



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΣΥΧΡΟΝΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ Ι) ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΑ ΙΙ) ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Επίδραση της μεταβολής του pH στην κινητική των ζυμομυκήτων
κατά την αλκοολική ζύμωση, καθώς και οι οργανοληπτικές επιπτώσεις του
στον τελικό παραγόμενο οίνο

Γεώργιος Μ. Σκοπελίτης

Επιβλέπων καθηγητής:
Κοτσερίδης Γεώργιος, Καθηγητής ΓΠΑ

**ΑΘΗΝΑ
2021**

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Επίδραση της μεταβολής του pH στην κινητική των ζυμομυκήτων κατά την αλκοολική ζύμωση, καθώς και οι οργανοληπτικές επιπτώσεις του στον τελικό παραγόμενο οίνο

Effect of pH in the kinetics of the yeasts during alcoholic fermentation, as well as the organoleptic effects on the final wine product

Γεώργιος Μ. Σκοπελίτης

Εξεταστική Επιτροπή:

Κοτσερίδης Γεώργιος, Καθηγητής ΓΠΑ (επιβλέπων)

Καλλίθρακα Σταματίνα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

Γαρδέλη Χρυσανγή, Επίκουρος Καθηγήτρια ΓΠΑ

Επίδραση της μεταβολής του pH στην κινητική των ζυμομυκήτων κατά την αλκοολική ζύμωση, καθώς και οι οργανοληπτικές επιπτώσεις του στον τελικό παραγόμενο οίνο

*ΠΜΣ Σύγχρονη Τεχνολογία Τροφίμων: i) Γαλακτοκομία ii) Οινολογία
Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου
Εργαστήριο Οινολογίας & Αλκοολούχων Ποτών*

Περίληψη

Η παρούσα μελέτη ήταν μια διερεύνηση της επίδρασης της μεταβολής του pH στην κινητική των ζυμομυκήτων κατά τη ζύμωση, καθώς και των οργανοληπτικών επιπτώσεων του σε τελικό παραγόμενο οίνο από Ασύρτικο Σαντορίνης. Οι βασικές αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: επίσημες μέθοδοι οινολογικών αναλύσεων για την παρακολούθηση των ζυμώσεων και την απόκτηση δεδομένων για την κινητική των ζυμών, μια οργανοληπτική αξιολόγηση για την απόκτηση ποιοτικών δεδομένων όσον αφορά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του κρασιού, και GC-MS για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των αρωματικών ενώσεων στο κρασί. Το pH ρυθμίστηκε τεχνητά σε τρεις παρτίδες του ίδιου αρχικού μούστου, με σκοπό την δημιουργία ενός εύρους τιμών αρχικού pH: 3.2-3.7, συμπεριλαμβανομένου του φυσικού pH ως μάρτυρα. Οι παρτίδες οινοποιήθηκαν ξεχωριστά σε ελεγχόμενο περιβάλλον και ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο.

Τα ευρήματα της μελέτης ήταν αποτέλεσμα της επεξεργασίας επιμέρους δεδομένων κατόπιν κατάλληλης στατιστικής ανάλυσης, και της σύγκρισης των διαφόρων σετ δεδομένων. Τα κύρια ευρήματα της μελέτης ήταν τρίπτυχης σημασίας. Όσον αφορά την κινητική των ζυμών, το φθίνον pH φάνηκε να επιταχύνει τον αρχικό ρυθμό της ζύμωσης και να επιβραδύνει την αποζύμωση με αποτέλεσμα τη συνολική μείωση της απόδοσης της ζύμωσης. Τα γευστικά χαρακτηριστικά της οξύτητας, της στυφότητας και της αλατότητας παρουσίασαν ισχυρή αρνητική συσχέτιση με το pH και λιγότερο ισχυρή θετική συσχέτιση με την τιτλοδοτούμενη οξύτητα. Όσον αφορά τα αρώματα, βρέθηκε πιθανή θετική συσχέτιση μεταξύ του pH και της αρωματικής πολυπλοκότητας, πράγμα που υποστηρίχθηκε και από τα αποτελέσματα της GC-MS, που έδειξαν αύξουσες συγκεντρώσεις δευτερευόντων αρωματικών ενώσεων με την αύξηση του pH. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται σε επίδραση του pH πάνω στον μεταβολισμό των ζυμών.

Ενδιαφέρουσα ήταν η ένδειξη πως, ενώ η GC-MS μπορεί να προβλέψει σχετική αρωματική πολυπλοκότητα, δεν μπορεί να προβλέψει τα επιμέρους αρώματα που γίνονται αντιληπτά από τους κριτές, πράγμα που μπορεί να ωφείλεται στη συνέργια των αρωμάτων. Τέλος, δεδομένων των περιορισμών κυρίως όσον αφορά την εφαρμοσιμότητα των αποτελεσμάτων, η μελέτη θα πρέπει να αντιμετωπιστεί ως «απόδειξη αρχής» και όχι ως πρόταση διαχείρισης του pH κατά την οινοποίηση.

Επιστημονική περιοχή: Αλκοολική ζύμωση

Λέξεις κλειδιά: Ασύρτικο, pH

Effect of pH in the kinetics of the yeasts during alcoholic fermentation, as well as the organoleptic effects on the final wine product

*MSc Current Food Technology: I) Dairy Science & Technology II) Oenology
Department of Food Science & Human Nutrition
Laboratory of Oenology & Alcoholic Drinks*

Abstract

The present study was an investigation on the effects of pH on yeast fermentation kinetics, as well as the organoleptic character of the resulting wine made of Assyrtiko of Santorini. The main analytical techniques employed were: classical oenological analysis methods for the monitoring of the fermentations, as well as the generation of data on the yeast fermentation kinetics, an organoleptic evaluation for the acquisition of qualitative data on the organoleptic character of the wines and GC- MS analysis for the detection and quantification of the aromatic compounds present in the wines. The pH was artificially adjusted as needed on three batches of the same must, to produce a range of initial pH values: 3.2-3.7, including the original pH as a control. The batches were then vinified separately in a controlled environment following the same protocol. The results came as an outcome of the separate analysis of the data obtained by each technique upon processing and statistical analysis, as well as the comparison of the sets of data. Two novel systems were proposed, one for the quantification and evaluation of aromatic complexity and one for the comparison of the organoleptic and GC-MS data.

The main findings of the study were three-fold. In terms of fermentation kinetics, the rate of fermentation was found to be favoured by decreasing pH in the early and middle stages of fermentation, while it appeared to be inhibited by decreasing pH towards the end, resulting in overall lower fermentation efficiency. In terms of mouthfeel, pH was found to be strongly negatively correlated with the perception of acidity, astringency and salinity, while titratable acidity was found to have a weaker positive correlation. Finally, in terms of aromas, the organoleptic evaluation proposed a potential positive correlation between pH and aromatic complexity, which was further supported by the GC-MS results that showed increasing concentration of secondary aromatic compounds with increasing pH. This could be attributed to altered yeast metabolism in response to pH.

Another interesting finding was the further indication that GC-MS results can predict relative aromatic complexity with good confidence, but cannot be translated into the perceived aromatic character of a wine, which could be a matter of synergy between the different aromatic compounds. Finally, given the limitations concerning the applicability of the study in actual winemaking situations, this study should be viewed as a proof-of-principle study, rather than a suggestion for oenological pH management.

Scientific area: Alcoholic fermentation

Keywords: Assyrtico, pH

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	5
1.2 Το TERROIR	5
1.3 Το ΠΑΡΑΔΟΣΟ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΤΗΣ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ	7
1.4 Η ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ ΣΤΗ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗ	9
1.5 ΟΙ ΒΑΣΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΗΣΙΜΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΤΗΣ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ	11
1.6 Το ΑΣΥΡΤΙΚΟ	11
1.7 ΛΕΥΚΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ	15
1.7.1 ΤΡΥΓΟΣ	15
1.7.2 ΨΥΞΗ	15
1.7.3 ΑΠΟΒΟΣΤΡΥΧΩΣΗ	16
1.7.4 ΕΚΘΛΙΨΗ	16
1.7.5 ΠΡΟΖΥΜΩΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΗΣΗ (ΕΝ ΨΥΧΡΩ)	17
1.7.6 ΠΙΕΣΤΗΡΙΟ	17
1.7.7 ΑΠΟΛΑΣΠΩΣΗ	17
1.7.8 ΠΡΟΖΥΜΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ	18
1.7.9 ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ	19
1.7.10 ΜΕΤΑΖΥΜΩΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΜΦΙΑΛΩΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	23
1.8 Η ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ	29
1.9 Το ΠΑΡΑΔΟΣΟ ΤΗΣ ΟΕΥΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ	32
1.9 Τα ΑΡΩΜΑΤΑ ΣΤΟ ΚΡΑΣΙ	35
1.9.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΑΡΩΜΑΤΑ	36
1.9.2 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΑΡΩΜΑΤΑ	39
1.9.3 ΤΡΙΤΟΓΕΝΗ ΑΡΩΜΑΤΑ	46
1.10 ΛΙΓΑ ΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΕΛΑΤΤΩΜΑΤΑ	50
1.11 Τα ΑΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΡΗ	51
1.11.1 ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	51
1.11.2 Το ΡΗ ΚΑΙ ΖΥΜΕΣ	51
1.11.3 Το ΡΗ ΚΑΙ Η ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	53
1.11.4 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ	53
1.12 Τα ΑΡΩΜΑΤΑ ΤΟΥ ΑΣΥΡΤΙΚΟΥ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ	55
1.13 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	58
1.14 ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ	58
1.14.1 ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ	59
1.14.2 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ	60
2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	63
2.1 ΤΡΥΓΟΣ	63
2.2 ΨΥΞΗ, ΠΙΕΣΤΗΡΙΟ ΚΑΙ ΑΠΟΛΑΣΠΩΣΗ	63
2.3 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΤΙΔΩΝ ΚΑΙ ΡΥΘΜΙΣΗ ΡΗ	63
2.4 ΠΡΟΖΥΜΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ	63
2.4.1 ΕΜΒΟΛΙΟ	63
2.4.2 ΠΡΟΣΘΗΚΕΣ	64
2.5 ΖΥΜΩΣΗ	64
2.5.1 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΖΥΜΩΣΗΣ	64
2.5.2 ΘΡΕΨΕΙΣ	64

2.6	ΜΕΤΑΖΥΜΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ	64
2.6.1	ΑΠΟΛΑΣΠΩΣΗ ΚΑΙ ΘΕΙΩΣΗ	64
2.6.2	ΚΟΛΛΑΡΙΣΜΑ ΚΑΙ ΠΡΩΤΕΪΝΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ	64
2.6.3	ΤΡΥΓΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ	65
2.6.4	ΕΜΦΙΑΛΩΣΗ	65
2.7	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	65
2.7.1	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΖΥΜΩΣΗΣ	65
2.7.2	ΟΙΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	65
2.7.3	ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	66
2.7.4	GC-MS	66
2.7.5	ΣΥΣΤΗΜΑ ΒΑΘΜΟΛΟΓΗΣΗΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΗΣ ΠΟΛΥΠΛΟΚΟΤΗΤΑΣ	66
2.7.6	ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	67
2.7.7	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	67
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	69
3.1	ΟΙΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΡΟΦΙΛ ΜΟΥΣΤΟΥ	69
3.2	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΖΥΜΩΣΗΣ	70
3.3	ΟΙΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	73
3.3.1	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΙΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	73
3.3.2	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΡΗ ΚΑΙ Τ.Ο.	74
3.3.3	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΩΝ ΖΥΜΩΝ	75
3.4	ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ	76
3.4.1	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ	76
3.4.2	ΟΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	82
3.4.3	ΓΕΥΣΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	83
3.4.4	ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	85
3.5	GC-MS	89
3.5.1	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ GC-MS	97
3.6	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ GC-MS	99
4.	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	101
4.1	ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΡΗ	101
4.2	ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΖΥΜΩΣΗΣ	101
4.2.1	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΩΝ ΖΥΜΩΝ	101
4.3	ΟΙΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΚΡΑΣΙΟΥ	103
4.3.1	ΑΠΟΔΟΣΗ ΖΥΜΩΣΗΣ	103
4.3.2	ΡΗ ΚΑΙ ΤΙΤΛΟΔΟΤΟΥΜΕΝΗ ΟΞΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑ ΤΗ ΖΥΜΩΣΗ	103
4.4	ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	104
4.4.1	ΟΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	104
4.4.2	ΓΕΥΣΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	105
4.4.3	ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	105
4.4	GC-MS	107
4.5	ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΠΙΣΗΜΑΝΣΕΙΣ	109
4.5.1	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	119
4.5.2	ΣΥΣΤΗΜΑ ΒΑΘΜΟΛΟΓΗΣΗΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΗΣ ΠΟΛΥΠΛΟΚΟΤΗΤΑΣ	110
4.5.3	ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	110
4.6	ΙΔΕΕΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ	111
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	111
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	113

Ευχαριστίες

Με αφορμή την παρούσα διπλωματική εργασία, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κοτσερίδη Γιώργο τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, δεχόμενος να συνεργαστεί μαζί μου, όσο και για τη βοήθεια του προκειμένου να ολοκληρωθεί η εργασία.

Τις ευχαριστίες μου οφείλω στις υποψήφιες διδάκτορες του εργαστηρίου Οινολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, Δήμητρα Λόλα και Έλλη Γκουλιώτη για τη βοήθεια τους στο διάστημα εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το κτήμα Αργυρού και ιδιαίτερα τον κ. Ματθαίο Αργυρό, που μου έδωσε τη δυνατότητα να υλοποιήσω το πειραματικό τμήμα της εργασίας μου στις εγκαταστάσεις του οινοποιείου, ενώ παράλληλα ευχαριστώ την επιτροπή οργανοληπτικής εξέτασης για την πιστοποίηση των οίνων ΠΟΠ της Σαντορίνης και τους οιολόγους του νησιού για τη βοήθεια τους κατά την γευσίγνωσία των οίνων του πειράματος μου.

«Με την άδειά μου, η παρούσα εργασία ελέγχθηκε από την Εξεταστική Επιτροπή μέσα από λογισμικό ανίχνευσης λογοκλοπής που διαθέτει το ΓΠΑ και διασταυρώθηκε η εγκυρότητα και η πρωτοτυπία της»

1 Εισαγωγή

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η Σαντορίνη, από τα τέλη ήδη της πέμπτης χιλιετίας π.Χ., συμμετέχει στις πολιτισμικές διαδικασίες που συντελούνται στο χώρο των Κυκλάδων. Μαρτυρίες για την οινοποιία και την εμπορία κρασιού αποτελούν ορισμένα είδη πιθαριών με κρουνό κοντά στη βάση του στενού πυθμένα τους και η πληθώρα αμφορέων, σκευών που κατεξοχήν σχεδιάστηκαν για την διακίνηση υγρών προϊόντων. Από το πρώιμο τύπου του αγγείου αυτού, η Θήρα έχει δώσει ως τώρα το 50% του συνόλου όσων έχουν βρεθεί σε ολόκληρη την περιοχή του Αιγαίου.

Η ζωή και η περαιτέρω ανάπτυξη της θηραϊκής κοινωνίας σταμάτησε απότομα με την έκρηξη του ηφαιστείου, γύρω στο 1640-1620 π.Χ.. Οι άστιες ποσότητες ελαφρόπετρας και θηραϊκής γης, που σκέπασαν ολόκληρο το νησί, εξαφάνισαν και κάθε ίχνος ανθρώπινης παρουσίας, αλλά διατήρησαν τα ερείπια της πόλης του Ακρωτηρίου. Πέρασαν κάμποσοι αιώνες, και μόλις γύρω στα τέλη του 13ου αιώνα π.Χ. φαίνεται να απεικονίζεται εκ νέου το νησί, καθώς μαρτυρούν τα μυκηναϊκά λείψανα, στη περιοχή του Μονόλιθου (Κουράκου, 2015).

Ο αμπελώνας της Σαντορίνης είναι η δεύτερη μεγαλύτερη οινοπαραγωγική ζώνη στην Ελλάδα (μετά την Νεμέα) με έκταση περίπου 13000 στρέμματα (ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) 1234/2007 ΑΡΘΡΟ 118 γ, ΠΑΡ/ΦΟΣ 2, 2007). Θεωρείται ο πιο ιστορικός σε όλη την Ελλάδα και ο πιο αρχαίος στην Ευρώπη. Στον ξένο που φτάνει στη Σαντορίνη την άνοιξη, όταν τα κλήματα δεν έχουν ακόμα ξυπνήσει, ή αργά το φθινόπωρο, όταν έχουν πέσει πια τα φύλλα, προκαλούν έκπληξη τα "καλάθια" που είναι σκορπισμένα πάνω στη χέρσα γη. Τα περισσότερα μοιάζουν με φωλιές πελαργών που έπεσαν απο κάποιο καμπαναριό. Όποιος θελήσει να τα περιεργαστεί από κοντά, θα διαπιστώσει με έκπληξη πως είναι βαθιά ριζωμένα στη γη. Πρόκειται για τις "αμπελίες", έργο υπομονής και μακρόχρονης πείρας των αμπελουργών του νησιού. Το καλοκαίρι τα "καλάθια" είναι καταπράσινα, καθώς υψώνονται όρθιοι οι ετήσιοι βλαστοί της αμπελιάς. Μέσα σε κάθε "καλάθι", βρίσκονται τα σταφύλια

προφυλαγμένα από τα χτυπήματα της άμμου που καθώς σαρώνεται από τα ισχυρά μελτέμια, θα πλήγωνε τα λεπτόφλουδα σταφύλια.

Η μόνη ευρωπαϊκή περιοχή εκτός της Σαντορίνης, όπου συναντάτε αυτό το σύστημα, είναι η Παντελλάρια, ένα μικρό ιταλικό νησάκι νότια της Σικελίας, πολύ κοντά στις βόρειες ακτές της Αφρικής, εκεί που απλωνόταν άλλοτε η επικράτεια της Καρχηδόνας. Έχει έκταση όση και η Σαντορίνη, το κέντρο του αποτελείται από ένα σβησμένο ηφαίστειο, και στα αμμώδη ξηροθερμικά εδάφη του καλλιεργούνται κλήματα που κλαδεύονται και διαμορφώνεται σε καλάθια.

1.2 Το Terroir

Γενικότερα, το οινικό δυναμικό του σαντορινιού αμπελώνα, δηλαδή η ποσότητα των κρασιών που παράγεται κάθε χρόνο από τα αμπέλια του νησιού, εξαρτάται άμεσα από τρεις φυσικούς παράγοντες: το έδαφος και το κλίμα, που διαμορφώνουν το οικολογικό περιβάλλον, και τις καλλιεργούμενες ποικιλίες αμπέλου (Ιδρυμα Μπουτάρη, 1994). Οι παράγοντες αυτοί, που αποτελούν το "οικοσύστημα" κάθε αμπελουργικής ζώνης, δεν έχουν παντού την ίδια σημασία, σε άλλες περιοχές επικρατέστερος παράγοντας είναι το κλίμα, ενώ σε άλλες το έδαφος. Όσον αφορά τις ποικιλίες, η καλή προσαρμογή τους στις συνθήκες του οικολογικού περιβάλλοντος αποτελεί βασική προϋπόθεση για την παραγωγικότητα των αμπελουργικών εκμεταλλεύσεων. Στη Σαντορίνη, κυρίαρχος παράγοντας είναι το έδαφος με τις ιδιαιτερότητες του, που οφείλονται στα ηφαιστειογενή μητρικά εδάφη. Το θέμα το εδάφους θα καλυφθεί εκτενέστερα σε επερχόμενο κεφάλαιο.

Η έλλειψη εδαφικού νερού περιορίζει την αύξηση της βλάστησης σε ένα τόσο άνυδρο νησί, όπως η Σαντορίνη, που βρίσκεται στην περιοχή των ασθενών βροχοπτώσεων, όπου ο κύριος όγκος τους περιορίζεται στο πεντάμηνο Οκτωβρίου-Φεβρουαρίου, και το μέσο ετήσιο ύψος τους είναι μικρότερο από 400 χιλιοστά. Υπάρχουν μάλιστα χρονιές πολύ μεγάλης ανομβρίας, με ετήσιο ύψος βροχής μόλις 130 ετήσιο ύψος όπου το αμπέλι υποφέρει. Παράλληλα, η υψηλή ατμοσφαιρική υγρασία σε συνδυασμό με την αυξημένη θερμοκρασία κατά την ημέρα θα

αποτελούσαν πρόσφορο περιβάλλον για την ανάπτυξη μυκητολογικών ασθενειών στα φυτά, εάν ένας άλλος παράγοντας, τα μελτέμια, δεν ασκούσε τον δικό του ρόλο. Αρχίζουν από τις πρώτες ημέρες του Μαΐου με αυξανόμενη συχνότητα και μικρή διάρκεια, χαρακτήρα που διατηρούν ως το τέλος Ιουνίου. Από τα μέσα Ιουλίου και ως τα μέσα Σεπτεμβρίου, μελτέμια κυριαρχούν στη θάλασσα των Κυκλάδων, όπου συμβαίνει να πνέουν συνεχώς επι δυο μήνες χωρίς διακοπή, μειώνοντας την ατμοσφαιρική υγρασία και δροσίζοντας το νησί. Σε όλες τις αμπελουργικές ζώνες του κόσμου, οι άνεμοι εάν είναι ορμητικοί μπορούν να σχίσουν, να σπάσουν ή και να απομασχαλίσουν τους βλαστούς και μάλιστα την άνοιξη μπορούν να τινάξουν τον ανθό εάν βρουν τα κλήματα ανθισμένα, ενώ το καλοκαίρι να ρίξουν τα σταφύλια στο έδαφος προκαλώντας τον απορραγισμό τους (Akkak et al., 2007).

Για όλους αυτούς του λόγους η οινοπαραγωγή της Σαντορίνης παρουσιάζει, χρόνο με τον χρόνο, μεγάλες ποσοτικές διαφορές. Από το στάδιο του βλαστητικού κύκλου που θα τύχει να βρίσκονται τα αμπέλια όταν φυσήξουν οι δυνατοί άνεμοι, και από την ένταση των ανέμων, εξαρτάται το ετήσιο δυναμικό παραγωγής του αμπελώνα.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι στην Σαντορίνη αλλά και σε άλλες περιοχές, οι ισχυροί άνεμοι μπορούν να προκαλέσουν αναστολή της φωτοσύνθεσης, με αποτέλεσμα η διαδικασία της ωρίμανσης να επιβραδύνεται και τα επίπεδα της οξύτητας να παραμένουν υψηλά. Ταυτόχρονα, οι υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του τρύγου ενθαρύνουν την αφυδάτωση των σταφυλιών πάνω στο αμπέλι και άρα τη συσσώρευση σακχάρων που αργότερα μεταφράζονται σε υψηλή περιεκτικότητα του κρασιού σε αλκοόλη.

1.3 Το Παράδοξο του Εδάφους της Σαντορίνης

Η Σαντορίνη δεν υπήρξε ποτέ κατάφυτη, πριν ή μετά από οποιασδήποτε ηφαιστειακή δραστηριότητα (Ρούσσου, 2006), άρα δεν ήταν ποτέ πλούσια σε οργανική ύλη. Ταυτόχρονα, το έδαφος είναι σχετικά ικανοποιητικό σε Κ (κάλιο) και ιχνοστοιχεία αλλά ιδιαίτερα φτωχό σε Ν, Ρ. Από αυτά και μόνο τα δεδομένα καταλαβαίνουμε πως η Σαντορίνη σίγουρα δεν αποτελεί τον ορισμό της

γονιμότητας. Ωστόσο, ο παράγοντας που μετριάζει αυτό το γεγονός είναι η δομή του εδάφους το οποίο είναι κυρίως αμμώδες (93-97 %) με μικρές εξαιρέσεις σε κάποιες περιοχές όπου είναι αργιλοπηλώδες (Pateras & Economou, 2001). Συνήθως τα αμμώδη εδάφη έχουν εξαιρετική υδατοπερατότητα αλλά χαμηλή υδατοχωρητικότητα και θεωρούνται ιδανικά για το αμπέλι ακριβώς για αυτό το λόγο: σε μη ξηρικές περιοχές μετριάζουν το νερό που είναι διαθέσιμο στο αμπέλι και διατηρούν θεμιτά επίπεδα υδατικού στρες (Maltman, 2018), ενώ επιτρέπουν τις ρίζες να εισχωρήσουν με ευκολία στο έδαφος σε αναζήτηση νερού, θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων αλλά και σταθερότητας στο έδαφος. Ωστόσο, το ηφαιστειογενές αμμώδες έδαφος της Σαντορίνης, χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλά ποσοστά ελαφρόπετρας, η οποία είναι εξαιρετικά πορώδης και έχει την ιδιότητα να απορροφάει νερό. Επομένως τα αμμώδη εδάφη της Σαντορίνης έχουν και καλή υδατοχωρητικότητα. Σε ένα μέρος τόσο ξηροθερμικό όσο η Σαντορίνη, με μόνη τακτική πηγή νερού την αστείρευτη υγρασία, οι ιδιότητες αυτές είναι καταλυτικές για την ευημερία κάθε καλλιέργειας. Ταυτόχρονα, με εξαίρεση λίγες περιοχές όπου το προηφαιστειακό έδαφος βρίσκεται ακόμα στην επιφάνεια, τα πιο ρηχά στρώματα του εδάφους παρουσιάζουν χαμηλά επίπεδα CaCO_3 (ανθρακικό ασβέστιο) (ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) 1234/2007 ΑΡΘΡΟ 118 γ, ΠΑΡ/ΦΟΣ 2, 2007). Ακόμα, το έδαφος της Σαντορίνης έχει αυξημένα ποσοστά Na^+ (νάτριο) (Νταντής, 2019), πιθανώς λόγω εγκύτητας στη θάλασσα (Leske et al., 1997), το οποίο ανταγωνίζεται το K^+ όσον αφορά την απορρόφησή του από το αμπέλι. Τα φυτά απορροφούν Na^+ κατά προτίμηση αν αυτό είναι διαθέσιμο (Wakeel, 2013), επομένως το K^+ που βρίσκεται στο έδαφος της Σαντορίνης δύσκολα καταλήγει μέσα στο φυτό. Ταυτόχρονα το pH του εδάφους είναι πολύ αλκαλικό (pH 8.2), πράγμα που ελαττώνει την απορρόφηση Ca^{+2} (Fouqué et al., 1998, Jensen, 2010). Το K^+ και το Ca^{+2} είναι μεν απαραίτητα στο φυτό (White & Broadley, 2003), αλλά εξουδετερώνουν το τρυγικό οξύ. Το γεγονός ότι το αμπέλι καταλήγει με χαμηλή περιεκτικότητα σε αυτά τα απαραίτητα στοιχεία (ειδικά K^+) (Νταντής, 2019), ακόμα και αν αυτά υπάρχουν στο έδαφος, μετριάζει την ανάπτυξη και παραγωγικότητα του φυτού. Όμως το μεγάλο πλεονέκτημα είναι η διατήρηση της φυσικά υψηλής οξύτητας και χαμηλού pH στο σταφύλι. Το συμπέρασμα είναι πως

το έδαφος της Σαντορίνης δεν είναι ακριβώς γόνιμο ούτε ακριβώς άγονο. Από την άλλη, το αμπέλι που προορίζει τον καρπό του για κρασί χρειάζεται ακριβώς αυτό. Ακόμα και με λίπανση, η στρεμματική απόδοση του αμπελιού στην Σαντορίνη σπάνια ξεπερνά τα 350 κιλά/στρέμμα. Οι συμπυκνώσεις σε σάκχαρα και οργανικά οξέα είναι υψηλές, οι οξύτητες σκληροπυρηνικές και τα αρώματα ιδιαίτερα.

