώς προς αποφυγή επαφής των φλοιών με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ενώ επίσης περιτυλισσόταν με αλουμινόχαρτο, ώστε να μην εισέρχεται φως εντός της φιάλης. Ακολούθως, η φιάλη με τους φλοιούς υπόκειτο σε ανάδευση έως την επόμενη ημέρα. Το εκχύλισμα παραλαμβάνόταν και υπόκειτο σε φυγοκέντρηση σε 10.000g για 20' στους 20°C. Εν συνεχεία, το διήθημα ακολουθούσε την πορεία κατεργασιών που έχει περιγραφεί για την παραλαβή πτητικού και δεσμευμένου κλάσματος.

Ανάλυση με GC/MS

Η αεριοχρωματογραφική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε αεριοχρωματογράφο Hewlett-Packard, μοντέλο HP 6890 N, συζευγμένο με φασματογράφο μάζας HP 5972 (Hewlett-Packard Co, California, Η.Π.Α). Οι πτητικές ενώσεις διαχωρίστηκαν σε τριχοειδή στήλη Innowax (cross linked polyethyleneglycol) διαστάσεων 60m x 0.2 mm x 0.2μm. Το φέρον αέριο ήταν ήλιον υψηλής καθαρότητας (He, 5.0), με πίεση 18 psi και ροή 1 mL/min.

Η εισαγωγή του δείγματος όγκου 1 μL , πραγματοποιήθηκε με αυτόματο δειγματολήπτη. Χρησιμοποιήθηκε γυάλινος εισαγωγέας με λειτουργία splitless/split (μη διαμοιρασμός για 1 min και ακολούθως διαμοιρασμός 1:50).

Το πρόγραμμα θερμοκρασίας του κλίβανου είχε ως εξής: 60°C για 5 min (ισόθερμα), στη συνέχεια ρυθμός αύξησης 1,5 °C/min έως τους 140°C και κατόπιν ρυθμός αύξησης 3 °C/min έως τους 205 °C. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα και της γραμμής μεταφοράς (transferline) των αναλυτών στον ανιχνευτή ήταν σταθερή στους 200 °C και 280 °C. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων για την θραυσματοποίηση των μορίων στο φασματογράφο μάζας ήταν 70eV. Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε με σύγκριση των χρόνων ανάσχεσης και των σχετικών αφθονιών των ιόντων με τα αντίστοιχα των προτύπων ουσιών. Για την αύξηση της ευαισθησίας της μεθόδου η ποσοτική ανάλυση έγινε με μέθοδο καταγραφής επιλεγμένων ιόντων (SIM).

Κεφάλαιο 5ο: Πειραματικά αποτελέσματα

Στην παρούσα μελέτη, εξετάσθηκαν δείγματα σταφυλιών 9 κλώνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο. Για κάθε κλώνο πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σε δείγματα που λήφθηκαν από πειραματικό αμπελώνα, για δύο διαδοχικές χρονιές, το 2017 και το 2018. Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν. Ο σχεδιασμός των πειραματικών αναλύσεων ήταν τέτοιος ώστε να γίνει η ενδεδειγμένη δυνατή εξέταση των συστατικών πρωτογενούς αρώματος στους κλώνους του Ξινόμαυρου. Έτσι, εξάχθηκαν αποτελέσματα αναλύσεων που αφορούν τα συστατικά αυτά σε επίπεδο φλοιών και σάρκας, τόσο σε ελεύθερη όσο και σε δεσμευμένη μορφή.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται στο κεφάλαιο αυτό ακολουθούνται από συγκεντρωτικά σχόλια και συμπεράσματα επί των αποτελεσμάτων, ικανά ώστε να εξάγονται επιμέρους ωφέλιμες πληροφορίες

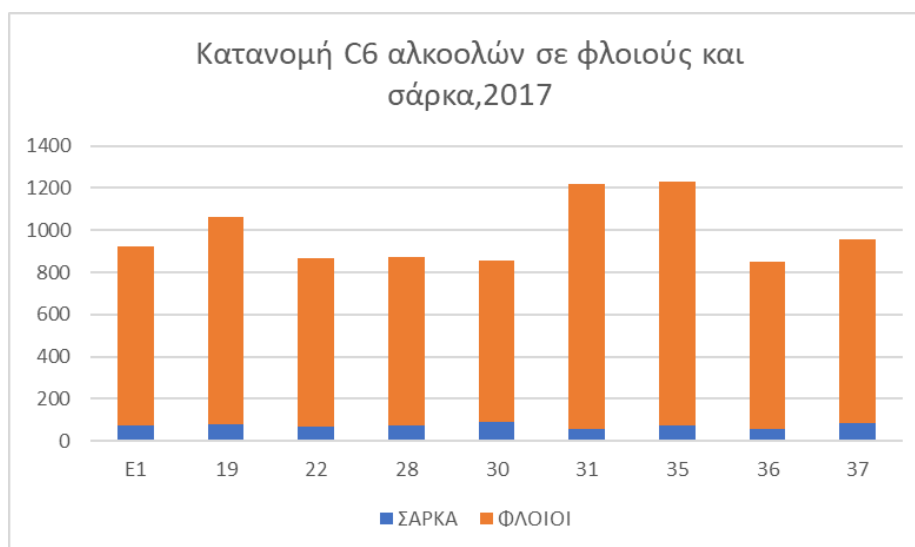
Έτσι, στην ακόλουθη ενότητα παρατίθενται με την εξής σειρά τα πειραματικά αποτελέσματα:

- Συστατικά πρωτογενούς αρώματος των κλώνων εντοπιζόμενα στους **φλοιούς** για τα 2 έτη των αναλύσεων
- Συστατικά πρωτογενούς αρώματος των κλώνων εντοπιζόμενα στις **σάρκες** για τα 2 έτη των αναλύσεων
- Συστατικά πρωτογενούς αρώματος των κλώνων απαντώμενα σε **ελεύθερη μορφή** για τα 2 έτη των αναλύσεων
- Συστατικά πρωτογενούς αρώματος των κλώνων απαντώμενα σε **δεσμευμένη μορφή** για τα 2 έτη των αναλύσεων
- **Συγκεντρωτικά αποτελέσματα** για τα συστατικά πρωτογενούς αρώματος των κλώνων για κάθε έτος ξεχωριστά

Πίνακας 1, Συστατικά πρωτογενούς αρώματος εντοπιζόμενα στους φλοιούς για το έτος 2017, (μg/kg)

	Κλώνος								
	E1	19	22	28	30	31	35	36	37
C6 αλκοόλες									
1-Hexanol	786 ±22,2	918 ±4,5	741 ±8	745 ±5,3	705 ±3,7	1116 ±1,6	1077 ±6,3	748 ±15,9	807 ±7,4
trans-3-Hexenen-1-ol	6,4 ±0,4	6,5 ±0,2	6,5 ±0,1	5,9 ±0	6 ±0	9,2 ±0,4	7,1 ±0,2	6,2 ±0,3	9 ±0,4
cis-3-Hexenen-1-ol	55 ±4,8	60 ±4,3	53 ±1,2	50 ±0,6	52 ±0,9	35 ±2,8	72 ±0,6	35 ±1,1	56 ±0,6
Άθροισμα C6 Αλκοολών	847 ±37	984 ±43	800 ±9,4	800 ±5,9	764 ±4,6	1160 ±4,7	1156 ±6,7	790 ±17	871 ±7,6
Βενζολικά παράγωγα									
Benzyl Alcohol	245 ±11,6	249 ±3,3	284 ±4,8	376 ±8,7	244 ±3,4	112 ±8,3	334 ±8,2	202 ±2,6	107 ±1,3
b-phenylethanol	82 ±7,3	110 ±2,6	83 ±0,9	98 ±1,9	85 ±1,5	109 ±2,2	103 ±1,3	62 ±0,8	70 ±0,9
Vanillin	3,5 ±1,4	1,4 ±0	10,8 ±1	22,8 ±0,6	10,1 ±0,4	9,3 ±0,1	5 ±0,1	8,9 ±0,4	6,8 ±0,1
Άθροισμα βενζολικών παραγώγων	331 ±17	360 ±5,9	378 ±4,7	496 ±11	340 ±4,3	230 ±8,3	442 ±9,7	273 ±8,6	185 ±10,6
Τερπενικές ενώσεις									
cis - rose oxide	0,1 ±0,08	0,1 ±0,01	0 ±0	0,1 ±0,01	0 ±0	0 ±0	0,1 ±0,01	0,1 ±0,01	0,1 ±0,01
trans - rose oxide	0,1 ±0,06	0,1 ±0,01	0,1 ±0,04	0 ±0	0,3 ±0,04	0 ±0	0,6 ±0,04	0,1 ±0,01	0,8 ±0,01
trans-furan linalool oxide	0,5 ±0,29	0,9 ±0,04	0,7 ±0,01	0,7 ±0,04	0,8 ±0,04	0,7 ±0,06	0,7 ±0,01	0,8 ±0,06	0,5 ±0,04
cis -furan linalool oxide	0,5 ±0,29	0,8 ±0,04	0,2 ±0,01	0,6 ±0,01	0,9 ±0,11	1,6 ±0,06	0,8 ±0,01	1,5 ±0,08	1,1 ±0,12
Linalool	1 ±0,36	2,1 ±0,04	2,2 ±0,11	2,1 ±0,17	2,9 ±0,08	2,7 ±0,21	2,5 ±0,02	1,9 ±0,06	2,1 ±0,05
a-Terpineol	1,1 ±0,24	0,3 ±0,08	0,6 ±0,01	0,9 ±0,08	0,5 ±0,03	1,6 ±0,03	0,6 ±0,03	0,8 ±0,06	0,6 ±0,01
Citronellol	0,4 ±0,19	0,6 ±0,04	1,2 ±0,09	0,5 ±0,07	0,6 ±0,06	0,8 ±0,09	0,7 ±0,03	1,7 ±0,14	0,6 ±0,01
Nerol	3,5 ±0,35	4,4 ±0,06	4,7 ±0,86	3,6 ±0,11	5,2 ±0,07	1,2 ±0,47	5 ±0,06	3,3 ±0,13	5,9 ±0,06
Geraniol	13 ±0,07	13 ±0,42	16 ±0,42	12 ±0,11	16 ±0,11	18 ±0,03	17 ±0,44	12 ±0,04	18 ±0,07
Geranic Acid	14 ±2,06	10 ±0,29	19 ±2,33	9 ±0,25	13 ±0,24	16 ±2,2	17 ±1,08	19 ±0,5	9,1 ±0,13
Άθροισμα τερπενικών ενώσεων	34 ±0,6	32 ±0,6	44 ±3	30 ±0,2	40 ±0,4	42 ±1,8	44 ±1,6	41 ±0,5	39 ±0,3
Νορισοπρενοειδείς ενώσεις									
b-damascenone	1 ±0,62	1,5 ±0,01	0,9 ±0,25	1,1 ±0,14	1,4 ±0,1	1,4 ±0,03	1,2 ±0,06	1,2 ±0,1	1,2 ±0,04
a-ionone	0,1 ±0,01	0,1 ±0,01	0,3 ±0,04	0,2 ±0,04	0,1 ±0,03	0,2 ±0,02	0,1 ±0,01	0,6 ±0,01	0,2 ±0,01
b-ionone	0,1 ±0,03	0,1 ±0	0,6 ±0,01	0,1 ±0,03	0,5 ±0,03	0,5 ±0,08	0,5 ±0,01	1,7 ±0,01	0,4 ±0,01
Άθροισμα νορισοπρενοειδών ενώσεων	1,1 ±0,3	1,8 ±0,1	1,8 ±0,3	1,4 ±0,1	2 ±0,2	2 ±0,1	1,8 ±0,1	3,4 ±0,2	1,8 ±0,1
Συνολικό άθροισμα πτητικών ενώσεων	1212 ±55	1378 ±6,5	1224 ±11	1327 ±17	1146 ±9	1434 ±4,6	1644 ±18	1107 ±19	1096 ±7,7

Από τον παραπάνω πίνακα για τις συγκεντρώσεις των πτητικών ενώσεων της ομάδας C6 αλκοολών εντοπιζόμενων στους φλοιούς των ραγών για το έτος 2017, παρατηρούμε ότι οι κλώνοι 31,35 και 19 κατέχουν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων, ενώ οι κλώνοι 28,36,30 τις χαμηλότερες. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι κλώνοι 31,35 και 19 κατέχουν επίσης και τις υψηλότερες τιμές στο σύνολο των συγκεντρώσεων των C6 αλκοολών συνολικά στη ράγα, ενώ αυτοί με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις είναι οι ίδιοι κατά τα 2/3 με τους κλώνους που έχουν τις χαμηλότερες τιμές στο σύνολο των συγκεντρώσεων των C6 αλκοολών συνολικά στη ράγα. Επίσης οι κλώνοι με τις υψηλότερες τιμές στην κατηγορία αυτή είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι κλώνοι με αυτούς που κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις όλων των πτητικών ενώσεων αθροιστικά στο σύνολο της ράγας. Ακολούθως, παρατίθεται διάγραμμα που συμπυκνώνει τα κυριότερα που αναφέρθηκαν εδώ.



Διάγραμμα 1, Κατανομή C6 αλκοολών σε φλοιούς και σάρκα, 2017

Αναφορικά με την ομάδα των τερπενικών ενώσεων εντοπιζόμενων στους φλοιούς των ραγών για το έτος 2017, οι κλώνοι 35,31 και 22 κατέχουν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων, ενώ οι κλώνοι E1,19 και 28 τις χαμηλότερες. Για την ομάδα αυτή, οι κλώνοι με τις υψηλότερες τιμές αθροιστικού συνόλου πτητικών ενώσεων

εντοπιζόμενων στους φλοιούς, είναι οι ίδιοι κατά τα 2/3 με αυτούς με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στην κατηγορία των τερπενικών ενώσεων εντοπιζόμενων στους φλοιούς. Επίσης, οι κλώνοι με τις υψηλότερες αλλά και χαμηλότερες συνολικά συγκεντρώσεις τερπενικών ενώσεων στους φλοιούς είναι οι ίδιοι κατά τα 2/3 με αυτούς με τις συνολικά χαμηλότερες και αντίστοιχα υψηλότερες συγκεντρώσεις τερπενικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, γεγονός που επαληθεύεται από τη βιβλιογραφία, αναφορικά με τον εντοπισμό της πλειονότητας των ενώσεων αυτών στο τμήμα των φλοιών της ράγας. Ακολουθως, διάγραμμα που αποτυπώνει τα κυριότερα προαναφερθέντα.



Διάγραμμα 2, Κατανομή τερπενικών ενώσεων σε φλοιούς και σάρκα, 2017

Για την ομάδα των βενζολικών παραγώγων εντοπιζόμενων στους φλοιούς των ραγών για το έτος 2017, παρατηρείται ότι οι κλώνοι 28,35 και 22 κατέχουν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων, ενώ οι κλώνοι 36,31 και 37 τις χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων. Στην κατηγορία αυτή πτητικών ενώσεων, οι κλώνοι με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις είναι οι ίδιοι κατά τα 2/3 με τους κλώνους με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις τόσο σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στους φλοιούς, όσο και στο επίπεδο του συνολικού αθροίσματος όλων των πτητικών ενώσεων σε όλη τη ράγα.

Κυριότερα, για την κατηγορία αυτή ενώσεων, οι κλώνοι με τις υψηλότερες αλλά και χαμηλότερες τιμές, είναι καθολικά οι ίδιοι κλώνοι με αυτούς με τις υψηλότερες και χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων των βενζολικών παραγώγων ως κατηγορίας στο σύνολο της ράγας, γεγονός που είναι σύμφωνο με την βιβλιογραφία, αναφορικά με τον εντοπισμό των ενώσεων αυτών μοιρασμένο σε περίπου ανάλογα μέρη μεταξύ φλοιών και σάρκας ράγας. Ακολούθως, διάγραμμα που συμπληρώνει τα προαναφερθέντα.



Διάγραμμα 3, Κατανομή βενζολικών παραγώγων σε φλοιούς και σάρκα, 2017

Για την ομάδα των νορισοπρενοειδών ενώσεων, οι κλώνοι με τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων είναι οι 36,30,31 ενώ οι 35,28,E1 αυτοί με τις χαμηλότερες τιμές. Για την κατηγορία αυτή ενώσεων, οι κλώνοι με τις υψηλότερες αλλά και χαμηλότερες τιμές, είναι οι ίδιοι κλώνοι κατά τα 2/3 με τους κλώνους με τις χαμηλότερες και υψηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων των νορισοπρενοειδών ενώσεων ως ομάδας ενώσεων στο σύνολο της ράγας, γεγονός που είναι σύμφωνο με την βιβλιογραφία, αναφορικά με τον εντοπισμό της πλειονότητας των ενώσεων αυτών στο τμήμα των φλοιών της ράγας. Παρακάτω ακολουθεί διάγραμμα που συμπληρώνει τα παραπάνω.



Διάγραμμα 4, Κατανομή νορισοπρενοειδών ενώσεων σε φλοιούς και σάρκα, 2017

Πίνακας 2, Συστατικά πρωτογενούς αρώματος εντοπιζόμενα στους φλοιούς για το έτος 2018, (μg/kg)

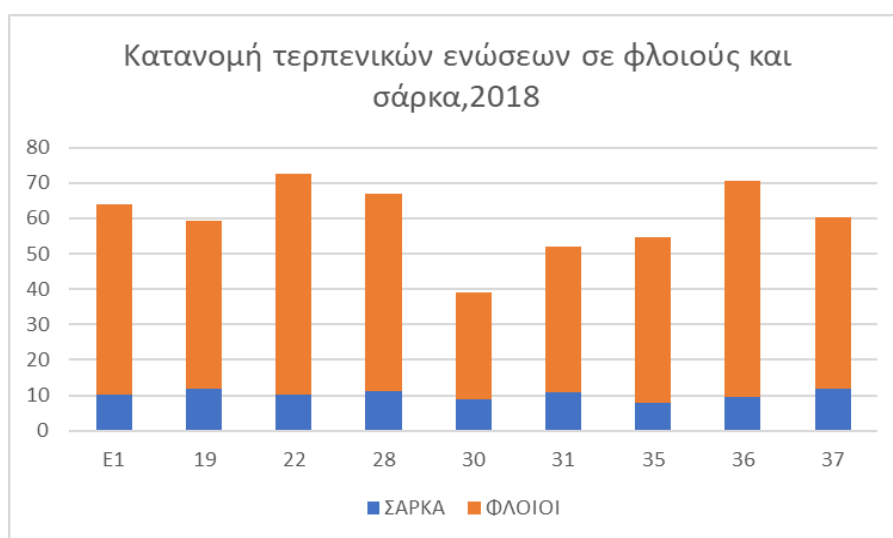
	Κλώνος								
	E1	19	22	28	30	31	35	36	37
C6 αλκοόλες									
1-Hexanol	469 ±5,8	670 ±2,2	415 ±4,9	1017 ±12	468 ±5,2	916 ±8,1	783 ±41	486 ±3,8	775 ±11
trans-3-Hexenen-1-ol	4,2 ±0,1	4,9 ±0,3	1,7 ±0	6,3 ±0,2	8,4 ±0,9	6,6 ±0,6	4,7 ±0,3	2,2 ±0	5,8 ±0
cis-3-Hexenen-1-ol	26 ±1,2	27 ±0,5	14 ±1,4	45 ±0,7	43 ±2,2	26 ±3,6	55 ±3	19 ±0,8	24 ±2,3
Άθροισμα C6 Αλκοολών	500 ±7,1	702 ±2,9	431 ±6,3	1068 ±13	519 ±8,2	949 ±11	843 ±45	507 ±4,6	806 ±14
Βενζολικά παράγωγα									
Benzyl Alcohol	63 ±2,4	143 ±3	177 ±7,8	221 ±0,9	195 ±1,9	179 ±1	178 ±5,3	277 ±2,4	167 ±1,1
b-phenylethanol	56 ±2,5	58 ±0,8	46 ±1,7	89 ±0,3	67 ±4,5	65 ±2,7	80 ±3,2	52 ±0,6	54 ±1,3
Vanillin	8,3 ±1,8	4,1 ±0,1	5,1 ±0,2	4,3 ±0,2	6,4 ±0,1	5,9 ±0,4	10,9 ±0,6	5,6 ±0,2	4,2 ±0,3
Άθροισμα βενζολικών παραγώγων	127 ±3,1	206 ±3,9	228 ±9,7	314 ±1,2	268 ±6,3	249 ±1,3	269 ±7,9	334 ±3,1	225 ±2,4
Τερπενικές ενώσεις									
cis - rose oxide	0,1 ±0,01	0,1 ±0,01	0 ±0,01	0,1 ±0,01	0,1 ±0,03	0,1 ±0,04	0 ±0,01	0 ±0,01	0,1 ±0,03
trans- rose oxide	0 ±0,01	0,2 ±0,03	0 ±0	0,1 ±0	0,2 ±0,01	0,3 ±0,08	0,2 ±0,03	0,1 ±0,04	0,1 ±0,07
trans-furan linalool oxide	2,5 ±0,07	1,1 ±0	0,9 ±0,01	1,8 ±0,07	1,2 ±0,08	1,4 ±0,1	1 ±0,06	0,4 ±0,06	1,5 ±0,15
cis -furan linalool oxide	1,7 ±0,08	1,2 ±0,02	0,8 ±0,31	1,5 ±0,17	1 ±0,06	1,4 ±0,03	0,4 ±0,01	0,8 ±0,11	1,6 ±0,19
Linalool	7 ±0,03	5,9 ±0,13	8,6 ±0,16	12,8 ±0,08	4,2 ±0,04	6 ±0,21	6,4 ±0,08	4,5 ±0,18	7,6 ±0,16
a-Terpineol	1,1 ±0,03	4,8 ±0,03	1 ±0,06	1,4 ±0	1,1 ±0,03	1,1 ±0,03	0,7 ±0,03	0,8 ±0,01	1,5 ±0,02
Citronellol	1,9 ±0,21	1,5 ±0,05	1,5 ±0,08	1,1 ±0,02	0,5 ±0,01	1,8 ±0,18	1,4 ±0,04	1,3 ±0,04	2 ±0,08
Nerol	0,9 ±0,08	0,7 ±0,08	7,5 ±0,4	1,8 ±0,17	2,1 ±0,01	0,8 ±0,26	2 ±0	3,8 ±0,92	1,1 ±0,26
Geraniol	15 ±0,39	16 ±0,26	23 ±0,93	18 ±0,4	10 ±0,17	13 ±0,4	16 ±0,94	20 ±0,35	21 ±0,9
Geranic Acid	23 ±0,38	16 ±1,14	20 ±0,94	17 ±0,6	10 ±0,24	16 ±0,67	19 ±1,61	29 ±0,69	12 ±0,32
Άθροισμα τερπενικών ενώσεων	54 ±0,4	48 ±1,2	62 ±1,1	56 ±1,2	30 ±1	41 ±0,8	47 ±0,6	61 ±0,8	49 ±0,9
Νορισοπρενοειδείς ενώσεις									
b-damascenone	1,3 ±0,11	1,3 ±0,04	0,9 ±0,21	1,7 ±0,03	1,2 ±0,1	1,9 ±0,06	1 ±0,15	0,8 ±0,05	1,4 ±0,04
a-ionone	0,4 ±0,15	0,1 ±0	0,1 ±0,04	0,2 ±0	0,2 ±0,01	0,2 ±0,01	0,1 ±0,02	0,2 ±0	0,3 ±0,06
b-ionone	0,6 ±0,06	0,6 ±0,01	0,5 ±0,02	0,6 ±0,02	0,3 ±0,01	0,7 ±0,06	0,6 ±0,03	0,7 ±0,01	0,7 ±0,07
Άθροισμα νορισοπρενοειδών ενώσεων	2,3 ±0,3	2,1 ±0,1	1,5 ±0,2	2,4 ±0,3	1,6 ±0,1	2,7 ±0,2	1,7 ±0,1	1,6 ±0,1	2,3 ±0,2
Συνολικό άθροισμα πτητικών ενώσεων	683 ±9,6	958 ±8	722 ±17	1441 ±15	819 ±15	1243 ±13	1160 ±52	904 ±8,6	1082 ±17

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, για την ομάδα των C6 αλκοολών εντοπιζόμενων στους φλοιούς των ραγών για το έτος 2018 οι κλώνοι 28,31,35 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι κλώνοι 36,E1 και 22 τις χαμηλότερες. Για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων C6 αλκοολών αθροιστικά στους φλοιούς, παρατηρείται ότι είναι καθολικά οι ίδιοι με αυτούς με τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων C6 αλκοολών στο σύνολο της ράγας. Για αυτούς με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο συγκεντρώσεων στους φλοιούς των ραγών, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις C6 αλκοολών στο σύνολο της ράγας. Αντίστοιχη ταύτιση παρατηρήθηκε και στο επίπεδο υψηλότερων και χαμηλότερων συγκεντρώσεων C6 αλκοολών εντοπιζόμενων στους φλοιούς των ραγών με τους κλώνους που κατέχουν αντίστοιχα υψηλότερες και χαμηλότερες θέσεις στο συνολικό άθροισμα όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στους φλοιούς. Η παραπάνω παρατήρηση είναι σε συμφωνία με την βιβλιογραφία, αναφορικά με τον εντοπισμό της πλειονότητας των ενώσεων αυτών στο τμήμα των φλοιών της ράγας. Ακολούθως, διάγραμμα που συμπληρώνει τα προαναφερθέντα.