Τέλος, εφόσον το έδαφος είναι τόσο φτωχό σε άργιλο, είναι και απολύτως αφιλόξενο για την διαβόητη φυλλοξήρα (*Daktulosphaera vitifoliae*) (Agriantoni et al., 1995; Maltman, 2018): ένα έντομο που καταστρέφει τις ρίζες του αμπελιού και που προκάλεσε φοβερές καταστροφές στους ευρωπαϊκούς αμπελώνες, κυρίως της Γαλλίας, στα τέλη του 19^{ου} αιώνα (Ayuda et al., 2020). Η λύση βρέθηκε στον εμβολισμό ευρωπαϊκών υποκειμένων πάνω σε αμερικάνικες ρίζες, οι οποίες είναι ανθεκτικές στην φυλλοξήρα (Gale, 2003). Όμως η επιδημία αυτή δεν επηρέασε τη Σαντορίνη, όχι επειδή η φυλλοξήρα δεν έφτασε στο νησί, αλλά επειδή το έδαφος δεν της επιτρέπει να επιζήσει. Επομένως, το ριζικό σύστημα των αμπελιών της Σαντορίνης δεν έχει καταστραφεί ποτέ και από τίποτα. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο ο αμπελώνας της Σαντορίνης είναι, πρώτον, αυτόριζος και δεύτερον, αρχαίος. Φυσικά και οι δύο αυτές ιδιότητες είναι υψίστης σημασίας για τα γλευκομετρικά χαρακτηριστικά του σταφυλιού και κατ' επέκταση τον οργανοληπτικό χαρακτηριστικά του κρασιού (Grigg, 2017; Wang et al., 2019). Εμπειρικά παρατηρούμε πως όσο πιο παλιό το αμπέλι τόσο πιο εκτεταμένος ο ορυκτός χαρακτήρας του κρασιού αργότερα: ένα ιδιαίτερο προσόν του κρασιού από Ασύρτικο Σαντορίνης που θεωρείται μοναδικό και που δεν παρουσιάζεται στον ίδιο βαθμό σε άλλες περιοχές (Simon, 2017; Thomas, 2018). Ο λόγος πίσω από αυτό το φαινόμενο είναι σίγουρα πολυδιάστατος και σε μεγάλο βαθμό άγνωστος και αποτελεί πάντα ένα κλασικό σημείο δημόσιας συζήτησης στην οινική κοινότητα.

1.4 Η Αμπελουργία στη Σαντορίνη

Ο τρόπος καλλιέργειας, συγκεκριμένα το παραδοσιακό κλάδεμα της λεγόμενης αμπελιάς ή κουλούρας, θεωρείται μοναδικός και αυθεντικός (Εικόνα 1). Η

μοναδικότητα του συστήματος αυτού οφείλεται στο γεγονός ότι είναι προσαρμένος στο κλίμα και το έδαφος του νησιού. Η αμπελιά είναι, λοιπόν, αποτέλεσμα χιλιάδων χρόνων εξέλιξης, πειραματισμών και σφαλμάτων, πολλών από τα οποία η καταγραφή είτε δεν υπήρξε ποτέ παρά μόνον προφορικά, είτε έχει προ πολλού χαθεί στο χρόνο. Ο αμπελώνας της Σαντορίνης είναι ένα τρανταχτό παράδειγμα εμπειρικής γνώσης στην οποία έρχεται να προστεθεί η μοντέρνα ακαδημαϊκή τεχνογνωσία χωρίς όμως να την αντικαθιστά. Αυτός ο ισχυρισμός υποστηρίζεται από το γεγονός ότι μέχρι και σήμερα ο αμπελώνας αυτός συνεχίζεται να καλλιεργείται με τον ίδιο τρόπο όσον αφορά το κλαδευτικό σύστημα (Caraveli & Chardas, 2016), και από το γεγονός ότι η ανάγκη για περαιτέρω παρεμβάσεων είναι ελάχιστη συγκριτικά με συμβατικούς αμπελώνες. Εκ των πραγμάτων, η άρδευση είναι απογορευμένη από τον τεχνικό φάκελο του ΠΟΠ. Το κλάδεμα γίνεται μόνο μια φορά τον χρόνο, κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Το καλοκαίρι, τα μελτέμια αποτελούν φυσική καταπολέμηση της υγρασίας που εναποτίθεται πάνω στα φυτά. Χαρή σ' αυτό, τα κλήματα της Σαντορίνης δεν προσβάλλονται, εκτός σπάνιων εξαιρέσεων, από τον περονόσπορο και τον βοτρυτή, ασθένειες που μαστίζουν τους αμπελώνες υγρών και θερμών περιοχών. Μια επίταση με θειάφι για πρόληψη από το ωίδιο αποτελεί συνήθως τη μόνη φροντίδα του σαντορινιού αμπελουργού. Περαιτέρω παρεμβάσεις συμπεριλαμβάνουν: το λάκισμα, τη λίπανση, το ξεχορτάρισμα και την εφαρμογή φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων όπως ο βάκιλλος, και την καταπολέμηση του εντόμου της ευδεμίδας.

Εικόνα 1:

Κουλούρα ή αμπελιά. Το παραδοσιακό σύστημα κλαδέματος του αμπελιού στη Σαντορίνη.

(Πηγή:

<https://blog.botilia.gr/el/o-monadikos-ampelwnas-ths-santorinhs/>,

Accessed on: 2/4/2021)



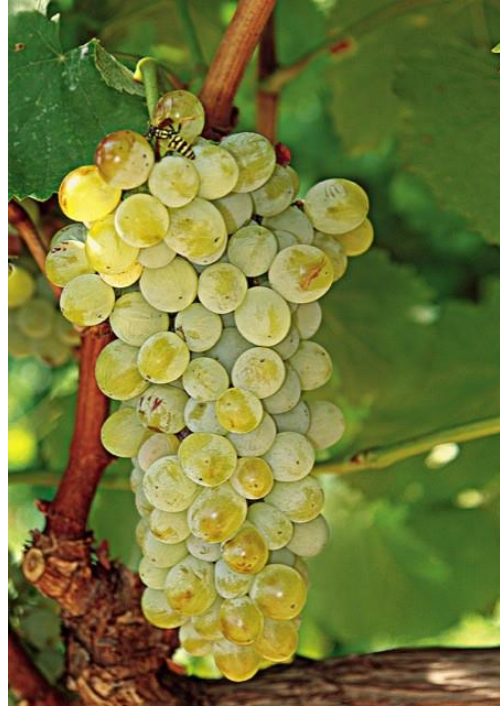
1.5 Οι Βασικές Καλλιεργησίμες Ποικιλίες της Σαντορίνης

Ο ακριβής αριθμός των καλλιεργησίμων ποικιλιών σταφυλιού στη Σαντορίνη παραμένει άγνωστος, κυρίως λόγω της παλαιότητας του αμπελώνα και της “άναρχης” δομής του που κάνουν τη μελέτη αυτή δύσκολη. Οι πιο κοινές καλλιεργησίμες ποικιλίες είναι πέντε, τρεις λευκές και δύο ερυθρές. Οι λευκές είναι οι εξής: ασύρτικο, αηδάνι και αθήρι. Οι ερυθρές είναι οι εξής: μαυροτράγανο και μανδηλαριά (Σταυρακάκης, 2010). Εκτός των παραπάνω, κάποιες ποικιλίες θα μπορούσαν επίσης να ληφθούν υπόψη, όπως το Κατσανό, η Γαϊδουριά και το Βουδόματο. Οποιαδήποτε άλλη ποικιλία που δεν αναγνωρίζεται ή που συναντάται σπανίως στο νησί ταξινομείται αυτόματα στη ιδιοματική κατηγορία των “ξενόλων”. Όλες οι παραπάνω ποικιλίες εμφανίζονται στα κρασιά σε διάφορους συνδυασμούς, το ασύρτικο, όμως είναι αυτό που αποτελεί τον βασικό κορμό της σύστασης (> 75%) των οίνων ΠΟΠ Σαντορίνη (ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) 1234/2007 ΑΡΘΡΟ 118 γ, ΠΑΡ/ΦΟΣ 2, 2007) και είναι η ποικιλία που μας αφορά άμεσα σε αυτή τη μελέτη.

1.6 Το Ασύρτικο

Το Ασύρτικο είναι μια ποικιλία *Vitis vinifera*, η οποία θεωρείται ως η πλέον ευγενής του Ελληνικού αμπελώνα. Η πλέον επικρατούσα άποψη θεωρεί ως τόπο καταγωγής της ποικιλίας τη νήσο Σαντορίνη, παρ’ όλα αυτά, συναντάται ευρέως σε όλη την Ελλάδα, από την ορεινή Κορινθία μέχρι την Χαλκιδική, καθώς και σε πολλά νησιά (Jancis Robinson & Harding, 2006). Εκτός από τον Ελλαδικό χώρο το Ασύρτικο μπορεί πλέον να βρεθεί και στον διεθνή αμπελώνα, συγκεκριμένα στο Ισραήλ, στο Λίβανο, στην Αυστραλία (Woodard, 2016), στη Βόρεια Καλιφόρνια (Dunne, 2017) και άλλες περιοχές. Η εντυπωσιακή αυτή διάδοση οφείλεται τόσο στην ίδια την ποικιλία, η οποία κατέχει πολλά επιθυμητά χαρακτηριστικά ως ποικιλία οινοποίησης, όσο και στην αξιοσημείωτη προσπάθεια που πραγματοποιείται κατά τις τελευταίες δύο περίπου δεκαετίες από τους οινοπαραγωγούς της Σαντορίνης και τους προωθητές αυτής της δουλειάς που άρχισαν να καθιστούν το Ασύρτικο γνωστό και σεβαστό στο παγκόσμιο προσκήνιο. Το Ασύρτικο έχει αδιαμφισβήτητα

αποτελέσει το «κλειδί» για το Ελληνικό κρασί στην παγκόσμια κοινότητα του οίνου (Keay, 2018; Jancis Robinson, 2019; Simon, 2017a). Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του Ασύρτικου ως οινοποιήσιμη ποικιλία είναι πολλαπλά. Ένα από τα πιο σημαντικά από αυτά είναι και το πιο αντιληπτό οργανοληπτικά: η υψηλή οξύτητα του ίδιου του καρπού που μεταφράζεται σε ιδιαίτερα χαμηλά pH στο κρασί, της τάξης του 2.9-3.1 (Σταυρακάκης, 2013). Το pH και συγκεκριμένα η ιδιαίτερη σημασία του χαμηλού pH στο κρασί είναι ένας από τους βασικούς άξονες αυτής της μελέτης και θα συζητηθεί εκτενώς σε επερχόμενα τμήματα αυτής. Σημαντικό σημείο αναφοράς είναι επίσης το γεγονός ότι το Ασύρτικο είναι μια σχετικά πρώιμη ποικιλία, καθώς τρυγάζεται στο τέλος του καλοκαιριού και ο τρύγος του σπάνια ξεπερνά το πρώτο μισό του πρώτου μήνα του φθινοπώρου (Βαρβαρήγος, 2018, 2019, 2020). Αυτό το χαρακτηριστικό είναι επίσης υψίστης σημασίας καθώς μειώνει εμμέσως τον κίνδυνο σήψης ή καταστροφής της παραγωγής λόγω δυσμενών καιρικών συνθηκών που συνήθως επέρχονται αργότερα. Η ίδια ιδιότητα επίσης «επιτρέπει» στο σταφύλι να προλάβει να φτάσει σε υψηλά επίπεδα σακχάρων τα οποία με τη σειρά τους μεταφράζονται σε υψηλά επίπεδα αλκοόλης στο κρασί: ακόμα ένα σήμα κατατεθέν του οίνου από Ασύρτικο. Άλλο ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της ποικιλίας είναι ο σχετικά παχύς φλοιός του καρπού ο οποίος έχει τουλάχιστον διττή σημασία. Αφενώς, όντας πλούσιος σε πολυφαινολικές ενώσεις (κυρίως τανίνες εφόσον αναφερόμαστε σε λευκή ποικιλία), προσδίδει στο κρασί μια τανικότητα που είναι ανεξάιρετο στοιχείο του οργανοληπτικού χαρακτήρα του κρασιού από Ασύρτικο. Αφετέρου, λειτουργεί ως μηχανική προστασία εναντίον ποικίλων πρωτογενών παθογόνων μολύνσεων



Εικόνα 2: Σταφύλι της ποικιλίας Ασύρτικο. (Πηγή: <https://agrotikistegi.gr>, Accessed on: 2/4/2021)

κυρίως από μύκητες όπως ο βοτρυτής (*Botrytis cinerea*), το ωίδιο (*Podosphaera xanthii*, *Erysiphe cichoracearum*) και ο περονόσπορος (*Plasmopara viticola*), αφένως και εναντίον δευτερογενών μολύνσεων από άλλους παθογόνους μικροοργανισμούς όπως τα οξικά βακτήρια (*Acetobacter aceti*). Το τελευταίο χαρακτηριστικό που θα αναφερθεί εδώ, όμως σίγουρα όχι το τελευταίο γενικώς, είναι η σχετική αραιοραγία (ποικίλει ανάλογα με τον κλώνο) (*Εικόνα 2*) που περαιτέρω προστατεύει εναντίον προσβολών από μύκητες λόγω της φυσικής μετρίασης της υγρασίας που παρέχει (Hed et al., 2009).

Το χαμηλό pH, η υψηλή αλκοόλη και η υψηλή περιεκτικότητα σε φαινολικά είναι όλα δείκτες υψηλής ποιότητας, όπως και ενισχυμένου φυσικού δυναμικού παλαίωσης ενός κρασιού: μια ιδιότητα σπάνια παγκοσμίως σε λευκά κρασιά (Jackson, 2009). Τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι μερικοί από τους παράγοντες που καθιστούν το Ασύρτικο μια πολυδυναμική ποικιλία με εξαιρετικά γλυκογραφικά χαρακτηριστικά και ευρεία δυνατότητα για την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων καλλιέργειας και οινοποίησης σε μεγάλο τμήμα του φάσματος της τεχνολογικής ωριμότητας (Σταυρακάκης, 2013). Τα μέχρι τώρα συζητηθέντα σημεία αφορούν όλα το ίδιο το φυτό και τον ίδιο τον καρπό και μπορούν να διατηρήσουν σημαντική σταθερότητα ως παράγοντες ποιότητας ανεξαρτήτως της τοποθεσίας φύτευσης. Παρακάτω παραθέτεται πίνακας με τα χαρακτηριστικά της ποικιλίας Ασύρτικο (*Πίνακας 1*) και παραδείγματα χημικών προφίλ οίνου Ασύρτικο Σαντορίνης (*Πίνακας 2*).

Το ασύρτικο είναι μια πολυδυναμική ποικιλία από την οποία μπορούν να παραχθούν πολλά διαφορετικά στυλ κρασιών. Τα επικρατέστερα στυλ είναι: ξηροί οίνοι δεξαμενής (συνήθως αναφέρονται απλά ως “Σαντορίνη” αν και αυτή η πρακτική στην ονομασία είναι αμφιλεγόμενη), ξηροί οίνοι με υψηλό αλκοολικό τίτλο ωριμασμένοι ή/και παλαιωμένοι σε βαρέλι (Νυχτέρι και Μπρούσκο), ημίξηροι ή ημίγλυκοί οίνοι συνήθως παλαιωμένοι σε βαρέλι και τέλος, φυσικά, ο παραδοσιακός φυσικώς γλυκός οίνος Βινσάντο. Το Brusco και το Mezzo αναφέρονται σε παραδοσιακά κρασιά χωρικής οινοποίησης, ενώ η Σαντορίνη, το

Νυχτέρι και το Vinsanto, είναι τα βασικά επίσημα στυλ οινοποίησης και συνοδεύονται, πλέον, από αυστηρή νομοθεσία ΠΟΠ (ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) 1234/2007 ΑΡΘΡΟ 118 γ, ΠΑΡ/ΦΟΣ 2, 2007).

MUSTS	BAUME	pH	Total acidity (g l ⁻¹ tartaric acid)
NEMEADPu	9.7	2.56	9.2
NEMEASCu	9.8	2.58	9.0
NEMEADPm	14.4	3.11	8.4
NEMEASCm	14.7	2.74	7.6
DRAMA Dpu	11.6	3.07	5.5
DRAMA SCu	11.8	3.22	5.7
DRAMADPm	12.7	3.06	5.2
DRAMASCm	12.9	3.07	5.1
SANTO.DPu	11.3	3.04	6.8
SANTO.SCu	11.1	3	6.5
SANTO.DPm	12.3	3.18	6.1
SANTO.SCm	12.3	3.06	6.3

Πίνακας 1:

Γεωκογραφικά χαρακτηριστικά ασύρτικο από διάφορες περιοχές σε διάφορες ωριμότητες με επιπλέον παράγοντα την εκχύλιση (Kechagia et al., 2013).

Πίνακας 2: Χημικό προφίλ οίνου από Ασύρτικο από διάφορες περιοχές σε διάφορες ωριμότητες με επιπλέον παράγοντα την εκχύλιση (Kechagia et al., 2013).

WINES	alcohol% v/v	Total acidity (g l ⁻¹ tartaric acid)	PH	Absorbance at 420nm	Total Phenolics	Volatile acidity (g l ⁻¹ acidic acid)
NEMEADPu	9,4	9,9	2,63	0,16	14,5	0,14
NEMEADPm	16,2	8,4	3,06	0,44	13,2	0,24
NEMEASCm	16,2	7,9	2,88	0,41	16	0,29
NEMEASCu	10	9,3	2,62	0,43	15,8	0,12
DRAMA Dpu	13,5	5,5	3,22	0,24	11,4	0,13
DRAMADPm	13,8	5,2	3,1	0,17	12,1	0,09
DRAMASCm	14,4	5	3,32	0,49	13	0,1
DRAMA SCu	13,1	5,6	3,35	0,36	13,6	0,09
SANTO.DPu	11,9	6,7	3,04	0,27	14,3	0,06
SANTO.DPm	13,6	6,3	3,28	0,33	15,7	0,06
SANTO.SCm	13,8	6,1	3,16	0,35	17,8	0,09
SANTO.SCu	11,3	6,5	3	0,37	16	0,08

DP

(Direct Pressing):

Απευθείας πάτημα (χωρίς εκχύλιση)

SC (Skin Contact):

Επαφή με τα στέμφυλα (εκχύλιση)

m (mature):

όψιμα

u (unripe):

πρώιμα

1.7 Λευκή Οινοποίηση

Η οινοποίηση των λευκών οίνων γίνεται κατά γενικό κανόνα με τη ζύμωση του γλεύκους που προκύπτει από λευκά σταφύλια και η οποία συμβαίνει αποκλειστικά στον χυμό, χωρίς την παρουσία των στερεών συστατικών του σταφυλιού. Η διαφορά της λευκής με την ερυθρή οινοποίηση είναι ότι η πρώτη δεν χαρακτηρίζεται από την συμπαραμονή των στεμφύλων με το χυμό, με αποτέλεσμα τον περιορισμό της εκχύλισης των διαφόρων συστατικών των στερεών μερών του σταφυλιού. Επομένως κατά την λευκή οινοποίηση ο διαχωρισμός του γλεύκους με τα στέμφυλα πρέπει να γίνεται άμεσα και γρήγορα (Robinson, 2012).

1.7.1 Τρύγος

Ο τρύγος των λευκών σταφυλιών θα πρέπει να γίνεται την κατάλληλη στιγμή ωριμότητας η οποία θα πρέπει να συμπίπτει με το περισσότερο άρωμα. Η κατάλληλη στιγμή εντοπίζεται πριν από την πλήρη ωρίμανση του σταφυλιού έτσι ώστε μια πρώιμη συγκομιδή να δίνει οίνους λεπτούς και διακριτικούς με έντονο πρωτογενές αρωματικό προφίλ. Η πρώιμη συγκομιδή συντελεί επίσης στην παραγωγή οίνων με 11-12% vol αλκοόλης, οίνοι δηλαδή εύκολοι για το καταναλωτικό κοινό. Η πρώιμη κατάσταση του σταφυλιού επηρεάζει, επίσης, σημαντικά την ποιότητα του παραγόμενου οίνου. Είναι γνωστό ότι σταφύλια προσβεβλημένα από σήψη δίνουν οίνους με πικρή και χορτώδη γεύση (Σουφλερός, 1998). Τα σταφύλια θα πρέπει να συγκομίζονται και να μεταφέρονται στο οινοποιείο με την μικρότερη δυνατή ταλαιπωρία, έτσι ώστε να μένουν ακέραια.

1.7.2 Ψύξη

Από την στιγμή που το σταφύλι διαχωρίζεται από το αμπέλι ξεκινούν οξειδωτικές διαδικασίες οι οποίες αλλοιώνουν τον καρπό. Η υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την οξείδωση, επομένως η ψύξη των σταφυλιών στους ~ 8-10 °C για μερικές ώρες (~12) πριν από οποιαδήποτε άλλη επεξεργασία είναι πλέον κοινή πρακτική.

1.7.3 Αποβοστρύχωση

Η αποβοστρύχωση, δηλαδή ο διαχωρισμός της ράγας από τους βόστρυχες, είναι σύνηθης πρακτική αλλά όχι απαραίτητη. Ένας λόγος για τον οποίο ένα οινοποιός μπορεί να επιλέξει να προβεί σε αποβοστρύχωση είναι το γεγονός πως οι βόστρυχες θεωρούνται πως φέρουν χαρακτηριστικά “πράσινα”, άγουρα και στιφά. Ταυτόχρονα, τα μη-αποβοστρυχομένα σταφύλια, επειδή διατηρούν τη δομή τους, στοιβάζονται πιο αραιά με αποτέλεσμα: τη μείωση της ποσότητας σταφυλιού που μπορεί να χωρέσει ένα πιεστήριο, δεύτερον, χαμηλότερη από τη μέγιστη απόδοση του πιεστηρίου (χαμηλότερη ανάκτηση μούστου από μια δεδομένη ποσότητα σταφυλιού), την αύξηση του ποσοστού οινολάσπης. Παρ’όλα αυτά, η συνύπαρξη των βοστρύχων διευκολύνει το διαχωρισμό του γλεύκους κατά την πίεση της σταφυλομάζας και είναι πιθανό να προσδίδει γευστική και αρωματική πολυπλοκότητα στο κρασί. Στη Σαντορίνη η αποβοστρύχωση είναι μια αρκετά κοινή πρακτική: υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες χρησιμοποιείται πάντα, σε ολόκληρη την ποσότητα του σταφυλιού, και άλλες περιπτώσεις στις οποίες δεν χρησιμοποιείται σχεδόν ποτέ. Το αν ένας οινοπαραγωγός θα αποφασίσει να προβεί σε αποβοστρύχωση εξαρτάται εξ ολοκλήρου από αυτό που ο ίδιος θέλει να πετύχει.

1.7.4 Έκθλιψη

Η έκθλιψη των ραγών έχει ως σκοπό, τη θραύση του φλοιού της ράγας και την απελευθέρωση του χυμού και της σάρκας (Σουφλερός, 1998). Μπορεί να πραγματοποιηθεί σε σταφύλι αποβοστρυχομένο ή μη και εφαρμόζεται για δύο πιθανούς (και αμοιβαία αποκλειστικούς) λόγους. Πρώτον, η έκθλιψη μπορεί να λειτουργήσει ως διευκολυντικός παράγοντας για έναν πρώτο διαχωρισμό του γλεύκους, με αποτέλεσμα την γρήγορη ανάκτηση του προρόγου (πρώτος χυμός που εκλύεται χωρίς μηχανική πίεση του σταφυλιού) καθώς γεμίζει ένα πιεστήριο. Αυτή η διαδικασία λέγεται στράγγιση ή προπίεση και ελαττώνει τον όγκο του πιεστηρίου που απαιτείται για την παραλαβή του υπόλοιπου χυμού. Δεύτερον, η έκθλιψη μπορεί να εφαρμοστεί προκειμένου να ακολουθήσει προζυμωτική εκχύλιση.

1.7.5 Προζυμωτική Εκχύλιση (εν ψυχρώ)

Η προζυμωτική εκχύλιση είναι άλλη μια προεραϊτική διαδικασία η οποία προϋποθέτει την έκθλιψη του σταφυλιού (άλλα όχι την στράγγιση του προρόγου) και την παραμονή του πολτού μέσα σε κάποιο μέσο (πιεστήριο ή δεξαμενή) για μερικές ώρες, ιδανικά σε χαμηλή θερμοκρασία (10-12 °C). Με αυτή τη διαδικασία, τα ένζυμα του σταφυλιού αλλά και το όξινο pH του μούστου, που μέχρι πρότείνως βρίσκονταν παγιδευμένα στο εσωτερικό του σταφυλιού, έρχονται σε επαφή με τα στέμφυλα με αποτέλεσμα να στοχεύσουν μια πρώτη ανάκτηση αρωματικών χαρακτηριστικών από το σταφύλι. Επιπλέον, η προζυμωτική εκχύλιση αυξάνει την απόδοση του πιεστηρίου (μεγαλύτερη ανάκτηση μούστου από μια δεδομένη ποσότητα σταφυλιού) και το ποσοστό του προρόγου. Η χρήση απομονομένων εμπορικών ενζύμων κατά τη διάρκεια της προζυμωτικής εκχύλισης είναι αρκετά διαδεδομένη. Μετά το τέλος της προζυμωτικής εκχύλισης πραγματοποιείται η παραλαβή του προρόγου. Εκτός από αρώματικές ενώσεις, υπάρχουν και άλλες ουσίες που ανακτώνται κατ'αυτή τη διαδικασία, π.χ. ταννίνες και ανθοκυάνες, οι οποίες ανάλογα με την ποικιλία ή το στυλ του κρασιού που επιδιώκεται, μπορεί να μην είναι επιθυμητές. Η προζυμωτική εκχύλιση είναι μια αρκετά κοινή πρακτική στην οινοποίηση του Ασύρτικου Σαντορίνης, σπάνια όμως εφαρμόζεται σε όλη την ποσότητα του σταφυλιού.

1.7.6 Πιεστήριο

Στη συνέχεια ακολουθεί η πίεση των στεμφύλων με σκοπό την απόσπαση του υπόλοιπου γλεύκους, που έχει ήδη υποστεί έκθλιψη και στράγγιση. Η πίεση πραγματοποιείται με πιεστήρια είτε συνεχούς είτε μη συνεχούς λειτουργίας.

1.7.7 Απολάσπωση

Οι οινολάσπες απαρτίζονται από μικρά στερεά τμήματα των σταφυλιών, από σκόνη και χρώματα που επικάθονται σε αυτά, από πηκτίνες και άλλες πρωτεϊνικές ενώσεις. Οι οινολάσπες της υποστάθμης εξαρτώνται τόσο από την υγιεινή κατάσταση των

σταφυλιών και την ωριμότητά τους, όσο και από την τεχνική της μηχανικής επεξεργασίας τους, για την παραλαβή του γλεύκους. Η απολάσπωση είναι η διαδικασία διαχωρισμού του μούστου από τις οινολάσπες και είναι ένας ακόμα τρόπος περιορισμού της εκχύλισης των συστατικών των στερεών μερών του σταφυλιού. Η απολάσπωση θεωρείται απαραίτητη κυρίως για τους λευκούς οίνους καθώς τα απολασπώμενα γλεύκη παρουσιάζουν μεγαλύτερη φρεσκάδα, έχουν υψηλότερη οξύτητα και είναι πιο ελαφριά. (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Το άρωμα τους είναι ξεκάθαρο και λεπτό και το χρώμα τους είναι πιο σταθερό και λιγότερο ευαίσθητο στην οξείδωση. Ως μειονέκτημα της απολάσπωσης θεωρείται ότι κατά την διαδικασία αυτή αφαιρούνται από το γλεύκος αμμωνιακές ενώσεις απαραίτητες για την αλκοολική ζύμωση γι'αυτό και προστίθεται εξωτερικά. Διακρίνουμε τρεις τρόπους απομάκρυνσης της υποστάθμης: στατική απολάσπωση, απολάσπωση με φίλτρο κενού ή απολάσπωση με επίπλευση.

Τέλος αξιωματικώς σημειωθεί ότι συχνά οι οινολόγοι χρησιμοποιούν πηκτινολυτικά ενζύμα, καθώς δευκολύνουν σημαντικά, κυρίως, την στατική απολάσπωση, καταστρέφοντας τις πηκτινικές ουσίες. Μερικές από τις πηκτινικές ουσίες ενεργούν ως προστατευτικά κολλοειδή, που παρεμποδίζουν την καθίζηση των στερεών συστατικών (Κυνηγόπουλος και Σουφλερός, 1985).

1.7.8 Προζυμωτικές Κατεργασίες

1.7.8.1 Θείωση

Ο θειώδης ανυδρίτης (SO_2) είναι μια ουσία με διπλή λειτουργία. Πρώτον, λειτουργεί ως αναγωγικό μέσο, δηλαδή δεσμεύει το οξυγόνο πρώτου αυτού προλάβει να δράσει οξειδωτικά στο μούστο ή στο κρασί. Δεύτερον, λειτουργεί ως αντιμικροβιακή ουσία για την πρόληψη ανάπτυξης ανεπιθύμητων μικροβίων. Σε αυτό το στάδιο το SO_2 χρησιμοποιείται και για τους δύο αυτούς λόγους: πρόληψη οξείδωσης του μούστου μέχρι την έναρξη της ζύμωσης και αποφυγή εκκίνησης οποιασδήποτε μη-ελεγχόμενης μικροβιακής δραστηριότητας. Το πιο μεγάλο πλεονέκτημά του SO_2 σε

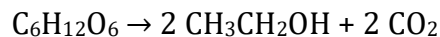
σχέση με άλλες αντιμικροβιακές ουσίες είναι η σχετική ανθεκτικότητα των ζυμών του κρασιού στη δράση του. Το γλεύκος πριν από τη ζύμωση συνήθως θειώνεται καθώς τα λευκά γλεύκη και οι λευκοί οίνοι δεν διαθέτουν επαρκή ποσότητα φαινολικών για την άμυνα τους και οι επιδράσεις της οξείδωσης σε χρώμα και άρωμα γίνονται πιο εμφανείς. (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

1.7.8.2 Διόρθωση Οξύτητας

Στη φάση αυτή μπορεί να ακολουθήσει κάποια προσθήκη για διόρθωση οξύτητας. Στην οινοποίηση λευκών ξηρών οίνων η βελτίωση της οξύτητας γίνεται όταν είναι μικρότερη από 4 g/l ή μεγαλύτερη από 7 g/l, εκφρασμένη σε H₂SO₄. Στην πρώτη περίπτωση, η ολική οξύτητα αυξάνει με προσθήκη τρυγικού οξέος, ενώ στη δεύτερη η μείωση της οξύτητας γίνεται με την προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου. Στις ελληνικές κλιματολογικές συνθήκες επιβάλλεται συχνά μάλλον η αύξηση της οξύτητας, ενώ η ανάγκη ελάττωσης της είναι σπάνια. Γενικά πάντως το ύψος πάντως των διορθώσεων καλό θα ήταν να γίνεται βάση των προτιμήσεων των καταναλωτών.

1.7.9 Αλκοολική ζύμωση

Η αλκοολική ή ζύμωση είναι η αναερόβια εξώθερμη αντίδραση μετασχηματισμού των σακχάρων, κυρίως της γλυκόζης και της φρουκτόζης, σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται από ζύμες *Saccharomyces cerevisiae*, αλλά και από ορισμένα βακτήρια, όπως ο *Zymomonas mobilis*, και μπορεί να περιγραφεί από το γενικό τύπο αντίδρασης:



Παρόλα αυτά, η αλκοολική ζύμωση στο κρασί είναι μια πολύ πιο περίπλοκη διεργασία. Παρόλα αυτά η διαδικασία της αλκοολικής ζύμωσης όπως και η διαδικασία της αναπνοής των ζυμών αρχίζουν με τον ίδιο τρόπο αποικοδόμησης της γλυκόζης προς πυροσταφυλικό οξύ. Ως δευτερεύον προϊόν της ζύμωσης

παράγεται επίσης και γλυκερόλη μέσω της μεταβολικής διαδικασίας της πυροσταφυλικής ζύμωσης. Το κρασί περιέχει περίπου 8 g γλυκερόλης ανά 100 g αιθανόλης. Το μεγαλύτερο ποσοστό της γλυκερόλης παράγεται κατά το πρώτο στάδιο της ζύμωσης και στη συνέχεια ο ρυθμός της μειώνεται δραστικά, χωρίς ποτέ να μηδενιστεί. (RibéreauGayon et al., 2006)

Η γλυκερόλη είναι η πιο σημαντική αλκοόλη του οίνου. Σε συνήθεις συνθήκες οινοποίησης η περιεκτικότητα σε αιθανόλη ανέρχεται έως και 14-15% vol, ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να επιτευχθούν με τη προσθήκης σακχάρων ή συμπυκνωμένου γλεύκος, μια διαδικασία που ονομάζεται ενίσχυση του κρασιού. Οι συνήθεις παράγοντες που ελέγχουν την παραγωγή αιθανόλης είναι το περιεχόμενο σε σάκχαρα, η θερμοκρασία της οινοποίησης και το γένος των ζυμών που χρησιμοποιούνται. Η μεγάλη αντοχή του *S. cerevisiae* στην αιθανόλη δικαιολογεί την ευρεία επικράτηση της χρήσης του στη βιομηχανία. Η περιεκτικότητα ενός κρασιού σε αιθανόλη είναι πρωτεύουσας σημασίας για την σταθεροποίηση του κρασιού, για την παλαίωση του, καθώς και για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του. Η ικανότητα της να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου την καθιστά ως έναν αφυδατικό παράγοντα που επιδρά κατά την κροκίδωση υδρόφιλων κολλοειδών, πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών. Παράλληλα, της προσδίδει απολυμαντικό χαρακτήρα, ο οποίος σε συνδυασμό με την οξύτητα επιτρέπει στο κρασί να διατηρηθεί σε βάθος χρόνου.

Τα τελευταία χρόνια τα περισσότερα οινοποιεία επιλέγουν τον εμβολιασμό με εμπορικές ξηρές ζύμες βιομηχανικά απομονομένων στελεχών, ώστε να εξασφαλίσουν ότι η αλκοολική ζύμωση θα πραγματοποιηθεί με μεγαλύτερο έλεγχο. Αντίθετα, κάποια οινοποιεία, κατά κύριο λόγο τα παραδοσιακά κελάρια (wine-cellars) συνεχίζουν να πραγματοποιούν μόνο την αυθόρμητη αλκοολική ζύμωση καθώς θεωρούν ότι ενισχύει την πολυπλοκότητα των κρασιών τους (Ribéreau-Gayon et al., 2006, Zamora, 2009).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αλκοολική ζύμωση είναι οι εξής:

- οι πηγές άνθρακα και ενέργειας
- οι αλκοόλες
- η θερμοκρασία
- οι αζωτούχες ενώσεις
- το διοξείδιο του θείου (SO₂)
- το οξυγόνο και ο αερισμός
- το CO₂ και η πίεση
- οι βιταμίνες
- τα ανόργανα στοιχεία και οι φαινόλες
- το pH

Οι βασικότερες πηγές άνθρακα και ενέργειας για τις ζύμες είναι η γλυκόζη και η φρουκτόζη.

Παρόλο που ο *S. cerevisiae* παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στην αιθανόλη, όλες οι αλκοόλες είναι τοξικές σε κάποιες συγκεντρώσεις. Η αύξηση της αλκοόλης επηρεάζει τη δράση των ζυμών. Για παράδειγμα, η καταστολή της κατανάλωσης σακχάρου ξεκινάει περίπου σε συγκέντρωση αιθανόλης 2 % (v/v).

Η πορεία της αλκοολικής ζύμωσης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Υψηλές θερμοκρασίες (> 30 °C) μπορεί να προκαλέσουν τον θάνατο ή το σοκ των κυττάρων της ζύμης και να αυξήσουν την πιθανότητα μόλυνσης από θερμοανθεκτικούς μικροοργανισμούς. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες πιθανόν να καθυστερήσουν τόσο την εκκίνηση, όσο και την πορεία της ζύμωσης. Εκτός από την επίδραση στην ανάπτυξη των κυττάρων, σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται μεγαλύτερη εξάτμιση πτητικών συστατικών του κρασιού.

Στις περισσότερες περιπτώσεις το γλεύκος περιέχει αρκετό άζωτο για τη ζύμωση. Όμως, εάν η συγκέντρωση είναι χαμηλή ή περιορισμένη, πιθανόν να επιβραδυνθεί η ζύμωση και να σταματήσει. Η προσθήκη αμμωνιακών αλάτων στο γλεύκος συνεισφέρει στη μείωση των ανώτερων αλκοολών, αλλά και στην αποφυγή

εμφάνισης αναγωγικών ενώσεων όπως το H₂S.

Όσον αφορά το SO₂, σε περιεκτικότητες μέχρι 50 mg/L ποσότητες είναι απίθανο να επηρεάσει τον ρυθμό της αλκοολικής ζύμωσης. Όμως, μπορεί να καθυστερήσει την έναρξή της. Το SO₂ μπορεί να επηρεάσει αξιοσημείωτα τον μεταβολισμό της ζύμης με τη δέσμευση καρβονυλικών ενώσεων (π.χ. ενώσεων ακεταλδεΐδης, πυροσταφυλικού οξέος και α-κετογλουταρικού οξέος) που παράγονται από τη ζύμη. Αυτή η δέσμευση αυξάνει την παραγωγή και την απελευθέρωση τέτοιων ουσιών στο γλεύκος.

Η πορεία της ζύμωσης δεν απαιτεί οξυγόνο. Ακόμα και παρουσία οξυγόνου ο *S. cerevisiae* επιλεκτικά ζυμώνει εξώζες (γλυκόζη και φρουκτόζη) προς αιθανόλη. Ωστόσο, ίχνη οξυγόνου ευνοούν την αλκοολική ζύμωση με το να επιτρέπουν την απευθείας οξειδωση των προδρόμων ενώσεων στην βιοσύνθεση των στερολών και των μεγάλων αλυσίδων ακόρεστων λιπαρών οξέων (ενώσεων που χρειάζονται για την ελαστικότητα των κυτταρικών μεμβρανών και άρα την ανθεκτικότητά τους στα αυξανόμενα επίπεδα αλκοόλης, όπως και τη γενικότερη σωστή τους λειτουργία). Οι οινοποιοί αποφεύγουν την παρουσία αέρα στις ζυμώσεις, καθώς η παρουσία οξυγόνου έχει ως συνέπεια τη σύνθεση ανώτερων αλκοολών και ακεταλδεΐδης.

Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης παράγονται μεγάλες ποσότητες CO₂. Μετά τη απομάκρυνση του CO₂ απομακρύνονται ταυτόχρονα διάφορες πτητικές ενώσεις και παρατηρείται απώλεια αιθανόλης (≈1.0-1.5%) η οποία ποικίλει αναλόγως με τη θερμοκρασία. Οι ανώτερες αλκοόλες και τα μονοτερπένια (Κεφ. 1.9.1.3, σελ. 38) χάνονται κατά τον ίδιο περίπου βαθμό (≈1%). Αξιοσημείωτη είναι η απώλεια που παρατηρείται τόσο στους αιθυλεστέρες όσο και στους οξικούς εστέρες (Κεφ. 1.9.2.2, σελ. 41).

Οι βιταμίνες και τα ανόργανα στοιχεία παίζουν αποφασιστικό ρόλο στον μεταβολισμό της ζύμης ως πρόδρομες ενώσεις ενζύμων ή ως ουσίες απαραίτητες για τα ενεργά κέντρα πολλών ενζύμων. Όμως, γενικά οι απαιτήσεις των ζυμών ικανοποιούνται από την περιεκτικότητα του γλεύκους σε βιταμίνες και ανόργανα

άλατα. Όμως, η συγκέντρωση των φαινολικών ουσιών στο γλεύκος μπορεί να έχει ποικίλες επιδράσεις στην πορεία της ζύμωσης. Για παράδειγμα, οι ανθοκυανίνες μπορεί να διεγείρουν την ζύμωση, ενώ ορισμένες προκυανιδίνες (ολιγομερή λευκοανθοκυανιδινών και κατεχινών) των λευκών σταφυλιών μπορεί να είναι ελαφρά ανασταλτικές.

Το pH επηρεάζει το ρυθμό ζύμωσης, την ανθεκτικότητα των ζυμών στην αλκοόλη και την ατμοσφαιρική πίεση, όπως επίσης και τον μεταβολισμό των ζυμών. Εφόσον αυτή η παράμετρος είναι κεντρικής σημασίας για τη μελέτη, θα συζητηθεί εκτενώς σε ειδικό κεφάλαιο (Κεφ. 1.11.2, σελ. 52).

1.7.10 Μεταζυμωτικές και Προεμφιαλωτικές Διεργασίες

Πρωτού εμφιαλωθεί ένα κρασί ο οινοπαραγωγός οφείλει να ελαχιστοποιήσει τις πιθανότητες αλλοίωσης του κρασιού μέσα στη φιάλη κατά τη συντήρηση σε όσο μεγαλύτερο εύρος συνθηκών (θερμοκρασία, φως, χρόνος) γίνεται. Αυτό γίνεται μέσω μιας σειράς προστατευτικών μέτρων και σταθεροποιήσεων. Οι αλλοιώσεις στις οποίες αναφερόμαστε είναι μη-βλαβερές για την υγεία, όμως είναι σε μεγάλο βαθμό μη-αποδεκτές από τον καταναλωτή, κυρίως για αισθητικούς λόγους. Παρακάτω παραθέτονται οι αρχές των σταθεροποιήσεων που αφορούν τη μελέτη.

1.7.10.1 Ανάδευση Οινολασπών

Κατόπιν του κυτταρικού θανάτου οι ζύμες σταματούν να βρίσκονται σε αιώρηση μέσα στο κρασί και δημιουργούν ίζημα (οινολάσπες). Το κυτταρικό τοίχωμα είναι πλούσιο σε μαννοπρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες και λιπαρά οξέα και λιπίδια τα οποία ελευθερώνονται στο κρασί κατόπιν της βιοδιάσπασης του κυτταρικού τυχώματος (αυτόλυση). Η διάσπαση αυτή καταλύεται είτε από υπολειπόμενα είτε από προστιθέμενα ένζυμα (αυτολυτικά ένζυμα όπως γλουκανάσες και πρωτεϊνάσες) και μπορεί να βοηθηθεί μηχανικά μέσω ανάδευσης, το λεγόμενο *battonage*. Τα στοιχεία που ανακτά το κρασί από τις οινολάσπες επηρεάζουν τόσο τον δομικό χαρακτήρα και την υφή του, όσο και τον αρωματικό χαρακτήρα. Φυσικά, η συχνότητα του

battonage ή ακόμα και το αν θα υπάρξει αυτή η διαδικασία είναι θέμα επιλογής του οينوποιού.

1.7.10.2 **Απολάσπωση**

Η απολάσπωση μπορεί να γίνει είτε αμέσως μετά τη ζύμωση, είτε εφόσον ο οينوποιός κρίνει ότι έχει γίνει επαρκής εκμετάλλευση των οινολασπών μέσω της ανάδουσής τους. Αν έχει υπάρξει ανάδευση, τότε αυτή πρέπει να διακοπεί ούτως ώστε οι οινολάσπες να καθιζύσουν όσο το δυνατόν περισσότερο με τη βαρύτητα. Εάν οι λάσπες είναι υγιείς (δηλαδή δεν έχουν αναγωγικά αρώματα), μπορούν να διατηρηθούν με αρκετή ποσότητα SO₂ και να ξαναχρησιμοποιηθούν αν ο οينوποιός το επιλέξει.

1.7.10.3 **Θείωση**

Σε αυτό το στάδιο προστίθεται SO₂, κυρίως για την προστασία ενάντια της οξειδωσης, άλλα και για την πρόληψη ενάντια μικροβιακών επιμολύνσεων, εφόσον το κρασί είναι βιολογικά ασταθές (π.χ. αν έχει υπολειμματικά σάκχαρα). Συνήθως γίνεται μια πρώτη προσθήκη SO₂ που συνήθως ακολουθείται από μια σειρά περαιτέρω προσθηκών μέχρι την σταθεροποίηση του ελεύθερου SO₂. Το νόμιμο όριο ολικού SO₂ στην Ευρώπη είναι 250 mg/L (*COMMISSION REGULATION (EU) No 59/2014*, 2014).

1.7.10.4 **Κολλάρισμα**

Τα πολυφαινολικά μόρια είναι φυσικές οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στο κρασί και μέσα σε αυτά υπάγονται οι ταννίνες και οι ανθοκυάνες. Οι ταννίνες έχουν την ιδιότητα να αντιδρούν με τις πρωτεΐνες στο ανθρώπινο σάλιο και να τις διαχωρίζουν από το διάλυμά τους με αποτέλεσμα την απώλεια της λιπαντικής δράσης του σάλιου και την εμφάνιση της αίσθησης στυφότητας ή πίκρας (McRae & Kennedy, 2011). Επίσης, μια κατηγορία ταννινών, οι κατεχίνες, είναι ιδιαίτερα επιρρεπής στην οξειδωση και μπορούν να προκαλέσουν αμαύρωση του κρασιού

(Chuang et al., 2011). Πολυφαινολικές ενώσεις βρίσκονται στο φλοιό και τους βόστριχες του σταφυλιού και η περιεκτικότητά σε αυτές εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την ποικιλία και τα στάδια της ωρίμανσης (Kennedy et al., 2007). Επομένως η περιεκτικότητά ενός κρασιού σε πολυφαινόλες επηρεάζεται και από την προζυμωτική εκχύλιση. Κατά κανόνα, τα κρασιά με την υψηλότερη περιεκτικότητά σε πολυφαινολικές ενώσεις είναι τα κρασιά από ερυθρές ποικιλίες. Αν ένα κρασί θεωρηθεί υπερβολικά στυφό ή πιο στυφό από ότι στόχευε ο οινοπαραγωγός, τότε η λύση είναι η αφαίρεση των ταννινών. Αυτό γίνεται με τη χρήση πρωτεϊνούχων σκευασμάτων όπως η ιχθυόκολλα, η αλβουμίνη, η κασεΐνη, η ζελατίνη ή πρωτεΐνες φυτικής προέλευσης (π.χ. πατατίνη). Οι περισσότερες πρωτεΐνες είναι θετικά φορτισμένες στο pH του κρασιού (R. B. Ferreira et al., 2000), ενώ οι πολυφαινολικές ενώσεις είναι αρνητικά φορτισμένες (Vernhet et al., 1996). Το αποτέλεσμα είναι πως οι μόνες έλκονται από της δε που οδηγεί στη δημιουργία πρωτεϊνικών συμπλόκων με αρκετό μέγεθος και βάρος ώστε να καταβυθιστούν φυσικά με τη βαρύτητα (J Robinson & Harding, 2015). Το Ασύρτικο Σαντορίνης μπορεί να είναι μια λευκή ποικιλία, παρ'όλα αυτά σε αυτήν την περίπτωση τάσσεται μαζί με τα κόκκινα κρασιά, καθώς τα επίπεδα ταννικότητάς του είναι αρκετά υψηλά (Gougoulías, 2010). Επομένως, η χρήση τέτοιων σκευασμάτων για την διαχείριση της ταννικότητας είναι αρκετά συχνό φαινόμενο στην παραγωγή κρασιού από Ασύρτικο. Όσον αφορά τις ανθοκυάνες, αυτές οι ενώσεις είναι υπεύθυνες για το χρώμα ενός κρασιού και στις περισσότερες περιπτώσεις ο στόχος είναι η σταθεροποίηση και η προστασία τους και όχι η αφαίρεσή τους, αν και μπορεί να συμβεί και αυτό στην περίπτωση κάποιων ροζέ. Η προστασία και σταθεροποίηση των ανθοκυάνων γίνεται συνήθως με την προσθήκη αραβικού κόμμεως, ένας πολυσακχαρίτης που αποτρέπει τον πολυμερισμό και την καθίζυσή των ανθοκυανών (Vivas et al., 2001). Αυτή η κατεργασία δεν είναι απαραίτητη στα λευκά κρασιά, καθώς η περιεκτικότητά τους σε ανθοκυάνες είναι πολύ χαμηλή και η καθίζυσή τους αμελητέα. Στην περίπτωση που ο στόχος είναι ο αποχρωματισμός ενός κρασιού, το πιο κοινό σκεύασμα είναι η πολυβινυλοπολυπυρρολιδόνη (polyvinylpolypyrrolidone, PVPP): ένα συνθετικό πολυμερές που στοχεύει πιο αποτελεσματικά πολυφαινόλες μικρού βάρους όπως η

ανθοκυάνες και οι κατεχίνες (Gil et al., 2019). Εκτός από την αφαίρεση πολυφαινόλων αυτό καθεαυτό, οι παραπάνω διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως διαυγαστικές μέθοδοι, καθώς οι πολυφαινόλες πολλές φορές παρεμποδίζουν την φυσική διαύγαση των κρασιών μέσω των αντιδράσεων τους με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες (Dufrechou et al., 2015; J Robinson & Harding, 2015, p146-152).

1.7.10.5 Πρωτεϊνική Σταθεροποίηση

Μετά το τέλος της ζύμωσης το κρασί διατηρεί περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες που προέρχονται είτε από το μούστο είτε από τις ζύμες, οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν πρωτεϊνικά θολώματα. Οι μηχανισμοί με τους οποίους αυτό μπορεί να συμβεί δεν είναι απολύτως κατανοητοί αν και οι προτεινόμενες θεωρίες είναι πολλές (Batista et al., 2009; Oh et al., 1980; Pocock et al., 2007; Siebert et al., 1996). Το γεγονός ότι τα πρωτεϊνικά θολώματα φαίνεται να ενθαρρύνονται από τη θέρμανση του κρασιού μπορεί να ευνοεί τη θεωρία που θέλει την μετουσίωση των πρωτεϊνών να είναι βασικός παράγοντας (Van sluyter et al., 2015). επομένως ο μηχανισμός αντιμετώπισης είναι αρκετά γενικευμένος και επικεντρώνεται στην ελάττωση του πρωτεϊνικού φορτίου, παρόλο που αυτό δεν έχει καλή συσχέτιση με την πιθανότητα δημιουργίας πρωτεϊνικού θολώματος (Batista et al., 2009). Όπως προαναφέρθηκε, η συντριπτική πλειοψηφία των πρωτεϊνών είναι θετικά φορτισμένες στο pH του κρασιού, ενώ οι πολυφαινόλες είναι αρνητικές. Με τον ίδιο τρόπο που πρωτεΐνες αφαιρούν πολυφαινόλες έτσι και οι πολυφαινόλες αφαιρούν πρωτεΐνες. Επομένως, οι πολυφαινόλες σταθεροποιούν το κρασί πρωτεϊνικά (Siebert, 1999). Αυτό είναι καλό νέο για τα κόκκινα κρασιά, αλλά όχι και τόσο για τα (περισσότερα) λευκά, στα οποία η πρωτεϊνική σταθεροποίηση γίνεται τεχνητά, συνήθως με την προσθήκη μπετονίτη. Ο μπετονίτης είναι ένα είδος απορροφητικού αργιλώδους ορυκτού που φέρει αρνητικό φορτίο και εξαιρετικά υψηλό μοριακό βάρος, κάτι που τον καθιστά πολύ αποτελεσματικό στην καθίζηση (Hsu & Heatherbell, 1987). Θεωρητικά, αυτό θα ήταν κάτι που θα έπρεπε να μας ενδιέφερε άμεσα, δεδομένου ότι το Ασύρτικο είναι μια λευκή ποικιλία. Ωστόσο σε αυτήν την

περίπτωση το Ασύρτικο τάσσεται μαζί με τα κόκκινα κρασιά, καθώς τα επίπεδα περιεκτικότητας του σε πολυφαινόλες είναι συνήθως αρκετά υψηλά για να εξασφαλίσουν πρωτεϊνική σταθερότητα (Gougioulas, 2010). Αξίζει να σημειωθεί, πως η πρωτεϊνική σταθεροποίηση με μπετονίτη πρέπει να γίνεται μετά από οποιοδήποτε κολλάρισμα με πρωτεΐνες. Αυτό επιβεβαιώνει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα του κολλαρίσματος, αλλά και αποφυγή της επανάκτησης πρωτεϊνικού φορτίου που είναι πιθανό αν το κολλάρισμα έρθει δεύτερο. Ένα μειωνέκτημα του μπετονίτη είναι η πιθανότητα να αυξήσει την περιεκτικότητα ενός κρασιού σε Ca^{+2} (Catarino et al., 2008), πράγμα που μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση ιζήματος όπως θα συζητηθεί στο επόμενο τμήμα του κεφαλαίου.

1.7.10.6 Τρυγική Σταθεροποίηση

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, το τρυγικό οξύ έχει την ιδιότητα να αντιδρά με κατιόντα μετάλλων όπως το K^+ , το Na^+ και το Ca^{+2} και δημιουργεί άλατα με αποτέλεσμα τη μείωση της τιτλοδοτούμενης οξύτητας, τη μεταβολή του pH και τη δημιουργία ιζημάτων ή θολωμάτων. Η πιθανότητα αυτής της αντίδρασης εξαρτάται από το ίδιο το κατιόν, το pH, όπως και τη θερμοκρασία. Το πιο ασταθές από αυτά (δηλ. το πιο επιρρεπές σε κρυστάλλωση) είναι το K^+ , ακολουθούμενο από το Ca^{+2} , το οποίο σε χαμηλά pH είναι ασφαλές και το Na^+ , το οποίο είναι γενικά υδατοδιαλυτό στο pH του σταφυλιού, μούστου ή κρασιού και δεν αποτελεί απειλή (Jackson, 2008). Το K^+ , εκτός από το πιο ασταθές, είναι και το πιο κοινό κατιόν, καθώς βρίσκεται στο σταφύλι και στο κρασί σε συντριπτικά μεγαλύτερες ποσότητες (0.5-2 g/L) από ότι το Ca^{+2} (80-140 mg/L) και το Na^+ (10-40 mg/L). Όσον αφορά το pH, η διαλυτότητα των τρυγικών αλάτων αυξάνεται με την μείωση του pH, την παρουσία της αλκοόλης και την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα ιζήματα τρυγικών αλάτων δεν είναι επιβλαβή για την υγεία, είναι όμως ως ένα βαθμό μη αποδεκτά από τον καταναλωτή. Εφόσον ένας οινοπαραγωγός δεν μπορεί να ελέγξει τη θερμοκρασία στην οποία θα βρίσκεται το κρασί από τη στιγμή που θα φύγει, εμφιαλωμένο, από το οινοποιείο, οφείλει να αποκλείσει όσο το δυνατόν περισσότερο την πιθανότητα δημιουργίας ιζημάτων τρυγικών αλάτων κατά τη

διάρκεια της αποθήκευσης σε οποιοσδήποτε συνθήκες. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι τρυγικής σταθεροποίησης, όπως η χρήση κατιονανταλλακτών και η ηλεκτροδιάλυση, παρ'όλα αυτά σε αυτό το σύγγραμμα θα αναφερθούμε μόνο στους δύο πιο ευρέως διαδεδομένες μεθόδους τρυγικής σταθεροποίησης που συναντώνται ως κοινές πρακτικές στην οινοπαραγωγική ζώνη που μας αφορά. Ο πρώτος τρόπος είναι η λεγόμενη σταθεροποίηση «μέσω ψύξης», όπου το κρασί ψύχεται στους 0 °C για περίπου τρεις μέρες, ούτως ώστε να μειωθεί ή διαλυτότητα των τρυγικών αλάτων και να υποστούν καθίζηση. Είναι επίσης κοινό να χρησιμοποιείται κρεμόριο (κρύσταλλοι όξινου τρυγικού καλίου) το οποίο λειτουργεί ως πυρήνας κρυστάλλωσης και επιταχύνει την διαδικασία (Yorgeo & Vekilon, 2003). Ο δεύτερος τρόπος συμπεριλαμβάνει την χρήση σκευασμάτων που κατά κύρια βάση περιέχουν ουσίες που ονομάζονται προστατευτικά κολλοειδή, τα οποία παρεμποδίζουν, όχι την κρυστάλλωση, αλλά την περαιτέρω μεγέθυνση των κρυστάλλων τρυγικών αλάτων, έτσι ώστε αυτοί να παραμένουν σε αιώρηση και να είναι αόρατοι (Lankhorst et al., 2017). Δύο κλασικά παραδείγματα είναι το πολυασπαρτικό κάλιο (KPA) και η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) (Marchal & Jeandet, 2009). Τόσο η μέθοδος της ψύξης όσο και η χρήση προστατευτικών κολλοειδών εγγυώνται σε ικανοποιητικό βαθμό τη τρυγική σταθεροποίηση όσον αφορά το κάλιο, αλλά καμία από τις δύο δεν εγγυάται την σταθεροποίηση του τρυγικού ασβεστίου. Η μέθοδος της ψύξης είναι πολύ πιο κοστοβόρα, τόσο χρονικά όσο και ενεργειακά, (άρα και οικονομικά και περιβαλλοντολογικά), όμως μπορεί να έχει ως παράπλευρο πλεονέκτημα την πιθανή μείωση του pH του κρασιού (εάν το αρχικό pH είναι χαμηλότερο του 3.66), πράγμα που προστατεύει έμμεσα από την εμφάνιση ιζήματος ουδέτερου τρυγικού ασβεστίου. Ταυτόχρονα τα προστατευτικά κολλοειδή είναι πολύ πιο απλά στη χρήση τους, με πολύ πιο γρήγορη και πολύ λιγότερο κοστοβόρα εφαρμογή, όμως το KPA έχει παρατηρηθεί να καταλύει, πιθανώς την πυρηνογένεση του τρυγικού ασβεστίου, ενώ το CMC έχει ήδη απαγορευθεί στην Αυστραλία. Επομένως, η επιλογή της μεθόδου τρυγικής σταθεροποίησης δεν εννοείται. Τα κρασιά από Ασύρτικο Σαντορίνης έχουν φυσικά υψηλά επίπεδα τρυγικού οξέος της τάξεως του 4-6 g/L. Ταυτόχρονα σημειώνουν χαμηλά επίπεδα K^+ και φυσιολογικά επίπεδα Ca^{+2} (Νταντής, 2019) που σπάνια όμως ξεπερνούν τα

όρια της αστάθειας. Το χαμηλό pH των κρασιών ελαττώνει περαιτέρω την απειλή του ασβεστίου, αφήνοντας το κάλιο ως το κύριο μέλλημα. Επομένως, η πιο κοινή πρακτική στο νησί είναι η χρήση εμπορικών σκευασμάτων. Η ηλεκτροδιάλυση και οι στήλες κατιονανταλλαγής είναι αποτελεσματικές στην μείωση του ασβεστίου, ενώ η εξέλιξη σκευασμάτων για την άμεση σταθεροποίηση του τρυγικού ασβεστίου είναι πολύ πρόσφατη. Στην πραγματικότητα, οι πιο αποτελεσματικοί τρόποι αποφυγής της καταβύθισης τρυγικού ασβεστίου εξακολουθούν να είναι η αποφυγή ή η μέτριαση, όσο το δυνατόν, της χρήσης σκευασμάτων με περιεκτικότητα σε ασβέστιο (π.χ. μπεντονίτης και άλατα ασβεστίου) (Waterhouse et al., 2016h) και η παραμονή του κρασιού μέσα στο μέσο ωρίμανσής του για όσο το δυνατόν περισσότερο χρόνο.