Διάγραμμα 5, Κατανομή C6 αλκοολών σε φλοιούς και σάρκα, 2018

Σχετικά με την ομάδα των τερπενικών ενώσεων, οι κλώνοι 22,36 και 28 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι κλώνοι 35,31 και 30 τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις τερπενικών ενώσεων εντοπισμένων στους φλοιούς των ραγών. Τόσο για τους κλώνους με τις υψηλότερες, όσο και για αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις, παρατηρείται ότι είναι καθολικά οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις αντίστοιχες θέσεις συγκεντρώσεων τερπενικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, γεγονός που είναι σύμφωνο με την βιβλιογραφία, αναφορικά με τον εντοπισμό της πλειονότητας των ενώσεων αυτών στο τμήμα των φλοιών της ράγας. Στο παρακάτω διάγραμμα εντυπώνονται τα προαναφερθέντα.



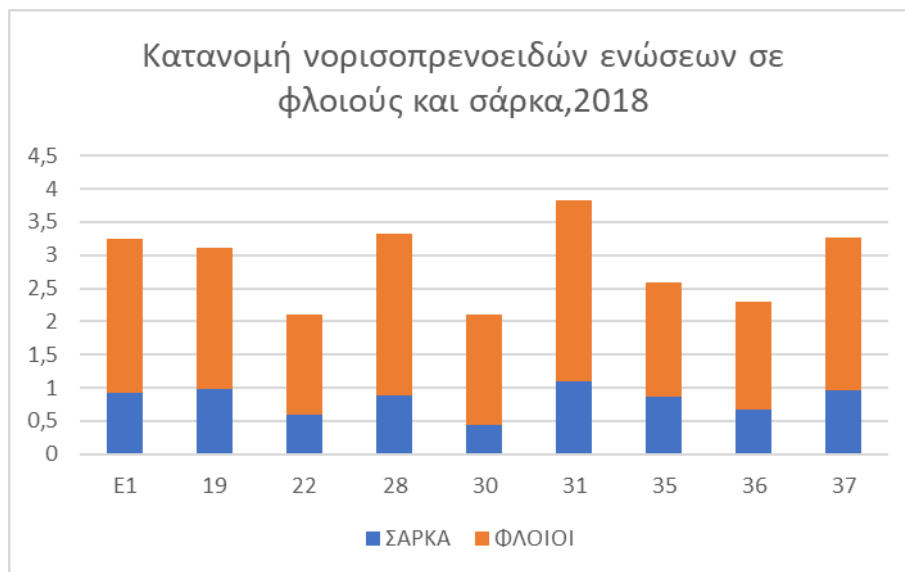
Διάγραμμα 6, Κατανομή τερπενικών ενώσεων σε φλοιούς και σάρκα, 2018

Για την ομάδα των βενζολικών παραγώγων εντοπιζόμενων στους φλοιούς των ραγών για το έτος 2018, οι κλώνοι 36,28 και 35 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώ οι κλώνοι 37,19 και E1 τις χαμηλότερες. Τόσο για τους κλώνους με τις υψηλότερες, όσο και για αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις αντίστοιχες θέσεις συνολικών συγκεντρώσεων βενζολικών παραγώγων στο σύνολο της ράγας, γεγονός που είναι επίσης σύμφωνο με την βιβλιογραφία, αναφορικά με τον εντοπισμό της πλειονότητας των ενώσεων αυτών στο τμήμα των φλοιών της ράγας. Ακολούθως, διάγραμμα σχετικά με τα κυριότερα προαναφερθέντα.



Διάγραμμα 7, Κατανομή βενζολικών παραγώγων σε φλοιούς και σάρκα, 2018

Τέλος, για την ομάδα των νορισοπρενοειδών ενώσεων εντοπιζόμενων στους φλοιούς για το έτος 2018, παρατηρείται ότι οι κλώνοι 31,28 και E1 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι 36,30 και 22 τις χαμηλότερες. Για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων νορισοπρενοειδών ενώσεων αθροιστικά στους φλοιούς, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων νορισοπρενοειδών ενώσεων στο σύνολο της ράγας. Για αυτούς με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο συγκεντρώσεων στους φλοιούς των ραγών, παρατηρείται ότι είναι καθολικά οι ίδιοι με αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις νορισοπρενοειδών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, γεγονός που είναι επίσης σύμφωνο με την βιβλιογραφία, αναφορικά με τον εντοπισμό της πλειονότητας των ενώσεων αυτών στο τμήμα των φλοιών της ράγας. Παρακάτω ακολουθεί διάγραμμα σχετικά με τα κυριότερα προαναφερθέντα.

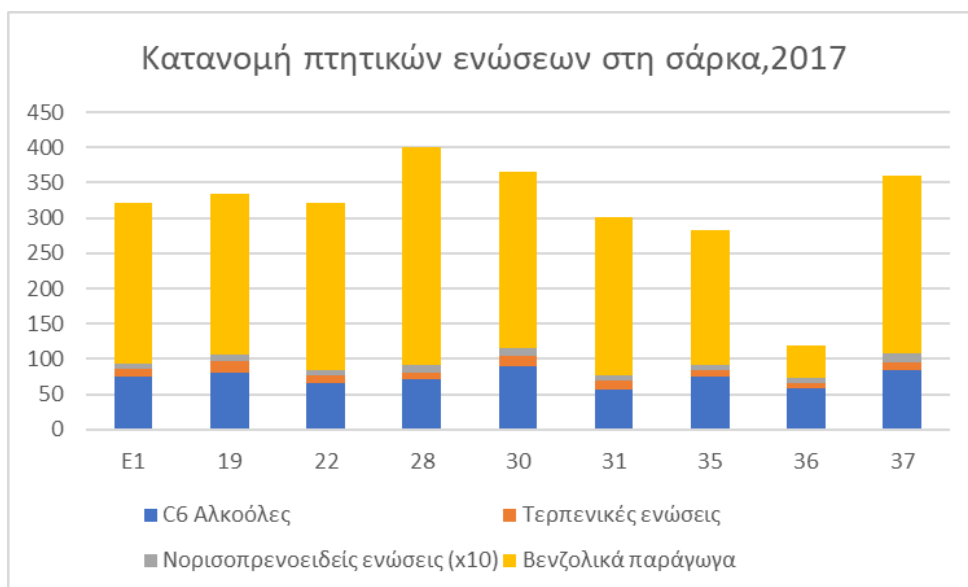


Διάγραμμα 8, Κατανομή νορισοπρενοειδών ενώσεων σε φλοιούς και σάρκα, 2018

Πίνακας 3, Συστατικά πρωτογενούς αρώματος εντοπιζόμενα στις σάρκες για το έτος 2017, (μg/kg)

	Κλώνος								
	E1	19	22	28	30	31	35	36	37
C6 αλκοόλες									
1-Hexanol	59 ±0,5	65 ±0,1	50 ±2,9	58 ±0,6	75 ±0,9	48 ±0,3	65 ±0,7	49 ±1,2	65 ±0,2
trans-3-Hexenen-1-ol	0,9 ±0,1	0,7 ±0,1	2,5 ±0,2	0,7 ±0,1	1,2 ±0,1	0,5 ±0,1	0,6 ±0,1	1,3 ±0,1	2 ±0,9
cis-3-Hexenen-1-ol	15 ±0,2	14 ±0,2	13 ±1	12 ±0,5	14 ±0,5	9 ±0,1	9,2 ±0,1	8 ±0,4	17 ±0,1
Άθροισμα C6 Αλκοολών	75 ±6,2	80 ±4,2	66±7,2	71 ±5,9	89 ±4,6	57 ±4,7	74 ±6,7	58 ±6,8	84 ±7,6
Βενζολικά παράγωγα									
Benzyl Alcohol	201 ±6,3	194 ±2,5	207 ±5,4	282 ±8,8	216 ±5,5	190 ±0,9	166 ±3,1	32 ±1	223 ±7,7
b-phenylethanol	23 ±0,5	31 ±0,7	28 ±0,9	27 ±1	31 ±0,9	31 ±0,1	22 ±0,3	12 ±0,3	27 ±0,8
Vanillin	3,1 ±0,9	1,9 ±0,1	2,6 ±0,2	1,2 ±0,1	2,9 ±0,2	3,4 ±0	3,2 ±0,1	1,9 ±0,1	2,6 ±0,1
Άθροισμα βενζολικών παραγώγων	227 ±17	227 ±5,9	237 ±4,7	310 ±9,1	250 ±8,3	224 ±0,8	191 ±9,7	46 ±2,8	253 ±3,4
Τερπενικές ενώσεις									
cis - rose oxide	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0,1 ±0,01
trans- rose oxide	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0,2 ±0,01
trans-furan linalool oxide	0,3 ±0,03	0,4 ±0,03	0,3 ±0	0,5 ±0,01	0,8 ±0,06	0,4 ±0,1	0,3 ±0,02	0,3 ±0,02	0,5 ±0,03
cis -furan linalool oxide	0,3 ±0,01	0,3 ±0,01	0,7 ±0,21	0,4 ±0,02	0,6 ±0,05	0,8 ±0,16	0,3 ±0,02	0,5 ±0,06	0,4 ±0,01
Linalool	1 ±0,1	1,5 ±0,06	1,2 ±0,02	1,2 ±0,03	2,1 ±0,02	1 ±0,03	1,1 ±0	0,5 ±0,03	1,2 ±0,05
a-Terpineol	0,1 ±0,04	0,2 ±0,02	0,2 ±0,01	0,2 ±0	0,2 ±0,02	0,1 ±0	0,2 ±0,01	0,3 ±0,02	0,3 ±0,01
Citronellol	0,3 ±0,05	0,2 ±0,01	0,2 ±0,03	0,5 ±0,04	0,5 ±0,02	0,2 ±0,01	0,2 ±0,05	0,3 ±0,04	0,5 ±0,04
Nerol	1,2 ±0,09	2 ±0,04	1,1 ±0,15	1,3 ±0,01	1,5 ±0,09	1,6 ±0,04	1,1 ±0,01	0,2 ±0,02	1,8 ±0,19
Geraniol	3,8 ±0,32	7,5 ±0,35	4,2 ±0,16	3,3 ±0,17	4,1 ±0,29	6 ±0,05	3,3 ±0,08	2,9 ±0,26	4 ±0,21
Geranic Acid	3,2 ±0,14	4,9 ±0,06	3,6 ±0,1	2,2 ±0,15	4,8 ±0,5	2 ±0,22	3,3 ±0,27	2,8 ±0,38	3,3 ±0,01
Άθροισμα τερπενικών ενώσεων	10 ±0,6	17 ±0,4	11 ±0,4	10 ±0,4	15 ±0,2	12 ±0,6	10 ±0,3	8 ±0,8	12 ±0,4
Νορισοπρενοειδείς ενώσεις									
b-damascenone	0,6 ±0,01	0,7 ±0,03	0,5 ±0,01	0,7 ±0,04	0,8 ±0,04	0,6 ±0,11	0,5 ±0,02	0,5 ±0	0,8 ±0,03
a-ionone	0,1 ±0	0,1 ±0,01	0,1 ±0,02	0,1 ±0,02	0,1 ±0,01	0,1 ±0,06	0 ±0,01	0,1 ±0,01	0,2 ±0,02
b-ionone	0,1 ±0,01	0,2 ±0,01	0 ±0,01	0,3 ±0,01	0,2 ±0,02	0,1 ±0,03	0,2 ±0,01	0,1 ±0,01	0,3 ±0,02
Άθροισμα νορισοπρενοειδών ενώσεων	0,8 ± 0,01	1 ± 0,02	0,7 ± 0,01	1 ± 0,02	1,1 ± 0,01	0,7 ± 0,01	0,7 ± 0,01	0,7 ± 0,01	1,2 ± 0,02
Συνολικό άθροισμα πτητικών ενώσεων	314 ±7,3	325 ±3,8	315 ±10	392 ±11	355 ±7,2	294 ±2,1	276 ±3,6	112 ±3,8	350 ±8,2

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, για την ομάδα των C6 αλκοολών εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών για το έτος 2017, οι κλώνοι 30,37,19 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι κλώνοι 22,36 και 31 τις χαμηλότερες. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τους κλώνους με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο συγκεντρώσεων C6 αλκοολών στις σάρκες των ραγών, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις επί του αθροιστικού συνόλου C6 αλκοολών στο σύνολο της ράγας, ενώ για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές C6 αλκοολών στις σάρκες των ραγών, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις του συνολικού αθροιστικού συνόλου πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών. Ακολούθως, διάγραμμα που συμπληρώνει τα προαναφερθέντα.



Διάγραμμα 9, Κατανομή πτητικών ενώσεων στη σάρκα, 2017

Για την ομάδα των τερπενικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών για το έτος 2017, παρατηρείται ότι οι κλώνοι 19,30 και 37 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι 35,28 και 36 τις χαμηλότερες. Για τους κλώνους με τις χαμηλότερες τιμές τερπενικών ενώσεων στις σάρκες των ραγών, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις τερπενικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, καθώς και κατά τα 2/3 επίσης ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις του αθροιστικού συνόλου των πτητικών

ενώσεων στο σύνολο της ράγας. Για αυτούς με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ισχύει ότι είναι κατά τα 2/3 ίδιοι με τους κλώνους που κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αθροιστικά επί του συνόλου των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών. Τέλος, ο ίδιος είναι ο ένας εκ των τριών κλώνων με την υψηλότερη συγκέντρωση τερπενικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών με έναν εκ των κλώνων που κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις τερπενικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας. Το διάγραμμα 5 που παρατέθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο υποστηρίζει τα κυριότερα που αναφέρονται παραπάνω.

Όσον αφορά την ομάδα των βενζολικών παραγώγων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών για το έτος 2017, παρατηρείται ότι οι κλώνοι 28,37 και 30 κατέχουν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων, ενώ οι κλώνοι 31,35 και 36 τις χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων. Στην κατηγορία αυτή πτητικών ενώσεων, οι κλώνοι με τις χαμηλότερες αλλά και υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι καθολικά οι ίδιοι με τους κλώνους με τις χαμηλότερες και υψηλότερες συγκεντρώσεις σε επίπεδο του αθροιστικού συνόλου των συγκεντρώσεων όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών. Κυριότερα όμως, οι κλώνοι με τις χαμηλότερες αλλά και υψηλότερες συγκεντρώσεις της κατηγορίας αυτής, είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με τους κλώνους με τις χαμηλότερες και υψηλότερες αντίστοιχα συγκεντρώσεις βενζολικών παραγώγων αθροιστικά στο σύνολο της ράγας. Το διάγραμμα 6 που παρατέθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο υποστηρίζει τα κυριότερα που αναφέρονται παραπάνω.

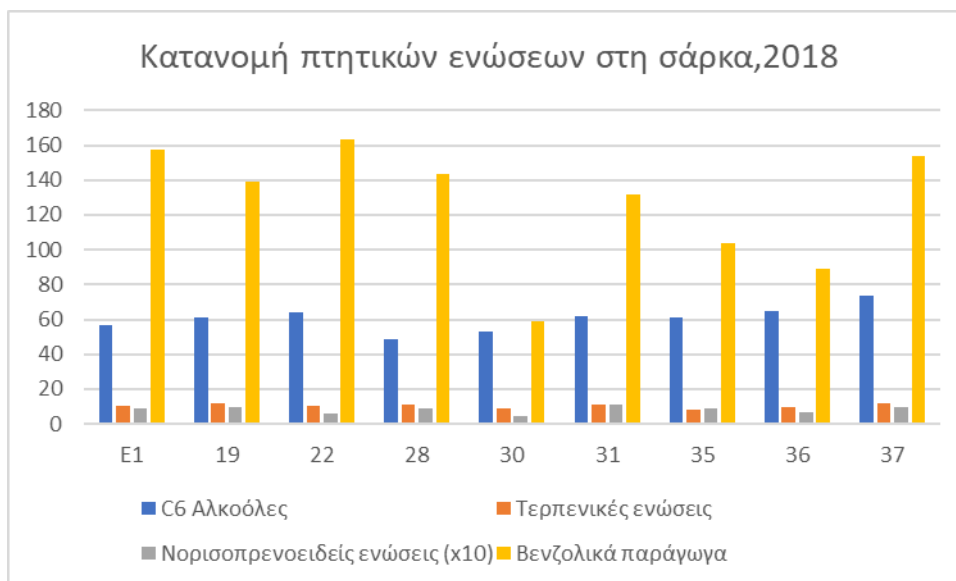
Τέλος, για την ομάδα των νορισοπρενοειδών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών για το έτος 2017, παρατηρείται ότι οι κλώνοι 37,30 και 28 κατέχουν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων, ενώ οι κλώνοι 31,35 και 36 τις χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων. Για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές νορισοπρενοειδών ενώσεων στις σάρκες των ραγών, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αθροιστικού συνόλου των συγκεντρώσεων όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών, ενώ αυτοί με τις χαμηλότερες τιμές είναι καθολικά οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις αθροιστικού συνόλου των

συγκεντρώσεων όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών. Σημαντικότερα ακόμη, παρατηρήθηκε ότι οι κλώνοι με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις της κατηγορίας αυτής είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις νορισοπρενοειδών ενώσεων στο σύνολο της ράγας. Το διάγραμμα 7 που παρατέθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο υποστηρίζει τα κυριότερα που αναφέρονται παραπάνω.