1.8 Η Χημική Σύσταση του Κρασιού

Το κρασί είναι ένα πολυσύνθετο υδρο-αλκοολικό διάλυμα που περιέχει ένα σύνολο 800-1000 χημικών ενώσεων. Τα δύο κύρια συστατικά από τα οποία αποτελείται κατα 98-99% το κρασί είναι το νερό και η αιθανόλη. Εντούτοις, τα βασικά αρωματικά και γευστικά χαρακτηριστικά του κρασιού εξαρτώνται από ένα πλήθος τουλάχιστον 20 επιπλέον ενώσεων, ενώ οι ελαφριές οργανοληπτικές διαφορές ανάμεσα σε κρασιά από διαφορετικές ποικιλίες, οφείλονται σε έναν ακόμα μεγαλύτερο αριθμό συστατικών που περιέχονται στο κρασί (Jackson, 1998). Στις επόμενες σελίδες παραθέεται περιληπτικός πίνακας των κύριων ενώσεων και ουσιών που βρίσκονται στο κρασί (Πίνακας 3).

Πίνακας 3: Περιληπτικά οι κυριότερες χημικές ενώσεις και ουσίες που βρίσκονται στο κρασί με τις τυπικές περιεκτικότητες τους και την προέλευσή τους. Με μπλέ χρώμα υποδεικνύονται ενώσεις που επηρεάζουν τον αρωματικό χαρακτήρα του κρασιού.

(Baroň & Fiala, 2012; Baumes et al., 1986; Cordova & Sumpio, 2009; Curtin et al., 2005; Fowles, 1992; Kramling & Singleton, 1969; Lindorfer et al., 2012; Moreno & Peinado, 2012; Okamura & Watanabe, 1981; Vidal et al., 2003; Waterhouse et al., 2016c, 2016b, 2016e, 2016f, 2016d; Νταντής, 2019)

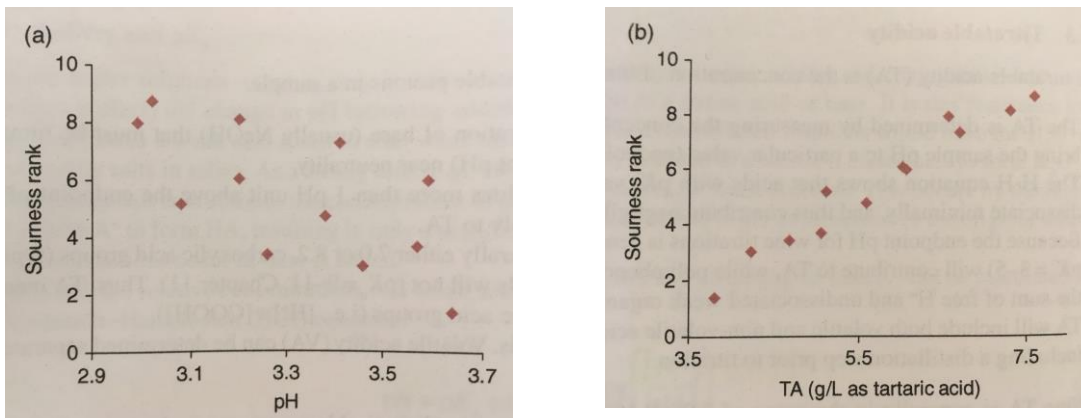
Ομάδα Ενώσεων	Ενώσεις/Ουσίες	Προέλευση	Περιεκτικότητα	Μονάδα Μέτρησης
Αλκοόλες	Αιθανόλη	Ζύμωση	11-15 ¹	%
	Γλυκερόλη	Ζύμωση	7-10 ²	g/L
	Ανώτερες αλκοόλες	Ζύμωση, σταφύλι	250-350	mg/L
	Μεθανόλη	Ζύμωση, διάσπαση πηκτινών	30-35	mg/L
Σάκχαρα	Εξόζες ³ (γλυκόζη, φρουκτόζη)	Σταφύλι, οινολ/κή προσθήκη	1-300 ⁵	g/L
	Πεντόζες ⁴ (αραβινόζη, ξυλόζη)	Σταφύλι, βαρέλι	Ίχνη-1.5	g/L
	Πολυσακχαρίτες ⁴ (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, μαννοπρωτεΐνες, πηκτίνες κ.ά)	Σταφύλι, αυτόλυση, βαρέλι, οινολ/κή προσθήκη	280-430	mg/L
Οργανικά οξέα	Τρυγικό οξύ	Σταφύλι, οινολ/κή προσθήκη	2-6	g/L
	Μηλικό οξύ	Σταφύλι, οινολ/κή προσθήκη	1-6.5 ⁶	g/L
	Κιτρικό Οξύ	Σταφύλι, οινολ/κή προσθήκη	0.1-1 ¹	g/L
	Ηλεκτρικό Οξύ	Σταφύλι (ελάχιστο), κυρίως ζύμωση	0.5-1.5	g/L
	Γαλακτικό Οξύ	Μηλογαλακτική ζύμωση, οινολ/κή προσθήκη	0-6.5	g/L
	Ασκορβικό Οξύ	Οινολ/κή προσθήκη	Ίχνη < 0.1	g/L
	Οξικό οξύ	Μικροβιακή δραστηριότητα, χημική σύνθεση (οξειδωση)	MA ⁷ < 400	mg/L
	Ουρονικά οξέα	Σταφύλι	40-460	mg/L
Φαινολικές Ενώσεις	Πολυφαινόλες/Φλαβονοειδή (ταννίνες, ανθοκυάνες)	Σταφύλι, οινολ/κή προσθήκη	0.2-1.8 ⁸	g/L
	Υδροξυκινναμικά οξέα	Σταφύλι	180-320	mg/L
	Πτητικές φαινόλες	Σταφύλι, βαρέλι, καπνός, <i>Brettanomyces spp.</i>	160-4600	μg/L
Εστέρες	Οξικοί εστέρες	Ζύμωση	100-7700	μg/L
	Αιθυλεστέρες	Ζύμωση, χημική σύνθεση	480-7500	μg/L

Αζωτούχες Ενώσεις	Αμινοξέα (κυρίως προλίνη)	Σταφύλι, ζύμωση, οινολ/κή προσθήκη	350-1500	mg/L
	Πεπτίδια και πρωτεΐνες	Σταφύλι, ζύμωση, οινολ/κή προσθήκη	15-230	mg/L
	Μεθοξυπυραζίνες	Σταφύλι	65-1100	ng/L
Μέταλλα/ Κατιόντα	Κάλιο (K ⁺)	Σταφύλι, οινολ/κή προσθήκη	0.5-2	g/L
	Ασβέστιο (Ca ²⁺)	Σταφύλι, οινολ/κή προσθήκη	80-140	mg/L
	Νάτριο (Na ⁺)	Σταφύλι, οινολ/κή προσθήκη	10-40	mg/L
	Μαγνήσιο (Mg ²⁺)	Σταφύλι, οινολ/κή προσθήκη	60-150	mg/L
Άλλες Ενώσεις	Ισοπρενοειδή/τερπενοειδή	Σταφύλι	0.3-2100	μg/L
	Θειόλες και άλλες θειούχες ενώσεις	Σταφύλι, ζύμωση, χημική σύνθεση	15-390	μg/L
	Αλδεϋδες (κυρίως ακεταλδεϋδη)	Ζύμωση, χημική σύνθεση	5-400	mg/L
	Ακετάλες	Ζύμωση	0.2-9	mg/L
	Βιταμίνες και ιχνοστοιχεία	Σταφύλι, οινολ/κή προσθήκη	Ίχνη	N/A
¹ Δια νόμου (EU) ² 8 g γλυκερόλης παράγονται ανά 100 g αιθανόλης (1 % (v/v) αιθανόλη = 8 g αιθανόλη) ³ Ζυμώσιμα ⁴ Μη-ζυμώσιμα ⁵ Ξηροί οίνοι - Γλυκύς οίνοι (ανάλογα με την νομοθεσία της κάθε χώρας) ⁶ Τα επίπεδα μηλικού οξέος είναι υψηλότερα σε ψυχρά κλίματα και ερυθρές ποικιλίες και μπορούν να μηδενιστούν κατόπιν μηλογαλακτικής ζύμωσης ⁷ MA = Μη Ανιχνεύσιμο ⁸ Τα ερυθρά κρασιά παρουσιάζουν υψηλότερα επίπεδα πολυφαινολικών ενώσεων				

1.9 Το Παράδοξο της Οξύτητας του Ασύρτικου Σαντορίνης

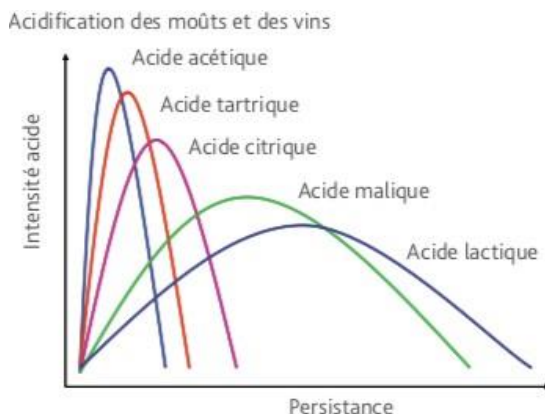
Είναι ευρέως αποδεκτό πως η ολική οξύτητα συσχετίζεται με την αίσθηση οξύτητας ενός κρασιού. Το pH θεωρείται ότι επηρεάζει το στόμα (το λεγόμενο mouthfeel) συνδυαστικά με άλλα στοιχεία όπως η αλκοόλη και οι πολυφαινόλες (Gawel et al., 2017), καθώς και το γεγονός ότι έχει την ιδιότητα να μετουσιώνει τις πρωτεΐνες στο σάλιο, οι οποίες καταβυθίζονται, δημιουργώντας έτσι μια αίσθηση τραχύτητας (όπως οι ταννίνες άλλα με διαφορετικό μηχανισμό). Η ολική οξύτητα συσχετίζεται με την αίσθηση οξύτητας με αρκετά μεγαλύτερη ακρίβεια από ότι το pH (Σχήμα 1) (Waterhouse et al., 2016g), ενώ ταυτόχρονα, η συσχέτιση μεταξύ του pH και της ολικής οξύτητας είναι ασθενής (Plane et al., 1980). Η ολική οξύτητα και η τιτλοδοτούμενη οξύτητα είναι δύο διαφορετικά πράγματα. Η ολική οξύτητα ενός κρασιού ή μούστου αναφέρεται στην ολική περιεκτικότητα σε $-COOH$ και $-COO^-$ (καρβοξυλικές ομάδες και ιόντα), δηλαδή σε οργανικά οξέα. Αυτά είναι κυρίως το τρυγικό, το μηλικό και σε μικρότερο βαθμό το κιτρικό, αλλά και το ηλεκτρικό οξύ και τυπικά συμπληρώνουν το 0,1–3 % του όγκου του σταφυλιού. Η τιτλοδοτούμενη οξύτητα είναι η ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώσει μια βάση (συνήθως NaOH, καυστικό νάτριο) (Boulton et al., 1998). Ωστόσο, ο μούστος και το κρασί εκτός από οργανικά οξέα περιέχουν και κατιόντα (π.χ. K^+ , Na^+), τα οποία εξουδετερώνουν τα οργανικά οξέα σε δεδομένα pH. Η ολική οξύτητα είναι πάντα

Σχήμα 1: **a.** Αίσθηση οξύτητας ως προς το pH, **b.** Αίσθηση οξύτητας ως προς την ολική οξύτητα (TA) (Waterhouse et al., 2016)



υψηλότερη από την τιτλοδοτούμενη οξύτητα εφόσον λαμβάνει υπόψη και τα εξουδετερωμένα οργανικά οξέα τα οποία μια τιτλοδότηση δεν μπορεί να μετρήσει. Η αριθμητική διαφορά μεταξύ των δύο, λοιπόν, αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα σε κατιόντα (Boulton, 1980). Το προαναφερθέν μέτρο που συσχετίζεται καλύτερα με την αίσθηση οξύτητας είναι η ολική οξύτητα, αν και ακόμα και η τιτλοδοτούμενη οξύτητα, θεωρητικά, υπερέχει του pH σε αυτό το κριτήριο. Η τιτλοδοτούμενη οξύτητα είναι αυτό που μετριέται τυπικά σε ένα οινολογικό εργαστήριο καθώς η μέτρηση της ολικής οξύτητας είναι μακράν πιο δύσκολη και συμπεριλαμβάνει τεχνικές όπως η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) ή τη χρήση στήλης ανταλλαγής κατιόντων. Από εδώ και στο εξής θα αναφερόμαστε μόνον στην τιτλοδοτούμενη οξύτητα, εφόσον καμία τεχνική για τη μέτρηση της ολικής οξύτητας δεν χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη και εφόσον τα εμπειρικά δεδομένα περί οξύτητας στο νησί βασίζονται στην κλασική μέτρηση της τιτλοδοτούμενης οξύτητας. Όπως έχει προαναφερθεί, εκτός από το τρυγικό οξύ, το άλλο άκρως σημαντικό οργανικό οξύ στο σταφύλι είναι το μηλικό οξύ. Τα δύο μαζί ευθύνονται για πάνω από το 90 % της τιτλοδοτούμενης οξύτητας του μούστου. Πριν τον περκασμό, το μηλικό οξύ μπορεί να βρίσκεται σε περιεκτικότητα μέχρι και 20 g/L (Morris et al., 1983). Όταν το σταφύλι εισέρχεται στον περκασμό παρατηρείται μια μεταβολική αλλαγή που επικεντρώνεται στο μηλικό οξύ ως πηγή άνθρακα για την ολοκλήρωση απαραίτητων βιοχημικών διαδικασιών όπως της κυτταρικής αναπνοής, της γλουκονοογένεσης και άλλων μονοπατιών που σχετίζονται με την ωρίμανση (Ruffner, 1982). Στα τελικά στάδια της ωρίμανσης το σταφύλι μπορεί να περιέχει 1-6 g/L μηλικό οξύ. Το εύρος αυτής της περιεκτικότητας είναι πραγματικά μεγάλο και η θερμοκρασία παίζει αποφασιστικό ρόλο σε αυτό. Η μικρή διαφορά θερμοκρασίας μέρας και νύχτας γενικά δεν ευνοεί την σύνθεση οργανικών οξέων εξ αρχής, ενώ η υψηλή θερμοκρασία στα τελικά στάδια της ωρίμανσης εντείνει τη μείωση του μηλικού οξέος μέσω της επιτάχυνσης της αποδόμησής του (Ruffner et al., 1976). Επομένως, δεν είναι παράξενο το γεγονός πως η Σαντορίνη βρίσκεται στο κάτω άκρο αυτού του φάσματος, καθώς το μηλικό οξύ σπάνια σπάει το φράγμα του 1-1,5 (σε πραγματικά ακραίες περιπτώσεις) g/L. Ακόμα λιγότερο παράξενο είναι, λοιπόν, και το γεγονός πως η

μηλογαλακτική ζύμωση, ακόμα και στην οινοποίηση των ερυθρών ποικιλιών του νησιού, είναι μια ιδιαίτερος εξωτική πρακτική για τους οινοπαραγωγούς της Σαντορίνης. Αυτό που είναι παράξενο είναι οι υψηλές τιτλοδοτούμενες οξύτητες που παρατηρούνται στο Ασύρτικο Σαντορίνης. Όπως είδαμε το μηλικό οξύ δεν μπορεί να είναι ο ένοχος. Ας εξετάσουμε την υπόθεση του τρυγικού. Το τρυγικό οξύ που βρίσκεται παρόν στο σταφύλι, το μούστο ή το κρασί μπορεί να μειωθεί ποσοτικά μόνο μέσω της αντίδρασής του με κατιόντα που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία τρυγικών αλάτων (Κεφ. 2.6.3, σελ. 66). Τα πιο σημαντικά κατιόντα είναι το K^+ και το Ca^{2+} . Το K^+ είναι πιο σημαντικό καθώς βρίσκεται σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες στο σταφύλι (και στο κρασί) από το Ca^{2+} , ενώ ταυτόχρονα τα άλατα του Ca^{2+} είναι πιο υδατοδιαλυτά, σε pH τόσο χαμηλά όσο της Σαντορίνης. Λόγω της υψηλής παρουσίας Na^+ στο έδαφος της Σαντορίνης και της προτιμησης απορρόφησης αυτού από τα φυτά έναντι του K^+ , το Ασύρτικο Σαντορίνης εμφανίζει χαμηλά επίπεδα K^+ (Νταντής, 2019) που σημαίνει ότι το τρυγικό οξύ μένει σε μεγάλο βαθμό ανέγγιχτο. Αυτό είναι σημαντικό διότι το τρυγικό οξύ είναι το πιο ισχυρό οργανικό οξύ που βρίσκεται στο σταφύλι (Lide, 2004), που σημαίνει πως δίσταται σε μεγαλύτερο βαθμό από τα άλλα οργανικά οξέα, συνεισφέροντας έτσι περισσότερα H^+ (πρωτόνια) και επηρεάζοντας το pH πολύ πιο άμεσα. Επίσης το τρυγικό οξύ έχει την πιο οξεία γεύση και αίσθηση οξύτητας από όλα τα οργανικά οξέα του σταφυλιού (Σχήμα 2). Άρα, η τιτλοδοτούμενη οξύτητα του Ασύρτικου Σαντορίνης αποτελείται κυρίως από τρυγικό οξύ το οποίο, πρώτον, κυμαίνεται σε



Σχήμα 2: Οξίνιση μούστων και κρασιών. Ένταση οξύτητας (y) ως προς τη διάρκεια της αίσθησης (x). Με τη σειρά από αριστερά: οξικό οξύ, τρυγικό οξύ, κιτρικό οξύ, μηλικό οξύ, γαλακτικό οξύ.

Πηγή: Laffort - Tool for Acidification for Musts and Wines

υψηλά επίπεδα, δεύτερον, έχει έντονη οργανοληπτική επίπτωση και, τρίτον, είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει το pH. Το συμπέρασμα είναι πως στην Σαντορίνη το pH συσχετίζεται καλά με την τιτλοδοτούμενη οξύτητα και άρα αποτελεί, ένα καλό μέτρο εκτίμησης της αίσθησης της οξύτητας. Το παράδοξο είναι πως όταν αυτή η συγκυρία συνδυαστεί με την φυσικά υψηλή οξύτητα αυτής της ποικιλίας, το αποτέλεσμα είναι τιτλοδοτούμενες οξύτητες που δεν θα περίμενε ποτέ κανείς να βρει σε ένα τέτοιο κλίμα. Οι υψηλές οξύτητες είναι ένα χαρακτηριστικό των δροσερών και των βορείων περιοχών, όπως η Γερμανία και η Αυστρία. Και όμως, το Ασύρτικο Σαντορίνης μπορεί να συγκριθεί με αυτές όσον αφορά την οξύτητά του.

1.9 Τα Αρώματα στο Κρασί

Υπάρχουν εκατοντάδες αρωματικές ενώσεις που έχουν αναγνωριστεί στο κρασί και πιθανώς ακόμα περισσότερες που δεν έχουν ανακαλυφθεί ακόμα. Αυτό δεν σημαίνει πως κάθε μια από αυτές τις ενώσεις συνεισφέρει στον αρωματικό χαρακτήρα ενός κρασιού. Το κριτήριο του κατά πόσο μια ένωση έχει σημαντικό αντίκτυπο οργανοληπτικά, τόσο στα αρώματα όσο και στις γεύσεις, λέγεται κατώφλι αντίληψης. Το κατώφλι αντίληψης ως μέτρο, είναι ουσιαστικά ο μέσος όρος της κατώτατης συγκέντρωσης μιας ουσίας που είναι αντιληπτή από τον άνθρωπο και μετρείται συνήθως σε $\mu\text{g/L}$ (ppb). Ωστόσο, το πραγματικό κατώφλι αντίληψης για οποιαδήποτε ουσία μπορεί να διαφέρει δραστικά από άτομο σε άτομο (Lawless & Heymann, 1999; Waterhouse et al., 2016a). Όπως και να έχει, τα αρώματα που παρουσιάζονται ανά πάσα στιγμή σε ένα κρασί οφείλονται σε πτητικά μόρια. Η κεντρική ιδέα είναι πάντα η ίδια. Τα πτητικά μόρια είναι μόρια με μικρό μοριακό βάρος (ελαφριά) τα οποία έχουν την ιδιότητα να διαχωρίζονται από το μούστο, το κρασί ή οποιοδήποτε άλλο μέσο στο οποίο περιέχονται έτσι ώστε να ελευθερώνονται στον εναέριο χώρο και να φτάνουν στους οσφρητικούς μας αισθητήρες, οι οποίοι στιγμιαία δεσμεύουν τα μόρια και μέσω αλλαγής της δομής τους ενεργοποιούν μοριακά μονοπάτια τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα την αντίληψη των πτητικών μορίων από τον εγκέφαλο ως μυρωδιά. Πηγές αρωματικών ενώσεων στο κρασί είναι: το σταφύλι, οι μικροοργανισμοί που εμπλέκονται στην

οινοποίηση και εξωτερικοί χημικοί ή βιολογικοί παράγοντες. Τα αρώματα στο κρασί χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους όσον αφορά τη χημική σύσταση των ενώσεων, την προέλευσή τους, τους μηχανισμούς σύνθεσης τους, τη διάρκεια τους στο χρόνο, αλλά κυρίως, τη φάση στη «ζωή» ενός κρασιού κατά την οποία δημιουργούνται. Σε κάθε κατηγορία υπάγονται αρώματα τα οποία είναι φυσιολογικά, άλλα περισσότερο επιθυμητά και άλλα λιγότερο, αλλά και κάποια τα οποία θεωρούνται ελαττώματα και που είναι σε μεγάλο βαθμό μη αποδεκτά. Θα πρέπει να αναφέρουμε, εδώ, πως η λίστα χημικών ενώσεων στις οποίες θα αναφερθούμε σε αυτό το τμήμα δεν είναι σε καμία περίπτωση εξαντλητική, αλλά είναι μια αναφορά των κυριότερων αντιπρόσωπων κάθε οικογένειας ενώσεων που έχουν σημαντικό αντίκτυπο στον αρωματικό χαρακτήρα του κρασιού. Ακόμα, οι παράγοντες που παίζουν αποφασιστικό ρόλο στα αρώματα του κρασιού είναι πολυπληθείς: η ίδια η ποικιλία, το κλίμα, η αμπελουργία, το χρονικό πλαίσιο του τρύγου, η τεχνικές οινοποίησης, η ωρίμανση και η παλαίωση, όλα επηρεάζουν με διαφορετικό τρόπο. Με αυτούς τους παράγοντες θα ασχοληθούμε στα πλαίσια της σχετικότητάς τους με αυτή τη μελέτη.

1.9.1 Πρωτογενή Αρώματα

Τα πρωτογενή αρώματα είναι τα αρώματα που προέρχονται από ενώσεις που βρίσκονται παρούσες στο σταφύλι οι οποίες περνούν στο κρασί. Εδώ έχουμε δύο κατηγορίες: ελεύθερα αρωματικά μόρια (εν γένει πτητικά και αρωματικά) και δεσμευμένοι αρωματικοί πρόδρομοι (μη-πτητικοί και μη-αρωματικοί). Ένας από τους παράγοντες που επηρεάζει την περιεκτικότητα του σταφυλιού σε ενώσεις αυτής της κατηγορίας είναι και η ίδια η ποικιλία (Aubry et al., 1997; Guth, 1997; Roujou de Boubee et al., 2000). Επομένως, τα αρώματα που παρουσιάζονται ως αποτέλεσμα αυτών χαρακτηρίζονται ως ποικιλιακά. Τα ελεύθερα αρωματικά μόρια και οι δεσμευμένοι αρωματικοί πρόδρομοι βρίσκονται κατά κύρια βάση στη δομή του σταφυλιού και περνούν στο μούστο κατά τη διάρκεια της εκχύλισης (Κεφ. 1.7.5, σελ.18)(Marais, 2017; Ryona et al., 2009).

1.9.1.1 Ελεύθερα Αρωματικά Μόρια

Ελεύθερα αρωματικά μόρια βρίσκονται στο σταφύλι σε δυο μεγάλες ομάδες χημικών ενώσεων: πυραζίνες και τερπένια.

1.9.1.2 Πυραζίνες

Οι πυραζίνες είναι ηλεκτροχημικά σταθερές με αρώματα μακρόβια (Alberts et al., 2013) που χαρακτηρίζονται κατά κύρια βάση ως φυτικά. Οι πιο χαρακτηριστικές πυραζίνες είναι: η 3-ισοβουτυλική-2-μεθοξυπυραζίνη (πράσινη πιπεριά), η 3-ισοπροπυλική-2-μεθοξυπυραζίνη (IPMP) (ασπάραγος, μπιζέλια, γήινα αρώματα) και το ανθρανιλικό μεθύλιο (συνθετικό σταφύλι). Οι πυραζίνες υπάρχουν στις κόκκινες ποικιλίες σε πολύ μεγαλύτερα επίπεδα (μέχρι 10 ng/L) από ότι στις λευκές (~ 1 ng/L) (Godelmann et al., 2007). Ενώ σε κάποια κρασιά, σε κάποια Sauvignon Blanc, μπορούν να προσδώσουν μια ισορροπημένη αρωματική πολυπλοκότητα, σε πολλές περιπτώσεις οι οινοποιοί επιλέγουν να αποφύγουν υψηλές περιεκτικότητες σε πυραζίνες προκειμένου να μην υπερκαλύψουν τον φρουτώδη αρωματικό χαρακτήρα του κρασιού, ιδιαίτερα σε κόκκινα κρασιά (Hein et al., 2009) όπως αυτά από Cabernet Sauvignon.

1.9.1.3 Τερπενοειδή

Τα τερπενοειδή ή τερπένια είναι μια ευρεία ομάδα υδρογονανθράκων, εκ των οποίων τα μονοτερπένια, τα σесκιτερπένια και τα C₁₃-νορισοπρένια είναι αυτά που φέρουν οινολογικό ενδιαφέρον. Μόνο ένα μικρό κλάσμα των τερπενίων, κυρίως μονοτερπένια και σесκιτερπένια, υπάρχει σε «ελεύθερη» μορφή, ενώ το μεγαλύτερο μέρος τους βρίσκεται στη μορφή «δεσμευμένων» μη-αρωματικών γλυκοζιτών (95 %) (Zoecklein et al., 1997). Τα πιο έντονα αρωματικά τερπένια είναι τα μονοτερπένια όπως η νερόλη (ανθικά, εσπεριδοειδή), η γερανιόλη (ανθικά, εσπεριδοειδή) και η σιτρονελόλη (τριαντάφυλο, εσπεριδοειδή). Ενώ, ένα διάσημο σесκιτερπένιο είναι το rotundone (αντιληπτό ως άρωμα μαύρου πιπεριού), το οποίο βρίσκεται σε αφθονία στην ποικιλία Syrah.

Οι γλυκοζίτες των τερπενίων είναι μη-πτητική και μη-αρωματικοί, εφόσον το εν δυνάμει αρωματικό μόριο είναι «αγκιστρωμένο» σε ένα μη-πτητικό μόριο (σε αυτήν την περίπτωση γλυκόζη) από το οποίο πρέπει να διαχωριστεί προκειμένου να αποκτήσει αρωματικές ιδιότητες. Η υδρόλυση του γλυκοσιδικού δεσμού (γλυκοζυλίωση) καταλύεται, είτε χημικά στο όξινο περιβάλλον του μούστου ή του κρασιού, είτε βιοχημικά από ένζυμα όμως η β-γλυκοσιδάση και κάποιες πεκτινάσες, κυτταρινάσες και ημικυτταρινάσες. Στην περίπτωση της όξινης υδρόλυσης, η υδρόλυση δεν εγγυάται, καθώς κάποιοι γλυκοζίτες δεν είναι υδατοδιαλυτοί στο pH του κρασιού, ενώ στην περίπτωση της ενζυματικής γλυκοζυλίωσης η υδρόλυση εγγυάται (Sarry & Günata, 2004).