Πίνακας 4, Συστατικά πρωτογενούς αρώματος εντοπιζόμενα στις σάρκες για το έτος 2018, (μg/kg)

	Κλώνος								
	E1	19	22	28	30	31	35	36	37
C6 αλκοόλες									
1-Hexanol	46 ±0,4	50 ±0,8	55 ±0,8	39 ±0,4	44 ±0,2	51 ±1,2	49 ±0,4	55 ±0,8	60 ±0,7
trans-3-Hexenen-1-ol	0,7 ±0,1	0,7 ±0,1	0,4 ±0,2	0,4 ±0	0,6 ±0	1 ±0	0,5 ±0,1	0,7 ±0	2,9 ±1,7
cis-3-Hexenen-1-ol	10 ±0,3	10 ±0,3	8 ±0,2	9 ±0,2	8 ±0,1	10 ±0,8	11 ±0,4	9 ±0,2	11 ±0,6
Άθροισμα C6 Αλκοολών	57 ±0,6	61 ±1	64 ±1	48 ±0,5	53 ±0,3	62 ±0,4	61 ±0,8	64 ±1	74 ±0,9
Βενζολικά παράγωγα									
Benzyl Alcohol	131 ±2,1	119 ±4,9	143 ±4,5	124 ±2,7	79 ±2,9	109 ±5,7	86 ±1,2	73 ±1,6	134 ±2,6
b-phenylethanol	22 ±0,4	18 ±0,5	18 ±0,7	17 ±0,6	14 ±0,3	17 ±0,3	16 ±0,2	14 ±0,2	17 ±0,9
Vanillin	3,5 ±0,6	1,1 ±0,1	2,5 ±0,2	2,8 ±0,5	1 ±0,1	5,5 ±0,2	1,7 ±0,2	1,9 ±0,2	2,7 ±0,1
Άθροισμα βενζολικών παραγώγων	157 ±1,4	139 ±5,4	164 ±4,9	144 ±2,8	95 ±0,5	131 ±6,2	104 ±0,6	89 ±1,5	154 ±0,6
Τερπενικές ενώσεις									
cis - rose oxide	0,1 ±0,01	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0,1 ±0,01	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0,1 ±0,01
trans- rose oxide	0,4 ±0,01	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0,3 ±0,01	0,2 ±0	0,1 ±0	0 ±0	0,3 ±0,02
trans-furan linalool oxide	0,6 ±0,04	0,5 ±0,03	0,5 ±0,06	0,6 ±0,01	0,5 ±0,06	0,3 ±0,01	0,4 ±0,02	0,4 ±0,02	0,8 ±0,03
cis -furan linalool oxide	0,5 ±0,01	0,6 ±0,01	0,4 ±0,21	0,5 ±0,02	0,8 ±0,05	0,5 ±0,16	0,4 ±0,02	0,4 ±0,06	0,8 ±0,01
Linalool	1,6 ±0,12	1,7 ±0,05	2,6 ±0,02	2,7 ±0,03	1,8 ±0,02	0,5 ±0,03	2,2 ±0,09	2,9 ±0,03	1,8 ±0,05
a-Terpineol	0,2 ±0,04	1,2 ±0,02	0,2 ±0,01	0,2 ±0	0,2 ±0,02	0,1 ±0	0,2 ±0,01	0,2 ±0,02	0,4 ±0,01
Citronellol	0,7 ±0,05	0,4 ±0,01	0,4 ±0,03	0,6 ±0,04	0,3 ±0,01	0,4 ±0,01	0,4 ±0,05	0,4 ±0,02	1,1 ±0,04
Nerol	0,3 ±0,02	0,3 ±0,04	0,5 ±0,15	0,1 ±0,01	0,3 ±0,09	0,4 ±0,04	0,4 ±0,01	0,3 ±0,02	0,5 ±0,19
Geraniol	2,4 ±0,28	5,4 ±0,31	2,8 ±0,16	2,6 ±0,12	2,7 ±0,29	3,1 ±0,05	1,7 ±0,08	2,2 ±0,22	3,5 ±0,21
Geranic Acid	3,5 ±0,14	1,8 ±0,06	2,7 ±0,1	3,6 ±0,15	1,8 ±0,5	5,3 ±0,22	2 ±0,27	2,7 ±0,21	2,5 ±0,02
Άθροισμα τερπενικών ενώσεων	10 ±0,8	12 ±0,2	10 ±0,2	11 ±0,7	9 ±0,6	11 ±0,8	8 ±0,5	10 ±0,7	12 ±0,7
Νορισοπρενοειδείς ενώσεις									
b-damascenone	0,7 ±0,02	0,8 ±0,04	0,4 ±0,04	0,7 ±0,03	0,3 ±0,05	0,7 ±0,03	0,7 ±0,08	0,5 ±0,06	0,6 ±0,07
a-ionone	0,1 ±0,01	0,1 ±0,03	0 ±0	0,1 ±0,02	0,1 ±0,02	0,1 ±0,03	0,1 ±0,02	0,1 ±0,03	0,2 ±0,03
b-ionone	0,1 ±0,01	0,1 ±0,02	0,1 ±0,01	0,1 ±0,03	0,1 ±0,01	0,3 ±0,02	0,1 ±0,04	0,1 ±0,01	0,2 ±0,01
Άθροισμα νορισοπρενοειδών ενώσεων	0,9 ±0,1	1 ±0,1	0,6 ±0,1	0,9 ±0,1	0,4 ±0,0	1,1 ±0,1	0,9 ±0,1	0,7 ±0,1	1 ±0,1
Συνολικό άθροισμα πτητικών ενώσεων	225 ±1,1	212 ±6,7	238 ±5,7	204 ±2,6	160 ±1	205 ±5,8	174 ±1	164 ±2,3	240 ±3,8

Όπως παρατηρείται στον προηγούμενο Πίνακα 4, για την ομάδα των C6 αλκοολών εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών για το έτος 2018, οι κλώνοι 37,36 και 22 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι E1,30 και 28 τις χαμηλότερες. Παρατηρείται ότι για αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις στην ομάδα των C6 αλκοολών εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών ισχύει ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις C6 αλκοολών στο σύνολο της ράγας, ενώ για αυτούς με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στη κατηγορία αυτή ισχύει ότι είναι κατά το ήμισυ οι ίδιοι κλώνοι. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι οι κλώνοι με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στην ομάδα αυτή, είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στο αθροιστικό σύνολο των συγκεντρώσεων όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών, ενώ αντίστοιχα αυτοί με τις χαμηλότερες είναι κατά το ήμισυ οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο αθροιστικό σύνολο των συγκεντρώσεων όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών. Τέλος, παρατηρήθηκε επίσης ότι οι κλώνοι με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις της κατηγορίας αυτής, είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις αθροιστικά χαμηλότερες τιμές επί του συνόλου των πτητικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας. Ακολούθως, διάγραμμα που συμπληρώνει τα προαναφερθέντα



Διάγραμμα 10, Κατανομή πτητικών ενώσεων στη σάρκα, 2018

Σχετικά με την ομάδα των τερπενικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών για το έτος 2018, οι κλώνοι 19,37 και 28 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι 36,30 και 35 τις χαμηλότερες. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τους κλώνους με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο συγκεντρώσεων τερπενικών ενώσεων στις σάρκες των ραγών, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις επί του αθροιστικού συνόλου τερπενικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, ενώ για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές της κατηγορίας αυτής στις σάρκες των ραγών, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3, ενώ για αυτούς με τις υψηλότερες τιμές, δεν παρατηρήθηκε κάποια ταύτιση σε αυτό το επίπεδο. Επίσης, για τους κλώνους με τις χαμηλότερες τιμές τερπενικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών, παρατηρήθηκε ότι είναι καθολικά οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες τιμές στο αθροιστικό σύνολο όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών. Το διάγραμμα 5 που παρατέθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο υποστηρίζει τα κυριότερα που αναφέρονται παραπάνω.

Για την ομάδα των βενζολικών παραγώγων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών για το έτος 2018, οι κλώνοι 22,Ε1 και 37 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώ οι 35,36 και 30 τις χαμηλότερες. Σε συσχέτισή με τις συγκεντρώσεις βενζολικών παραγώγων στο σύνολο της ράγας, μόνο ένας εκ των κλώνων με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκε να είναι ο ίδιος ενώ αντίστοιχα για τις υψηλότερες τιμές βρέθηκε επίσης μόνο ένας να είναι ο ίδιος. Παρατηρήθηκε όμως, ότι οι κλώνοι με τις υψηλότερες τιμές βενζολικών παραγώγων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς του κλώνους που κατέχουν τις υψηλότερες τιμές στο αθροιστικό σύνολο όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών, ενώ αντίστοιχα αυτοί με τις χαμηλότερες ταυτίζονται απόλυτα με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες τιμές στο αθροιστικό σύνολο όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών. Το διάγραμμα 6 που παρατέθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο αποτυπώνει τα κυριότερα που αναφέρονται παραπάνω.

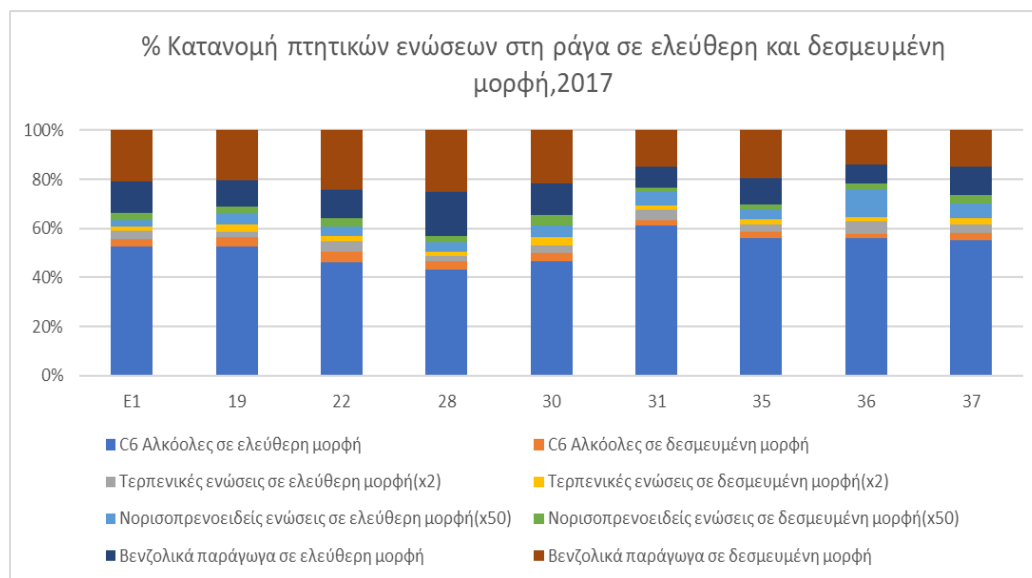
Ακόμη, για την ομάδα των νορισοπρενοειδών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών για το έτος 2018, οι κλώνοι 31,37 και 19 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι 22,36 και 30 τις χαμηλότερες. Για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές νορισοπρενοειδών ενώσεων στις σάρκες των ραγών, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις υψηλότερες

συγκεντρώσεις νορισοπρενοειδών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, ενώ αυτοί με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις ταυτίζονται καθ'ολοκληρία. Ακόμη, παρατηρήθηκε, ότι μόνο οι κλώνοι με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις νορισοπρενοειδών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών, ταυτίστηκαν κατά τα 2/3 με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες τιμές στο αθροιστικό σύνολο των συγκεντρώσεων όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών. Τέτοια συσχέτιση δεν επαληθεύτηκε για τους κλώνους με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις νορισοπρενοειδών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών, με τους κλώνους με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στο αθροιστικό σύνολο των συγκεντρώσεων όλων των πτητικών ενώσεων εντοπιζόμενων στις σάρκες των ραγών, καθότι υπήρχε ταύτιση μόνο για έναν. Το διάγραμμα 8 που παρατέθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο αποτυπώνει τα κυριότερα που αναφέρονται παραπάνω.

Πίνακας 5, Συστατικά πρωτογενούς αρώματος απαντώμενα σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2017, (μg/kg)

	Κλώνος								
	E1	19	22	28	30	31	35	36	37
C6 αλκοόλες									
1-Hexanol	808 ±29	921 ±4,5	731 ±8,4	747 ±5,3	733 ±4,2	1128 ±1,5	1088 ±6,5	773 ±15	833 ±7,6
trans-3-Hexenen-1-ol	6,7 ±0,4	6,5 ±0,2	4,5 ±0,1	6,0 ±0,1	6,3 ±0,1	9,3 ±0,3	6,9 ±0,1	6,6 ±0,3	7,0 ±0,4
cis-3-Hexenen-1-ol	63 ±4,8	65 ±3,8	55 ±1,2	53 ±1,3	59 ±1,1	39 ±2,8	75 ±0,4	40 ±0,7	67 ±0,6
Άθροισμα C6 Αλκοολών	877 ±34	993 ±0,5	791 ±9,4	806±6,7	799 ±5,2	1177±4,7	1170 ±6,8	819 ±16	906 ±7,8
Βενζολικά παράγωγα									
Benzyl Alcohol	133,3 ±11	99,7 ±1	119,3 ±3,1	219,8 ±5,2	130,9 ±1,9	59,3 ±7,4	135,0 ±4,4	53,5 ±0,9	115,2 ±0,8
b-phenylethanol	75,3 ±7,2	96,4 ±2,7	67,2 ±0,9	89,9 ±1,9	74,3 ±0,7	102,0 ±0,1	85,4 ±1	53,5 ±0,3	70,2 ±0,5
Vanillin	4,9 ±1,8	1,6 ±0,1	11,1 ±1	22,7 ±0,7	9,8 ±0,5	10,7 ±0	5,8 ±0,1	8,2 ±0,5	7,3 ±0
Άθροισμα βενζολικών παραγώγων	213 ±16,1	198 ±3,8	198 ±4,1	332 ±7,8	215 ±3,1	172 ±7,4	226 ±5,4	115 ±1,1	193 ±1,4
Τερπενικές ενώσεις									
cis - rose oxide	0,1 ±0,07	0,1 ±0,01	0,0 ±0	0,1 ±0	0,0 ±0,01	0,0 ±0	0,1 ±0,01	0,1 ±0	0,1 ±0
trans- rose oxide	0,1 ±0,06	0,1 ±0	0,2 ±0,07	0,0 ±0	0,2 ±0,01	0,0 ±0,02	0,3 ±0,03	0,1 ±0,01	0,9 ±0,01
trans-furan linalool oxide	0,4 ±0,29	0,3 ±0,03	0,2 ±0,08	0,3 ±0,01	0,3 ±0,01	0,6 ±0,06	0,3 ±0,03	0,7 ±0,03	0,2 ±0,06
cis -furan linalool oxide	0,3 ±0,28	0,4 ±0,01	0,6 ±0,24	0,4 ±0	0,5 ±0,11	1,6 ±0,03	0,6 ±0,02	1,4 ±0,03	1,0 ±0,13
Linalool	0,5 ±0,46	0,9 ±0,02	0,8 ±0,07	1,1 ±0,15	1,5 ±0,05	2,7 ±0,23	1,1 ±0,05	1,3 ±0,01	1,2 ±0,03
a-Terpineol	1,1 ±0,22	0,3 ±0,03	0,5 ±0,03	0,9 ±0,08	0,5 ±0	1,6 ±0,03	0,5 ±0,02	0,8 ±0,09	0,7 ±0,02
Citronellol	0,3 ±0,2	0,5 ±0	1,0 ±0,04	0,7 ±0,15	0,5 ±0,04	0,8 ±0,08	0,6 ±0,02	1,8 ±0,18	0,6 ±0,01
Nerol	2,4 ±0,35	2,6 ±0,09	2,6 ±0,27	2,5 ±0,14	3,1 ±0,05	0,7 ±0,48	3,2 ±0,04	1,1 ±0,11	4,3 ±0,06
Geraniol	10 ±0,18	8,4 ±0,57	12 ±0,25	10 ±0,1	11 ±0,21	16 ±0,06	12 ±0,24	10 ±0,33	15 ±0,07
Geranic Acid	12 ±2,04	7,3 ±0,45	16 ±2,4	7,2 ±0,26	10 ±0,18	16 ±2,16	13 ±0,92	20 ±0,05	7,1 ±0,1
Άθροισμα τερπενικών ενώσεων	28 ±0,4	21 ±1,1	34 ±3	23 ±0,3	28 ±0,6	41 ±1,6	32 ±1,3	37 ±0,5	31 ±0,3
Νορισοπρενοειδείς ενώσεις									
b-damascenone	0,8 ±0,62	1,4 ±0,03	0,5 ±0,14	0,9 ±0,12	1,0 ±0,07	1,5 ±0,01	0,8 ±0,04	1,1 ±0,06	1,2 ±0,01
a-ionone	0,0 ±0,01	0,1 ±0	0,2 ±0,04	0,2 ±0,04	0,1 ±0,01	0,2 ±0,03	0,2 ±0,01	0,6 ±0,03	0,3 ±0,05
b-ionone	0,1 ±0,01	0,2 ±0	0,6 ±0,02	0,2 ±0,02	0,6 ±0,02	0,5 ±0,08	0,6 ±0,01	1,7 ±0,01	0,6 ±0,01
Άθροισμα νορισοπρενοειδών ενώσεων	0,9 ±0,6	1,7 ±0,1	1,3 ±0,1	1,3 ±0,1	1,7 ±0,2	2,2 ±0,2	1,6 ±0,1	3,3 ±0,2	2 ±0,1
Συνολικό άθροισμα πτητικών ενώσεων	1119 ±50	1213 ±5,4	1024 ±9,9	1163 ±15	1044 ±8,9	1392 ±3,6	1429 ±14	975 ±14	1132 ±8,9

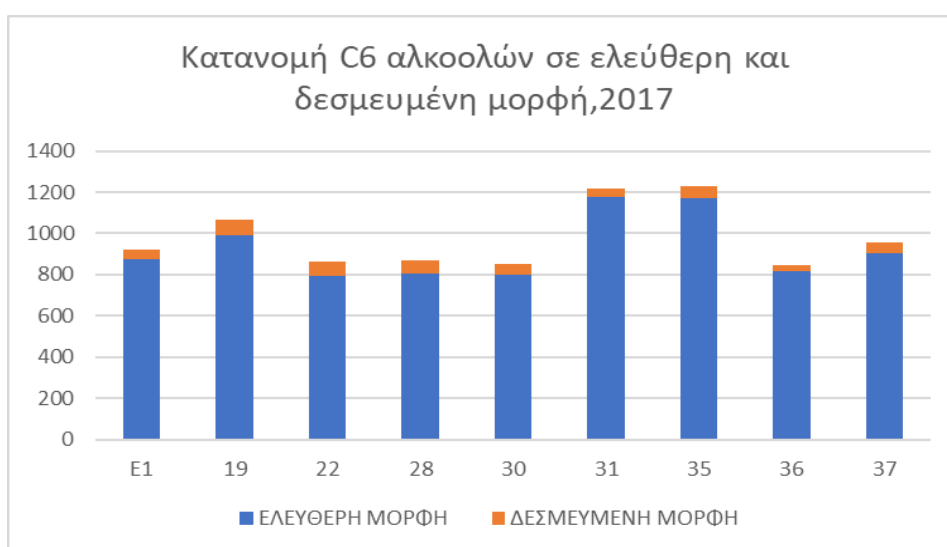
Από τον παραπάνω πίνακα, αρχικά μπορεί να αποτυπωθεί στο παρακάτω Διάγραμμα 11, η διαπίστωση ότι στην πλειονότητα τους οι πτητικές ενώσεις στην ράγα, βρίσκονται σε ελεύθερη μορφή, με εξαίρεση την ομάδα των βενζολικών παραγώγων.



Διάγραμμα 11, % Κατανομή πτητικών ενώσεων στη ράγα σε ελεύθερη και δεσμευμένη μορφή, 2017

Όπως παρατηρείται στον προηγούμενο Πίνακα 5 για την ομάδα των C6 αλκοολών απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2017, οι κλώνοι 31,35 και 19 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι 28,30 και 22 τις χαμηλότερες. Παρατηρείται ότι για αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις στην ομάδα των C6 αλκοολών απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή, ισχύει ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις C6 αλκοολών στο σύνολο της ράγας, ενώ για αυτούς με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στη κατηγορία αυτή ισχύει ότι είναι εξ ολοκλήρου οι ίδιοι. Παρακάτω, στο διάγραμμα 12 αποτυπώνονται τα προαναφερθέντα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι οι κλώνοι με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στην ομάδα αυτή, είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις υψηλότερες τιμές στο αθροιστικό σύνολο των συγκεντρώσεων όλων των πτητικών ενώσεων στο

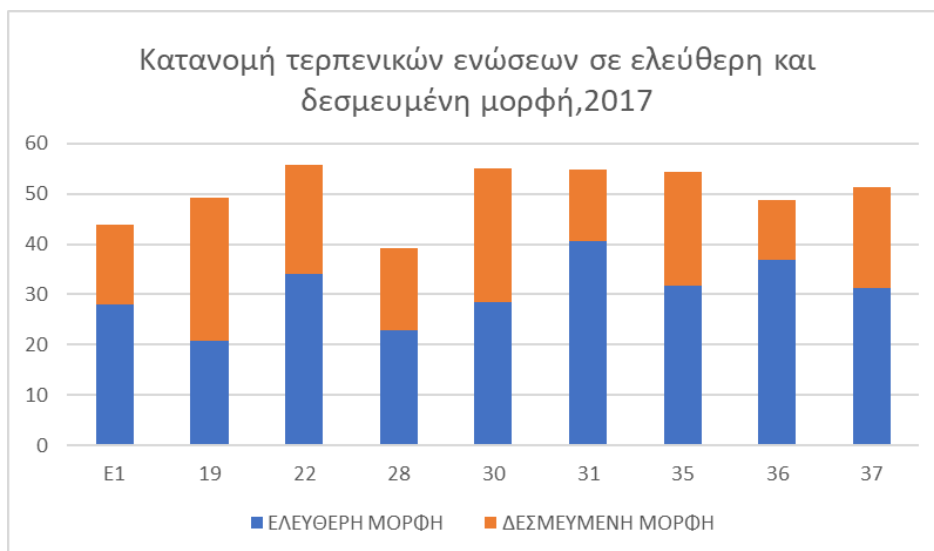
σύνολο της ράγας, ενώ αντίστοιχα αυτοί με τις χαμηλότερες είναι κατά το 1/3 οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο αθροιστικό σύνολο των συγκεντρώσεων όλων των πτητικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας. Τέλος, παρατηρήθηκε επίσης ότι οι κλώνοι με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις της κατηγορίας αυτής, είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις αθροιστικά υψηλότερες τιμές επί του συνόλου των πτητικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας.



Διάγραμμα 12, Κατανομή C6 αλκοολών σε ελεύθερη και δεσμευμένη μορφή, 2017

Αναφορικά με την ομάδα των τερπενικών ενώσεων απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2017, οι κλώνοι 31,36 και 22 κατέχουν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων, ενώ οι κλώνοι E1,28 και 19 τις χαμηλότερες. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τους κλώνους με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο συγκεντρώσεων τερπενικών ενώσεων σε ελεύθερη μορφή, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις επί του αθροιστικού συνόλου τερπενικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, ενώ για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές της κατηγορίας αυτής, παρατηρείται ότι είναι επίσης κατά τα 2/3 οι ίδιοι με τους αντίστοιχους υψηλότερους. Το διάγραμμα 13 που ακολουθεί αποτυπώνει το παραπάνω. Η προαναφερόμενη ταύτιση,

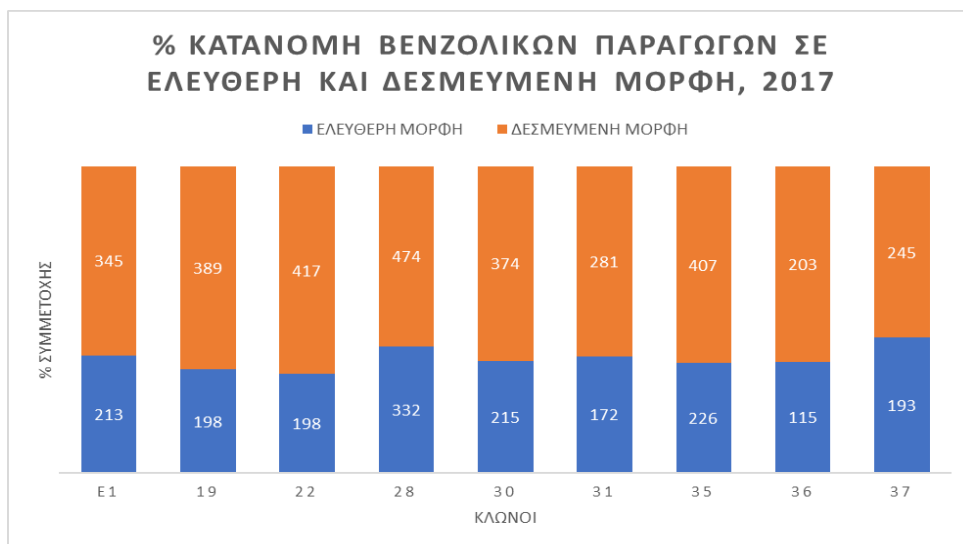
συναντάται και σε σύγκριση με την κατάταξη των κλώνων βάσει της συνολικής συγκέντρωσης αυτών σε τερπενικές ενώσεις εντοπιζόμενων στους φλοιούς.