Είτε είναι ελεύθερα είτε έχουν προέλθει από υδρόλυση κάποιου προδρόμου, τα μονοτερπένια πολλές φορές συνεχίζουν να υποβάλλονται σε περαιτέρω χημικές μεταβολές στο pH του μούστου με αποτέλεσμα την μετατροπή τους σε άλλα μονοτερπένια. Για παράδειγμα η γερανιόλη έχει την τάση να μετατρέπεται σε λιναλοόλη, α-τερπινόλη (άρωμα πασχαλιάς) ή νερόλη (επίσης ανθικός αρωματικός χαρακτήρας), ενώ η λιναλοόλη αντίστοιχα σε 1,8-κινεόλη (ευκαλυπτόλη, άρωμα ευκάλυπτου) (Carone et al., 2011).

Τέλος, ένα κλάσμα μονοτερπενίων βρίσκεται στο σταφύλι στη μορφή διολών (πολυυδροξυλιωμένα τερπένια) ή γλυκοζιτών διολών. Οι διόλες αυτές είναι ευάλωτες τόσο σε ενζυμικές όσο και σε χημικές μεταβολές όπως όξινη υδρόλυση ή οξειδωτική διάσπαση, λειτουργώντας ως πρόδρομοι διαφορετικών αρωματικών τερπενίων από αυτά από τα οποία προέρχονται. Για παράδειγμα, η διόλη της γερανιόλης μετατρέπεται ενζυμικά σε διόλη της σιτρονελόλης ή οποία μπορεί περαιτέρω να υδρολυθεί χημικά στο μονοτερπένιο (-)-cis-Rose oxide, το οποίο έχει ανθικό χαρακτήρα (Koslitz et al., 2008). Η ουσία εδώ είναι πως μερικές φορές η υδρόλυση ενός αρωματικού προδρόμου μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση άλλου αρωματικού προδρόμου, ενώ στην περίπτωση αυτή περισσότερο από ένα βήματα χρειάζονται για την απελευθέρωση του τελικού αρωματικού μορίου.

1.9.1.4 Τα Πρωτογενή Αρώματα και ο Τρύγος

Εκτός από την ποικιλία, μεγάλο ρόλο στην περιεκτικότητα του σταφυλιού σε πυραζίνες και τερπένια παίζουν και τα στάδια της ωρίμανσης, όπως και η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του περκασμού. Όσον αφορά τις πυραζίνες, οι συγκεντρώσεις τους κορυφώνονται 1-2 εβδομάδες πριν τον περκασμό και από εκεί και πέρα ξεκινά η αποδόμηση τους, με την υψηλή θερμοκρασία να επιταχύνει αυτή τη διαδικασία (Scheiner et al., 2009). Αντίθετα, η σύνθεση των τερπενίων ξεκινά μετά τον περκασμό, κορυφώνεται μερικές εβδομάδες μετά και μπορεί να συνεχιστεί για αρκετό καιρό ακόμα και μετά την εμπορική ωρίμανση του σταφυλιού (Ryona & Sacks, 2013). Επομένως, η απόφαση του χρονικού πλαισίου της εκκίνησης του τρύγου είναι υψίστης σημασίας και οι οινοπαραγωγοί έχουν τη δυνατότητα, ακόμα και σε αυτό το πρώιμο στάδιο της παραγωγής, να ξεκινήσουν να διαμορφώνουν τον τελικό αρωματικό χαρακτήρα του κρασιού.

1.9.2 Δευτερογενή Αρώματα

Ενώσεις που δημιουργούνται με τη διαμεσολάβηση μικροβιακής δραστηριότητας. Η κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνει αρώματα που εμφανίζονται ως αποτέλεσμα de novo σύνθεσης αρωματικών ενώσεων ως υποπροϊόντα των μεταβολικών διαδικασιών των μικροοργανισμών να εμπλέκονται στην οινοποίηση: ζύμες (*Saccharomyces spp.* και *Torulasporea spp.*) για την αλκοολική ζύμωση και βακτήρια (*Oenococcus floci*) για τη μηλογαλακτική ζύμωση. Εκτός αυτού συμπεριλαμβάνει και ενώσεις που προέρχονται από μικροβιακές επιμολύνσεις, οι οποίες δεν είναι σκόπιμο κομμάτι της οινοποίησης.

1.9.2.1 Αρώματα Ζύμωσης – Ανώτερες Αλκοόλες

Οι ανώτερες αλκοόλες είναι υποπροϊόντα του μεταβολισμού αμινοξέων και δεν πρέπει να συγχέονται με την αιθανόλη που είναι το βασικό προϊόν της ζύμωσης και που προέρχεται από τον καταβολισμό των σακχάρων (γλυκόλυση) και των αμινοξέων (Μονοπάτι του Έρλικ) (Grzegorz et al., 2015). Οι βασικότερες

δευτερογενής ανώτερες αλκοόλες είναι: 2-μεθυλοβουτανόλη, 1-προπανόλη, 2-μεθυλοπροπανόλη, 1-βουτανόλη, 1-πεντανόλη, 2-φαινυλεθανόλη, 3-μεθυλοθειοπροπανόλη, τυροσόλη και τρυπτοφόλη. Μια πολύ κοινή ανώτερη αλκοόλη είναι η εξαν-1-όλη, η οποία όμως βρίσκεται στο σταφύλι και άρα ανήκει στα πρωτογενή αρώματα. Η εξαν-1-όλη έχει οσμή τριαντάφυλλου και μαζί με τη 2-φαινυλαιθανόλη που φέρει άρωμα μελιού και τριαντάφυλλου, είναι οι μόνες ανώτερες αλκοόλες με ευχάριστη μυρωδιά. Οι περισσότερες ανώτερες αλκοόλες χαρακτηρίζονται από αρώματα βιομηχανικών διαλυτών ή καυσίμου (V. Ferreira et al., 2000; Lee & Cooley, 1981) τα οποία είναι μη-θεμιτά στο κρασί.

1.9.2.2 Αρώματα Ζύμωσης – Εστέρες

Οι εστέρες είναι οι ενώσεις με το μεγαλύτερο αντίκτυπο στον αρωματικό χαρακτήρα ενός κρασιού. Αντίθετα με τα περισσότερα φρούτα, το σταφύλι παρουσιάζει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικούς εστέρες (Kalua & Boss, 2009). Επομένως οι εστέρες που μας ενδιαφέρουν είναι κάποιοι από αυτούς που παράγονται κατά την οινοποίηση και συγκεκριμένα δύο ομάδες αυτών: οι αιθυλεστέρες και οι οξικοί εστέρες. Σίγουρα υπάρχουν πολύ περισσότερες εστερικές ενώσεις, οι περισσότερες από αυτές όμως (π.χ. γ-λακτόνες) βρίσκονται στο κρασί σε επίπεδα χαμηλότερα από το κατώτατο κατώφλι αντίληψης και επηρεάζουν τον αρωματικό χαρακτήρα του κρασιού μόνο μέσω μιας συνολικής συμβολής.

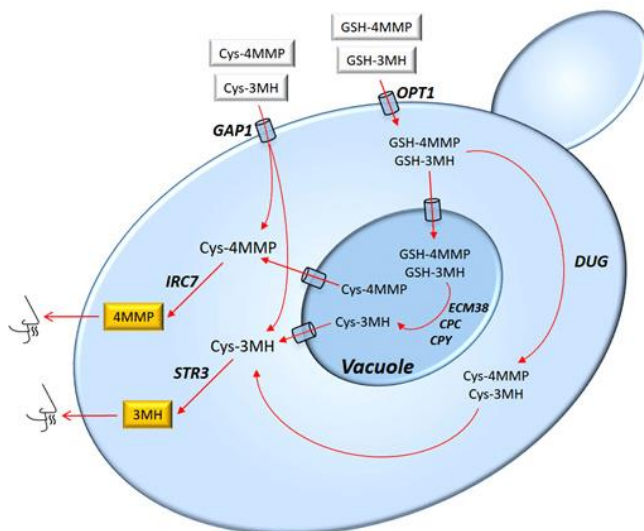
Οι πιο συνήθεις εστέρες δημιουργούνται από την χημική ή ενζυμική εστεροποίηση καρβοξυλικών οξέων (οργανικά οξέα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα) με αλκοόλη. Εφόσον η πιο κοινή αλκοόλη στο κρασί είναι η αιθανόλη, το αποτέλεσμα είναι αιθυλεστέρες, οι πιο ισχυροί αρωματικά είναι οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (Fatty Acid Ethyl Esters, FAEE) οι οποίοι δημιουργούνται ενζυμικά και είναι από τις πιο αρωματικά ισχυρούς εστέρες. Οι περισσότεροι αιθυλεστέρες γίνονται αντιληπτοί κυρίως ως γλυκά, φρουτώδη αρώματα. Παραδείγματα συμπεριλαμβάνουν τον βουτανοϊκό αιθυλεστέρα (μήλο), τον οκτανοϊκό

αιθυλεστέρα (ροδάκινο), και τον δεκανοϊκό αιθυλεστέρα (φράουλα). Μια κλασική εξαίρεση είναι ο οξικός αιθυλεστέρας ο οποίος χαρακτηρίζεται από άρωμα βιομηχανικού διαλύτη (ασετόν) και που είναι υπεύθυνος για το ελάττωμα της πτητικής οξύτητας: ένας από τους πιο σοβαρούς και δύσκολους εχθρούς του οινοπαραγωγού καθώς είναι μη αναστρέψιμη και ιδιαιτέρως δύσκολη στη διαχείρισή της. Τα επίπεδα FAEE τείνουν να μένουν σταθερά κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης ή παλαίωσης επομένως τα αρώματά τους είναι μακρόβια (Waterhouse et al., 2016g). Αντίθετα, οι αιθυλεστέρες από άλλα καρβοξυλικά οξέα τείνουν να αυξάνονται με το χρόνο (Κεφ. 1.9.3.3, σελ. 48) (Makhotkina & Kilmartin, 2012).

Οι οξικοί εστέρες δημιουργούνται από την ενζυμική ακετυλίωση αλκοόλων κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Σε αυτήν την περίπτωση το υπόστρωμα είναι οι προαναφερθείσες ανώτερες αλκοόλες ή γηγενείς αλκοόλες του σταφυλιού όπως η εξαν-1-όλη. Οι οξικοί εστέρες έχουν και αυτοί επιθυμητά αρώματα και ο πιο διάσιμος από αυτούς είναι ο 3-βουτυλεστέρας, ο οποίος μυρίζει μπανάνα και μπορεί να βρεθεί στο κρασί σε επίπεδα πολύ υψηλότερα από το κατώτατο κατώφλι αντίληψης του (Sumbly et al., 2010). Δεν είναι τυχαίο άλλωστε το γεγονός πως η μπανάνα είναι κλασικό άρωμα ζύμωσης. Οι οξικοί εστέρες τείνουν να υδρολύονται στο pH του οίνου πιο γρήγορα από τους αιθυλεστέρες, επομένως τα επιπεδά τους μειώνονται κατά την αποθήκευση ή παλαίωση του κρασιού (Makhotkina & Kilmartin, 2012), καθιστώντας τα αρώματά τους βραχύβια.

1.9.2.3 Αρώματα Ζύμωσης - Θειόλες και Θειούχες Ενώσεις

Κατά τη διάρκεια της οινοποίησης κάνουν την εμφάνισή τους πολλές θειούχες ενώσεις ως άμεσα αποτελέσματα των ζυμών. Οι θειούχες ενώσεις λέγονται θειόλες και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω ανάλογα με την προέλευση τους σε: θειόλες που προέρχονται από τον μεταβολισμό ανόργανων πηγών θείου (ε: θειάφι και θειώδης ανυδρίτης) και θειόλες που προέρχονται από προδρόμους στο σταφύλι, όπως θειούχα αμινοξέα (μεθειονίνη και κυστεΐνη), πεπτίδια (π.χ. ανηγμένη



Σχήμα 3: Απλουστευμένος μηχανισμός έκφραση των θειόλων 4-MMP και 3-MH, μέσω του μεταβολισμού GSH και συμπλόκων κυστεΐνης.

OPT1/GAP1: περμεάσες

Vacuole: κυτταρικό κενό

DUG: εναλλακτικό μεταβολικό μονοπάτι

ECM38: υδρολάση γλουταθειόνης

CPC: Chromosome Passenger Complex (κινάση)

CPY: καρβοξυπεπτιδάση Υ

IRC7/STR3: β-λυάσες

οι ποικιλιακές θειόλες έχουν επιθυμητά φρουτώδη αρώματα. Σημαντικές ποικιλιακές θειόλες είναι: η 3-μερκαπτοεξαν-1-όλη (3-MH) (φκρέιπφρουτ, φρούτο το πάθους), η 4-μερκαπτο-4-μεθυλοπενταν-2-όλη (4-MMP) (γκουάβα) και η 4-μερκαπτο-4-μεθυλοπενταν-2-όλη (4MMP-OH) (εσπεριδοειδή). Μία ποικιλία διάσημη για τις θειόλες της είναι το Sauvignon Blanc, το οποίο στη γεννέτηρά του, τη Γαλλία, εκράζει έντονα το άρωμα του φρεσκοκουρεμμένου γκαζόν και του ασπάραγγου, ενώ σε πιο θερμά κλίματα, όπως στη Νέα Ζηλανδία, εμφανίζει πιο έντονα το φρούτο του πάθους και το χαρακτηριστικό *piri de chat* (ούρα γάτας), το οποίο έχει πολλούς θερμούς υποστηρικτές παγκοσμίως. Ένα συνοπτικό μεταβολικό μονοπάτι έκφρασης ποικιλιακών θειόλων φαίνεται στο Σχήμα 3 (Belda et al., 2017). Στον αντίποδα έχουμε κάποιες διαβόητες θειόλες ανόργανης προέλευσης όπως η μεθανοθειόλη (βιολογική αποσύνθεση) και η αιθανοθειόλη (κρεμμύδι, βραστό λάχανο). Οι τελευταίες είναι ενώσεις που μπορεί να είναι υπεύθυνες για τελευταία

γλουταθειόνη) και σύμπλοκα αυτών (Peyrot des Gachons et al., 2002; Starkenmann et al., 2008). Η θειόλες της δεύτερης κατηγορία χαρακτηρίζονται ως ποικιλιακές ή πολυλειτουργικές. Ένα ένζυμο που έχει συσχετιστεί με τον καταβολισμό της ανηγμένης γλουταθειόνης (GSH) και συνεπώς, με την σύνθεση ποικιλιακών

θειόλων είναι η β-λυάση (Gros et al., 2013). Το ένζυμο αυτό είτε εκφράζεται από τις ίδιες τις ζύμες, ανάλογα πάντα με το στέλεχος (Murat et al., 2001), είτε προστίθεται σε απομονωμένη μορφή από τον οινολόγο. Τυπικά

αρώματα που μπορούν να κάνουν την εμφάνιση τους στο κρασί κατά τη διάρκεια της οινοποίησης ή και αργότερα. Όπως είπαμε, εκτός από τις θειόλες οι ζύμες παράγουν και άλλες θειούχες ενώσεις, κυρίως είναι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους και χαρακτηρίζονται από δυσοδία. Για παράδειγμα το H₂S (υδρόθειο) μυρίζει χαρακτηριστικά σαν «κλούβιο αυγό», και διάφορα σουλφίδια, όπως το διμεθυλοσουλφίδιο και το διαιθυλοσουλφίδιο θυμίζουν βιολογική αποσύνθεση και κρεμμύδι ή λάστιχο αντίστοιχα. Ας πάρουμε ως παράδειγμα τη σύνθεση του H₂S. Η κεντρική ιδέα είναι πως, για τις ζύμες, κάθε πηγή θείου (οργανική ή ανόργανη) είναι πηγή δομικού υλικού για τα πολύ σημαντικά θειούχα αμινοξέα μεθειονίνη και κυστεΐνη, χωρίς τα οποία πολύ απλά δεν θα υπήρχαν πρωτεΐνες. Το H₂S είναι ένα φυσιολογικό μεταβολικό υποπροϊόν του καταβολισμού των προαναφερθέντων πηγών θείου, το οποίο συμβάλει, τελικά, στη σύνθεση μεθειονίνης και κυστεΐνης (Rauhut, 2009). Διάφοροι παράγοντες, όπως χαμηλά επίπεδα αφομιώσιμου αζώτου (Yeast Assimilable Nitrogen) μπορούν να θέσουν αυτά τα μεταβολικά μονοπάτια σε υπερλειτουργία, με αποτέλεσμα την δυσανάλογη σύνθεση δύσοδων θειούχων ενώσεων όπως το H₂S (Jiraneck et al., 1995). Επιπλέον, τα ίδια ένζυμα που λαμβάνουν μέρος σε αυτά τα μεταβολικά μονοπάτια, συνεχίζουν να υπάρχουν στο κρασί και να είναι λειτουργικά για κάποιο χρονικό διάστημα μετά τον κυτταρικό θάνατο των ζυμών, όπου η δισουλφιδική αναγωγή μπορεί να συνθέσει H₂S από SO₂ έως και 10 μέρες μετά το τέλος της ζύμωσης (Spiropoulos et al., 2000), ενώ άλλα ένζυμα μαζί με το προαναφερθέν συνεχίζουν να απελευθερώνονται στις οινολάσπες κατά την αυτόλυση των ζυμών.

1.9.2.4 Πτητικές Φαινόλες

Το τελευταίο είδος αρωματικών προδρόμων στο οποίο θα αναφερθούμε είναι οι πρόδρομοι των πτητικών φαινολών οι οποίες υπάρχουν στο σταφύλι στη μορφή τρυγικών εστέρων υδροξυκινναμικών οξέων όπως το κουμαρικό οξύ, φουρφουρικό οξύ (Baranowski & Nagel, 1981) ή ως γλυκοζίτες πτητικών φαινολών (Rodriguez Bencomo et al., 2008). Αυτές οι ενώσεις υπόκεινται σε χημική αποκαρβοξυλίωση ή γλυκοζυλίωση κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ελευθερώνοντας πτητικές φαινόλες

όπως: η 4-βινυλοφαινόλη (4-VP, φαρμακευτικά αρώματα) και η 4-βινυλογουαϊκόλη (4-VG, καπνός, νοσοκομειακή γάζα) (Chatonnet et al., 1993). Η φαρμακευτική μυρωδιά που συνοδεύει αρκετές πτητικές φαινόλες θεωρείται μη επιθυμητή.

1.7.2.5 Αρώματα Μηλογαλακτικής Ζύμωσης

Εκτός από την αλκοολική ζύμωση, μια κοινή πρακτική είναι η μηλογαλακτική ζύμωση, κατά την οποία L-μηλικό οξύ μεταβάλλεται σε L-γαλακτικό οξύ από γαλακτικά βακτήρια (π.χ. *Oenococcus spp.*, *Lactobacilli spp.*). Η μηλογαλακτική ζύμωση συνηθίζεται ειδικά στα κρασιά από ερυθρές ποικιλίες. Τα αρώματα της μηλογαλακτικής ζύμωσης θυμίζουν γαλακτοκομικά προϊόντα όπως το γιαούρτι, το βούτυρο και η κρέμα και οφείλονται σε κάποια υποπροϊόντα του μεταβολισμού του μηλικού οξέος όπως το διακετύλιο, η ακετοΐνη και η 2-3-βουτανοδιόλη. Τέλος η μηλογαλακτική ζύμωση μπορεί αυξήσει την πτητική οξύτητα ενός κρασιού, καθώς πολλά είδη γαλακτικών βακτηρίων παράγουν οξικό οξύ ως υποπροϊόν του μεταβολισμού σακχάρων ή αλκοόλης (Ruiz et al., 2012).

1.9.2.6 Αρώματα Μικροβιακής Επιμόλυνσης - Πτητική Οξύτητα

Αναφερθήκαμε ήδη στον οξικό αιθυλεστέρα και το ελάττωμα της πτητικής οξύτητας που μπορεί να προκύψει ως παράγωγο της αλκοολικής ή μηλοκαλακτικής ζύμωσης. Σαν να μην έφταναν αυτά, πτητική οξύτητα μπορεί να δημιουργηθεί από άλλους μικροοργανισμούς, όπως τα οξικά βακτήρια (*Acetobacter aceti*) κ.ά. Τα οξικά βακτήρια μετατρέπουν σάκχαρα ή αλκοόλη σε οξικό οξύ και οξικό αιθυλεστέρα, το οποίο είναι εξίσου ένοχο σε αυτό που ονομάζουμε πτητική οξύτητα. Στην πραγματικότητα το οξικό οξύ είναι συνήθως υπεύθυνο για παραπάνω από 90 % της πτητικής οξύτητας. Παρ'όλα αυτά το ελάττωμα γίνεται πραγματικά αντιληπτό όταν τα επίπεδα του, πιο έντονου αρωματικά, οξικού αιθυλεστέρα αρχίζουν να αυξάνονται (Bartowsky, 2009; Fugelsang & Edwards, 2007).

1.9.2.7 **Αρώματα Μικροβιακής Επιμόλυνσης - «Ο φελλός»**

Άλλο ένα κλασικό παράδειγμα αυτής της υποκατηγορίας είναι η ένωση TCA (2, 4, 6-τριχλωροανισόλη) η οποία συντίθεται από μύκητες, παρουσία χλωροφαινόλων. Οι χλωροφαινόλες μπορούν να δημιουργηθούν σε οποιοδήποτε μέσω ξύλινης προέλευσης όπως βαρέλια, χαρτοκιβώτια, φυσικοί φελλοί, ημιφυσικοί φελοί και οποιαδήποτε ξύλινη κατασκευή μέσα σε ένα οινοποιείο, που έχει έρθει σε επαφή με Cl⁻ (χλώριο) σε οποιοδήποτε στάδιο της διαχείρισης και που δεν είναι επαρκώς αποστειρωμένο. Το TCA γίνεται αντιληπτό ως μυρωδιά μούχλας, βρεμμένου χαρτονιού, ή παλιού. (Sefton & Simpson, 2005). Ο πιο συνήθης ένοχος είναι οι φυσικοί φελλοί, επομένως το ελάττωμα αυτό είναι γνωστό και ως το ελάττωμα του φελλού (cork taint).

1.9.2.8 **Αρώματα Μικροβιακής Επιμόλυνσης – «Brett»**

Ο όρος αυτός αναφέρεται σε ακόμα ένα αρωματικό ελάττωμα και προέρχεται από το γένος του μύκητα που το προκαλεί: *Brettanomyces spp.* Οι ενώσεις που προκαλούν αυτό το ελάττωμα είναι κάποιες πτητικές φαινόλες. Όντως, και οι *Saccharomyces* και *Brettanomyces* μπορούν να απελευθερώσουν πτητικές φαινόλες από τρυγικούς εστέρες υδροξυκιναμικών οξέων ή γλυκοζίτες πτητικών φαινόλων. Παρόλα αυτά, πρώτον, οι *Brettanomyces* τείνουν να παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες από τις συγκεκριμένες πτητικές φαινόλες 4-αιθυλοφαινόλη (4-EP, δέρμα, στάβλος) και η 4-αιθυλογουαϊκόλη (4-EG, 4-αιάρι, μοσχοκάρυδο), και δεύτερον, συνεισφέρουν αθροιστικά έτσι ώστε οι πτητικές φαινόλες να υπερβούν το κατώτατο κατώφλι αντίληψης και να παρουσιαστεί το ελάττωμα (Oelofse et al., 2008). Αυτά τα αρώματα στα οποία αναφερόμαστε ως «Brett» είναι τα ζωικά αρώματα που θυμίζουν στάβλο αλόγων.

1.9.2.9 **Ο Παράγοντας των Μικροβιακών Στελεχών**

Τα δευτερογενή αρώματα εκφράζονται μέσω μικροβιακής δραστηριότητας. Διαφορετικά στελέχη ζυμών, ή οποιωνδήποτε άλλων μικροβίων που εμπλέκονται

στην οινοποίηση, εκφράζουν διαφορετικά ένζυμα σε ποικίλους βαθμούς (McMahon et al., 1999). Για παράδειγμα ένα στέλεχος ζύμης μπορεί να έχει πολύ έντονη δραστηριότητα β-γλυκοσιδάσης ενώ άλλο να έχει μηδαμινή τέτοια δραστηριότητα. Αυτό το παράδειγμα θα καθιστούσε το πρώτο στέλεχος αρωματικό (ή ποικιλιακό) με αυξημένη την ιδιότητα να εκφράζει ποικιλιακά αρώματα, ενώ το δεύτερο θα ήταν μη-αρωματικό. Αν όμως το δεύτερο στέλεχος είχε υψηλά επίπεδα παραγωγής εστέρων, τότε θα χαρακτηρίζαμε και το δεύτερο στέλεχος αρωματικό (ή εστερικό), αλλά με την διακριτή ιδιότητα αυξημένης παραγωγής αρωμάτων ζύμωσης. Επιπλέον, διαφορετικά στελέχη ζυμών παρουσιάζουν διαφορετικά επίπεδα παραγωγής θειούχων ενώσεων (Eschenbruch, 1974) και πτητικής οξύτητας (Steensels et al., 2014). Τα περισσότερα εμπορικά στελέχη ζυμών είναι επιλεγμένα και με κριτήριο αυτούς τους δυο παράγοντες: όσο χαμηλότερη η παραγωγή τους, τόσο το καλύτερο. Επομένως, η συνειδητοποιημένη επιλογή συγκεκριμένου μικροβιακού στελέχους είναι υψίστης σημασίας για το επιθυμητό στυλ ενός κρασιού.

1.9.3 Τριτογενή Αρώματα

Η τελευταία κατηγορία αναφέρεται σε αρώματα που δημιουργούνται κατά την ωρίμανση, αποθήκευση ή/και παλαίωση ενός κρασιού. Σε αυτή την περίπτωση, έχουμε τέσσερις υποκατηγορίες.

1.9.3.1 Αρώματα Βαρελιού

Το βαρέλι, ανάλογα με το ξύλο, προσδίδει στο κρασί αρωματικές ενώσεις όπως κυκλικούς εστέρες, συγκεκριμένα γ-λακτόνες (π.χ. oak lactone και βανιλίνη), όπως επίσης και πτητικές φαινόλες (π.χ. furfural). Κλασικά αρώματα γ-λακτόνων είναι τα αρώματα ξύλου, βανίλιας, καραμέλας, ινδοκάρυδου, μπαχαρικών όπως το μοσχοκάρυδο, ενώ οι πτητικές φαινόλες χαρακτηρίζονται από καπνιστά αρώματα. Ως γνωστόν τα βαρέλια είθισται να υποβάλλονται σε «κάψιμο» του εσωτερικού τους πριν τη χρήση τους και αυτή η πρακτική πραγματοποιείται σε διάφορα

επίπεδα. Φυσικά, το επίπεδο του καψίματος επηρεάζει και τα αρώματα που ένα βαρέλι προσδίδει στο κρασί, συνήθως αυξάνοντας την έντασή, τόσο των γ-λακτόνων (Garde-Cerdán & Ancín-Azpilicueta, 2006), όσο και των πτητικών φαινολών (Chatonnet et al., 1999). Άλλος ανεξάρητος παράγοντας είναι η ηλικία του βαρελιού και ο βαθμός της χρήσης που έχει ήδη υποστεί. Όσο πιο χρησιμοποιημένο ένα βαρέλι τόσο χαμηλότερη η ένταση των αρωμάτων που θα δώσει. Όλα τα παραπάνω είναι σημαντικά εργαλεία για έναν οινοπαραγωγό, καθώς έχουν σοβαρό αντίκτυπο στο στυλ ενός κρασιού.

1.9.3.2 Αυτολυτικά Αρώματα

Κάπου μέσα στο φάσμα που δημιουργείται από τις έννοιες της ωρίμανσης και της παλαίωσης βρίσκεται η πρακτική της παραμονής ενός κρασιού με τις οινολάσπες (sur lie). Συγκεκριμένα κάποια λιπαρά οξέα, αλκοόλες και εστέρες συνεισφέρουν στην εμφάνιση αυτολυτικών αρωμάτων όπως αυτά της ζύμης, του ψωμιού, του κρουασάν βουτύρου κ.α. (Gambetta et al., 2014), τα οποία απαντώνται στο κρασί είναι μέσω της απλής επαφής του κρασιού με την επιφάνεια των οινολασπών, είτε μέσω την ανάδευση αυτών, το λεγόμενο battonage (Κεφ. 1.7.10, σελ. 24).