Διάγραμμα 13, Κατανομή τερπενικών ενώσεων στη ράγα σε ελεύθερη και δεσμευμένη μορφή, 2017

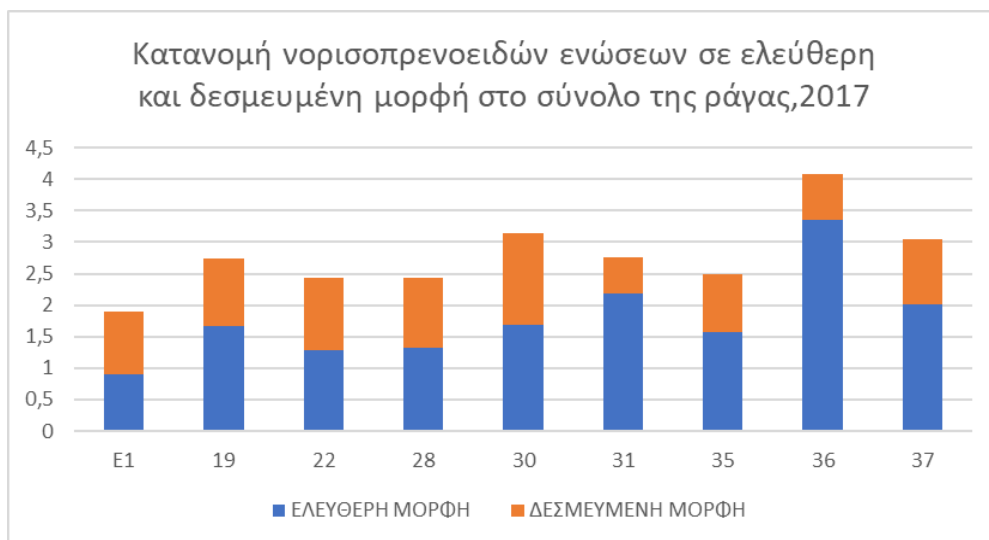
Για την ομάδα των βενζολικών παραγώγων απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2017, παρατηρείται ότι οι κλώνοι 28,35 και 30 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώ οι 37,31 και 36 τις χαμηλότερες. Κυριότερα, για την ομάδα αυτή ενώσεων, οι κλώνοι με τις υψηλότερες τιμές είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων των βενζολικών παραγώγων ως κατηγορίας στο σύνολο της ράγας, ενώ αυτοί με τις χαμηλότερες τιμές, είναι καθολικά οι ίδιοι κλώνοι με αυτούς με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων των βενζολικών παραγώγων ως κατηγορίας στο σύνολο της ράγας. Ακολουθώντας, το διάγραμμα 14 που αποτυπώνει τα προηγούμενα. Επίσης, οι κλώνοι με τις υψηλότερες τιμές της ομάδας αυτής είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές σε συγκεντρώσεων βενζολικών παραγώγων εντοπιζόμενων στους φλοιούς, ενώ οι κλώνοι με τις χαμηλότερες

τιμές της ομάδας αυτής ταυτίζονται απόλυτα με αυτούς με τις χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων βενζολικών παραγώγων εντοπιζόμενων στους φλοιούς.



Διάγραμμα 14, Κατανομή βενζολικών παραγώγων στη ράγα σε ελεύθερη και δεσμευμένη μορφή, 2017

Τέλος, για την ομάδα των νορισοπρενοειδών ενώσεων απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2017, οι κλώνοι 36,31 και 37 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι 22,38 και Ε1 τις χαμηλότερες. Για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές νορισοπρενοειδών ενώσεων απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2017, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις νορισοπρενοειδών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, ενώ αυτοί με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις ταυτίζονται καθ'ολοκληρία. Το διάγραμμα 15 αποτυπώνει τη παραπάνω διαπίστωση. Ακόμη, παρατηρήθηκε για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές νορισοπρενοειδών ενώσεων απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων νορισοπρενοειδών ενώσεων εντοπιζόμενων στους φλοιούς, ενώ κάτι ανάλογο παρατηρήθηκε να ισχύει αντίστοιχα και για τους κλώνους με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις .

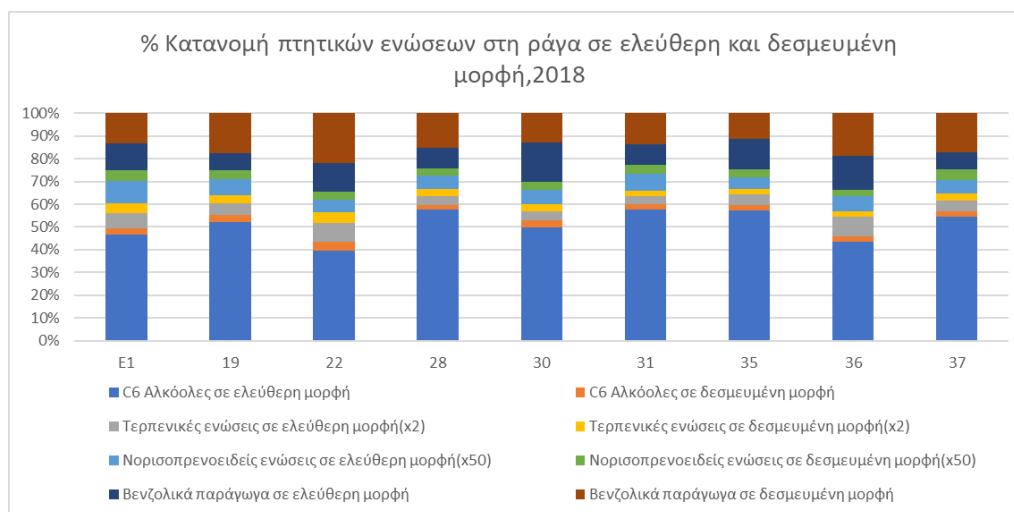


Διάγραμμα 15, Κατανομή τερπενικών ενώσεων στη ράγα σε ελεύθερη και δεσμευμένη μορφή, 2017

Πίνακας 6, Συστατικά πρωτογενούς αρώματος απαντώμενα σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2018, (μg/kg)

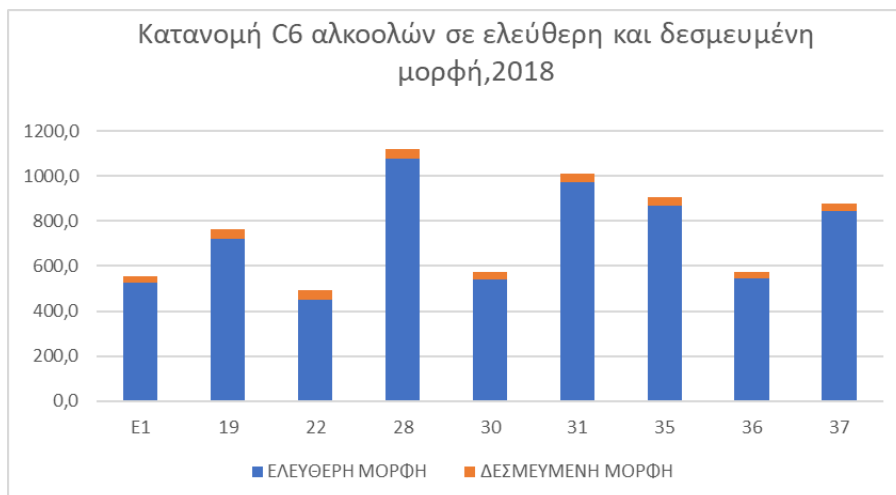
	Κλώνος								
	E1	19	22	28	30	31	35	36	37
C6 αλκοόλες									
1-Hexanol	490 ±7,3	683 ±2,6	432 ±5,1	1023 ±12	484 ±4,6	933 ±9,5	805 ±12	517 ±4,5	805 ±11
trans-3-Hexenen-1-ol	4,6 ±0	5,2 ±0,2	1,9 ±0	6,4 ±0,1	8,8 ±0,9	6,8 ±0,6	4,9 ±0,09	2,7 ±0	6,4 ±0
cis-3-Hexenen-1-ol	32 ±1,3	30 ±0,7	18 ±1,3	48 ±0,6	47 ±2,1	31 ±3,1	60 ±0,91	25 ±0,9	31 ±2,3
Άθροισμα C6 Αλκοολών	526 ±8,7	719 ±3,5	451 ±6,4	1077 ±13	539 ±7,5	971 ±12	869 ±46	544 ±5,4	842 ±13
Βενζολικά παράγωγα									
Benzyl Alcohol	68 ±1,9	52 ±1,2	100 ±5	93 ±1,3	120 ±3,7	86 ±2,2	119 ±1,31	141 ±1,3	63 ±2,4
b-phenylethanol	56 ±2,2	47 ±0,6	36 ±1,4	74 ±1,2	61 ±5	56 ±2,9	71 ±0,91	43 ±0,5	46 ±1,4
Vanillin	9,4 ±1,9	3,9 ±0,1	5,9 ±0,1	5 ±0,3	6,6 ±0,2	7 ±0,2	11 ±0,2	4,6 ±0,2	3,7 ±0,2
Άθροισμα βενζολικών παραγώγων	133 ±2,2	103 ±1,9	142 ±6,3	172 ±1,7	187 ±8,7	150 ±4,9	201 ±7,3	189 ±1,9	112 ±4
Τερπενικές ενώσεις									
cis - rose oxide	0,2 ±0,01	0,1 ±0,01	0 ±0,01	0,1 ±0,01	0 ±0	0 ±0,04	0 ±0	0 ±0,01	0,1 ±0,02
trans- rose oxide	0,4 ±0,04	0,1 ±0,04	0 ±0	0,1 ±0,01	0,4 ±0,02	0,5 ±0,05	0,2 ±0,01	0,1 ±0,04	0,4 ±0,03
trans-furan linalool oxide	0,6 ±0,01	0,5 ±0,03	0,3 ±0	0,6 ±0,08	0,5 ±0,06	0,7 ±0,06	0,3 ±0,02	0,2 ±0,04	0,9 ±0,11
cis -furan linalool oxide	1,1 ±0,12	1 ±0,02	0,6 ±0,22	1 ±0,19	0,8 ±0,02	0,9 ±0,07	0,2 ±0	0,5 ±0,05	1,4 ±0,21
Linalool	2,4 ±0,02	2,1 ±0,06	3,8 ±0,15	4 ±0,04	0,8 ±0,01	2,6 ±0,03	1 ±0,02	3,9 ±0,14	3,4 ±0,07
a-Terpineol	0,9 ±0,01	4,3 ±0,01	0,8 ±0,04	1,1 ±0,02	0,8 ±0,04	0,9 ±0	0,6 ±0,01	0,8 ±0,03	1,4 ±0,05
Citronellol	1,9 ±0,34	1,3 ±0,06	1,2 ±0,06	1 ±0,04	0,4 ±0,01	1,3 ±0,1	1,2 ±0	1,3 ±0,03	1,7 ±0,07
Nerol	0,6 ±0,18	0,6 ±0,08	5,3 ±0,34	1,2 ±0,04	1,9 ±0,03	0,6 ±0,17	1,5 ±0,01	2,8 ±0,89	0,9 ±0,37
Geraniol	11,5 ±0,14	13,8 ±0,21	16,4 ±0,64	12,9 ±0,22	7,9 ±0,56	9,3 ±0,47	12,7 ±0,22	17 ±0,32	15,2 ±1,09
Geranic Acid	19 ±0,85	13 ±1,05	17 ±0,77	14 ±0,04	8,5 ±0,12	14 ±0,92	17 ±0,53	29 ±0,77	9,4 ±0,48
Άθροισμα τερπενικών ενώσεων	39 ±1,4	36 ±1,2	46 ±0,7	36 ±0,4	22 ±0,8	31 ±1,1	34 ±1,2	56 ±0,7	35 ±0,9
Νορισοπρενοειδείς ενώσεις									
b-damascenone	1,2 ±0,12	1,2 ±0,04	0,6 ±0,17	1,4 ±0,08	0,9 ±0,04	1,4 ±0,02	0,8 ±0,05	0,8 ±0,02	1 ±0,01
a-ionone	0,3 ±0,08	0,1 ±0	0,1 ±0,04	0,2 ±0	0,1 ±0,01	0,2 ±0,01	0,1 ±0	0,1 ±0,01	0,1 ±0,04
b-ionone	0,7 ±0,06	0,6 ±0,02	0,6 ±0,01	0,6 ±0	0,3 ±0,01	0,9 ±0,04	0,6 ±0,01	0,7 ±0,03	0,6 ±0,04
Άθροισμα νορισοπρενοειδών ενώσεων	2,1 ±0,3	2 ±0,1	1,3 ±0,2	2,2 ±0,1	1,3 ±0,1	2,4 ±0,1	1,5 ±0,2	1,6 ±0,1	1,8 ±0,1
Συνολικό άθροισμα πτητικών ενώσεων	700 ±9,3	860 ±6,6	640 ±13	1287 ±12	750 ±17	1154 ±18	1106 ±14	790 ±8	991 ±18

Από τον παραπάνω Πίνακα 6, αρχικά μπορεί να αποτυπωθεί στο παρακάτω διάγραμμα η διαπίστωση ότι στην πλειονότητα τους οι πτητικές ενώσεις στην ράγα, βρίσκονται σε ελεύθερη μορφή, με εξαίρεση την ομάδα των βενζολικών παραγώγων.



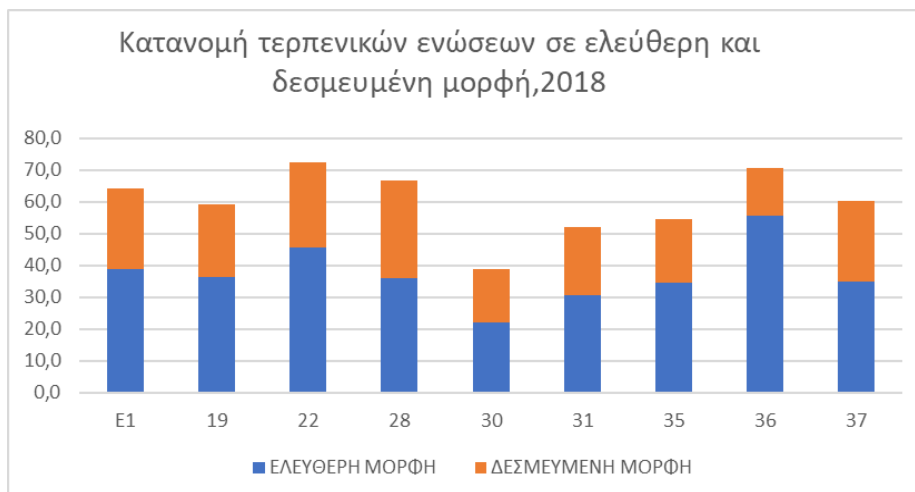
Διάγραμμα 16, %Κατανομή πτητικών ενώσεων στη ράγα σε ελεύθερη και δεσμευμένη μορφή σε ελεύθερη μορφή για το έτος, 2018.

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, για την ομάδα των C6 αλκοολών απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2018, οι κλώνοι 28,31,35 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι κλώνοι 30,E1 και 22 τις χαμηλότερες. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις στην ομάδα των C6 αλκοολών απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή, ισχύει ότι είναι απόλυτα οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις C6 αλκοολών στο σύνολο της ράγας, ενώ για αυτούς με τις υψηλότερες ισχύει κατ'αντιστοιχία το ίδιο. Στο διάγραμμα 16 αποτυπώνονται τα προαναφερθέντα. Τέλος, παρατηρήθηκε επίσης ότι οι κλώνοι με τις υψηλότερες και χαμηλότερες συγκεντρώσεις της ομάδας αυτής, είναι κατά καθολικά οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις αθροιστικά υψηλότερες και χαμηλότερες τιμές επί του αθροιστικού συνόλου συγκεντρώσεων πτητικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας.



Διάγραμμα 17, %Κατανομή C6 αλκοολών στη ράγα σε ελεύθερη και δεσμευμένη μορφή, 2018

Σχετικά με την ομάδα των τερπενικών ενώσεων απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2018, οι κλώνοι 28,31 και 35 κατέχουν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων, ενώ οι κλώνοι 22,30 και E1 τις χαμηλότερες. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τους κλώνους με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο συγκεντρώσεων τερπενικών ενώσεων σε ελεύθερη μορφή, παρατηρείται ότι είναι απόλυτα οι ίδιοι με αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις επί του αθροιστικού συνόλου τερπενικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, ενώ για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές της κατηγορίας αυτής, παρατηρείται ότι είναι επίσης κατά τα 2/3 οι ίδιοι με τους αντίστοιχους υψηλότερους. Το διάγραμμα 17 που ακολουθεί αποτυπώνει το παραπάνω. Η προαναφερόμενη ταύτιση, συναντάται και σε σύγκριση με την κατάταξη των κλώνων βάσει της συνολικής συγκέντρωσης αυτών σε τερπενικές ενώσεις εντοπιζόμενων στους φλοιούς.



Διάγραμμα 18, %Κατανομή τερπενικών ενώσεων σε ελεύθερη και δεσμευμένη μορφή, 2018

Όσον αφορά την ομάδα των βενζολικών παραγώγων απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2018, παρατηρείται ότι οι κλώνοι 35,36 και 30 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώ οι E1,37 και 19 τις χαμηλότερες. Παρατηρήθηκε ότι για την ομάδα αυτή ενώσεων, οι κλώνοι με τις υψηλότερες τιμές είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων των βενζολικών παραγώγων εντοπιζόμενων στους φλοιούς, ενώ αυτοί με τις χαμηλότερες τιμές, είναι καθολικά οι ίδιοι κλώνοι με αυτούς με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων των βενζολικών παραγώγων εντοπιζόμενων στους φλοιούς. Οι τιμές του Πίνακα 6 σε αντιπαραβολή με το διάγραμμα 9 του προηγούμενου κεφαλαίου μπορούν να αποτυπώσουν τα προηγούμενα.

Τέλος, για την ομάδα των νορισοπρενοειδών ενώσεων απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2018, οι κλώνοι 31,28 και E1 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι 35,30 και 22 τις χαμηλότερες. Για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές νορισοπρενοειδών ενώσεων απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή για το έτος 2018, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις

νορισπρενοειδών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, ενώ αυτοί με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις ταυτίζονται αντίστοιχα με απόλυτο τρόπο. Το διάγραμμα 19 αποτυπώνει τη παραπάνω διαπίστωση. Ακόμη, παρατηρήθηκε για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές νορισπρενοειδών ενώσεων απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή, ότι είναι απόλυτα οι ίδιοι με τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων νορισπρενοειδών ενώσεων εντοπιζόμενων στους φλοιούς, ενώ κάτι ανάλογο παρατηρήθηκε να ισχύει αντίστοιχα και για τους κλώνους με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 19, Κατανομή νορισπρενοειδών ενώσεων σε ελεύθερη και δεσμευμένη μορφή, 2018

Πίνακας 7, Συστατικά πρωτογενούς αρώματος απαντώμενα σε δεσμευμένη μορφή για το έτος 2017, (μg/kg)

	Κλώνος								
	E1	19	22	28	30	31	35	36	37
C6 αλκοόλες									
1-Hexanol	37,5 ±3,5	62,3 ±0,4	60,3 ±0,7	55,3 ±0,5	46,6 ±0,3	35,8 ±0,5	53,2 ±0,5	24,3 ±0,4	39,0 ±0,3
trans-3-Hexenen-1-ol	0,6 ±0,02	0,7 ±0,03	4,5 ±0,18	0,6 ±0,14	0,8 ±0,01	0,4 ±0,01	0,7 ±0,12	0,9 ±0,01	4,0 ±0,89
cis-3-Hexenen-1-ol	7,0 ±0,19	8,7 ±0,32	10,6 ±0,59	8,8 ±0,12	7,1 ±0,32	4,6 ±0,06	6,2 ±0,27	3,3 ±0,04	5,5 ±0,04
Άθροισμα C6 Αλκοολών	45 ±3,7	72 ±0,4	75 ±1,5	65 ±0,2	55 ±0,7	41 ±0,5	60 ±0,6	29 ±0,1	48 ±0,8
Βενζολικά παράγωγα									
Benzyl Alcohol	313 ±7,2	342 ±4,9	371 ±9	438 ±12	330 ±7	242 ±0,3	365 ±7	180 ±0,6	215 ±7,2
b-phenylethanol	30 ±0,6	45 ±0,6	43 ±0,9	35 ±1	41 ±0,7	37 ±0,2	40 ±0,6	21 ±0,3	28 ±0,6
Vanillin	1,7 ±0,5	1,7 ±0,2	2,3 ±0,2	1,3 ±0,1	3,2 ±0,3	1,9 ±0,1	2,4 ±0,1	2,6 ±0,1	2,2 ±0,2
Άθροισμα βενζολικών παραγώγων	345 ±7,3	389 ±5,4	417 ±9,9	474 ±13,3	374 ±7,4	281 ±0,5	407 ±7,5	203 ±1,4	245 ±7,5
Τερπενικές ενώσεις									
cis - rose oxide	0,0 ±0,0	0,0 ±0	0,0 ±0	0,0 ±0	0,0 ±0	0,0 ±0,0	0,0 ±0,0	0,0 ±0	0,1 ±0,01
trans- rose oxide	0,0 ±0,05	0,0 ±0	0,0 ±0,07	0,0 ±0	0,1 ±0	0,0 ±0,03	0,3 ±0,03	0,0 ±0,01	0,1 ±0
trans-furan linalool oxide	0,01 ±0,02	0 ±0,06	0 ±0,07	0 ±0,04	0,01 ±0,09	0,01 ±0,1	0,01 ±0,06	0 ±0,01	0,01 ±0,04
cis -furan linalool oxide	0,4 ±0,01	0,7 ±0,02	0,4 ±0,05	0,7 ±0,01	1,0 ±0,06	0,8 ±0,07	0,6 ±0,02	0,7 ±0,05	0,5 ±0,02
Linalool	1,4 ±0	2,7 ±0,09	2,6 ±0,03	2,2 ±0,02	3,6 ±0,02	1,0 ±0,01	2,6 ±0,04	1,1 ±0,04	2,2 ±0,02
a-Terpineol	0,2 ±0,06	0,3 ±0,03	0,2 ±0,01	0,2 ±0,01	0,3 ±0,01	0,1 ±0	0,2 ±0,02	0,2 ±0,01	0,3 ±0,01
Citronellol	0,3 ±0,04	0,3 ±0,05	0,3 ±0,01	0,3 ±0,04	0,6 ±0,12	0,3 ±0,02	0,3 ±0,04	0,2 ±0,01	0,5 ±0,04
Nerol	2,3 ±0,09	3,7 ±0,02	3,2 ±0,44	2,4 ±0,02	3,5 ±0,12	2,2 ±0,04	3,0 ±0,02	2,3 ±0,03	3,4 ±0,2
Geraniol	6,3 ±0,21	12,0 ±0,2	7,3 ±0,29	5,8 ±0,19	8,6 ±0,19	7,3 ±0,02	8,2 ±0,28	4,8 ±0,03	6,9 ±0,21
Geranic Acid	4,5 ±0,12	7,8 ±0,1	6,9 ±0,02	3,8 ±0,14	7,7 ±0,44	1,9 ±0,17	6,7 ±0,1	2,0 ±0,07	5,2 ±0,06
Άθροισμα τερπενικών ενώσεων	15 ±0,4	27 ±0,1	21 ±0,1	15 ±0,3	25 ±0,4	14 ±0,4	22 ±0,6	11 ±0,2	19 ±0,4
Νορισοπρενοειδείς ενώσεις									
b-damascenone	0,8 ±0,01	0,9 ±0,05	0,9 ±0,12	0,9 ±0,06	1,2 ±0,07	0,4 ±0,09	0,8 ±0,04	0,6 ±0,03	0,8 ±0,07
a-ionone	0,1 ±0,01	0,0 ±0	0,2 ±0,07	0,1 ±0,02	0,1 ±0,02	0,1 ±0,05	0,0 ±0,01	0,1 ±0,01	0,1 ±0,02
b-ionone	0,1 ±0,03	0,1 ±0	0,0 ±0	0,1 ±0,01	0,1 ±0,02	0,1 ±0,03	0,1 ±0,01	0,1 ±0	0,1 ±0,01
Άθροισμα νορισοπρενοειδών ενώσεων	1 ±0,1	1,1 ±0,1	1,2 ±0,2	1,1 ±0,1	1,5 ±0,2	0,6 ±0,1	0,9 ±0,1	0,7 ±0,1	1 ±0,1
Συνολικό άθροισμα πτητικών ενώσεων	406 ±11	489 ±4,8	514 ±11	555 ±14	456 ±7,5	336 ±1,1	489 ±8,1	244 ±0,8	313 ±7,1

Όπως παρατηρείται στον προηγούμενο Πίνακα 7, για την ομάδα των C6 αλκοολών απαντώμενων σε δεσμευμένη μορφή για το έτος 2017, οι κλώνοι 22,19 και 28 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι E1,31 και 36 τις χαμηλότερες. Μοναδική ταξινομική παρατήρηση συσχέτισης μεταξύ των διαφόρων κατηγοριοποιημένων ομάδων πτητικών ενώσεων που είναι εφικτή για την ομάδα αυτή, αποτελεί ότι για αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις στην ομάδα των C6 αλκοολών απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή, ισχύει ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις επί του αθροιστικού συνόλου συγκεντρώσεων πτητικών ενώσεων σε δεσμευμένη μορφή στο σύνολο της ράγας. Το διάγραμμα¹⁷ που παρατέθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο αποτυπώνει την εικόνα για τις C6 αλκοόλες απαντώμενες σε δεσμευμένη μορφή για το έτος 2017.

Αναφορικά με την ομάδα των τερπενικών ενώσεων απαντώμενων σε δεσμευμένη μορφή για το έτος 2017, οι κλώνοι 19,30 και 35 κατέχουν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων, ενώ οι κλώνοι E1,31 και 36 τις χαμηλότερες. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τους κλώνους με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο συγκεντρώσεων τερπενικών ενώσεων σε δεσμευμένη μορφή, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις επί του αθροιστικού συνόλου τερπενικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, ενώ για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές της κατηγορίας αυτής, παρατηρείται ότι είναι μόνο κατά το 1/3 οι ίδιοι με τους αντίστοιχους υψηλότερους. Τα προαναφερθέντα αποτυπώνονται στο διάγραμμα 12 που έχει παρατεθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Για την ομάδα των βενζολικών παραγώγων απαντώμενων δεσμευμένη μορφή για το έτος 2017, παρατηρείται ότι οι κλώνοι 28,22 και 35 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώ οι 28,37 και 22 τις χαμηλότερες. Κυριότερα, για την ομάδα αυτή ενώσεων, οι κλώνοι με τις υψηλότερες τιμές είναι απόλυτα οι ίδιοι με τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων των βενζολικών παραγώγων ως κατηγορίας στο σύνολο της ράγας, ενώ αυτοί με τις χαμηλότερες τιμές, είναι επίσης απόλυτα οι ίδιοι κλώνοι

με αυτούς με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων των βενζολικών παραγώγων ως κατηγορίας στο σύνολο της ράγας. Το διάγραμμα 13 που έχει παρατεθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο αποτυπώνει τα προηγούμενα. Αξίζει επίσης να αναφερθεί, ότι παρατηρήθηκε ότι οι κλώνοι της ομάδας αυτής με τις χαμηλότερες αλλά και υψηλότερες τιμές, ταυτίζονται απόλυτα κατά αντιστοιχία με τους κλώνους που κατέχουν τις υψηλότερες και χαμηλότερες αθροιστικά συγκεντρώσεις όλων των πτητικών ενώσεων απαντώμενων σε δεσμευμένη μορφή.

Σχετικά με την ομάδα των νορισοπρενοειδών ενώσεων απαντώμενων σε δεσμευμένη μορφή για το έτος 2017, οι κλώνοι 30,22 και 28 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι 35,36 και E1 τις χαμηλότερες. Κάποια παρατήρηση ταξινομικής συσχέτισης μεταξύ των διαφόρων κατηγοριοποιημένων ομάδων πτητικών ενώσεων δεν είναι εφικτή για την ομάδα αυτή.

Πίνακας 8, Συστατικά πρωτογενούς αρώματος απαντώμενα σε δεσμευμένη μορφή για το έτος 2018, (μg/kg)

	Κλώνος								
	E1	19	22	28	30	31	35	36	37
C6 αλκοόλες									
1-Hexanol	25 ±1,1	37 ±0,4	39 ±0,6	33 ±0,7	28 ±0,4	35 ±0,2	27 ±0,1	24 ±0,1	30 ±0,3
trans-3-Hexenen-1-ol	0,3 ±0	0,4 ±0,1	0,3 ±0	0,4 ±0,1	0,3 ±0	0,7 ±0	0,3 ±0	0,3 ±0	2,3 ±1,6
cis-3-Hexenen-1-ol	5,1 ±0,1	6,6 ±0,1	4,5 ±0,3	5,8 ±0,2	3,5 ±0	4,7 ±0,3	6,6 ±0,2	3 ±0	4,8 ±0
Άθροισμα C6 Αλκοολών	31 ±1	44 ±0,4	43 ±0,9	40 ±0,8	32 ±0,4	40 ±0,5	34 ±0,2	27 ±0,2	37 ±1,9
Βενζολικά παράγωγα									
Benzyl Alcohol	126 ±2,5	211 ±6,7	220 ±7,3	251 ±3,9	119 ±2,2	201 ±8,9	145 ±1,4	209 ±2,6	239 ±1,5
b-phenylethanol	22 ±0,1	30 ±0,7	28 ±1	32 ±1,1	20 ±0,7	26 ±0,4	25 ±0	23 ±0,3	25 ±0,2
Vanillin	2,4 ±0,4	1,3 ±0	1,7 ±0	2,1 ±0,2	0,9 ±0	4,4 ±0,3	1,7 ±0,2	2,9 ±0,2	3,2 ±0
Άθροισμα βενζολικών παραγώγων	150 ±2,3	242 ±7,4	250 ±8,4	286 ±4,8	140 ±2,9	231 ±9,7	172 ±1,2	235 ±2,8	267 ±1,8
Τερπενικές ενώσεις									
cis - rose oxide	0,1 ±0	0 ±0	0 ±0,03	0 ±0	0,1 ±0,03	0 ±0	0,1 ±0	0 ±0	0,1 ±0
trans- rose oxide	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0,01	0 ±0	0 ±0,01	0,1 ±0	0 ±0	0,1 ±0
trans-furan linalool oxide	2,4 ±0,06	1,1 ±0,02	1,1 ±0,02	1,9 ±0,03	1,2 ±0,07	1,1 ±0,01	1,1 ±0,01	0,7 ±0,02	1,4 ±0,08
cis -furan linalool oxide	1,2 ±0,03	0,8 ±0,03	0,6 ±0,1	1 ±0,02	1 ±0,34	1 ±0,02	0,6 ±0,06	0,7 ±0,05	1 ±0,03
Linalool	6,3 ±0,07	5,6 ±0,1	7,4 ±0,05	12 ±0,08	5,2 ±0,04	3,9 ±0,2	7,7 ±0,01	3,5 ±0,02	5,9 ±0,11
a-Terpineol	0,5 ±0,02	1,7 ±0,01	0,4 ±0,01	0,4 ±0	0,4 ±0,01	0,3 ±0,02	0,3 ±0,01	0,2 ±0,01	0,4 ±0,03
Citronellol	0,7 ±0,07	0,6 ±0	0,6 ±0,02	0,7 ±0,06	0,4 ±0	0,9 ±0,11	0,6 ±0,08	0,4 ±0,04	1,4 ±0,01
Nerol	0,5 ±0,05	0,4 ±0,07	2,7 ±0,12	0,7 ±0,12	0,5 ±0,15	0,5 ±0,08	0,9 ±0,09	1,4 ±0,05	0,6 ±0,02
Geraniol	6 ±0,32	7,8 ±0,18	8,9 ±0,33	7,5 ±0,24	4,4 ±0,38	6,3 ±0,04	4,5 ±0,23	5 ±0,1	9,3 ±0,06
Geranic Acid	7,5 ±0,04	5,2 ±0,23	5,1 ±0,07	6,9 ±0,06	3,6 ±0,3	7,3 ±0,28	4,4 ±0,05	2,7 ±0,18	5,3 ±0,08
Άθροισμα τερπενικών ενώσεων	25 ±0,3	23 ±0,3	27 ±0,1	31 ±0,3	17 ±0,7	21 ±0,7	20 ±0,3	15 ±0,2	26 ±0,3
Νορισοπρενοειδείς ενώσεις									
b-damascenone	0,8 ±0,02	0,9 ±0,04	0,8 ±0,09	0,9 ±0,03	0,6 ±0,09	1,2 ±0,04	0,9 ±0,05	0,5 ±0,01	1 ±0,02
a-ionone	0,2 ±0,08	0,1 ±0,03	0 ±0	0,1 ±0,02	0,1 ±0,02	0,1 ±0,01	0,1 ±0,02	0,1 ±0,02	0,3 ±0,05
b-ionone	0,1 ±0,01	0,1 ±0,03	0,1 ±0	0,1 ±0,01	0,1 ±0	0,1 ±0,03	0,1 ±0,01	0,1 ±0,01	0,2 ±0,04
Άθροισμα νορισοπρενοειδών ενώσεων	1,1 ±0,1	1,1 ±0,1	0,8 ±0,1	1,1 ±0,1	0,8 ±0,1	1,4 ±0,1	1,1 ±0,1	0,6 ±0,1	1,5 ±0,1
Συνολικό άθροισμα πτητικών ενώσεων	207 ±2	311 ±8	321 ±9	357 ±6	190 ±3	294 ±11	228 ±3	277 ±3	331 ±4

Σύμφωνα με τον προηγούμενο πίνακα, για την ομάδα των C6 αλκοολών απαντώμενων σε δεσμευμένη μορφή για το έτος 2018, οι κλώνοι 19,22 και 31 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι 30,E1 και 36 τις χαμηλότερες. Μοναδικές ταξινομικές παρατηρήσεις συσχέτισης μεταξύ των διαφόρων κατηγοριοποιημένων ομάδων πτητικών ενώσεων που είναι εφικτές για την ομάδα αυτή, αποτελούν οι παρακάτω. Για τους κλώνους της με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις στην ομάδα των C6 αλκοολών απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή, ισχύει ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς που κατέχουν τις χαμηλότερες συνολικές συγκεντρώσεις, αθροιστικά ελεύθερης και δεσμευμένης μορφή δηλαδή, C6 αλκοολών. Επίσης, για τους κλώνους της με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις στην ομάδα των C6 αλκοολών απαντώμενων σε ελεύθερη μορφή, ισχύει ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι επί του αθροιστικού συνόλου συγκεντρώσεων πτητικών ενώσεων σε δεσμευμένη μορφή στο σύνολο της ράγας. Το διάγραμμα 11 που παρατέθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο αποτυπώνει την εικόνα για τις C6 αλκοόλες απαντώμενες σε δεσμευμένη μορφή για το έτος 2018.

Σχετικά με την ομάδα των τερπενικών ενώσεων απαντώμενων σε δεσμευμένη μορφή για το έτος 2018, παρατηρείται ότι οι κλώνοι 28,22 και 37 κατέχουν τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων, ενώ οι κλώνοι 35,30 και 36 τις χαμηλότερες. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τους κλώνους με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο συγκεντρώσεων τερπενικών ενώσεων σε δεσμευμένη μορφή, παρατηρείται ότι είναι κατά τα 2/3 οι ίδιοι με αυτούς με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις επί του αθροιστικού συνόλου τερπενικών ενώσεων στο σύνολο της ράγας, ενώ για τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές της κατηγορίας αυτής, παρατηρείται επίσης ότι είναι επίσης κατά τα 2/3 οι ίδιοι με τους αντίστοιχους υψηλότερους. Τα παραπάνω αποτυπώνονται στο διάγραμμα 17 που έχει παρατεθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Για την ομάδα των βενζολικών παραγώγων απαντώμενων δεσμευμένη μορφή για το έτος 2018, παρατηρείται ότι οι κλώνοι 28,37 και 22 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώ οι 35,E1 και 30 τις χαμηλότερες. Κυριότερα, για την ομάδα αυτή ενώσεων, οι κλώνοι με τις υψηλότερες τιμές είναι απόλυτα οι ίδιοι κατά τα 2/3 με τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων των βενζολικών παραγώγων ως κατηγορίας στο σύνολο της

ράγας, ενώ αυτοί με τις χαμηλότερες τιμές, είναι επίσης κατά τα 2/3 οι ίδιοι κλώνοι με αυτούς με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων των βενζολικών παραγώγων ως κατηγορίας στο σύνολο της ράγας. Στο διάγραμμα 19 που έχει παρατεθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο αποτυπώνονται τα παραπάνω αναφερόμενα. Αξίζει επίσης να αναφερθεί, ότι παρατηρήθηκε ότι οι κλώνοι της ομάδας αυτής με τις χαμηλότερες αλλά και υψηλότερες τιμές, ταυτίζονται απόλυτα κατά αντιστοιχία με τους κλώνους που κατέχουν τις υψηλότερες και χαμηλότερες αθροιστικά συγκεντρώσεις όλων των πτητικών ενώσεων απαντώμενων σε δεσμευμένη μορφή.

Τέλος, σχετικά με την ομάδα των νορισοπρενοειδών ενώσεων απαντώμενων σε δεσμευμένη μορφή για το έτος 2018, οι κλώνοι 37,31 και 35 κατέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ οι 30,22 και 36 τις χαμηλότερες. Παρατηρήθηκε για την ομάδα αυτή ενώσεων, ότι οι κλώνοι με τις υψηλότερες τιμές είναι απόλυτα οι ίδιοι κατά τα 2/3 με τους κλώνους με τις υψηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων των νορισοπρενοειδών ενώσεων ως κατηγορίας στο σύνολο της ράγας, ενώ αυτοί με τις χαμηλότερες τιμές, είναι επίσης κατά τα 2/3 οι ίδιοι κλώνοι με αυτούς με τις χαμηλότερες τιμές σε επίπεδο του συνόλου των συγκεντρώσεων νορισοπρενοειδών ενώσεων ως κατηγορίας στο σύνολο της ράγας. Στο διάγραμμα 18 που έχει παρατεθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο αποτυπώνονται όσα αναφέρθηκαν ως παρατηρήσεις.

Πίνακας 9, Πτητικές ενώσεις στο σύνολο της ράγας για το έτος 2017.

Πτητικές ενώσεις στο σύνολο της ράγας 2017(μg/kg)	Κλώνος								
	E1	19	22	28	30	31	35	36	37
C6 αλκοόλες									
1-Hexanol	845 ^c ± 32	983 ^b ± 4,4	792 ^d ± 9	803 ^d ± 5,8	780 ^d ± 4,6	1164 ^a ± 1,9	1141 ^a ± 6,9	797 ^d ± 15	872 ^c ± 7,6
trans-3-Hexenen-1-ol	7,3 ^d ± 0,4	7,2 ^d ± 0,2	9 ^{b,c} ± 0,1	6,6 ^d ± 0	7,1 ^d ± 0	9,7 ^{a,b} ± 0,4	7,6 ^{c,d} ± 0,2	7,5 ^d ± 0,3	11 ^a ± 1,3
cis-3-Hexenen-1-ol	70 ^{b,c} ± 5	74 ^{a,b} ± 4,1	66 ^{c,d} ± 1,7	62 ^d ± 1,2	66 ^{c,d} ± 1,4	44 ^e ± 2,9	81 ^a ± 0,7	43 ^e ± 0,7	72 ^{b,c} ± 0,7
Άθροισμα C6 Αλκοολών	922^c ± 38	1064^b ± 7,8	866^d ± 11	871^d ± 6,9	853^d ± 5,9	1217^a ± 5,2	1230^a ± 7,4	848^d ± 16	955^c ± 7
Βενζολικά παράγωγα									
Benzyl Alcohol	446 ^d ± 18	442 ^d ± 5,8	490 ^{b,c} ± 9,8	658 ^a ± 17	460 ^{c,d} ± 8,9	302 ^e ± 7,5	500 ^b ± 11	233 ^f ± 0,4	330 ^e ± 8
b-phenylethanol	105 ^{e,f} ± 7,8	142 ^a ± 3,3	111 ^{d,e} ± 1,6	125 ^{b,c} ± 2,9	116 ^{c,d} ± 1,4	139 ^a ± 0,2	125 ^b ± 1,6	74 ^g ± 0,1	98 ^f ± 1
Vanillin	6,6 ^e ± 2,3	3,3 ^f ± 0,1	13 ^b ± 0,9	24 ^a ± 0,7	13 ^{b,c} ± 0,2	13 ^{b,c} ± 0,1	8,3 ^{d,e} ± 0	11 ^{c,d} ± 0,5	9,5 ^d ± 0,2
Άθροισμα βενζολικών παραγώγων	558^d ± 23	587^{c,d} ± 9,2	614^{b,c} ± 11	806^a ± 21	589^{c,d} ± 11	453^e ± 7,6	633^b ± 13	319^f ± 0,8	437^e ± 8,9
Τερπενικές ενώσεις									
cis - rose oxide	0,1 ^{a,b,c} ± 0,08	0,1 ^{b,c} ± 0,01	0 ^d ± 0	0,1 ^{a,b,c} ± 0,01	0,1 ^{b,c,d} ± 0,01	0 ^{c,d} ± 0	0,1 ^{b,c,d} ± 0,02	0,1 ^{a,b} ± 0,01	0,2 ^a ± 0,01
trans- rose oxide	0,1 ^{e,f} ± 0,05	0,1 ^{d,e,f} ± 0	0,2 ^{d,e} ± 0,07	0 ^f ± 0	0,3 ^c ± 0	0 ^f ± 0,03	0,6 ^b ± 0,03	0,2 ^d ± 0,01	1 ^a ± 0
trans-furan linalool oxide	0,8 ^d ± 0,26	1,3 ^{a,b} ± 0,03	0,9 ^{c,d} ± 0,02	1,2 ^{b,c} ± 0,05	1,6 ^a ± 0,1	1,1 ^{b,c,d} ± 0,16	1 ^{b,c,d} ± 0,03	1,1 ^{b,c,d} ± 0,02	1 ^{b,c,d} ± 0,01
cis -furan linalool oxide	0,7 ^d ± 0,28	1,1 ^{c,d} ± 0,01	1 ^{c,d} ± 0,2	1 ^{c,d} ± 0,01	1,6 ^b ± 0,06	2,3 ^a ± 0,1	1,1 ^c ± 0,04	2 ^a ± 0,02	1,5 ^b ± 0,11
Linalool	2 ^c ± 0,46	3,6 ^b ± 0,1	3,4 ^b ± 0,1	3,3 ^b ± 0,13	5,1 ^a ± 0,02	3,7 ^b ± 0,23	3,6 ^b ± 0,02	2,3 ^c ± 0,03	3,3 ^b ± 0,05
a-Terpineol	1,2 ^b ± 0,28	0,5 ^e ± 0,06	0,7 ^{d,e} ± 0,02	1,2 ^b ± 0,08	0,7 ^{c,d,e} ± 0,01	1,7 ^a ± 0,03	0,7 ^{d,e} ± 0,01	1 ^{b,c} ± 0,07	0,9 ^{b,c,d} ± 0,01
Citronellol	0,6 ^d ± 0,24	0,8 ^{c,d} ± 0,05	1,3 ^b ± 0,06	1 ^{b,c} ± 0,11	1,1 ^{b,c} ± 0,08	1 ^{b,c} ± 0,1	0,9 ^{c,d} ± 0,02	2 ^a ± 0,19	1,1 ^{b,c} ± 0,05
Nerol	4,7 ^d ± 0,44	6,3 ^b ± 0,1	5,8 ^{b,c} ± 0,71	4,9 ^{c,d} ± 0,12	6,7 ^b ± 0,16	2,8 ^e ± 0,44	6,2 ^b ± 0,06	3,4 ^e ± 0,14	7,8 ^a ± 0,14
Geraniol	17 ^d ± 0,39	20 ^c ± 0,77	20 ^c ± 0,51	15 ^e ± 0,28	20 ^c ± 0,4	24 ^a ± 0,08	20 ^c ± 0,52	15 ^e ± 0,3	22 ^b ± 0,14
Geranic Acid	17 ^{c,d} ± 1,92	15 ^{d,e} ± 0,35	23 ^a ± 2,37	11 ^f ± 0,4	18 ^{c,d} ± 0,26	18 ^{b,c,d} ± 2,03	20 ^{a,b,c} ± 0,81	22 ^{a,b} ± 0,12	12 ^{e,f} ± 0,04
Άθροισμα τερπενικών ενώσεων	44^d ± 0,08	49^c ± 0,95	56^a ± 3,03	39^e ± 0,55	55^a ± 0,2	55^{a,b} ± 1,47	54^{a,b} ± 1,35	49^c ± 0,26	51^{b,c} ± 0,11
Νορισοπρενοειδείς ενώσεις									
b-damascenone	1,6 ^{a,b} ± 0,61	2,3 ^a ± 0,02	1,4 ^b ± 0,26	1,8 ^{a,b} ± 0,18	2,2 ^a ± 0,14	2 ^{a,b} ± 0,08	1,7 ^{a,b} ± 0,08	1,7 ^{a,b} ± 0,09	2 ^{a,b} ± 0,07
a-ionone	0,1 ^f ± 0,01	0,1 ^{e,f} ± 0,01	0,4 ^b ± 0,02	0,3 ^{c,d} ± 0,06	0,2 ^{d,e,f} ± 0,04	0,2 ^{d,e} ± 0,08	0,2 ^{d,e,f} ± 0,01	0,6 ^a ± 0,02	0,4 ^{b,c} ± 0,03
b-ionone	0,2 ^f ± 0,04	0,3 ^e ± 0,02	0,6 ^{c,d} ± 0,02	0,3 ^e ± 0,04	0,7 ^b ± 0,05	0,6 ^d ± 0,05	0,6 ^{b,c,d} ± 0	1,8 ^a ± 0,02	0,7 ^{b,c} ± 0,01
Άθροισμα νορισοπρενοειδών ενώσεων	1,9^c ± 0,24	2,7^b ± 0,02	2,4^{b,c} ± 0,26	2,4^{b,c} ± 0,08	3,2^b ± 0,23	2,8^b ± 0,14	2,5^{b,c} ± 0,08	4,1^a ± 0,11	3,1^b ± 0,16
Συνολικό άθροισμα πτητικών ενώσεων	1526^c ± 62	1703^b ± 1 0	1539^c ± 18	1719^b ± 29	1501^{c,d} ± 16	1728^b ± 3	1920^a ± 22	1219^e ± 1 5	1447^d ± 16