1.9.3.3 Εστέρες

Η αντίδραση της εστεροποίησης δεν πραγματοποιείται μόνο από μικροοργανισμούς, αλλά συμβαίνει αυθόρμητα μέσα στο κρασί. Η χημική εστεροποίηση συμβαίνει με πιο αργό ρυθμό από την εστεροποίηση που καταλύεται από ένζυμα, άρα, εφόσον η βοήθεια του χρόνου είναι απαραίτητη, οι αρωματικές ενώσεις που προκύπτουν ανήκουν στην κατηγορία των τριτογενών αρωμάτων (Makhotkina & Kilmartin, 2012). Οι εστέρες που δημιουργούνται κατ'αυτόν τον τρόπο είναι οι αιθυλεστέρες, οι οποίοι είναι αποτέλεσμα της εστεροποίησης καρβοξυλικών οξέων με αιθανόλη. Φυσικά, ο περιβόητος οξικός αιθυλεστέρας μπορεί να είναι αποτέλεσμα αυτής ακριβώς της αντίδρασης. Κατά κανόνα οι αιθυλεστέρες είναι πιο πτητικοί από τα

αντίστοιχα οργανικά οξέα τους αλλά και από άλλες αρωματικές ενώσεις και γι' αυτό το λόγο εύκολα κυριαρχούν αρωματικά.

1.9.3.4 Οξειδωτικά Αρώματα

Μιλήσαμε ήδη για τον οξικό αιθυλεστέρα και το οξικό οξύ που και τα δύο μαζί συμβάλουν στην εμφάνιση της πτητικής οξύτητας σε ελαττωματικό βαθμό. Αυτές οι ενώσεις μπορούν να προκύψουν ως παράγωγο της αλκοολικής ζύμωσης, ή ως αποτέλεσμα μικροβιακής επιμόλυνσης. Σαν να μην έφταναν αυτά, οι ίδιες αυτές ενώσεις μπορούν κάλλιστα να δημιουργηθούν και από μόνες τους, απλά και αυθόρμητα, με μόνη προϋπόθεση την παρουσία οξυγόνου και λίγο περισσότερο χρόνο. Όλες οι αλκοόλες μπορούν να οξειδωθούν στην αντίστοιχη αλδεΐδη τους ή οποία μπορεί να οξειδωθεί στο αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η παρατεταμένη συνύπαρξη ενός καρβοξυλικού οξέος μαζί με αλκοόλη, τελικά, οδηγεί στη δημιουργία του αντίστοιχου αιθυλεστέρα. Η πιο κοινή αλκοόλη στο κρασί, η αιθανόλη. Όταν ένα κρασί είναι απροστάτευτο στο οξυγόνο, η αιθανόλη να οξειδώνεται σε ακεταλδεΐδη, η οποία οξειδώνεται σε οξικό οξύ, το οποίο τελικά θα οδηγήσει στην εμφάνιση οξικού αιθυλεστέρα. Τα επίπεδα οξικού αιθυλεστέρα και οξικού οξέος μαζί ορίζουν την πτητική οξύτητα ενός κρασιού. Η οξείδωση είναι η καρμική τερματική μοίρα του κρασιού και σε τελική (αν και ελαφρώς υπαρξιακή) ανάλυση, η οινολογία είναι η τέχνη του να μην αφήσουμε ακριβώς αυτό να συμβεί (Wei Wuxian & Lan Wangji, 2019). Η διαχείριση του οξυγόνου κατά την οινοποίηση, αποθήκευση ή παλαίωση του κρασιού είναι ίσως το Α και το Ω της παραγωγής κρασιού. Παρόλα αυτά, το οξυγόνο είναι μια ιδιαίτερα πολύπλοκη και πολυπαραγοντική παράμετρος, η οποία δεν έχει ακόμα πλήρως αποκωδικοποιηθεί από την οινολογική επιστημονική κοινότητα.

1.9.3.5 Ακετάλες

Παραπάνω αναφερθήκαμε στις αλδεΐδες. Η χημική αντίδραση μιας αλδεΐδης με μια αλκοόλη οδηγεί στην δημιουργία μιας ακετάλης. Οι ακετάλες, επι της ουσίας, είναι

διεστέρες και είναι πτητικά μόρια. Η πιο κλασική ακετάλη είναι η ομόνυμη ακετάλη, η οποία δημιουργείται από την πυρινόφιλη αντίδραση ακεταλδεΰδης και αιθανόλης και έχει έντονη μοιρωδιά διαλύτη (ασετόν), η οποία είναι μη-θεμιτή στο κρασί.

1.9.3.6 Μεταβολή Αρωματικών Προδρόμων

Όπως και στα πρωτογενή αρώματα, μια πηγή τριτογενών αρωμάτων είναι η αβιοτική μεταλλαγή αρωματικών προδρόμων στο κρασί. Σε αυτήν την περίπτωση, αντί για ένζυμα, καταλύτες είναι η αλκοόλη, το pH και ο χρόνος. Κλασικό παράδειγμα σε αυτήν την κατηγορία αποτελεί το C₁₃-νορισοπρένιο TDN (1,1,6-τριμέθυλο-διυδροναφθαλήνη), το μόριο που ευθύνεται για τον χαρακτηριστικό ορυκτό χαρακτήρα (πετρέλαιο, κηροζίνη) των κρασιών από την ποικιλία Riesling (άλλη μια περίπτωση “ανορθόδοξου” αρώματος που έχει αποκτήσει αμέτρητους οπαδούς παγκοσμίως). Εδώ η φιλοσοφία είναι η ίδια με τις θειόλες. Το TDN είναι σχεδόν απών στο σταφύλι αλλά συνθείθεται μέσω αλληπάλληλων μεταβολών αρωματικών προδρόμων που βρίσκονται στο σταφύλι (ακετάλη Riesling) κατά τη διάρκεια της παλαίωσης (Mendes-Pinto, 2009). Γενικά, πολλοί από τους γλυκοζίτες τερπενίων δεν καταφέρνουν ποτέ να υδρολυθούν κατά τη διάρκεια της οινοποίησης, ειδικά εάν δεν υπάρχει ισχυρή ενζυμική δραστηριότητα. Το αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ενός «αποθέματος» προδρόμων τερπενίων που κάποια στιγμή μπορούν να υδρολυθούν κατά τη διάρκεια της παλαίωσης και σε πολλές περιπτώσεις να μεταλλαγούν σε άλλα τερπένια (όπως αναφέρθηκε ήδη για τα μονοτερπένια) στην πάροδο του χρόνου (Waterhouse et al., 2016g).

1.9.3.7 Θειόλες και Θειούχες Ενώσεις

Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης παρατηρείται η εμφάνιση νέων θειολών (μερκαπτανών) και άλλων ενώσεων που προκύπτουν από υπάρχουσες, αν και λανθάνουσες, θειόλες και θειούχες ενώσεις. Όσον αφορά τις θειόλες, αναγνωρισμένες ενώσεις συμπεριλαμβάνουν ενώσεις όπως τη βενζινομεθανοθειόλη (BMT, καπνός, τσακμακόπετρα), τη 2-φουρανομεθανοθειόλη

(FFT, καβουρντισμένος καφές) και τη 2-μεθυλ-3-φουρανοθειόλη (MFT, μαγειρεμένο κρέας) και το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS, λάχανο, ασπάραγος, τρούφα). Ενώ όσον αφορά άλλες θειούχες ενώσεις αναφερόμαστε στην εμφάνιση H₂S κατά την παλαίωση, το οποίο φαινόμενο αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα και συνηθέστερα προβλήματα σε εμφιαλωμένα κρασιά. Το DMS φαίνεται πως συνθέτεται από την υδρόλυση της S-μεθυλομεθειονίνης (Segurel et al., 2005), η οποία είναι φυσικό υποπροϊόν του μεταβολισμού αμινοξέων των ζυμών και που μπορεί να ελευθερώνεται σταδιακά στο κρασί κατόπιν αυτόλυσης των ζυμών. Σε πολλές περιπτώσεις, όπως στην παλαίωση, η σύνθεση θειοφαινολών και H₂S περιβάλλεται μέσα σε ένα γενικότερο πλαίσιο μυστηρίου αφού, επί του παρόντος, το μόνο που έχει να προσφέρει η οινολογική κοινότητα είναι μια σειρά απο υποθέσεις. Μία υπόθεση θέλει τις θειοφαινόλες να είναι αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης υπάρχοντος H₂S σε φαινολικά οξέα ή άλλες φαινολικές ενώσεις (Blanchard et al., 2001; Mottram, 2007).

1.10 Λίγα λόγια για τα Αρωματικά Ελαττώματα

Αρώματα όπως αυτά της πτητικής οξύτητας, κάποιων θειούχων ενώσεων με αναγωγικό χαρακτήρα, τα αρώματα ορισμένων οργανικών οξέων και κάποιων ανωτέρων αλκοόλων θεωρούνται, αυτό καθαυτό, μη-θεμιτά καθώς οι ενώσεις αυτές, απομονομένες, φέρουν δυσάρεστα αρώματα. Αυτό δεν σημαίνει όμως πως η παρουσία τέτοιων ενώσεων στο κρασί μεταφράζεται σε ελάττωμα. Το κατά πόσο μια “προβληματική” ένωση μπορεί να εμφανιστεί ως ελάττωμα εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσής της, του κατώτατου κατωφλιού αντίληψης, της παρουσίας άλλων εξισορροπιστικών ουσιών, την ευαισθησία και τις προσωπικές προτιμήσεις του καθενός. Στην πραγματικότητα, η συνέργια όλως αυτών των ενώσεων συνησφέρει με συνολικό τρόπο στην “οινικότητα” ενός κρασιού: το κρασί μυρίζει σαν κρασί και όχι σαν φρουτοχυμός με αλκοόλ.

1.11 Τα Αρώματα και το pH

1.11.1 Κατάλυση Χημικών Αντιδράσεων

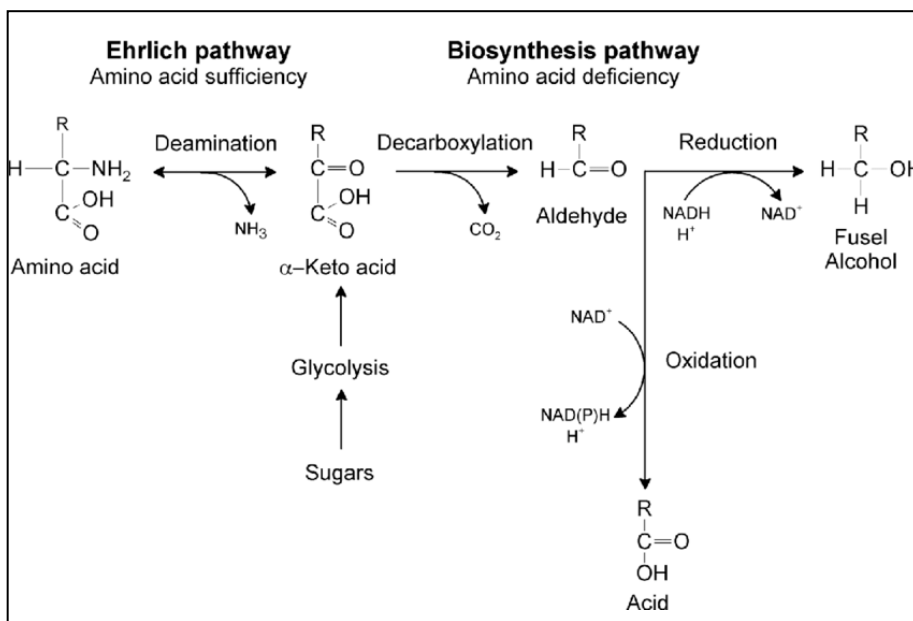
Αυθόρμητες χημικές αντιδράσεις όπως η όξινη υδρόλυση και η εστεροποίηση επηρεάζονται από το pH, και συγκεκριμένα επιταχύνονται με τη μείωση του pH (Loscos et al., 2009; Ramey & Ough, 1980). Τα πρωτογενή αρώματα που σχετίζονται με το pH είναι κυρίως αποτέλεσμα της απελευθέρωσης τερπενίων από τους δεσμευμένους προδρόμους τους, όπως και η περαιτέρω αναδόμηση των υπαρχόντων τερπενίων. Και τα δύο αυτά φαινόμενα ευνοούν την όξινη υδρόλυση, επομένως εντείνονται με τη μείωση του pH. Περί της όξινης υδρόλυσης, ισχύει η σύνθεση νέων θειόλων και θειούχων ενώσεων από υπάρχοντες θειόλες και θειούχες ενώσεις (π.χ. BMT), όπως επίσης και η σύνθεση νέων τερπενοειδών (π.χ. TDN) από αλληπάλληλες χημικές μεταβολές υπαρχόντων προδρόμων, οι οποίες ευνοούνται σε χαμηλά pH (Daniel et al., 2008). Όσον αφορά την εστεροποίηση, μέσω της ίδιας εύνοιας ενθαρύνεται η δημιουργία νέων αιθυλεστέρων από την εστεροποίηση παρόντων λιπαρών οξέων και αιθανόλης (Hidalgo et al., 2005). Το pH μπορεί επίσης να λειτουργήσει και αφαιρετικά στον αρωματικό χαρακτήρα του κρασιού. Πρώτον, οι οξικοί εστέρες είναι επιρρεπείς στην όξινη υδρόλυση η οποία τους διασπά σε μη-αρωματικά μόρια (Antalick et al., 2014). Δεύτερον, μέσω αντιδράσεων που εξαρτώνται από το pH, κάποια μονοτερπένια μετατρέπονται σε άλλα, λιγότερο αρωματικά τερπένια (Mateo & Jiménez, 2000).

1.11.2 Το pH και Ζύμες

Το ιδανικό εξωκυτταρικό pH για την ανάπτυξη των ζυμών και την παραγωγή αιθανόλης είναι από 4 μέχρι 6 (Narendranath & Power, 2005). Εφόσον το ανώτατο όριο αυτού του φάσματος είναι μακράν υψηλότερο από το pH οποιουδήποτε μούστου, η μόνη παρέκκλιση που θα συζητηθεί είναι το ιδιαιτέρως χαμηλό pH. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφέρουμε πως, εφόσον το pH είναι λογαριθμική κλίμακα, μια διαφορά στο pH ενός διαλύματος της τάξεως του 1 σημαίνει 10 φορές περισσότερα ή λιγότερα H^+ , δηλαδή 10 φορές πιο όξινο ή πιο βασικό διάλυμα

αντίστοιχα. Μια τέτοια διαφορά, ειδικά όσον αφορά βιοχημικές διαδικασίες, είναι πραγματικά μεγάλη. Όντως, σε pH μούστου από 3 και κάτω φαίνεται ήδη να εξασθενεί ο ρυθμός ανάπτυξης των ζυμών (X. Liu et al., 2015; Serra et al., 2005). Μία εξήγηση για αυτήν την παρατήρηση είναι πιθανώς το γεγονός ότι η τοξικότητα της αιθανόλης αυξάνεται με τη μείωση του pH (Gao & Fleet, 1988). Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω της αυξημένης βαθμίδας συγκέντρωσης H^+ μεταξύ του εξωκυτταρικού και ενδοκυτταρικού χώρου. Όσο αυξάνεται η αιθανόλη τόσο πιο διαπερατή γίνεται η κυτταρική μεμβράνη και όσο μεγαλύτερη η διαφορά της συγκέντρωσης H^+ μεταξύ μούστου και κυττάρου, τόσο περισσότερα H^+ θα διαχυθούν μέσα στο κύτταρο. Προκειμένου να μετριάσει την ποσότητα των εισερχομένων H^+ και να προλάβει την υπερβολική όξυνση του, το κύτταρο καταστέλλει την ενεργή μεταφορά (εισαγωγή) H^+ που θα αύξανε ακόμα περισσότερο την ενδοκυτταρική συγκέντρωση H^+ (Dharmadhikari, 2001). Η ενεργή μεταφορά (εισαγωγή) H^+ είναι πραγματοποιείται σε συνδυασμό με την ενεργή μεταφορά (εισαγωγή) αμινοξέων (Orij et al., 2011), επομένως αν σταματήσει το πρώτο σταματάει και το δεύτερο. Το καταβολικό μονοπάτι του μεταβολισμού των αμινοξέων (Μονοπάτι του Έρλικ) που μετατρέπονται ενζυμικά σε αιθυλεστέρες και FAEE (Κεφ. 1.9.2.2, σελ. 41). Το λογικό θα ήταν το ακόλουθο. Η ελάττωση των εισερχομένων αμινοξέων από τον εξωκυτταρικό χώρο σημαίνει πως το κύτταρο έχει λιγότερα αμινοξέα να καταβολίσει, άρα το αντίστοιχο μονοπάτι θα είναι λιγότερο ενεργό. Δεδομένων όλων των παραπάνω, σε χαμηλά pH (≤ 3) αυτή η σχετική καταστολή μπορεί να επέρχεται πιο γρήγορα όσον αφορά την πορεία της ζύμωσης, με αποτέλεσμα τη μειωμένη συνολική παραγωγή εστέρων και επομένως, μειωμένη ένταση δευτερογενών αρωμάτων, σε σχέση πάντα με το μέγιστο δυνατό. Παρ'όλα αυτά κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται (Lu et al., 2017), που θα μπορούσε να σημαίνει πως όταν το κύτταρο φτάσει σε αυτό το σημείο, ο μεταβολισμός του επικεντρώνεται στη γλυκόλυση ενώ επίσης καταλήγει στην παραγωγή υψηλών αλκοολών και εστέρων. Τέλος, έχει παρατηρηθεί πως σε pH χαμηλότερα του 3.1 και υψηλότερα του 4.0 αυξάνεται η σύνθεση οξικού οξέος κατά της ζύμωση, συμβάλλοντας έτσι στην αύξηση της πτητικής οξύτητας (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Σχήμα 4: Μονοπάτι του Έρλικ (Grzegorz et al., 2015)



1.11.3 Το pH και η Πτητικότητα

Ένα μόριο για να είναι αρωματικό πρέπει να είναι πτητικό και για να είναι πτητικό πρέπει να φέρει όσο το δυνατόν πιο ουδέτερο ηλεκτρικό φορτίο γίνεται. Επομένως, οι πτητικές ενώσεις είναι πιο αρωματικά ενεργές όταν είναι μη-ιονισμένες. Οι περιεκτικότητα ενός διαλύματος στο ιονισμένο και μη-ιονισμένο κλάσμα μίας ένωσης εξαρτάται τόσο από την ίδια την ένωση, όσο και από το pH του διαλύματος. Αυτό σημαίνει πως το pH μπορεί να επηρεάσει το κατώτατο κατώφλι αντίληψης μιας πτητικής ένωσης στο κρασί (Kotseridis & Baumes, 2000). Αν σε συγκεκριμένο pH μια ένωση τυχαίνει να είναι σε μεγάλο βαθμό μη-ιονισμένη, τότε είναι μικρότερη η συνολική περιεκτικότητα που χρειάζεται για να εκπληρωθεί το πτητικό κλάσμα: το κατώτατο κατώφλι αντίληψης ελαττώνεται. Αντίστοιχα αν η ένωση βρίσκεται κυρίως σε κάποια ιονισμένη μορφή της, τότε το κατώφλι αντίληψης αυξάνεται.

1.11.4 Δυναμικό Οξειδοαναγωγής

Τέλος, ίσως η πιο σημαντική ιδιότητα του pH είναι η επιρροή του πάνω στο δυναμικό οξειδοαναγωγής των σημαντικών χημικών ενώσεων στο κρασί. Όπως έχει προαναφερθεί, μια από τις πιο σημαντικές όψεις της οινολογίας είναι αυτή που

πραγματεύεται το οξυγόνο και την προστασία του κρασιού από αυτό. Αυτό δεν σημαίνει πως δεν πρέπει να αφήσουμε τίποτα να οξειδωθεί μέσα στο κρασί, αλλά ότι συγκεκριμένες ενώσεις πρέπει να προστατευτούν από την οξείδωση. Συγκεκριμένα, οι κυριότερες ενώσεις που πρέπει πάση θυσία να προστατευτούν είναι η αλκοόλη, οι ανθοκυάνες και σε μικρότερο βαθμό αρωματικές ενώσεις όπως οι εστέρες. Προκειμένου μια ένωση να οξειδωθεί, κάποια άλλη πρέπει να ανηχθεί. Το ποια ένωση θα ανηχθεί και ποια θα οξειδωθεί εξαρτάται από το ΔΟΑ: η ένωση με το χαμηλότερο ΔΟΑ (αρνητικό) θα οξειδωθεί, ενώ αυτή με το υψηλότερο ΔΟΑ (θετικό) θα ανηχθεί (Bhatt, 2016). Επομένως, όσο το κρασί περιέχει ουσίες με χαμηλότερο ΔΟΑ από τις προαναφερθείσες κρίσιμες ενώσεις, τότε ο οινολόγος έχει το κεφάλι του ήσυχο. Τέτοιες ενώσεις υπάρχουν εν γένη στο κρασί, για παράδειγμα κατεχίνες (ταννίνες μικρού μοριακού βάρους), γλουταθειόνη και ασκορβικό οξύ (du Toit et al., 2006). Αυτές οι ενώσεις αποτελούν μια πρώτη γραμμή άμυνας κατά της «οξείδωσης» (αν και όσον αφορά το ασκορβικό οξύ τα πράγματα είναι λίγο πιο σύνθετα και δεν θα συζητηθούν εκτενέστερα εδώ). Η προσθήκη αντιοξειδωτικών ουσιών είναι φυσικά κοινή πρακτική, με κύριο αντιπρόσωπο τον θειώδη ανυδρίτη (SO_2), ο, ποίος δρά ως «συλλέκτης» οξυγόνου, καθώς έχει εξαιρετικά χαμηλό ΔΟΑ. Με απλά λόγια, οι παραπάνω ενώσεις λειτουργούν ως αντιπερισπασμός για το οξυγόνο, ούτως ώστε να οξειδωθούν οι ίδιες αντί για τις προστατευόμενες ενώσεις. Το ΔΟΑ αυξάνεται με την ελάττωση του pH, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα τη συνολική αύξηση του ΔΟΑ όλου του συστήματος του κρασιού, άρα την γενική ελάττωση της πιθανότητας οξειδωτικών αντιδράσεων (Liu et al., 2017). Το κατόρθωμα είναι τριπλό. Πρώτον οι κρίσιμες ενώσεις είναι πιο ασφαλείς όσον αφορά την οξείδωση, άρα και τα αρώματα του κρασιού δεν κινδυνεύουν να αλλοιωθούν ή να επικαλυφθούν από οξειδωτικά αρώματα. Δεύτερον, αυξάνεται το δυναμικό το παλαίωσης όπως και το δυναμικό σύνθεσης τριτογενών αρωμάτων παλαίωσης. Και τρίτον, μειώνεται η αναγκαία ποσότητα SO_2 , το οποίο έχει ανασταλτική δράση στον αρωματικό χαρακτήρα του κρασιού, εφόσον το ίδιο είναι τόσο πτητικό που υπερκαλύπτει τα φυσικά αρώματα κάνοντας το κρασί να φαίνεται «κλειστό». Το χαμηλό pH επιτρέπει την μέγιστη προστασία ενός κρασιού χωρίς να χρειάζεται να προσεγγίσουμε αυτό το σημείο. Με όλους τους παραπάνω

τρόπους το pH επηρεάζει τον αρωματικό χαρακτήρα του κρασιού από την αρχή μέχρι το τέλος, με το χαμηλό pH να είναι συνδεδεμένο με την ανάπτυξη αρωματικής πολυπλοκότητας.

1.12 Τα Αρώματα του Ασύρτικου Σαντορίνης

Το Ασύρτικο δεν θεωρείται ιδιαίτερα αρωματική ποικιλία από την άποψη ότι, τουλάχιστον στη πατρίδα του, δεν εκφράζει έντονο φρουτώδη χαρακτήρα. Σαφώς τα νεαρά κρασιά από Ασύρτικο φέρουν μια κάποια φρουτώδη πολυπλοκότητα, η οποία όμως σπάνια παραμένει για περισσότερο από 6 μήνες με ένα χρόνο. Κλασικά αρώματα σε ένα νεαρό ασύρτικο συμπεριλαμβάνουν τα εξής: εσπεριδοειδή (ιδιαίτερος το γκρέιπφρουτ), φρούτο του πάθους, πεπόνι, γκουάβα, μπανάνα, λευκά άνθη, πράσινο μήλο, αχλάδι, πυρηνόκαρπα κ.α. Η Κεχαγιά (2019), μελέτησε τις πτητικές ενώσεις σε κρασί από Ασύρτικο Σαντορίνης και οργανοληπτικά. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε μερικούς μήνες μετά την εμφιάλωση των κρασιών που οινοποιήθηκαν ελεγχόμενα για τους σκοπούς της μελέτης. Τα αποτελέσματα ανέδειξαν 27 αρωματικές ενώσεις παρούσες στο κρασί (Πίνακας 4), ωστόσο υπάρχει η πιθανότητα ύπαρξης μερικών περαιτέρω ενώσεων που δεν ανιχνεύθηκαν λόγω περιορισμών των αναλυτικών μεθόδων (GC/O, GC/FID και GC/MS). Θα πρέπει να αναφέρουμε πως αυτός ο αριθμός ενώσεων δεν είναι σε καμία περίπτωση μεγάλος, και αυτό φαίνεται με μια και μόνο ματιά στην έκταση των αρωματικών προφίλ άλλων ποικιλιών: στο Chardonnay έχουν βρεθεί πάνω από 140 διαφορετικές αρωματικές ενώσεις (Simpson & Miller, 1984). Οι περισσότερες από τις 27 αυτές ουσίες είναι δευτερογενείς αρωματικές ενώσεις, συγκεκριμένα αιθυλεστέρες οργανικών οξέων, οξικοί εστέρες, ανώτερες αλκοόλες και κάποια οργανικά οξέα. Η συμβολή των πρωτογενών αρωμάτων είναι αρκετά χαμηλή, ενώ τα τριτογενή αρώματα φαινομενικά ανύπαρκτα. Φυσικά, το κατά πόσο οποιαδήποτε από αυτές τις ενώσεις επηρεάζει πραγματικά τον αρωματικό χαρακτήρα του κρασιού εξαρτάται από τη συνάρτηση της συγκέντρωσης της ουσίας και του κατωφλιού αντίληψής της. Από τις 27 ενώσεις, πιθανώς 17 να έχουν κάποιο σημαντικό αντίκτυπο, ενώ οι υπόλοιπες πιθανώς συμβάλουν με συνολικό

τρόπο. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν οργανοληπτικά ως αρκετά φρουτώδη, με κυρίαρχα τα αρώματα εσπεριδοειδών, αλλά και ανθικά, και γενκότερα γλυκά αρώματα. Ο φρουτώδης αρωματικός χαρακτήρας αποδόθηκε κυρίως στους αιθυλεστέρες του ισοβουτυρικού, του βουτανικού, του 2-μέθυλο βουτυρικού, του εξανοϊκού και των οκτανοϊκών οξέων έγιναν αντιληπτοί ως αρώματα πράσινου μήλου, αχλαδιού, ανανά και πεπονιού και του εστέρα του ισοαμυλικού οξέος στον οποίο φαίνεται να οφείλονται αρώματα μπανάνας. Το C₁₃-νορισοπρένιο Ρ-δαμασκηνόνη που βρέθηκε σε αρκετά υψηλή περιεκτικότητα μπορεί να εντείνει τον φρουτώδη χαρακτήρα. Ο ανθικός χαρακτήρας που έκανε την εμφάνισή του ως διακριτικό άρωμα τριαντάφυλλου αποδόθηκε στα μονοτερπένια λιναλοόλη και γερανιόλη, καθώς και στον 2-οξικό φαινυλαιθυλεστέρα. Οι ανώτερες αλκοόλες, 1-εξαν-1-όλη και η cis-3-εξεν-1-όλη φαίνεται να προσδίδουν αρώματα χορώδη (γρασίδι). Η αλδεΐδη φαινυλαιθανάλη και το διακετύλιο είναι πιθανό να είναι υπεύθυνα για αρώματα μελιού και αρώματα βουτύρου ή αρώματα γιαουρτιού αντίστοιχα. Δύο θειούχες ενώσεις, η μεθειονάλη και μεθειονόλη ανιχνεύθηκαν ως οσμή ωμής πατάτας. Τέλος, η λακτόνη φουρανεόλη φαίνεται να συνδέεται με αρώματα καραμέλας που βρέθηκαν στα κρασιά. Καμία πυραζίνη δεν ανιχνεύθηκε στα δείγματα, πράγμα που είναι λογικό καθώς, όπως προαναφέρθηκε, οι πυραζίνες αρχίζουν ήδη να βιοδιασπώνται στα τελικά στάδια του περκασμού, με την υψηλή θερμοκρασία (που στη Σαντορίνη είναι δεδομένη κατά τη διάρκεια του τρύγου) να επισπεύδει αυτή τη διαδικασία. Τα τερπένια, από την άλλη, την ίδια χρονική περίοδο βρίσκονται στα υψηλότερα επίπεδα συσσώρευσής τους. Η φαινομενική απουσία τριτογενών ενώσεων δικαιολογείται από το γεγονός πως τα κρασιά ήταν ακόμα αρκετά νεαρά όταν υποβλήθηκαν σε αυτή τη τριέτη και σίγουρα δεν αποτελεί ένδειξη πως δεν μπορούν να αναπτυχθούν αργότερα. Μέχρι και σήμερα έχει πραγματοποιηθεί μόνο οργανοληπτική μελέτη πιο ώριμων κρασιών από Ασύρτικο Σαντορίνης που μπορούν να κάνουν λόγο για τριτογενή αρώματα. Οι Nanou et al. (2020) εντόπισαν, τόπος από τα προαναφερθέντα φρουτώδη και ανθικά αρώματα, επιπλέον αρώματα γήινα, ξηρών καρπών και μανιταριών που θα μπορούσαν ενδεχομένως να οφείλονται σε τριτογενής αρωματικές ενώσεις. Σε γενικές γραμμές, η ένταση των νεαρών δευτερογενών αρωμάτων φθίνει με τον

χρόνο σε όλα τα κρασιά. Στην περίπτωση του Ασύρτικου αυτό είναι αντιληπτό από τον πρώτο, κιόλας, χρόνο, μετά από τον οποίο τριτογενή αρώματα έρχονται να συμπληρώσουν τον αρρωματικό χαρακτήρα. Τυπικά τέτοια αρώματα είναι αυτά των ξηρών καρπών (φυστικοβούτυρο) και, φυσικά, τα ορυκτά αρώματα: τσακμακόπετρα, ξηροί καρποί, παράγωγα πετρελαίου, ιώδιο και μεταλλικότητα.

Πίνακας 4: Αρωματικές ενώσεις που εντοπίστηκαν σε κρασί από Ασύρτικο Σαντορίνης μετά από ανάλυση με GC και GC-MS. Αναγράφονται οι ονομασίες των ενώσεων, οι περιεκτικότητες που βρέθηκαν με τον κάθε τύπο στήλης (DB Wax και DB 5), οι συντελεστές αραίωσης και οι αρωματικές περιγραφές των ενώσεων (Κεχαγιά 2019).

ΠΗΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	RI		FD-factor	Περιγραφή
	DB WAX	DB 5	Εκγύλισμα Ασύρτικου	
1 αιθανάλη	750	<600	1	μήλο/φρουτώδες
2 Ισοβουτυρικός αιθυλεστέρας	929	757	25	Φρουτώδες/ανανάς
3 διακετύλιο	987	600	1	βουτυρο/γιαούρτι
4 Οξικός ισοβουτυλεστέρας	1005	860	1	Φρουτώδες/πράσινο
5 Βουτανικός αιθυλεστέρας	1023	804	25	φράουλα
6 2-μέθυλο-βουτανικός αιθυλεστέρας	1077	849	25	Φρουτώδες/μήλο
7 2-μέθυλο-1-προπανόλη	1105	647	5	Βερνίκι νυχιών
8 Οξικός ισοαμυλεστέρας	1143	880	25	μπανάνα
9 3-μέθυλο-1-βουτανόλη	1192	736	625	Βερνίκι νυχιών
10 εξανοικός αιθυλεστέρας	1227	1000	25	μήλο
11 έξαν-1-όλη	1360	872	1	γρασίδι
12 cis-3-έξεν-1-όλη	1400	858	1	γρασίδι
13 Οκτανοικός αιθυλεστέρας	1436	1200	25	αχλάδι
14 οξικό οξύ	1449	628	25	ξύδι
15 3-(μεθυλοσουλφανική) προπανάλη	1474	905	25	Ψητή πατάτα
16 λιναλόλη	1555	1103	1	μοσχάτο
17 2-μεθυλοπροπανοικό οξύ	1565	775	5	τυρί
18 βουτανικό οξύ	1615	829	25	τυρί
19 φαινυλαιθανάλη	1625	1047	25	μέλι
20 2-/3-μέθυλο-βουτανοικά οξέα	1661	868	625	Τυρί παρμεζάνα
21 3-(μέθυλοσουλφανική) προπανόλη	1715	982	25	Ωμή πατάτα
22 Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας	1808	1260	25	τριαντάφυλλο
23 Ρ-δαμασκηνόνη	1820	1395	25	κονσερβοποιημένο μήλο
24 Εξανοικό οξύ	1841	1017	5	γρασίδι/φρουτώδες
25 γερανιόλη	1852	1120	1	ανθικό
26 2-φαινυλ-αιθανόλη	1902	1116	625	τριαντάφυλλο
27 φουρανεόλη	2043	1062	25	καραμέλα

1.13 Σκοπός της Μελέτης

Το pH και η επιρροή του πάνω στο κρασί είναι ένας κλασικός πρωταγωνιστής στις συζητήσεις της οινικής κοινότητας, από τον γεωπόνο στο αμπέλι, στο εργαστήριο του οινολόγου, ακόμα και μέχρι τον sommelier. Το pH παίζει εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στο κρασί από πολλές απόψεις, καθώς εμπλέκεται στη βιολογική σταθερότητα, ρυθμίζει το ισοζύγιο των αλάτων, καθορίζει την αποτελεσματικότητα του SO₂ (θειώδες) και οποιασδήποτε προσθήκης ενζύμου, επηρεάζει τη διαλυτότητα των πρωτεϊνών, άρα καθορίζει την αποτελεσματικότητα και του μπεντονίτη, και επηρεάζει ακόμα το χρώμα στο κόκκινο κρασί, αλλά και στο λευκό, με τις οξειδωτικές και αμαυρωτικές αντιδράσεις (R. B. Boulton et al., 1998). Επιπλέον, το pH αποτελεί αναπόσπαστο παράγοντα στη λειτουργία κάθε ζωντανού οργανισμού, από το μοριακό, στο κυτταρικό, στο οργανικό επίπεδο. Δεδομένης λοιπόν της βιοχημικής του σημασίας, το pH έχει έναν έμμεσο ρόλο στο τελικό οργανοληπτικό αποτέλεσμα ενός κρασιού και ο ρόλος αυτός τελείται μέσω της επιρροής στην κινητική των ζυμομυκήτων κατά τη ζύμωση (X. Liu et al., 2015), και είναι κοινώς αποδεκτό πως είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τον αρωματικό χαρακτήρα ενός κρασιού. Το αντίκτυπο του pH πάνω στα γευστικά χαρακτηριστικά του κρασιού έχει μελετηθεί αρκετά και υπάρχει καλή κατανόηση γύρω από αυτό το θέμα. Ωστόσο, λιγότερο μελετημένο είναι το αντίκτυπο του pH πάνω στον αρωματικό χαρακτήρα. Η παρούσα μελέτη αυτή έχει ως σκοπό της ακριβώς αυτό: τη διερεύνηση της επιρροής του pH πάνω στα αρώματα του κρασιού.

1.14 Στρατηγική

Η μελέτη επικεντρώνεται στην ποιοτική και ποσοτική διερεύνηση αρωμάτων και αρωματικών ενώσεων αντίστοιχα, σε κρασί από Ασύρτικο Σαντορίνης. Οι πειραματικές μας σταθερές είναι: η ποικιλία, το Ασύρτικο ΠΟΠ Σαντορίνης και η τεχνική οινοποίησης. Η ανεξάρτητη μεταβλητή είναι, φυσικά, το pH, ενώ η εξαρτώμενη μεταβλητή είναι οι αρωματικές ενώσεις και ο αρωματικός χαρακτήρας όπως μελετάται αυτός μέσω της οργανοληπτικής εξέτασης. Προκειμένου να

επιτευχθεί μέγιστος έλεγχος επί των μη-ελεγχόμενων μεταβλητών, όπως τα αρχικά γλυκογραφικά χαρακτηριστικά του μούστου, ο ίδιος μούστος χωρίστηκε σε τρεις ποσότητες. Η μία ποσότητα θεωρήθηκε ως μάρτυρας, ενώ το pH των άλλων δύο ρυθμίστηκε τεχνητά, ώστε να επιτευχθεί ένα ικανοποιητικό εύρος αρχικών τιμών pH (3.2, 3.4, 3.7). Σε αυτήν τη διαδικασία λήφθηκε υπόψιν το γεγονός πως, υπό κανονικές συνθήκες, το pH μειώνεται κατά τη ζύμωση και πως είναι πιθανόν τα ρυθμισμένα χημικώς pH να μην σημειώσουν τόσο μεγάλη μεταβολή όσο το φυσικό pH. Κατόπιν της εξακρίβωσης των αρχικών γλυκογραφικών χαρακτηριστικών και της ρύθμισης του pH διεξήχθησαν οι μικροοινοποιήσεις σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Οι ζυμώσεις παρακολουθούνταν σε καθημερινή βάση με σκοπό την επιβεβαίωση της ομαλότητας και ομοιομορφίας της οινοποίησης, όπως επίσης και την απόκτηση δεδομένων για την κινητική των ζυμών. Μετά το τέλος της ζύμωσης και των μεταζυμωτικών διεργασιών, πραγματοποιήθηκε εμφιάλωση της κάθε δεξαμενής ξεχωριστά και εργαστηριακές αναλύσεις για την απόκτηση του οινολογικού προφίλ της κάθε ομάδας. Τα δείγματα υποβλήθηκαν άμεσα σε ποιοτική εκτίμηση μέσω οργανοληπτικής εξέτασης και σε ποσοτική ανάλυση με αέρια χρωματογραφία (GC-MS). Μετά από στατιστική ανάλυση, οι ποιοτικές και ποσοτικές εκτιμήσεις των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών επεξεργάστηκαν και συγκρίθηκαν μεταξύ τους με σκοπό την παρατήρηση οποιασδήποτε συσχέτισης μεταξύ του pH.

1.14.1 Οργανοληπτική Εξέταση

Η οργανοληπτική μελέτη των δειγμάτων, αν και ποιοτική μέθοδος, είναι υψίστης σημασίας για αυτή τη μελέτη. Ο λόγος είναι ο εξής: η εξακρίβωση της παρουσίας συγκεκριμένων αρωματικών ενώσεων και ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεών τους σε ένα κρασί δεν μπορούν να μεταφραστούν σε πραγματικό αρωματικό χαρακτήρα. Ο αρωματικός χαρακτήρας του κρασιού έχει να κάνει με την ανθρώπινη αντίληψη των αρωμάτων, επομένως η οργανοληπτική μελέτη είναι αναπόσπαστο κομμάτι αυτού του είδους έρευνας.

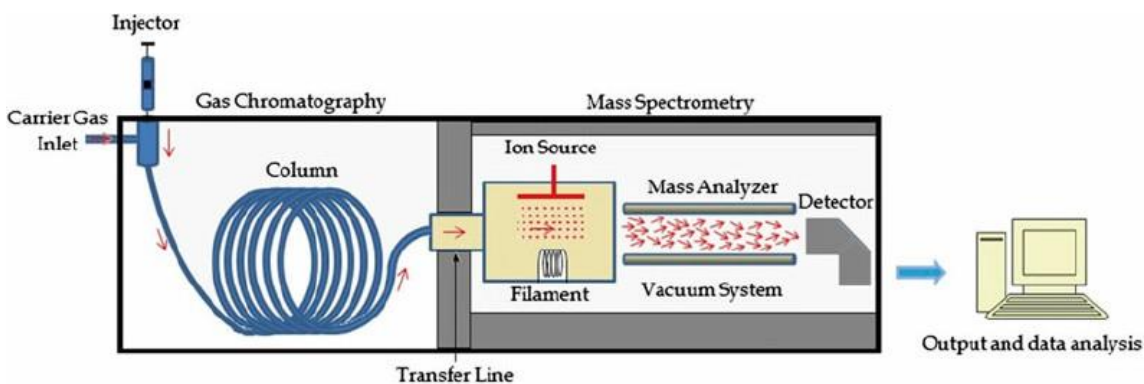
1.14.2 Η Αρχή της Αέριας Χρωματογραφίας

Στις πειραματικές επιστήμες, ο όρος της χρωματογραφίας χρησιμοποιείται για διάφορες μεθόδους που μπορούν διαχωρίσουν τις ποικίλες χημικές ενώσεις που βρίσκονται σε μείγμα βάσει μιας φυσικοχημικής τους ιδιότητας, όπως το μοριακό βάρος, το ηλεκτρικό φορτίο κ.α. Η κεντρική ιδέα είναι η εξής. Το δείγμα διαλύεται μέσα σε κάποιο ρευστό (αέριο, διαλύτης, νερό κ.α.) που αποτελεί την κινητή φάση, η οποία μεταφέρει το δείγμα μέσα από ένα σύστημα που περιέχει κάποιο ακινητοποιημένο υλικό που αποτελεί την στατική φάση. Το είδος της κινητής φάσης, του δείγματος και της στατικής φάσης εξαρτώνται από τον τύπο της χρωματογραφίας, όμως η φιλοσοφία είναι πάντα η ίδια: διαφορετικές ουσίες μέσα στο δείγμα έχουν διαφορετική έλξη ως προς τη στατική φάση, επομένως την διασχίζουν με διαφορετικούς ρυθμούς, με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό τους. Στην περίπτωση της αέριας χρωματογραφίας (Gas Chromatography, GC), η κινητή φάση είναι αέριας μορφής και αποτελείται από κάποιο αδρανές αέριο ή μη-αντιδραστικό αέριο (π.χ. ήλιο, αργόν, άζωτο, υδρογόνο). Προκειμένου να εισέρθουν στην κινητή φάση, οι ουσίες προς μελέτη πρέπει και αυτές να βρίσκονται σε αέρια μορφή. Επομένως, είναι κατάλληλη για τον διαχωρισμό ουσιών που μπορούν να εξατμίζονται χωρίς να διασπώνται (Harvey, 2000). Αυτός είναι και ο λόγος που αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο ποσοτικής μελέτης πτητικών οργανικών ενώσεων σε οποιονδήποτε κλάδο. Το σύστημα ενός κλασικού αέριου χρωματογράφου αποτελείται από έναν στενό σωλήνα, την στήλη, η οποία συνδέει την παροχή αερίου για την κινητή φάση με την έξοδο των διαχωρισμένων ουσιών ή έναν αναλυτή, μέσω ενός φούρνου που περικλύει το τμήμα της στήλης με την στατική φάση. Το δείγμα εισέρχεται απευθείας στη στήλη, είτε σε υγρή είτε σε αέρια μορφή, εισάγεται στη στατική φάση και κατευθύνεται προς τον αναλυτή. Το τμήμα της στήλης που περνά από τον φούρνο βρίσκεται στους ~ 300 °C. Ο διαχωρισμός των ουσιών εξαρτάται από τις διαστάσεις της στήλης (μήκος, διάμετρος), αλλά και τις ιδιότητες της στατικής φάσης (π.χ. 5 % φαινυλ-πολυσιλοξάνη) η οποία διαφέρει ανάλογα με τον χρωματογράφο (Harris, 2015). Οποιαδήποτε μέθοδος χρωματογραφίας μπορεί να είναι είτε μέθοδος

προετοιμασίας, είτε μέθοδος ανάλυσης (Hostettmann et al., 2013). Στην πρώτη περίπτωση, χρησιμοποιείται ως τρόπος απομόνωσης μιας συγκεκριμένης ουσίας από ένα μείγμα. Στη δεύτερη περίπτωση, οι διαχωρισμένες ουσίες αναλύονται σε πραγματικό χρόνο. Οι χρωματογράφοι δίνουν, κατά κύριο λόγο, άμεσο ποιοτικό αποτέλεσμα, το οποίο είναι το ποσοστό απόκρισης του ανιχνευτή και ο χρόνος στον οποίο παρατηρείται η απόκριση (Harris, 2015). Δηλαδή η άμεση πληροφορία που δίνεται είναι απλά η ύπαρξη μιας συγκεκριμένης ουσίας. Η ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων μπορεί να γίνει έμμεσα μέσω της σύγκρισης με φάσματα γνωστών συγκεντρώσεων της κάθε ουσίας. Επιπλέον ένας κλασικός ανιχνευτής GC δεν μπορεί να ξεχωρίσει δύο διαφορετικές ουσίες που τυχαίνει να φτάνουν στον αναλυτή την ίδια στιγμή. Πλέον, όταν η GC χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς, συνδυάζεται με άλλες αναλυτικές μεθόδους που διευκολύνουν την ποσοτικοποίηση των δεδομένων και αυξάνουν την ευαισθησία της ανίχνευσης ουσιών. Υπάρχουν ποικίλες τέτοιες μέθοδοι αλλά αυτή που μας αφορά σε αυτή τη μελέτη είναι η φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry, MS). Η συνδυαστική μέθοδος που προκύπτει από τη ζευγοποίηση των δύο οίνοι η GC-MS (Σχήμα 5). Ουσιαστικά, η MS διαχωρίζει τις ουσίες ακόμη πιο αποτελεσματικά και παράγει πιο ακριβή ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα. Κατόπιν διαχωρισμού των πτητικών ουσιών με GC, οι ουσίες περνούν μέσα από έναν φασματογράφο, ο οποίος αρχικά «βομβαρδίζει» τα μόρια με ηλεκτρόνια κάνοντάς τα να ιονιστούν και να αποκτήσουν ηλεκτρικό φορτίο. Έπειτα τα ιόντα κατευθύνονται με μαγνητικά ή ηλεκτρικά πεδία προς τον ανιχνευτή, ο οποίος ανιχνεύει, πρώτον, την πορεία της εκτροπής των ιόντων της, και δεύτερον, την ποσότητα από κάθε συγκεκριμένο ιόν (ένταση). Η ταχύτητα ενός ιόντος εξαρτάται τόσο από τη μάζα (m) όσο και από το ηλεκτρικό φορτίο (z) του και συγκεκριμένα από την αναλογία της μάζας ως προς το ηλεκτρικό φορτίο (m/z) (Hites, 2016). Με άλλα λόγια όσο πιο ελαφρύ και όσο πιο φορτισμένο το ιόν τόσο πιο πολύ θα εκτραπεί (Newton et al., 1729), άρα μικρότερο m/z σημαίνει μεγαλύτερη εκτροπή. Το αποτέλεσμα είναι ένα φάσμα μαζών: μια συνάρτηση έντασης ως προς m/z . Κάθε ουσία έχει μοναδικό m/z , επομένως ένας αναλυτής μπορεί να μεταφράσει κάθε κορυφή του φάσματος στην αντίστοιχη χημική ένωση, με την επιφάνεια της κορυφής να δηλώνει την ποσότητα αυτής.

Ένας κοινός τύπου ανιχνευτή που μας αφορά άμεσα σε αυτή τη μελέτη είναι ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (flame ionisation detector – FID), ο οποίος βασίζεται στον ιονισμό των πτητικών ενώσεων μέσω της ανάφλεξης αυτών με φλόγα υδρογόνου. Το κυριότερο πλεονέκτημα αυτού του τύπου ανιχνευτή είναι πως μπορεί να ανιχνεύσει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (10^{-13} g/s) αλλά και πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (10^7 g/s) πτητικών ενώσεων, έχοντας έτσι πολύ μεγάλο εύρος ανίχνευσης. Ωστόσο, οι FID δεν μπορούν να ανιχνεύσουν ανόργανες ενώσεις, όπως για παράδειγμα το CO_2 , το SO_2 και το H_2S (Skoog et al., 2017).

Σχήμα 5: Στήλη GC-MS (Emwas et al., 2015)



2 Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Τρύγος

Τα σταφύλια που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη τρυγήθηκαν στις 25/8/2020 στην περιοχή Βορεινά του Πύργου Καλλίστης.

2.2 Ψύξη, Πιεστήριο και Απολάσπωση

Ταιτήριυλια ψύχθηκαν στους 10-12 °C για 10-12 ώρες και πιέστηκαν σε πνευματικό πιεστήριο Willmes χωρητικότητας 8 τόνων. Κατόπιν παραλαβής, ο μούστος θειώθηκε στα 50 mg/L με την προσθήκη metabisulfite και ακολούθησε η προσθήκη ενζύμου απολάσπωσης Lallzyme C-Max 6 mg/kg. Η απολάσπωση πραγματοποιήθηκε μετά από περίοδο αναμονής ~ 8 ωρών.

2.3 Διαχωρισμός Παρτίδων και Ρύθμιση pH

Συνολικά 60 L μούστου απομονώθηκαν για τη μελέτη. Ο μούστος χωρίστηκε σε τρία μέρη (Ομάδες Α, Β και Γ) των 20 L. ΔΕΝ ΚΑΝΑΜΕ ΕΙΣ ΤΡΙΠΛΟΥΝ ΤΙΣ ΖΥΜΩΣΕΙΣ ? Ο αρχικός μούστος (Ομάδα Α) θεωρήθηκε ως μάρτυρας, ενώ το pH των άλλων δύο ομάδων ρυθμίστηκε τεχνητά με προσθήκη όξινου ανθρακικού καλίου (KHCO₃) σε pH 3.4 για την Ομάδα Β (0.8 g/L KHCO₃) και pH 3.7 για την Ομάδα Γ (2.4 g/L KHCO₃). Κατόπιν ρύθμισης του pH, το κάθε μέρος χωρίστηκε σε τρεις παρτίδες των 5 L οι οποίες ζυμώθηκαν και μελετήθηκαν ξεχωριστά. Α ΟΚ ...

2.4 Προζυμωτικές Κατεργασίες

2.4.1 Εμβόλιο

Η κάθε παρτίδα εμβολιάστηκε με 27 g/hl επιλεγμένου στελέχους *S. cerevisiae* EC1118 (Lallemand) ενυδατομένο με 34 g/hl ενυδατικού αζωτούχου σκευάσματος (κελύφη ζυμών *S. cerevisiae*, < 9.5 % άζωτο σε ισοδύναμα N).

2.4.2 Προσθήκες

Παράλληλα με το εμβόλιο προστέθηκαν: 20 g/hl αζωτούχου σκευάσματος A (προϊόν αυτόλυσης *S. cerevisiae*, άζωτο από κελύφη < 12 % σε ισοδύναμα N, αμινοξέα 10-20 %, κελύφη ζυμών, άζωτο από κελύφη ζυμών < 10 % σε ισοδύναμα N, θειαμίνη 0.15 %) και 20 g/tn αζωτούχου σκευάσματος B (προϊόν αυτόλυσης *S. cerevisiae*, κελύφη ζυμών, άζωτο από κελύφη ζυμών < 11.5 % σε ισοδύναμα N, αμινοξέα 10-20 % σε ισοδύναμα γλυκίνης).

2.5 Ζύμωση

2.5.1 Θερμοκρασία Ζύμωσης

Οι ζυμώσεις πραγματοποιήθηκαν σε ελεγχόμενες θερμοκρασίες 16.5 – 18.5 °C.

2.5.2 Θρέψεις

Η πρώτη θρέψη πραγματοποιήθηκε στο ~ 1/3 της κάθε ζύμωσης και αποτελείθηκε από: 10 g/hl DAP, 12 g/hl αζωτούχου σκευάσματος A και 8 g/hl αζωτούχου σκευάσματος B. Η δεύτερη θρέψη πραγματοποιήθηκε στο ~ 1/2 της κάθε ζύμωσης και αποτελείθηκε από 10 g/hl DAP.

2.6 Μεταζυμωτικές Κατεργασίες

2.6.1 Απολάσπωση και Θείωση

Κάθε παρτίδα απολασπώθηκε στο βέλτιστο βαθμό και ομογενοποιήθηκε με τις υπόλοιπες παρτίδες της αντίστοιχης ομάδας. Η κάθε ομάδα θειώθηκε αρχικά στα 60 g/L ολικού SO₂ με την προσθήκη metabisulfite. Το επίπεδο ελεύθερου SO₂ σταθεροποιήθηκε στα 30 mg/L με περαιτέρω προσθήκες metabisulfite.

2.6.2 Κολλάρισμα και Πρωτεϊνική Σταθεροποίηση

8 g/hl φυτοπρωτεΐνης προστέθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις. Η πρωτεϊνική σταθεροποίηση πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη μπεντονίτη ως εξής: ομάδα

A=15 g/hl, ομάδα B=15 g/hl, ομάδα Γ=30 g/hl. Οι δύο προσθήκες πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονα για λόγους διαύγασης.

2.6.3 Τρυγική Σταθεροποίηση

Η τρυγική σταθεροποίηση πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη 400 ml/tn KPA.

2.6.4 Εμφιάλωση

Οι παρτίδες εμφιαλώθηκαν στο σύνολό τους στις 2/12/2020 με χειροκίνητο ταπωτικό (χωρίς την προσθήκη αδρανούς αερίου).

2.7 Αναλυτικές Μέθοδοι

2.7.1 Καμπύλες Ζύμωσης

Οι ζυμώσεις παρακολουθήθηκαν με καθημερινές μετρήσεις θερμοκρασίας και baumé οι οποίες εφαρμόστηκαν σε γραφήματα για την μελέτη της κινητικής των ζυμών. Το ιδανικό εύρος της θερμοκρασίας ζύμωσης θεωρήθηκε από 16 έως 20 °C. Κριτήριο του ιδανικού ρυθμού ζύμωσης αποτέλεσαν οι σταθερές Ελάχιστης Ημερήσιας Μείωσης του Baumé (0.7) και Μέγιστης Ημερήσιας Μείωσης Baumé (1.4), όπως θεωρείται από το Australian Wine Research Institute (The Australian Wine Research Institute, 2021).

2.7.2 Οινολογικές Αναλύσεις

Οι παρακάτω παράμετροι προσδιορίστηκαν για τον αρχικό μούστο, όπως και για κάθε ομάδα μικροοινοποίησης (A, B και Γ) ξεχωριστά, κατόπιν του τέλους της ζύμωσης: πυκνότητα, αλκοόλη, ανάγοντα σάκχαρα, ολική οξύτητα και πτητική οξύτητα. Το ολικό και ελεύθερο SO₂ παρακολουθήθηκαν κατάλληλα καθόλη τη διάρκεια της μελέτης. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν τα επίπεδα YAN του αρχικού μούστου και η πρωτεϊνική σταθερότητα των τελειωμένων κρασιού. Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τις επίσημες μέθοδο OIV (Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis, 2021).

2.7.3 Οργανοληπτική Μελέτη

Τα κρασιά υποβλήθηκαν σε οργανοληπτική εξέταση λίγες μέρες μετά την εμφιάλωσή τους. Για τον σκοπό αυτό επιλέχθηκαν 12 κριτές, όλοι επαγγελματίες στο χώρο του κρασιού αλλά με ποικίλες εξειδικεύσεις όπως στην παραγωγή, στις πωλήσεις και το μάρκετινγκ. Η διαδικασία της αξιολόγησης πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια τυφλής γευστικής δοκιμής όπου εξετάστηκαν τα οπτικά, γευστικά και αρωματικά χαρακτηριστικά του κάθε δείγματος ως προς την ένταση και το είδος τους. Οι κριτές κατέγραψαν τις απόψεις τους σε μια φόρμα γευσιγνωσίας, η οποία προετοιμάστηκε και προσαρμόστηκε για αυτή τη μελέτη και παραθέτετε στο *Παράρτημα Ι. ΕΙΧΑΝ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΕΙ ?* Η φόρμα περιείχε κατευθυντήριες επιλογές για την ποιοτική αξιολόγηση των αρωμάτων, εφόσον ανέφερε συγκεκριμένα αρώματα που είναι κοινά στο Ασύρτικο Σαντορίνης, ωστόσο οι κριτές δεν περιορίστηκαν από το να προσθέσουν δικά τους ευρήματα που δεν συμπεριλαμβάνονταν στη φόρμα. ΕΓΙΝΑΝ ΚΑΙ ΑΠΟ ΤΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΜΕΝΟ ΠΑΝΕΛ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΣΩΣΤΑ? ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΤΟ ΠΕΡΙΓΡΑΨΕΙΣ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΔΕΙΞΕΙΣ ΤΗΝ ΕΚΠΕΔΕΥΣΗ ΠΟΥ ΕΚΑΚΑΝΑΝ ΦΥΣΙΚΑ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΞΕΧΩΡΙΣΤΑ ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΔΥΟ ΠΑΝΕΛΣ

2.7.4 GC-MS

Τρία δείγματα από κάθε Ομάδα υποβλήθηκαν σε ανάλυση με GC-MS. Αποκτήθηκαν δεδομένα μέσω της ρύθμισης Scan Mode και SIM Mode, με το δεύτερο να έχει πολύ υψηλότερη ($\times 10$) αναλυτική ευαισθησία από το πρώτο. Σχετικά με το μηχάνημα της GC-MS, είναι Perkin Elmer Clarus 590, ο αναλυτής είναι τύπου FID και η μάζα είναι Perkin Elmer Clarus SQ8S με στήλη πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) DbWax 50m.