Σημείωση: Οι τιμές που δεν συνδέονται με κοινά γράμματα, διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους

Τα έως αυτό το σημείο παρατιθέμενα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζαν τις επιμέρους κλασματοποιήσεις των πτητικών ενώσεων που απαντώνται στις ράγες των κλώνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο. Συνδυαζόμενα, αποδίδουν τις ολικές συγκεντρώσεις κάθε πτητικής ένωσης που υπάρχει στις ράγες. Έτσι, διαμορφώνεται ο Πίνακας 9, ο οποίος αποδίδει την συνολική εικόνα πτητικών ενώσεων πρωτογενούς αρώματος του κάθε κλώνου για το έτος 2017. Βάσει του συγκεντρωτικού λοιπόν αυτού πίνακα είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί αξιολόγηση του κάθε κλώνου ως προς το αρωματικό προφίλ του κάθε κλώνου. Με γνώμονα αυτή την προσέγγιση, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ANOVA ελέγχου στατιστικά σημαντικών διαφορών, με χρήση του ελέγχου Tukey HSD σε επίπεδο σημαντικότητας 5%, για κάθε πτητική ένωση ξεχωριστά, καθώς και για το αθροιστικό σύνολο διαμορφούμενων ομάδων ενώσεων, βάσει των λειτουργικών ομάδων των πτητικών ενώσεων.

Ο σχολιασμός της διαφοροποίησης στατιστικώς σημαντικά κάθε ένωσης ξεχωριστά υπερβαίνει το σκοπό της χρηστικής ανάγνωσης των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η χαρακτηριστική επισήμανση κάθε τιμής του πίνακα επιτρέπει την ενδελεχή αξιολόγηση του κάθε κλώνου. Παρ'όλ'αυτά κρίνεται σκόπιμο να σχολιαστούν ακολούθως οι ομαδοποιημένες πτητικές ενώσεις.

Για την ομάδα των C6 αλκοολών, παρατίθεται ακολούθως η κατάταξη των κλώνων, βάσει συγκεντρώσεων, από τον κλώνο με την μεγαλύτερη προς τον κλώνο με τη μικρότερη συγκέντρωση.

**Κλώνος35> Κλώνος 31> Κλώνος 19> Κλώνος 37> Κλώνος E1> Κλώνος 28>
Κλώνος 22> Κλώνος 30 > Κλώνος 36**

Βάσει του στατιστικού ελέγχου και των επισημάνσεων επί των τιμών του πίνακα, διαπιστώνεται ότι οι κλώνοι 35 και 31 δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους, όμως διαφέρουν με όλους τους υπόλοιπους κλώνους. Ο κλώνος 19 διαφέρει στατιστικώς σημαντικά με όλους τους κλώνους. Οι κλώνοι 37 και E1 μεταξύ τους δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές, πλην όμως διαφέρουν με όλους τους άλλους κλώνους. Τέλος οι κλώνοι 28,22,30 και 36 δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους, όμως διαφέρουν με όλους τους υπόλοιπους κλώνους.

Με σκοπό την ταχύτερη ανάγνωση των παραπάνω, παρατίθεται η ακόλουθη απεικόνιση με χρήση πλαισίων που εσωκλείουν τους κλώνους που δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά.

Κλώνος35 > Κλώνος 31 > Κλώνος 19 > Κλώνος 37 > Κλώνος Ε1 > Κλώνος 28 > Κλώνος 22 > Κλώνος 30 > Κλώνος 36

Παρατηρείται λοιπόν ότι για τις 3 πρώτες θέσεις η διαφοροποίηση των κλώνων είναι υπαρκτή και απόλυτη, ενώ για τις 3 τελευταίες θέσεις παρατηρείται ότι δεν υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ των κλώνων υπό το στατιστικό πρίσμα.

Για την ομάδα των βενζολικών παραγώγων, παρατίθεται ακολούθως η κατάταξη των κλώνων, βάσει συγκεντρώσεων, από τον κλώνο με την μεγαλύτερη προς τον κλώνο με τη μικρότερη συγκέντρωση.

Κλώνος28 > Κλώνος 35 > Κλώνος 22 > Κλώνος 19 > Κλώνος 30 > Κλώνος Ε1 > Κλώνος 31 > Κλώνος 37 > Κλώνος 36

Βάσει του στατιστικού ελέγχου και των επισημάνσεων επί των τιμών του πίνακα, διαπιστώνεται ότι ο κλώνος 28 διαφέρει στατιστικά σημαντικά με όλους τους κλώνους. Οι κλώνοι 35 και 22 δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους, όμως ο κλώνος 35 διαφέρει με όλους τους υπόλοιπους κλώνους, ενώ ο κλώνος 22 διαφέρει επίσης με όλους τους κλώνους εκτός από τους κλώνους 19 και 30. Οι κλώνοι 19 και 30 δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους, όμως διαφέρουν με όλους τους άλλους κλώνους εκτός από τον Ε1. Ο κλώνος Ε1 διαφέρει στατιστικώς σημαντικά με όλους τους κλώνους εκτός από τους κλώνους 19 και 30. Οι κλώνοι 31 και 37 μεταξύ τους δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά, πλην όμως διαφέρουν με όλους τους άλλους κλώνους. Τέλος ο κλώνος 36 διαφέρει στατιστικά σημαντικά με όλους τους υπόλοιπους κλώνους.

Με σκοπό την αμεσότερη κατανόηση των παραπάνω, παρατίθεται η ακόλουθη απεικόνιση με χρήση πλαισίων που εσωκλείουν τους κλώνους που δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά.

Έτσι, οι κλώνοι κατηγοριοποιούνται ως εξής:

Κλώνος 28 > Κλώνος 35 > Κλώνος 22 > Κλώνος 19 > Κλώνος 30 > Κλώνος E1 > Κλώνος 31 > Κλώνος 37 > Κλώνος 36

Εδώ παρατηρείται ότι για τις πρώτες και μεσαίες θέσεις, με εξαίρεση τον πιο πλούσιο κλώνο σε βενζολικά παράγωγα, υπάρχει έντονος βαθμός σύμπλεξης και η διαφοροποίηση δεν είναι έντονη, κάτι που δεν ισχύει για τις τελευταίες θέσεις, όπου η διαφοροποίηση είναι παρούσα με μικρότερη σύμπλεξη.

Για την ομάδα των τερπενικών ενώσεων, παρατίθεται ακολούθως η κατάταξη των κλώνων, βάσει συγκεντρώσεων, από τον κλώνο με την μεγαλύτερη προς τον κλώνο με τη μικρότερη συγκέντρωση.

**Κλώνος 22 > Κλώνος 30 > Κλώνος 31 > Κλώνος 35 > Κλώνος 37 >
Κλώνος 19 > Κλώνος 36 > Κλώνος E1 > Κλώνος 28**

Βάσει του στατιστικού ελέγχου και των επισημάνσεων επί των τιμών του πίνακα, διαπιστώνεται ότι η ομάδα αυτή παρουσιάζει τις δεύτερες τη τάξει περισσότερες στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των κλώνων. Για την κατά το δυνατόν μεγαλύτερη κατανόηση των στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των κλώνων, προτιμήθηκε η χρήση αποκλειστικά πλαισίων που εσωκλείουν τους κλώνους που δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά.

Κλώνος 22 > Κλώνος 30 > Κλώνος 31 > Κλώνος 35 > Κλώνος 37 > Κλώνος 19 > Κλώνος 36 > Κλώνος E1 > Κλώνος 28

Από την παραπάνω αποτύπωση, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για τις μεσαίες έως υψηλές θέσεις δεν υπάρχει έντονη διαφοροποίηση, αλλά και χαμηλού βαθμού σύμπλεξη. Αντιθέτως, στις τελευταίες θέσεις κατάταξης παρατηρείται διαφοροποίηση με ανάλογο με προηγουμένως χαμηλού βαθμού σύμπλεξη στις μεσαίες προς χαμηλές θέσεις.

Για την ομάδα των νορισοπρενοειδών ενώσεων, παρατίθεται ακολούθως η κατάταξη των κλώνων, βάσει συγκεντρώσεων, από τον κλώνο με την μεγαλύτερη προς τον κλώνο με τη μικρότερη συγκέντρωση.

**Κλώνος36 > Κλώνος 30 > Κλώνος 37 > Κλώνος 31 > Κλώνος 19 >
Κλώνος35 > Κλώνος 22 > Κλώνος 28 > Κλώνος E1**

Βάσει του στατιστικού ελέγχου και των επισημάνσεων επί των τιμών του πίνακα, διαπιστώνεται ότι η ομάδα αυτή παρουσιάζει τις λιγότερες στατιστικά σημαντικά διαφορές μεταξύ των κλώνων. Για την κατά το δυνατόν αμεσότερη κατανόηση των στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των κλώνων, προτιμήθηκε η χρήση αποκλειστικά πλαισίων που εσωκλείουν τους κλώνους που δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά.

Κλώνος36 > Κλώνος 30 > Κλώνος 37 > Κλώνος 31 > Κλώνος 19 > Κλώνος 35 > Κλώνος 22 > Κλώνος 28 > Κλώνος E1

Η παραπάνω αποτύπωση, μας πληροφορεί για τον πολύ χαμηλό βαθμό διαφοροποίησης μεταξύ των κλώνων, με μία ελάχιστη σύμπλέξη στις μεσαίες προς χαμηλότερες θέσεις, καθώς και ότι ο μοναδικός κλώνος που διαφοροποιείται από όλους τους υπόλοιπους, είναι αυτός με την μεγαλύτερη συγκέντρωση νορισοπρενοειδών ενώσεων.

Τέλος, θα παρατεθεί παρακάτω η κατάταξη των κλώνων με βάση το άθροισμα όλων των συγκεντρώσεων των πτητικών ενώσεων στη ράγα. Ισχύει λοιπόν :

**Κλώνος35 > Κλώνος 31 > Κλώνος 28 > Κλώνος 19 > Κλώνος 22 >
ΚλώνοςE1 > Κλώνος 30 > Κλώνος 37 > Κλώνος 36**

Προτιμάται επίσης και σε αυτή τη περίπτωση η χρήση αποκλειστικά πλαισίων που εσωκλείουν τους κλώνους που δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά.

Κλώνος35 > Κλώνος 31 > Κλώνος 28 > Κλώνος 19 > Κλώνος 22 > Κλώνος E1 > Κλώνος 30 > Κλώνος 37 > Κλώνος 36

Για την συνολική κατάταξη των κλώνων, το πρώτο που μπορεί να καταγραφεί εύκολα, είναι ότι οι κλώνοι με την υψηλότερη και χαμηλότερη θέση, διαφέρουν

στατιστικά σημαντικά από όλους τους άλλους. Ακολούθως, οι 3 κλώνοι με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά, αλλά και όμως επίσης δεν συμπλέκονται με κάποιον κλώνο από τις μεσαίες ή χαμηλότερες θέσεις. Συνεπώς συμπεραίνεται ότι για τους κλώνους με τις υψηλότερες θέσεις, πλην του κορυφαίου, δεν υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ τους σε αυτό το επίπεδο. Στο μεσαίο προς χαμηλό τμήμα της κατάταξης, παρατηρείται ελάχιστη σύμπλεξη, αλλά και για αυτές τις θέσεις μπορούμε να πούμε ότι παρατηρείται μεσαίου βαθμού διαφοροποίηση μεταξύ των κλώνων.

Συνολικά, με μόλις δύο κλώνους να διαφέρουν εξ ολοκλήρου με το υπόλοιπο σύνολο των κλώνων, με δύο σύνολα των τριών κλώνων που δεν διαφοροποιούνται μεταξύ τους, αλλά και με μια σύμπλεξη των συναφειών στις τελευταίες θέσεις, δύναται να ειπωθεί ότι ο βαθμός διαφοροποίησης εντός του συνόλου των κλώνων είναι χαμηλός. Αξίζει να σημειωθεί ότι καθότι ρυθμιστικές ουσιαστικά ομάδες επί του αθροιστικού συνόλου αποτελούν οι C6 αλκοόλες και τα βενζολικά παράγωγα, ο βαθμός διαφοροποίησης εντός αυτών των δύο ομάδων καθορίζει και την διαφοροποίηση μεταξύ των κλώνων στην τελευταία παραπάνω προσέγγιση. Έτσι, καθότι παρατηρήθηκε η διαφοροποίηση να είναι μεταξύ των κλώνων πιο συχνή και με μηδαμινή σύμπλεξη στις C6 αλκοόλες, μπορούμε να εικάσουμε βάσιμα ότι λόγω του βαθμού διαφοροποίησης μεταξύ των κλώνων στην ομάδα των βενζολικών, δημιουργήθηκαν οι συσχετισμοί στο επίπεδο της κατάταξης των κλώνων στο αθροιστικό σύνολο πτητικών ενώσεων.

Πίνακας 10, Πτητικές ενώσεις ενόσωο της ράγας για το έτος 2018.

Πτητικές ενώσεις στο σύνολο της ράγας 2018 (μg/kg)	Κλώνος								
	E1	19	22	28	30	31	35	36	37
C6 αλκοόλες									
1-Hexanol	515 ^{e,f} ±6,2	721 ^d ±2,9	470 ^f ±5,7	1056 ^a ±13	512 ^{e,f} ±4,9	967 ^b ±9,3	832 ^c ±42	540 ^e ±4,6	835 ^c ±11
trans-3-Hexenen-1-ol	4,9 ^c ±0,1	c ±0,2	2,2 ^d ±0,1	6,8 ^{b,c} ±0,2	9,1 ^a ±0,9	7,5 ^{a,b} ±0,5	5,2 ^c ±0,2	3 ^d ±0	8,7 ^a ±1,6
cis-3-Hexenen-1-ol	37 ^c ±1,5	37 ^c ±0,8	22 ^d ±1,6	54 ^b ±0,9	50 ^b ±2,1	36 ^c ±2,8	66 ^d ±3,4	28 ^d ±0,9	35 ^c ±2,3
Άθροισμα C6 Αλκοολών	556^e ±7,7	763^d ±4	495^f ±7,3	1117^a ±13,5	571^e ±7,9	1011^b ±11,6	904^c ±45,7	571^e ±5,6	879^c ±14,8
Βενζολικά παράγωγα									
Benzyl Alcohol	194 ^f ±4,5	263 ^d ±7,9	320 ^b ±12	344 ^a ±3,6	238 ^e ±1,5	287 ^c ±6,7	264 ^d ±6	350 ^a ±3,9	301 ^c ±0,8
b-phenylethanol	78 ^c ±2,3	77 ^{c,d} ±1,3	64 ^e ±2,4	106 ^a ±0,9	81 ^c ±4,3	82 ^c ±2,4	96 ^b ±3,3	66 ^e ±0,8	70 ^{d,e} ±1,2
Vanillin	12 ^a ±2,3	5,2 ^b ±0,1	7,6 ^b ±0	7,1 ^b ±0,5	7,5 ^b ±0,1	11 ^a ±0,5	13 ^a ±0,8	7,5 ^b ±0,2	6,9 ^b ±0,1
Άθροισμα βενζολικών παραγώγων	284^e ±4,5	344^d ±9,3	391^c 14,7	458^a ±4,1	327^d ±5,8	381^c ±4,8	373^c ±8,5	424^b ±4,6	379^c ±2,2
Τερπενικές ενώσεις									
cis - rose oxide	0,2 ^a ±0,01	0,1 ^{b,c} ±0,01	0 ^d ±0,01	0,2 ^b ±0,01	0,1 ^{b,c} ±0,03	0,1 ^{c,d} ±0,04	0,1 ^{c,d} ±0	0,1 ^{c,d} ±0,01	0,2 ^a ±0,03
trans- rose oxide	0,4 ^b ±0,04	0,2 ^{c,d} ±0,04	0 ^e ±0	0,1 ^d ±0,02	0,5 ^{a,b} ±0,02	0,6 ^a ±0,04	0,3 ^c ±0,05	0,1 ^d ±0,04	0,4 ^b ±0,03
trans-furan linalool oxide	3 ^a ±0,01	1,6 ^{c,d} ±0,01	1,4 ^d ±0,01	2,5 ^b ±0,05	1,7 ^c ±0,12	1,7 ^c ±0,08	1,4 ^d ±0,09	0,9 ^e ±0,03	2,3 ^b ±0,19
cis -furan linalool oxide	2,2 ^{a,b} ±0,15	1,8 ^{b,c} ±0,05	1,2 ^d ±0,33	2 ^{a,b} ±0,17	1,8 ^b ±0,32	1,9 ^{a,b} ±0,04	0,8 ^d ±0,06	1,2 ^{c,d} ±0,09	2,4 ^a ±0,24
Linalool	8,6 ^d ±0,05	7,6 ^e ±0,16	11,2 ^b ±0,19	15,5 ^a ±0,12	6 ^g ±0,05	6,5 ^f ±0,22	8,6 ^d ±0,07	7,4 ^e ±0,16	9,3 ^c ±0,18
a-Terpineol	1,4 ^d ±0,03	5,9 ^a ±0,01	1,2 ^f ±0,05	1,6 ^c ±0,02	1,2 ^{e,f} ±0,03	1,3 ^e ±0,02	0,9 ^h ±0,04	1,1 ^g ±0,01	1,9 ^b ±0,02
Citronellol	2,6 ^b ±0,42	1,8 ^{c,d} ±0,06	1,9 ^{c,d} ±0,05	1,8 ^{c,d} ±0,1	0,8 ^e ±0,01	2,1 ^{b,c} ±0,2	1,8 ^{c,d} ±0,09	1,7 ^d ±0,07	3,1 ^a ±0,07
Nerol	1,1 ^d ±0,13	1 ^d ±0,14	8 ^a ±0,46	1,9 ^{c,d} ±0,17	2,4 ^c ±0,18	1,2 ^d ±0,25	2,4 ^c ±0,07	4,2 ^b ±0,94	1,6 ^{c,d} ±0,39
Geraniol	17,5 ^c ±0,42	21,6 ^b ±0,4	25,3 ^a ±0,97	20,5 ^b ±0,46	12,3 ^d ±0,18	15,7 ^c ±0,44	17,2 ^c ±1	22 ^b ±0,42	24,5 ^a ±1,03
Geranic Acid	26,9 ^b ±0,89	17,7 ^d ±1,28	22,3 ^c ±0,84	20,8 ^c ±0,1	12,1 ^e ±0,18	21,1 ^c ±0,64	21,1 ^c ±1,89	31,9 ^a ±0,95	14,7 ^e ±0,4
Άθροισμα τερπενικών ενώσεων	64^c ±1,1	59^d ±1,5	73^a ±0,8	67^b ±0,4	39^f ±0,1	52^e ±0,5	54^e ±1,1	71^a ±0,6	60^d ±0,7
Νορισοπρενοειδείς ενώσεις									
b-damascenone	2 ^{b,c} ±0,13	2,2 ^b ±0,08	1,4 ^{d,e} ±0,25	2,3 ^{a,b} ±0,05	1,5 ^{d,e} ±0,05	2,6 ^a ±0,02	1,7 ^{c,d} ±0,23	1,3 ^e ±0,01	2 ^{b,c} ±0,03
a-ionone	0,5 ^a ±0,16	0,2 ^c ±0,03	0,1 ^c ±0,04	0,3 ^{b,c} ±0,02	0,2 ^c ±0,01	0,3 ^{b,c} ±0,01	0,2 ^c ±0,03	0,2 ^c ±0,03	0,4 ^{a,b} ±0,08
b-ionone	0,8 ^b ±0,07	0,7 ^{b,c} ±0,01	0,6 ^c ±0,01	0,7 ^{b,c} ±0,01	0,4 ^d ±0,01	1 ^a ±0,07	0,7 ^{b,c} ±0,03	0,8 ^b ±0,02	0,8 ^b ±0,08
Άθροισμα νορισοπρενο- ειδών ενώσεων	3,2^b ±0,36	3,1^{b,c} ±0,04	2,1^d ±0,29	3,3^{a,b} ±0,08	2,1^d ±0,06	3,8^a ±0,05	2,6^{c,d} ±0,24	2,3^d ±0,04	3,3^b ±0,19
Συνολικό άθροισμα πτητικών ενώσεων	907^f ±11	1170^d ±15	961^f ±23	1645^a ±18	939^f ±14	1448^b ±7	1333^c ±53	1068^e ±11	1322^c ±18

Σημείωση: Οι τιμές που δεν συνδέονται με κοινά γράμματα, διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους

Παρόμοια με προηγουμένως και όπως και με την προηγούμενη χρονιά, θα ακολουθήσει συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων του στατιστικού ελέγχου που πραγματοποιήθηκε για το έτος 2018, βάσει του Πίνακα 10.

Για την ομάδα των C6 αλκοολών, παρατίθεται ακολούθως η κατάταξη των κλώνων, βάσει συγκεντρώσεων, από τον κλώνο με την μεγαλύτερη προς τον κλώνο με τη μικρότερη συγκέντρωση.

**Κλώνος 28 > Κλώνος 31 > Κλώνος 35 > Κλώνος 37 > Κλώνος 19 > Κλώνος 36
> Κλώνος 30 > Κλώνος E1 > Κλώνος 22**

Βάσει του στατιστικού ελέγχου και των επισημάνσεων επί των τιμών του πίνακα και με σκοπό την αμεσότερη κατανόηση και αντίληψη αυτών, παρατίθεται η ακόλουθη απεικόνιση με χρήση πλαισίων που εσωκλείουν τους κλώνους που δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά.

Κλώνος 28 > Κλώνος 31 > Κλώνος 35 > Κλώνος 37 > Κλώνος 19 > Κλώνος 36 > Κλώνος 30 > Κλώνος E1 > Κλώνος 22

Παρατηρείται λοιπόν ότι για τις 2 πρώτες θέσεις η διαφοροποίηση των κλώνων είναι υπαρκτή και απόλυτη, ενώ για τις 2 επόμενες δεν διαπιστώθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά. Στις χαμηλότερες θέσεις δεν παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των κλώνων, πλην του τελευταίου τη τάξει, ο οποίος παρουσιάζει διαφέρει στατιστικά σημαντικά με όλους τους υπόλοιπους κλώνους. Παρατηρούνται τέσσερις κλώνοι που διαφέρουν με όλους τους υπόλοιπους ξεχωριστά, συντελώντας σε μεσαίο προς υψηλό βαθμό διαφοροποίησης εντός των κλώνων.

Για την ομάδα των βενζολικών παραγώγων, παρατίθεται ακολούθως η κατάταξη των κλώνων, βάσει συγκεντρώσεων, από τον κλώνο με την μεγαλύτερη προς τον κλώνο με τη μικρότερη συγκέντρωση.

**Κλώνος 28 > Κλώνος 36 > Κλώνος 22 > Κλώνος 31 > Κλώνος 37 > Κλώνος 35 >
Κλώνος 19 > Κλώνος 30 > Κλώνος E1**

Με σκοπό την αμεσότερη κατανόηση της στατιστικής ανάλυσης, παρατίθεται η ακόλουθη απεικόνιση με χρήση πλαισίων που εσωκλείουν τους κλώνους που δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά.

Έτσι, οι κλώνοι κατηγοριοποιούνται ως εξής:

Κλώνος28 > Κλώνος 36 > Κλώνος 22 > Κλώνος 31 > Κλώνος 37 > Κλώνος 35 > Κλώνος 19 > Κλώνος 30 > Κλώνος E1

Εδώ παρατηρείται ότι για τις πρώτες δύο θέσεις, εντοπίστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές για τους κλώνους 28 και 36, ενώ ακολούθως προς τις χαμηλότερες θέσεις δεν εντοπίστηκε διαφορά. Στις χαμηλότερες θέσεις οι κλώνοι 19 και 30 δεν διαφέρουν μεταξύ τους, παρατηρείται όμως ο χαμηλότερης κατάταξης, ως μία ακραία τιμή, να διαφοροποιείται από τους υπόλοιπους κλώνους χαμηλής κατάταξης. Συνολικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι ο βαθμός διαφοροποίησης μεταξύ των κλώνων είναι μεσαίου βαθμού καθότι τρεις εκ των εννέα κλώνων διαφέρουν με όλους τους υπόλοιπους ξεχωριστά και δεν παρατηρείται καμία σύμπλεξη στις υποομάδες συνάφειας που δημιουργούν τα πλαίσια της παραπάνω αποτύπωσης της στατιστικής ανάλυσης.

Για την ομάδα των τερπενικών ενώσεων, παρατίθεται ακολούθως η κατάταξη των κλώνων, βάσει συγκεντρώσεων, από τον κλώνο με την μεγαλύτερη προς τον κλώνο με τη μικρότερη συγκέντρωση.

**Κλώνος22 > Κλώνος 36 > Κλώνος 28 > Κλώνος E1 > Κλώνος 37 > Κλώνος 19
> Κλώνος 35 > Κλώνος 31 > Κλώνος 30**

Βάσει του στατιστικού ελέγχου και των επισημάνσεων επί των τιμών του πίνακα, διαπιστώνεται ότι η ομάδα αυτή παρουσιάζει αρκετές στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των κλώνων. Για την κατά το δυνατόν μεγαλύτερη κατανόηση των στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των κλώνων, προτιμήθηκε η χρήση αποκλειστικά πλαισίων που εσωκλείουν τους κλώνους που δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά.

Κλώνος22 > Κλώνος 36 > Κλώνος 28 > Κλώνος E1 > Κλώνος 37 > Κλώνος 19 > Κλώνος 35 > Κλώνος 31 > Κλώνος 30

Από την παραπάνω αποτύπωση, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για τις μεσαίες έως υψηλές θέσεις δεν παρατηρείται υψηλή διαφοροποίηση, κάτι το οποίο συναντάται και στις τελευταίες θέσεις κατάταξης. Παρ'ολ'αυτά παρατηρείται σε σχετικά μεγάλο βαθμό διαφοροποίηση εντός του συνόλου των κλώνων, καθώς εντοπίζονται 3 κλώνοι που

διαφέρουν στατιστικά σημαντικά με όλους τους υπόλοιπους, ενώ σχηματίζονται 3 δυαδικές -και όχι π.χ μεγαλύτερου βαθμού- σχέσεις συνάφειας μεταξύ των υπολοίπων κλώνων.

Για την ομάδα των νορισοπρενοειδών ενώσεων, παρατίθεται ακολούθως η κατάταξη των κλώνων, βάσει συγκεντρώσεων, από τον κλώνο με την μεγαλύτερη προς τον κλώνο με τη μικρότερη συγκέντρωση.

**Κλώνος31 > Κλώνος 37 > Κλώνος 36 > Κλώνος E1 > Κλώνος 19 > Κλώνος 35
> Κλώνος 28 > Κλώνος 22 > Κλώνος 30**

Βάσει του στατιστικού ελέγχου και των επισημάνσεων επί των τιμών του πίνακα, διαπιστώνεται ότι η ομάδα αυτή παρουσιάζει τις λιγότερες στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των κλώνων. Για την κατά το δυνατόν αμεσότερη κατανόηση των στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των κλώνων, προτιμήθηκε η χρήση αποκλειστικά πλαισίων που εσωκλείουν τους κλώνους που δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά.

Κλώνος31 > Κλώνος 37 > Κλώνος 36 > Κλώνος E1 > Κλώνος 19 > Κλώνος 35 > Κλώνος 28 > Κλώνος 22 > Κλώνος 30

Η παραπάνω αποτύπωση, μας πληροφορεί για τον πολύ χαμηλό βαθμό διαφοροποίησης μεταξύ των κλώνων, ιδιαίτερα αυτών στις μεσαίες θέσεις κατάταξης με μία σύμπλεξη στις μεσαίες προς χαμηλότερες θέσεις, καθώς και ότι οι ακραίες θέσεις διαφοροποιούνται στατιστικά σημαντικά από όλους τους υπόλοιπους κλώνους.

Τέλος, θα παρατεθεί παρακάτω η κατάταξη των κλώνων με βάση το άθροισμα όλων των συγκεντρώσεων των πτητικών ενώσεων στη ράγα. Ισχύει λοιπόν :

**Κλώνος28 > Κλώνος 31 > Κλώνος 35 > Κλώνος 37 > Κλώνος 19 > Κλώνος 36 >
Κλώνος 22 > Κλώνος 30 > Κλώνος E1**

Προτιμάται επίσης και σε αυτή τη περίπτωση η χρήση αποκλειστικά πλαισίων που εσωκλείουν τους κλώνους που δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά.

Κλώνος28 > Κλώνος 31 > Κλώνος 35 > Κλώνος 37 > Κλώνος 19 > Κλώνος 36 > Κλώνος 22 > Κλώνος 30 > Κλώνος E1

Για την συνολική κατάταξη των κλώνων, το πρώτο που μπορεί να καταγραφεί εύκολα, είναι ότι οι κλώνοι στις δύο υψηλότερες θέσεις, διαφέρουν στατιστικά σημαντικά από όλους τους άλλους. Ακολούθως, οι 2 κλώνοι με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις δεν διαφέρουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικά, αλλά και όμως επίσης δεν συμπλέκονται με κάποιον κλώνο από τις μεσαίες ή χαμηλότερες θέσεις. Συνεπώς συμπεραίνεται ότι για τους κλώνους στις υψηλότερες θέσεις, παρατηρήθηκε διαφοροποίηση μεταξύ των κλώνων. Στο μεσαίο προς χαμηλό τμήμα της κατάταξης, παρατηρούνται 2 κλώνοι οι οποίοι διαφέρουν στατιστικά σημαντικά με όλους τους υπόλοιπους κλώνους, συνεπώς συνάγεται το συμπέρασμα ότι και στις μεσαίες θέσεις κατάταξης παρατηρείται διαφοροποίηση μεταξύ των κλώνων, κάτι που δεν παρατηρείται να συμβαίνει στις χαμηλότερες θέσεις όπου παρατηρείται συνάφεια μεταξύ των κλώνων στις 3 τελευταίες θέσεις.

Θα μπορούσε να ειπωθεί λοιπόν, με τέσσερις κλώνους εκ των εννέα να διαφέρουν στατιστικά σημαντικά με όλους τους υπόλοιπους, και ακόμη 2 να διαφέρουν με 7 κλώνους, ότι αυτό σαν γεγονός συντελεί σε υψηλή διαφοροποίηση εντός του συνόλου των κλώνων.

Καθότι ρυθμιστικές ουσιαστικά ομάδες επί του αθροιστικού συνόλου αποτελούν οι C6 αλκοόλες και τα βενζολικά παράγωγα, ο βαθμός διαφοροποίησης εντός αυτών των δύο ομάδων καθορίζει και την διαφοροποίηση μεταξύ των κλώνων στην τελευταία παραπάνω προσέγγιση. Έτσι, παρατηρώντας τις σχέσεις συνάφειας μεταξύ των κλώνων στις δύο αυτές ομάδες που έχουν παρατεθεί παραπάνω ως αποτέλεσμα της στατιστικής ανάλυσης, μπορεί να γίνει αντιληπτό το πώς συντελέστηκε η διαφοροποίηση στις δύο υψηλότερες θέσεις κατάταξης, καθώς και αντιστοίχως η σχέση συνάφειας μεταξύ των 3 τελευταίων κλώνων της κατάταξης.

Αποτελέσματα- Συζήτηση

Σκοπός της παρούσας μελέτης αποτελεί η διερεύνηση συστατικών πρωτογενούς αρώματος σε σταφύλια από επιλεγμένους κλώνους της ποικιλίας Ξινόμαυρο. Τα αποτελέσματα της μελέτης δίνουν μια σαφή εικόνα για την διαφοροποίηση των κλώνων ως προς τα συστατικά του πρωτογενούς αρώματος.

Δυστυχώς, το πλήθος των επιστημονικών δημοσιεύσεων που αφορά τα συστατικά πρωτογενούς αρώματος σε σταφύλια είναι πολύ μικρό, συγκριτικά με αυτό που αφορά οίνους. Από το πλήθος αυτό, η μεγάλη πλειονότητα αφορά σταφύλια λευκών ποικιλιών αμπέλου και έτσι οι δημοσιεύσεις που αφορούν ερυθρές ποικιλίες είναι λίγες, εκ των οποίων αυτές με επικυρωμένες αναλυτικές τεχνικές και μεθόδους ποσοτικοποίησης των συστατικών πρωτογενούς αρώματος είναι πραγματικά ελάχιστες.

Λαμβάνοντας υπ'όψιν το παραπάνω, η αντιπαραβολή των ποσοτικοποιημένων αποτελεσμάτων των ερευνών αυτών, που αφορούν διεθνείς ερυθρές ποικιλίες, με αυτά της παρούσας μελέτης, κρίθηκε κατά τη γνώμη μου ως ένα βαθμό αδόκιμη.

Όμως, από τις δημοσιευμένες αυτές ερευνητικές μελέτες αντλήθηκαν αξιοποιήσιμες πληροφορίες που δεν αφορούν τόσο τις απόλυτες τιμές των πειραματικών τους αποτελεσμάτων, όσο πιο γενικές πληροφορίες, χρήσιμες για το πρίσμα των αποτελεσμάτων, όπως για παράδειγμα η μορφή στην οποία απαντώνται τα συστατικά πρωτογενούς αρώματος, ελεύθερη ή δεσμευμένη, ή και ακόμη τον εντοπισμό των συστατικών αυτών, στη σάρκα ή στους φλοιούς. Όφελος λοιπόν, αποτελεί η δημιουργία του πρίσματος με το οποίο δομήθηκε η παρούσα εργασία.

Επίσης, κρίνω σκόπιμο να αναφερθεί, ότι για κανένα συστατικό πρωτογενούς αρώματος της παρούσας μελέτης και σε κανένα από τα 2 έτη που αφορούσαν οι αναλύσεις, δεν βρέθηκε κάποια τιμή που να εντοπίζεται εκτός του εύρους τιμών αναφοράς κάποιας αξιόπιστης πηγής βιβλιογραφικών δεδομένων.

Ακόμη ωστόσο, κρίνεται σκόπιμη μια σύντομη συγκριτική αναφορά.

Έτσι, το πρώτο που αξίζει να αναφερθεί σε σχέση με την βιβλιογραφία, είναι ότι αναφορικά με τις τερπενικές ενώσεις, ενώ ως ομάδα ενώσεων παρουσίασε αυξημένες συγκεντρώσεις στο σύνολο της τη δεύτερη χρονιά, η μόνη πτητική ένωση που μειώθηκε η συγκέντρωσή της είναι η νερόλη. Γεγονός που κρίνεται αξιοσημείωτο.

Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι οι ομάδες πτητικών ενώσεων C6 αλκοόλες και βενζολικά παράγωγα, παρουσίασαν μειωμένες συγκεντρώσεις τη δεύτερη χρονιά. Γεγονός που είναι σύμφωνο με πληθώρα αναφορών σχετικά με την επίδραση της υδατικής κατάστασης του πρέμνου στο αρωματικό του δυναμικό, καθότι η δεύτερη χρονιά χαρακτηρίστηκε από υψηλότερες βροχοπτώσεις. Ακόμη, άξιο αναφοράς στο σημείο αυτό, αποτελεί το γεγονός ότι μονάχα 2 κλώνοι εκ των 9, παρουσίασαν αύξηση στις συγκεντρώσεις στο δεσμευμένο κλάσμα βενζολικών παραγώνων, ενώ η συγκέντρωση βενζολικών παραγώνων στο σύνολο της ράγας ακολούθησε την τάση όλων των κλώνων και παρουσίασε μείωση.

Τέλος, αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι καθολικά οι νορισοπρενοειδείς ενώσεις παρουσιάστηκαν με αυξημένες συγκεντρώσεις τη δεύτερη χρονιά.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε στατιστικός έλεγχος μέσω των τιμών Tukey HSD, μεταξύ των τιμών πτητικών ενώσεων του ίδιου κλώνου για τα 2 έτη των αναλύσεων. Η μείωση των συγκεντρώσεων των πτητικών ενώσεων έχει αποτυπωθεί στους πίνακες των αποτελεσμάτων και κανείς στις περισσότερες των περιπτώσεων, μπορεί να αντιληφθεί σχεδόν άμεσα ότι οι τιμές παρουσιάζουν διαφορές τέτοιες ικανές να αποτελούν κ στατιστικά σημαντικές διαφορές. Είναι ευρέως γνωστό άλλωστε το λεγόμενο vintage effect στον αμπελοοινικό κόσμο. Σκοπός του ελέγχου δεν αποτέλεσε λοιπόν η διαπίστωση αναμενόμενων διαφορών, αλλά η διερεύνηση άλλων πιθανών δυνατών συναγόμενων συμπερασμάτων.

Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε επίπεδο κάθε πτητικής ένωσης ξεχωριστά, μεταξύ των τιμών συγκεντρώσεων των 2 ετών για κάθε κλώνο.

Τα αποτελέσματα αυτής έχουν συμπυκνωθεί στον παρακάτω πίνακα:

Συγκεντρωτική αποτύπωση στατιστικά σημαντικών διαφορών των πτητικών ενώσεων μεταξύ των 2 ετων για κάθε κλώνο																				
Κλώνος	Πτητικές ενώσεις στο σύνολο της ράγας																			Σύνολο πτητικών ενώσεων με στατ.σημ.διαφορά για κάθε κλώνο
	cis - rose oxide	1- Hexanol	trans-rose oxide	trans-3-Hexenen-1-ol	cis-3-Hexenen-1-ol	trans-furan linalool oxide	cis - furan linalool oxide	Linalool	a- Terpene ol	Citronell ol	Nerol	b-damasc enone	a- ionone	Geraniol	Benzyl Alcohol	b- phenyletha nol	b- ionone	Geranic Acid	Vanillin	
E1	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•		•		•	•	•	•	•	16
19		•	•		•		•	•	•	•	•				•	•	•			11
22		•			•	•		•	•	•	•		•	•	•	•			•	12
28						•		•	•		•				•	•				6
30		•	•	•	•			•	•		•			•	•	•	•	•	•	13
31		•	•	•		•		•	•	•	•	•		•			•	•		12
35		•	•	•	•	•		•		•	•			•	•	•			•	12
36		•		•	•		•	•		•			•	•	•		•	•	•	11
37			•	•	•	•	•	•	•	•	•			•	•		•	•	•	13
	1	7	6	6	7	6	4	9	6	6	8	1	3	6	8	7	6	4	5	
Αριθμός κλώνων με στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 2 ετών για κάθε πτητική ένωση																				

Πίνακας 12, Συγκεντρωτική αποτύπωση στατιστικά σημαντικών διαφορών πτητικών ενώσεων μεταξύ 2 ετών για κάθε κλώνο

«•» : ύπαρξη στατιστικά σημαντικής διαφοράς μεταξύ των 2 ετών

Μία ανάγνωση του παραπάνω πίνακα αποτελεί ποιες πτητικές ενώσεις συγκέντρωσαν τις περισσότερες καταγραφές στατιστικά σημαντικών διαφορών. Κατ'αυτόν τον τρόπο μπορεί κανείς να διαπιστώσει ότι από τις C6 αλκόολες, η εξανόλη ήταν αυτή που συγκέντρωσε τις περισσότερες στατιστικά σημαντικές διαφορές εντός του ίδιου κλώνου για τα 2 έτη των αναλύσεων. Αντίστοιχα για τα βενζολικά παράγωγα διαπιστώνεται ότι η βενζυλική αλκοόλη συγκέντρωσε τις περισσότερες καταγραφές, ενώ η βανιλίνη τις λιγότερες. Ακόμη, για τις τερπενικές ενώσεις παρατηρείται ότι η ένωση cis-rose, η ένωση trans-furan-linalool oxide και γερανικό οξύ συγκέντρωσαν τις λιγότερες καταγραφές ενώ η λιναλοόλη, η γερναιόλη, η νερόλη, η κιτρονελλόλη και η α-τερπινεόλη, τις περισσότερες. Τέλος, για τις νορισοπρενοειδείς ενώσεις μπορεί να παρατηρηθεί ότι η β-ιονόνη συγκέντρωσε τις περισσότερες καταγραφές ενώ η β-δαμασκηνόνη τις λιγότερες.

Η άλλη ανάγνωση του πίνακα, αποτελεί την καταγραφή του αριθμού των πτητικών ενώσεων στις οποίες διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές για τον κάθε κλώνο. Έτσι, μπορεί να καταγραφεί και να αξιολογηθεί ότι ο κλώνος E1 παρουσίασε σε συνολικά 16 πτητικές ενώσεις, εκ των 19, στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα 2 έτη. Αντίστοιχα, παρατηρείται ότι ο κλώνος 28 ήταν ο πλέον σταθερός έναντι αυξομειώσεων στα 2 έτη, με μόλις 6 πτητικές ενώσεις να παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές εντός των 2 ετών. Πέραν του αθροιστικού συνόλου που γίνεται αναφορά, στον πίνακα αυτό μπορεί να γίνει στοχευμένη προσέγγιση σε οποιαδήποτε πτητική ένωση όσον αφορά τη συμπεριφορά της στα 2 αυτά έτη, αποτελώντας έτσι ίσως κάποιο δείγμα γραφής για τη συμπεριφορά του κλώνου, δεδομένου ότι πρόκειται για πρέμνα πειραματικού αμπελώνα, με αρκετή ασφάλεια που μπορεί να παρασχεθεί έτσι, για αξιοποίηση αναλυτικών δεδομένων με τη συνθήκη αυτή.

Στην προσπάθεια να αξιοποιήσω περαιτέρω τα αναλυτικά δεδομένα, αναλογιζόμενος την καταγεγραμμένη αυξημένη βροχόπτωση για το έτος 2018 στον πειραματικό αμπελώνα που παρήγαγε τους αναλυθέντες καρπούς, δημιούργησα τους παρακάτω πίνακες.

% Μεταβολή από χρονιά σε χρονιά

E1	19	22	28	30	31	35	36	37
59%	69%	62%	96%	63%	84%	69%	88%	91%

Τα παραπάνω αποτελούν τα ποσοστά μείωσης της συγκέντρωσης του συνόλου των συστατικών πρωτογενούς αρώματος από χρονιά σε χρονιά.

Έτσι, παρατηρήθηκε ότι οι κλώνοι E1,22,30 παρουσίασαν τη χαμηλότερη μεταβολή ενώ οι κλώνοι 36,37 και 28 παρουσίασαν την μεγαλύτερη μεταβολή.

Ο μέσος όρος ποσοστιαίας μεταβολής των κλώνων είναι 76%.

Με αφορμή τη σταθερότερη συμπεριφορά αυτών των κλώνων, έκρινα σκόπιμο να εξετάσω και άλλες παραμέτρους. Μία εξ αυτών που κρίνω σκόπιμο να καταγραφεί για τη συμπεριφορά των κλώνων αποτελεί η εξέταση της αναλογίας ελεύθερων/δεσμευμένων πτητικών ενώσεων στα 2 έτη για τους κλώνους.

% Συμμετοχής πτητικών ενώσεων σε ελεύθερη μορφή επί του συνόλου των συστατικών πρωτογενούς αρώματος στο σύνολο της ράγας (φλοιοί και σάρκα) 2017

E1	19	22	28	30	31	35	36	37
73%	71%	66%	67%	69%	80%	74%	79%	78%

% Συμμετοχής πτητικών ενώσεων σε ελεύθερη μορφή επί του συνόλου των συστατικών πρωτογενούς αρώματος στο σύνολο της ράγας (φλοιοί και σάρκα) 2018

E1	19	22	28	30	31	35	36	37
77%	73%	66%	78%	79%	79%	82%	74%	75%

Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι η αναλογία διατηρήθηκε σταθερή, με εξαίρεση τους κλώνους 30,35, ενώ σταθερότεροι ήταν κλώνοι 22,31.

Ακόλουθα, δημιουργήθηκαν λόγοι από τα ποσοστά συμμετοχής των ελευθέρων συστατικών πρωτογενούς αρώματος αλλά και των δεσμευμένων, ξεχωριστά για τα 2 έτη, και παρατηρήθηκαν λοιπόν οι δύο σχεδόν ταυτοτικές αποδόσεις των κλώνων 22 και 31.

		2 ^ο έτος/1 ^ο έτος % Συμμετοχής <u>ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ</u> επί του συνόλου των συστατικών πρωτογενούς αρώματος								
ΚΛΩΝΟΣ	E1	19	22	28	30	31	35	36	37	
ΛΟΓΟΣ	1,05	1,03	1,00	1,16	1,15	0,99	1,11	0,93	0,96	

		2 ^ο έτος/1 ^ο έτος % Συμμετοχής <u>ΔΕΣΜΕΥΜΕΝΩΝ</u> επί του συνόλου των συστατικών πρωτογενούς αρώματος								
ΚΛΩΝΟΣ	E1	19	22	28	30	31	35	36	37	
ΛΟΓΟΣ	0,86	0,92	1,00	0,67	0,66	1,04	0,67	1,30	1,15	

Ακολούθως, αξιολόγησα τη συμπεριφορά του κλώνου 22 στις ομάδες των πτητικών ενώσεων στα 2 έτη και παρατήρησα ότι είναι σταθερά ο κλώνος με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις τερπενικών ενώσεων ενώ κατείχε επίσης σχετικά υψηλή θέση στην κατάταξη των κλώνων στην ομάδα των βενζολικών παραγώγων, ενώ βρισκόταν σταθερά στις χαμηλότερες θέσεις κατάταξης και στα 2 έτη για την ομάδα C6 αλκοολών. Και οι 2 αυτές κατηγορίες συνεισφέρουν αρκετά θετικά στο αρωματικό προφίλ ενός ερυθρού παραγόμενου οίνου, έχοντας υπ'όψιν φυσικά και τις απόλυτες τιμές των πειραματικών δεδομένων της παρούσας μελέτης.

Με παρόμοιο γνώμονα προσέγγισης ευελπιστώ να αξιοποιηθούν τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης και να συνεισφέρουν έτσι στους μελλοντικά παραγόμενους οίνους Ξινόμαυρου, της σπουδαίας αυτής ελληνικής ερυθρής ποικιλίας.

Βιβλιογραφία

Atanasova, B., Thomas-Danguin, T., Langlois, D., Nicklaus, S., Chabanet, C., & Etiévant, P. (2005). Perception of wine fruity and woody notes: influence of peri-threshold odorants. *Food Quality and Preference*, 16(6), 504-510.

Battilana, J., Costantini, L., Emanuelli, F., Sevini, F., Segala, C., Moser, S., ... & Grando, M. S. (2009). The 1-deoxy-d-xylulose 5-phosphate synthase gene co-localizes with a major QTL affecting monoterpene content in grapevine. *Theoretical and Applied Genetics*, 118(4), 653-669.

Baumes, R., Wirth, J., Bureau, S., Gunata, Y., & Razungles, A. (2002). Biogenesis of C13-norisoprenoid compounds: experiments supportive for an apo-carotenoid pathway in grapevines. *Analytica chimica acta*, 458(1), 3-14.

Baxter, R. L., Laurie, W. A., & Mchale, D. (1978). Transformations of monoterpenoids in aqueous acids: The reactions of linalool, geraniol, nerol and their acetates in aqueous citric acid. *Tetrahedron*, 34(14), 2195-2199.

Britton, G. (1995). Structure and properties of carotenoids in relation to function. *The FASEB Journal*, 9(15), 1551-1558.

Campo, E., Ferreira, V., Escudero, A., & Cacho, J. (2005). Prediction of the wine sensory properties related to grape variety from dynamic-headspace gas chromatography-olfactometry data. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(14), 5682-5690.

Canuti, V., Conversano, M., Calzi, M. L., Heymann, H., Matthews, M. A., & Ebeler, S. E. (2009). Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for profiling free volatile compounds in Cabernet Sauvignon grapes and wines. *Journal of Chromatography A*, 1216(15), 3012-3022.

Capone, D. L., Jeffery, D. W., & Sefton, M. A. (2012). Vineyard and fermentation studies to elucidate the origin of 1, 8-cineole in Australian red wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(9), 2281-2287.

Coelho, E., Rocha, S. M., Delgadillo, I., & Coimbra, M. A. (2006). Headspace-SPME applied to varietal volatile components evolution during *Vitis vinifera* L. cv. 'Baga' ripening. *Analytica Chimica Acta*, 563(1-2), 204-214.

Dimitriadis, E., & Williams, P. J. (1984). The development and use of a rapid analytical technique for estimation of free and potentially volatile monoterpene flavorants of grapes. *American Journal of Enology and viticulture*, 35(2), 66-71.

Ebeler, S. E., & Thorngate, J. H. (2009). Wine chemistry and flavor: looking into the crystal glass. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(18), 8098-8108.

Ebeler, Susan E., and John H. Thorngate. "Wine chemistry and flavor: looking into the crystal glass." *Journal of agricultural and food chemistry* 57.18 (2009): 8098-8108.

Emanuelli, F., Battilana, J., Costantini, L., Le Cunff, L., Boursiquot, J. M., This, P., & Grando, M. S. (2010). A candidate gene association study on muscat flavor in grapevine (*Vitis vinifera* L.). *BMC plant biology*, 10(1), 1-17.

Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., & Ferreira, V. (2007). Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(11), 4501-4510.

Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., & Ferreira, V. (2007). Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(11), 4501-4510.

Ferreira, A. C. S., & de Pinho, P. G. (2004). Nor-isoprenoids profile during port wine ageing—influence of some technological parameters. *Analytica Chimica Acta*, 513(1), 169-176.

Ferreira, Vicente, Ricardo López, and Juan F. Cacho. "Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties." *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80.11 (2000): 1659-1667.

Francis, I. L., and J. L. Newton. "Determining wine aroma from compositional data." *Australian Journal of Grape and Wine Research* 11.2 (2005): 114-126.

Guedes de Pinho, P., Silva Ferreira, A. C., Mendes Pinto, M., Benitez, J. G., & Hogg, T. A. (2001). Determination of carotenoid profiles in grapes, musts, and fortified wines from Douro varieties of *Vitis vinifera*. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(11), 5484-5488.

Gunata, Y. Z., Bayonove, C. L., Baumes, R. L., & Cordonnier, R. E. (1986). Stability of free and bound fractions of some aroma components of grapes cv. Muscat during the wine processing: preliminary results. *American Journal of Enology and Viticulture*, 37(2), 112-114.

Gunata, Y. Z., Bayonove, C. L., Baumes, R. L., & Cordonnier, R. E. (1985). The aroma of grapes I. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some grape aroma components. *Journal of Chromatography A*, 331, 83-90.

Guth, H. "Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45.8 (1997): 3027-3032.

Guth, H. (1997). Identification of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(8), 3022-3026.

Haleva-Toledo, E., Naim, M., Zehavi, U., & Rouseff, R. L. (1999). Formation of α -terpineol in citrus juices, model and buffer solutions. *Journal of food science*, 64(5), 838-841.

Hasin-Brumshtein, Yehudit, Doron Lancet, and Tsviya Olender. "Human olfaction: from genomic variation to phenotypic diversity." *Trends in Genetics* 25.4 (2009): 178-184.

Jaillon, O., Aury, J. M., Noel, B., Policriti, A., Clepet, C., Casagrande, A., ... & Wincker, P. (2007). The grapevine genome sequence suggests ancestral hexaploidization in major angiosperm phyla. *nature*, 449(7161), 463.

Kalua, C. M., & Boss, P. K. (2009). Evolution of volatile compounds during the development of Cabernet Sauvignon grapes (*Vitis vinifera* L.). *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(9), 3818-3830.

Lee, S. J., & Noble, A. C. (2006). Use of partial least squares regression and multidimensional scaling on aroma models of California Chardonnay wines. *American journal of enology and viticulture*, 57(3), 363-370.

López, Ricardo, et al. "Identification of impact odorants of young red wines made with Merlot, Cabernet Sauvignon and Grenache grape varieties: a comparative study." *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79.11 (1999): 1461-1467.

Lücker, J., Bowen, P., & Bohlmann, J. (2004). *Vitis vinifera* terpenoid cyclases: functional identification of two sesquiterpene synthase cDNAs encoding (+)-valencene synthase and (-)-germacrene D synthase and expression of mono- and sesquiterpene synthases in grapevine flowers and berries. *Phytochemistry*, 65(19), 2649-2659.

Marais, J., Versini, G., Van Wyk, C. J., & Rapp, A. (1992). Effect of region on free and bound monoterpene and C13-N orisoprenoid concentrations in Weisser Riesling wines. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 13(2), 71-77.

Martin, D. M., Aubourg, S., Schouwey, M. B., Daviet, L., Schalk, M., Toub, O., ... & Bohlmann, J. (2010). Functional annotation, genome organization and phylogeny of the grapevine (*Vitis vinifera*) terpene synthase gene family based on genome assembly, FLcDNA cloning, and enzyme assays. *BMC plant biology*, 10(1), 1-22.

Martin, D. M., Aubourg, S., Schouwey, M. B., Daviet, L., Schalk, M., Toub, O., ... & Bohlmann, J. (2010). Functional annotation, genome organization and phylogeny of the grapevine (*Vitis vinifera*) terpene synthase gene family based on genome assembly, FLcDNA cloning, and enzyme assays. *BMC plant biology*, 10(1), 1-22.

Mateo, J. J., & Jiménez, M. (2000). Monoterpenes in grape juice and wines. *Journal of Chromatography A*, 881(1-2), 557-567.

Mendes-Pinto, M. M. (2009). Carotenoid breakdown products the—norisoprenoids—in wine aroma. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 483(2), 236-245.

Mendes-Pinto, M. M., Silva Ferreira, A. C., Caris-Veyrat, C., & Guedes de Pinho, P. (2005). Carotenoid, chlorophyll, and chlorophyll-derived compounds in grapes and port wines. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(26), 10034-10041.

Newman, J. D., & Chappell, J. (1999). Isoprenoid biosynthesis in plants: carbon partitioning within the cytoplasmic pathway. *Critical reviews in biochemistry and molecular biology*, 34(2), 95-106.

Noble, A. C., & Ebeler, S. E. (2002). Use of multivariate statistics in understanding wine flavor. *Food Reviews International*, 18(1), 1-20.

Noble, A. C., & Ebeler, S. E. (2002). Use of multivariate statistics in understanding wine flavor. *Food Reviews International*, 18(1), 1-20.

Noble, A. C., Flath, R. A., & Forrey, R. R. (1980). Wine head space analysis. Reproducibility and application to varietal classification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28(2), 346-353.

Ohloff, G. (1978). Importance of minor components in flavors and fragrances.

Oliveira, J. M., Faria, M., Sá, F., Barros, F., & Araújo, I. M. (2006). C6-alcohols as varietal markers for assessment of wine origin. *Analytica Chimica Acta*, 563(1-2), 300-309.

Ong, P. K., & Acree, T. E. (1999). Similarities in the aroma chemistry of Gewürztraminer variety wines and lychee (*Litchi chinesis* Sonn.) fruit. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(2), 665-670.

Parker, M., Pollnitz, A. P., Cozzolino, D., Francis, I. L., & Herderich, M. J. (2007). Identification and quantification of a marker compound for 'pepper' aroma and flavor in shiraz grape berries by combination of chemometrics and gas chromatography– mass spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(15), 5948-5955.

Pineau, B., Barbe, J. C., Van Leeuwen, C., & Dubourdieu, D. (2007). Which impact for β -damascenone on red wines aroma?. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(10), 4103-4108.

Pineau, B., Barbe, J. C., Van Leeuwen, C., & Dubourdieu, D. (2009). Examples of perceptive interactions involved in specific "red-" and "black-berry" aromas in red wines. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(9), 3702-3708.

Pres-Owens, C. D. L., & Noble, A. C. (1997). Effect of storage at elevated temperatures on aroma of Chardonnay wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 48(3), 310-316.

Raguso R. and E. Pichersky. (1999). A day in the life of a linalool molecule: Chemical communication in a plant-pollinator system. Part 1: Linalool biosynthesis in flowering plants. *Plant Species Biol.* 14:95-120

- Rapp, A. (1988). Wine aroma substances from gas chromatographic analysis. In *Wine analysis* (pp. 29-66). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Rapp, A., Knipser, W., Engel, L., Ullemeyer, H., & Heimann, W. (1980). Off-flavour compounds in the berry and wine aroma of grapevine hybrids. I. The strawberry-like flavour. *Vitis*, 19(1), 13-23.
- Razungles, A. J., Babic, I., Sapis, J. C., & Bayonove, C. L. (1996). Particular behavior of epoxy xanthophylls during veraison and maturation of grape. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(12), 3821-3825.
- Razungles, A., Gunata, Z., Pinatel, S., Baumes, R., & Bayonove, C. (1993). Quantitative studies on terpenes, norisoprenoides and their precursors in several varieties of grapes [carotenoids]. *Sciences des Aliments*.
- Ribéreau-Gayon, P., Boidron, J. N., & Terrier, A. (1975). Aroma of Muscat grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 23(6), 1042-1047.
- Rives, M. "L'initiation florale chez la vigne." *OENO One* 6.2 (1972): 127-146.
- Robinson, A. L., Ebeler, S. E., Heymann, H., Boss, P. K., Solomon, P. S., & Trengove, R. D. (2009). Interactions between wine volatile compounds and grape and wine matrix components influence aroma compound headspace partitioning. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(21), 10313-10322.
- Rocha, S. M., Coelho, E., Zrostlíková, J., Delgadillo, I., & Coimbra, M. A. (2007). Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry of monoterpenoids as a powerful tool for grape origin traceability. *Journal of Chromatography A*, 1161(1-2), 292-299.
- Rocha, S. M., Coelho, E., Zrostlíková, J., Delgadillo, I., & Coimbra, M. A. (2007). Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry of monoterpenoids as a powerful tool for grape origin traceability. *Journal of Chromatography A*, 1161(1-2), 292-299.
- Rohmer, M. (1999). The discovery of a mevalonate-independent pathway for isoprenoid biosynthesis in bacteria, algae and higher plants. *Natural product reports*, 16(5), 565-574.

Rosillo, L., Salinas, M. R., Garijo, J., & Alonso, G. L. (1999). Study of volatiles in grapes by dynamic headspace analysis: Application to the differentiation of some *Vitis vinifera* varieties. *Journal of Chromatography A*, 847(1-2), 155-159.

Sáenz-Navajas, M. P., Campo, E., Culleré, L., Fernández-Zurbano, P., Valentin, D., & Ferreira, V. (2010). Effects of the nonvolatile matrix on the aroma perception of wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(9), 5574-5585.

Schneider, R., Razungles, A., Augier, C., & Baumes, R. (2001). Monoterpenic and norisoprenoidic glycoconjugates of *Vitis vinifera* L. cv. Melon B. as precursors of odorants in Muscadet wines. *Journal of Chromatography A*, 936(1-2), 145-157.

Schneider, R., Razungles, A., Charrier, F., & Baumes, R. (2001). The effect of the site, maturity and lighting of grape bunches on the aromatic composition of *Vitis vinifera* L. cv. Melon B. berries in Muscadet vineyards. *Bulletin de l'OIV (France)*.

Schreier, P., Drawert, F., & Junker, A. (1976). Identification of volatile constituents from grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 24(2), 331-336.

Sefton, M. A., Francis, I. L., & Williams, P. J. (1993). The volatile composition of Chardonnay juices: a study by flavor precursor analysis. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44(4), 359-370.

Sefton, M. A., Francis, I. L., & Williams, P. J. (1993). The volatile composition of Chardonnay juices: a study by flavor precursor analysis. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44(4), 359-370.

SEFTON, M. A., FRANCIS, I. L., & WILLIAMS, P. J. (1994). Free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis Vinifera* Grape cv. Sauvignon Blanc. *Journal of Food Science*, 59(1), 142-147.

Sefton, M. A., Francis, I. L., & Williams, P. J. (1996). The free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Semillon. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2(3), 179-183.

Siebert, T. E., Wood, C., Elsey, G. M., & Pollnitz, A. P. (2008). Determination of rotundone, the pepper aroma impact compound, in grapes and wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(10), 3745-3748.

- Silva Ferreira, A. C., Guedes de Pinho, P., Rodrigues, P., & Hogg, T. (2002). Kinetics of oxidative degradation of white wines and how they are affected by selected technological parameters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(21), 5919-5924.
- Skouroumounis, G. K., & Sefton, M. A. (2000). Acid-catalyzed hydrolysis of alcohols and their β -D-glucopyranosides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(6), 2033-2039.
- Stitt, M., Sulpice, R., & Keurentjes, J. (2010). Metabolic networks: how to identify key components in the regulation of metabolism and growth. *Plant physiology*, 152(2), 428-444.
- Strauss, C. R., Wilson, B., Anderson, R., & Williams, P. J. (1987). Development of precursors of C13 nor-isoprenoid flavorants in Riesling grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, 38(1), 23-27.
- Tesic, Dejan, Markus Keller, and Ronald J. Hutton. "Influence of vineyard floor management practices on grapevine vegetative growth, yield, and fruit composition." *American Journal of Enology and Viticulture* 58.1 (2007): 1-11.
- Ulanovsky, S., et al. "Use of molecular markers in detection of synonymies and homonymies in grapevines (*Vitis vinifera* L.)." *Scientia Horticulturae* 92.3-4 (2002): 241-254.
- Varming, C., Andersen, M. L., & Poll, L. (2006). Volatile monoterpenes in black currant (*Ribes nigrum* L.) juice: effects of heating and enzymatic treatment by β -glucosidase. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(6), 2298-2302.
- Williams, P. J., Strauss, C. R., & Wilson, B. (1981). Classification of the monoterpenoid composition of Muscat grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32(3), 230-235.
- Wilson, B., Strauss, C. R., & Williams, P. J. (1986). The distribution of free and glycosidically-bound monoterpenes among skin, juice, and pulp fractions of some white grape varieties. *American Journal of Enology and Viticulture*, 37(2), 107-111.
- Winterhalter, P. (1991). 1, 1, 6-Trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene (TDN) formation in wine. Studies on the hydrolysis of 2, 6, 10, 10-tetramethyl-1-oxaspiro [4.5] dec-6-ene-2, 8-diol rationalizing the origin of TDN and related C13 norisoprenoids in Riesling wine. *Journal of agricultural and Food Chemistry*, 39(10), 1825-1829.

Winterhalter, P., & Ebeler, S. E. (2013). Carotenoid cleavage products: an introduction. In *Carotenoid Cleavage Products* (pp. 3-9). American Chemical Society.

Winterhalter, P., & Rouseff, R. (2002). Carotenoid-derived aroma compounds: an introduction.

Wood, C., Siebert, T. E., Parker, M., Capone, D. L., Elsey, G. M., Pollnitz, A. P., & Herderich, M. J. (2008). From wine to pepper: rotundone, an obscure sesquiterpene, is a potent spicy aroma compound. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(10), 3738-3744.

Δήμου Ευάγγελος, (2012). Μελέτη των πτητικών συστατικών που συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων από τις ερυθρές ποικιλίες Ξινόμαυρο και Μαυροτράγανο, μεταπτυχιακή ερευνητική μελέτη. Αθήνα.Ελλάδα.

Σταυρακάκης Μ. (2004). Ειδική Αμπελουργία 3, Θέματα Αμπελογραφίας

Τσακίρης Α. (2003). Ελληνική οινογνωσία, Εκδόσεις Ψύχαλου, Αθήνα.