2.7.5 Σύστημα Βαθμολόγησης Αρωματικής Πολυπλοκότητας

Για την ποσοτικοποίηση της αρωματικής πολυπλοκότητας επινοήθηκε ένα νέα σύστημα βαθμολόγησης το οποίο προσαρμόστηκε αναλόγως για να προσαρμοστεί στα δεδομένα της οργανοληπτικής εξέτασης και της GC-MS. Το σύστημα έχει ως

βάση την επιλογή 4 κριτηρίων που συμβάλουν στην έννοια της αρωματικής πολυπλοκότητας. Στην περίπτωση της οργανοληπτικής εξέτασης αυτά είναι: το άθροισμα των συχνοτήτων (ποσοστό κριτών) ανίχνευσης όλων των αρωμάτων, ο μέσος όρος των συχνοτήτων ανίχνευσης, το σύνολο των αρωμάτων που ανιχνεύθηκαν, και το σύνολο των διαφορετικών αρωματικών κατηγοριών που ανιχνεύθηκαν. Όσον αφορά τα αποτελέσματα της GC-MS τα κριτήρια ήταν τα εξής: το σύνολο των συντελεστών k (συντελεστής μεγέθους συγκέντρωσης μιας ένωσης σε σχέση με το μέγιστο όριο του κατωφλιού αντίληψης), ο μέσος όρος των συντελεστών k για $k > 1$ (συγκέντρωση μεγαλύτερη του μέγιστου ορίου του κατωφλιού αντίληψης), το σύνολο των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν και το σύνολο των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν με $k > 1$. Τα κριτήρια αυτά υπολογίστηκαν για την κάθε ομάδα ξεχωριστά και κανονικοποιήθηκαν ως προς τη μέγιστη τιμή σε κάθε περίπτωση. Οι τελικές βαθμολογίες πολυπλοκότητας είναι οι μέσοι όροι των κανονικοποιημένων κριτηρίων για κάθε ομάδα.

2.7.6 Σύστημα Σύγκρισης Αποτελεσμάτων

Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων της οργανοληπτικής εξέτασης και της GC-MS επινοήθηκε ένα νέο σύστημα «ποιοτικοποίησης» των ποσοτικών δεδομένων της GC-MS. Για κάθε άρωμα που βρέθηκε στην οργανοληπτική εξέταση, βρέθηκαν οι αντίστοιχες αρωματικές ενώσεις που ανίχνευσε η GC-MS (αν και όσες υπήρχαν) των οποίων η αρωματική περιγραφή συμπεριλαμβάνει το συγκεκριμένο. Οι συντελεστές k των ενώσεων αυτών αθροίστηκαν, κανονικοποιήθηκαν και πολλαπλασιάστηκαν επί 10, ώστε να μπορούν να εφαρμοστούν πάνω στην κλίμακα των αποτελεσμάτων της οργανοληπτικής εξέτασης.

2.7.7 Στατιστική Ανάλυση

Τα αποτελέσματα της οργανοληπτικής εξέτασης και υποβλήθηκαν σε στατιστική ανάλυση με Two-Way ANOVA και PCA, ενώ τα αποτελέσματα της GC-MS αναλύθηκαν με PCA και cluster analysis. Για την πραγματοποίηση της στατιστικής ανάλυσης και τη δημιουργία των αντίστοιχων γραφημάτων χρησιμοποιήθηκαν τα

προγράμματα Microsoft Excel, XLSTAT και StatPlus. Καθόλη τη διάρκεια της μελέτης χρησιμοποιήθηκε ο Pearson Correlation Coefficient (ρ), ως στατιστικό μέτρο συσχέτισης των αποτελεσμάτων: όσο πιο κοντά η τιμή του ρ στο 1, τόσο δυνατότερη η θετική συσχέτιση, ενώ όσο προσεγγίζει το -1, τόσο δυνατότερη η αρνητική συσχέτιση.

3 Αποτελέσματα

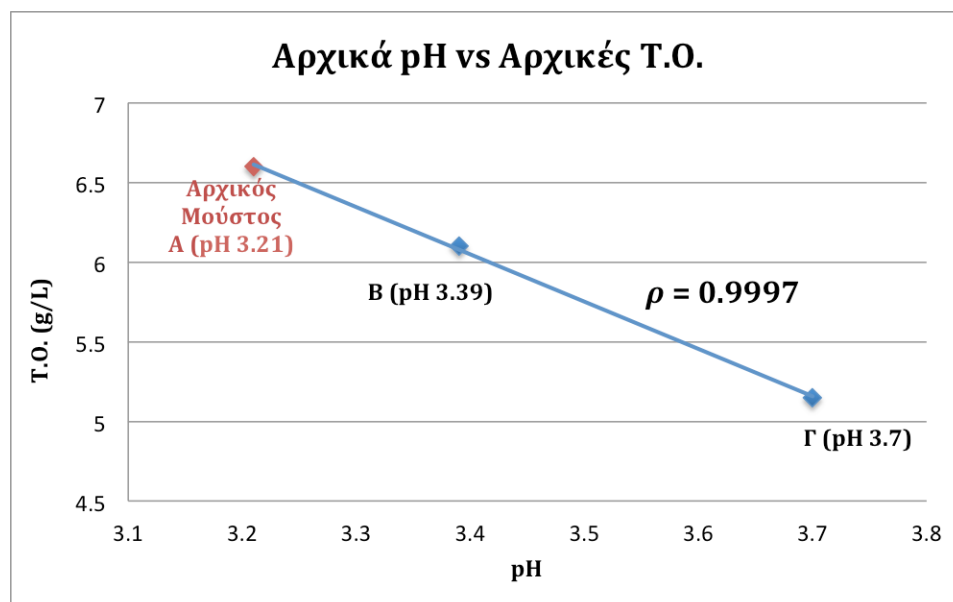
3.1 Οινολογικό Προφίλ Μούστου

Παρακάτω παραθέτονται τα δεδομένα του αρχικού μούστου (Πίνακας 5) καθώς και της παρακολούθησης της ρύθμισης του pH στα επιθυμητά επίπεδα για τη μελέτη (Σχήμα 6).

Πίνακας 5: Αποτελέσματα οινολογικών αναλύσεων μούστου πριν και μετά τη ρύθμιση του pH. Ο Δυναμικός Αλκοολικός Τίτλος (Δ.Α.Τ.) υπολογίστηκε με εξισώσεις ανεπτυγμένες από εμπειρικά δεδομένα του οινοποιείου.

Παράμετρος	Αρχικός Μούστος (Ομάδα Α)	Ομάδα Β	Ομάδα Γ
Baumé	13.27	-	-
ρ_{20} (g/L)	1.1007	-	-
Δ.Α.Τ. (%)	14.16	-	-
pH	3.21	3.39	3.70
T.O. (g/L)	6.60	6.10	5.15

Σχήμα 6: Γραφική αναπαράσταση σχέσης των αρχικών pH και T.O. κατόπιν ρύθμισης του pH με KHCO_3 .

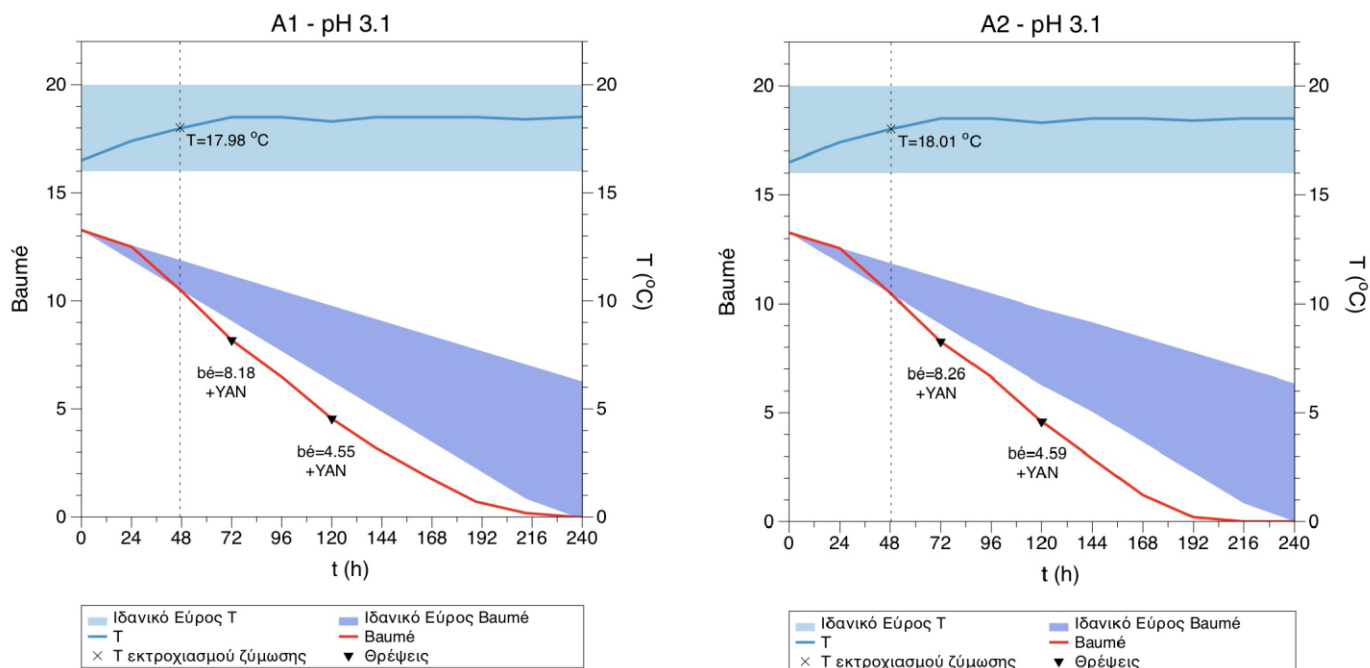


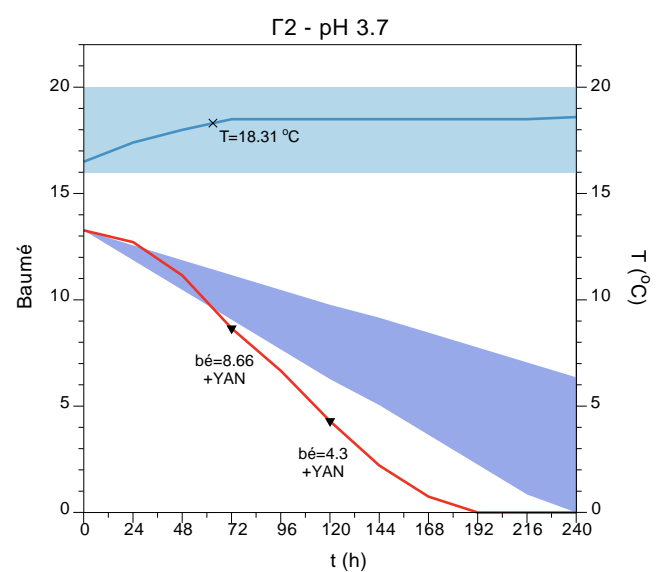
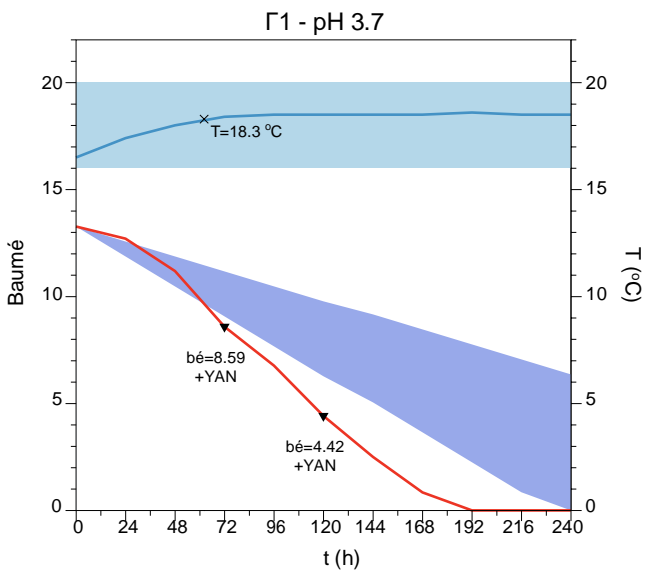
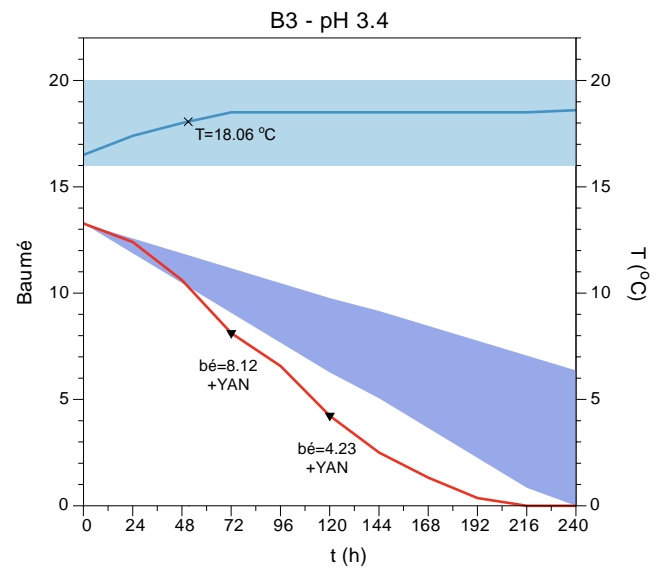
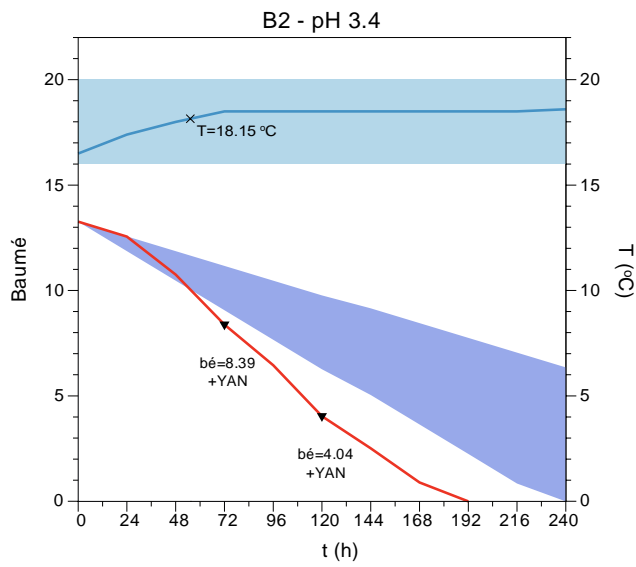
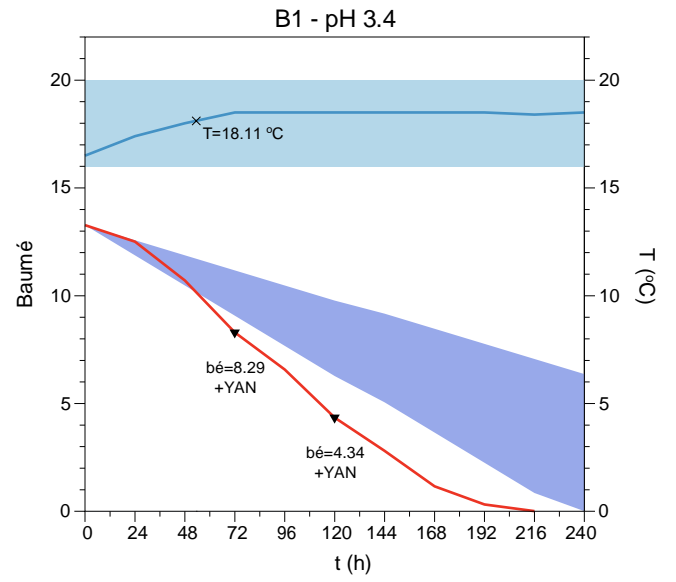
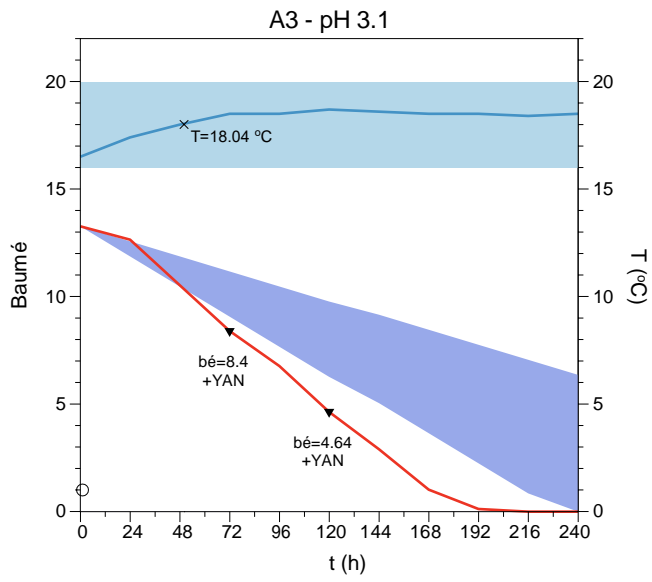
Από το Σχήμα 6 βλέπουμε πως οι αρχικές Τ.Ο. είναι απολύτως αναλογικές με τα αρχικά pH, πράγμα που εκφράζεται τόσο από την τέλεια γραμμική τάσης, όσο και από την πάρα πολύ υψηλή τιμή ρ .

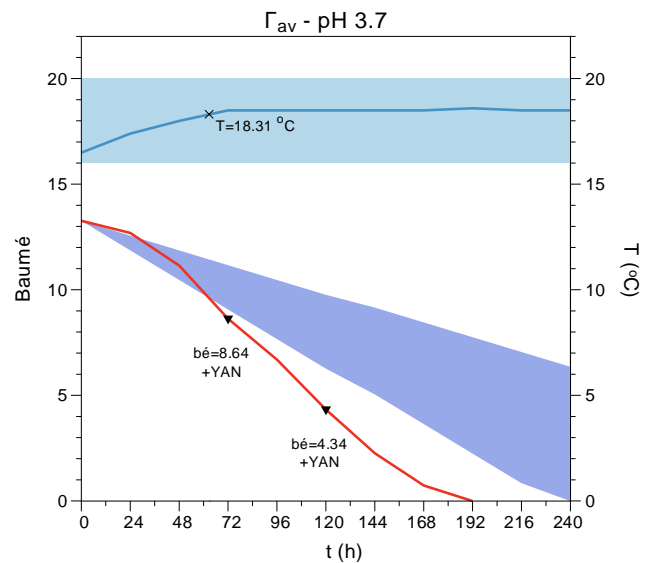
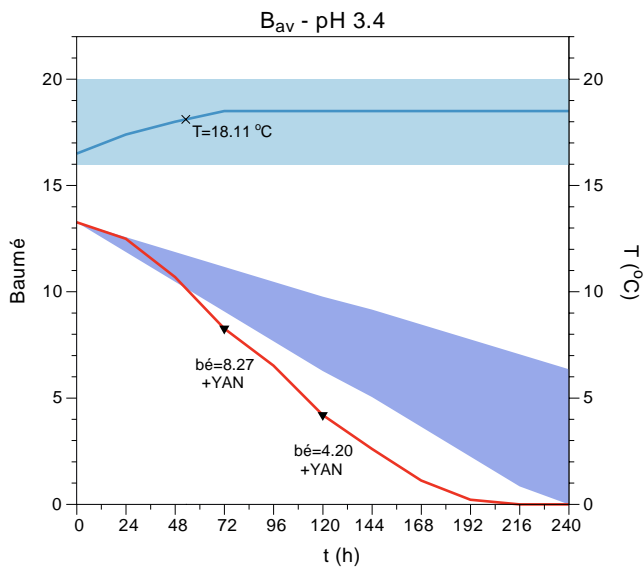
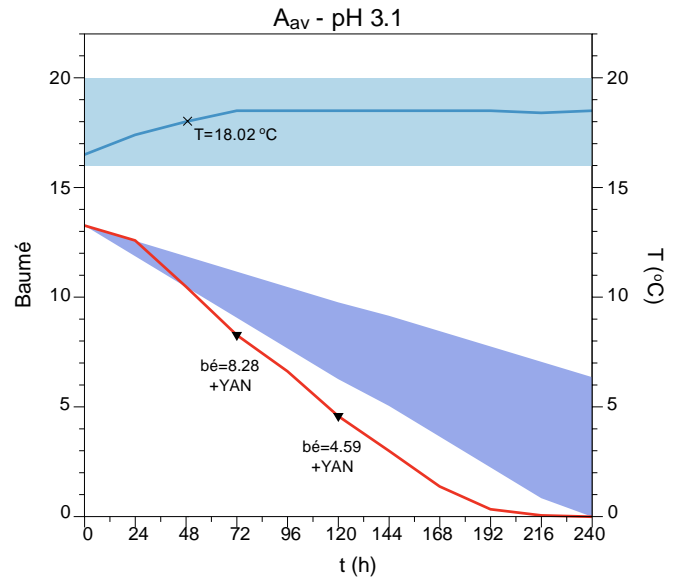
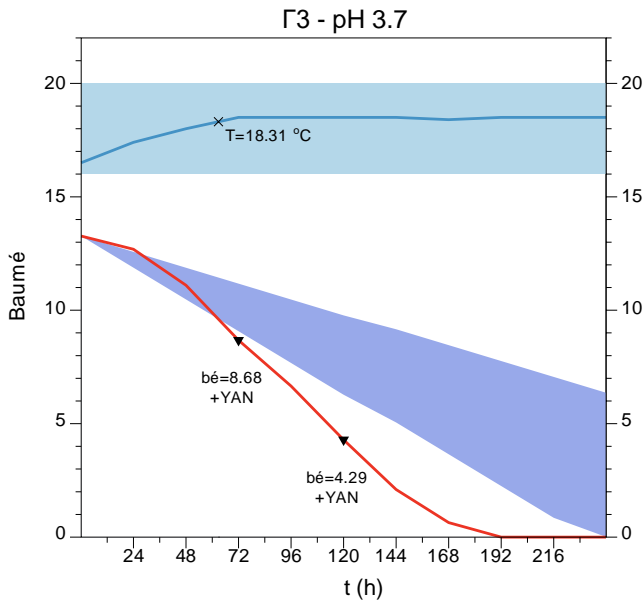
3.2 Καμπύλες Ζύμωσης

Παρακάτω παραθέτονται οι γραφικές παραστάσεις που προέκυψαν από την συλλογή δεδομένων των ζυμώσεων (Σχήμα 7). Οι παράμετροι που απεικονίζονται είναι η θερμοκρασία και το baumé σε συνάρτηση πάντα με το χρόνο, ενώ λαμβάνονται υπόψη το εύρος της ιδανικής θερμοκρασίας, το εύρος της ιδανικής πορείας ζύμωσης και οι θρέψεις.

Σχήμα 7: Καμπύλες ζύμωσης για κάθε μια από τις 9 παρτίδες και καμπύλες των μέσων όρων κάθε ομάδας. Τα γραφήματα δημιουργήθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα DataGraph. (A1-3: παρτίδες Ομάδας Α, Β1-3: παρτίδες Ομάδας Β, Γ1-3: παρτίδες Ομάδας Γ, Aav, Bav, Gav: μέσοι όροι των παρτίδων κάθε ομάδας)

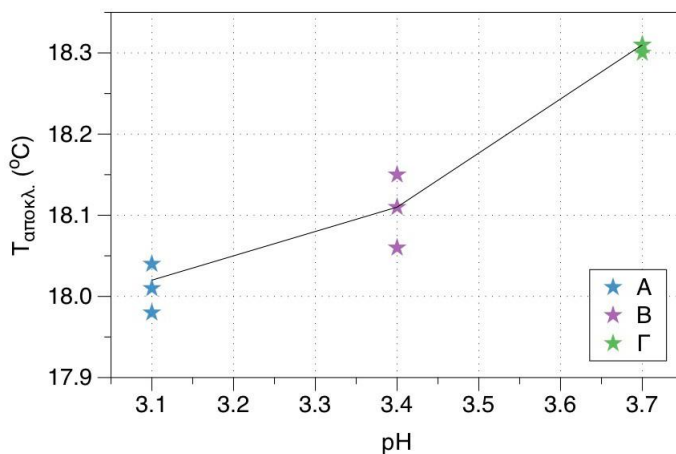






Ο αριθμός των ημερών που κατά μέσο όρο διήρκησε η ζύμωση της κάθε ομάδας ήταν 13, 12 και 10 για τις Ομάδες Α, Β και Γ αντίστοιχα. Από της καμπύλες ζύμωσης φαίνεται κατευθείαν πως σε όλες τις περιπτώσεις η πορεία ζύμωσης παρέκλινε από την ιδανική πορεία ζύμωσης, πράγμα που συνεβη στις μέσες θερμοκρασίες 18.02 °C, 18.11 °C και 18.31 °C για τις ομάδες Α (pH 3.1), Β (pH 3.4) και Γ (pH 3.7) αντίστοιχα. Φαίνεται να υπάρχει μια θετική συσχέτιση ανάμεσα στο pH και τη θερμοκρασία στην οποία ο ρυθμός της ζύμωσης αποκλίνει επισήμως από το ιδανικό εύρος, πράγμα που φαίνεται στο Σχήμα 8.

Σχήμα 8: Απεικόνιση σχέσης μεταξύ της θερμοκρασίας απόκλισης της πραγματικής πορείας ζύμωσης από την ιδανική πορεία ζύμωσης. Το διάγραμμα δημιουργήθηκε με το πρόγραμμα DataGraph.



3.3 Οινολογικές Αναλύσεις

Τα αποτελέσματα των οινολογικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν κατόπιν του τέλους των ζυμώσεων σε κάθε Ομάδα ξεχωριστά παραθέτονται στον Πίνακα 6.

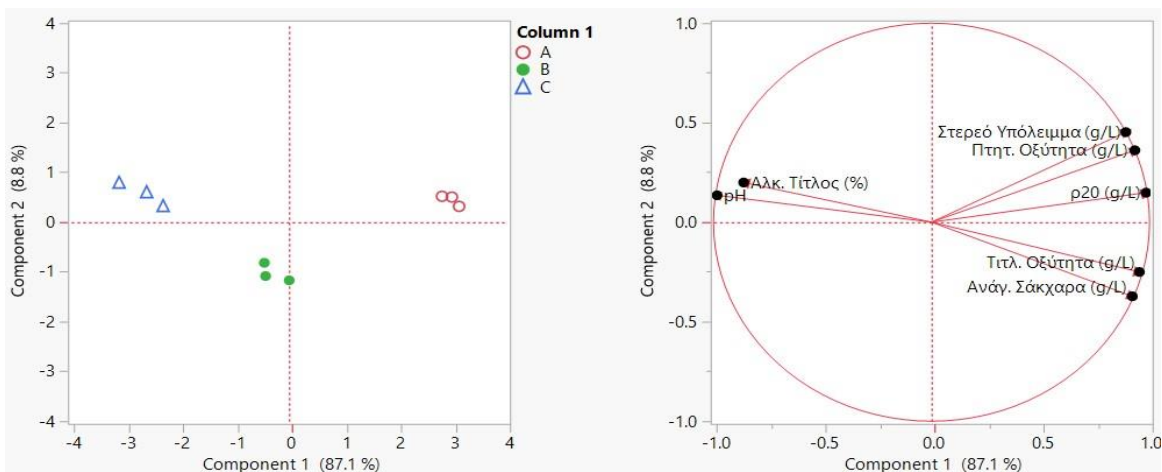
Πίνακας 6: Αποτελέσματα οινολογικών αναλύσεων.

Παράμετρος/Ομάδα	A	B	Γ
pH	3.14	3.40	3.72
ρ ₂₀ (g/L)	0.9889	0.9879	0.9875
Αλκ. Τίτλος (%)	14.42	14.56	14.65
Ανάγ. Σάκχαρα (g/L)	1.42	1.37	1.27
Τιτλ. Οξύτητα (g/L)	7.4	6.8	5.6
Στερεό Υπόλειμμα (g/L)	23.08	20.13	20.23
Πτητ. Οξύτητα (g/L)	0.59	0.36	0.34

3.3.1 Στατιστική Ανάλυση Οινολογικών Αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των οινολογικών αναλύσεων εκτιμήθηκαν στατιστικά με PCA ούτως ώστε να διακριθούν συσχετίσεις ανάμεσα στις παραμέτρους. Τα αποτελέσματα της PCA συνοψίζονται στο Σχήμα 9 στην επόμενη σελίδα.

Σχήμα 9: PCA Οινολογικών Αναλύσεων

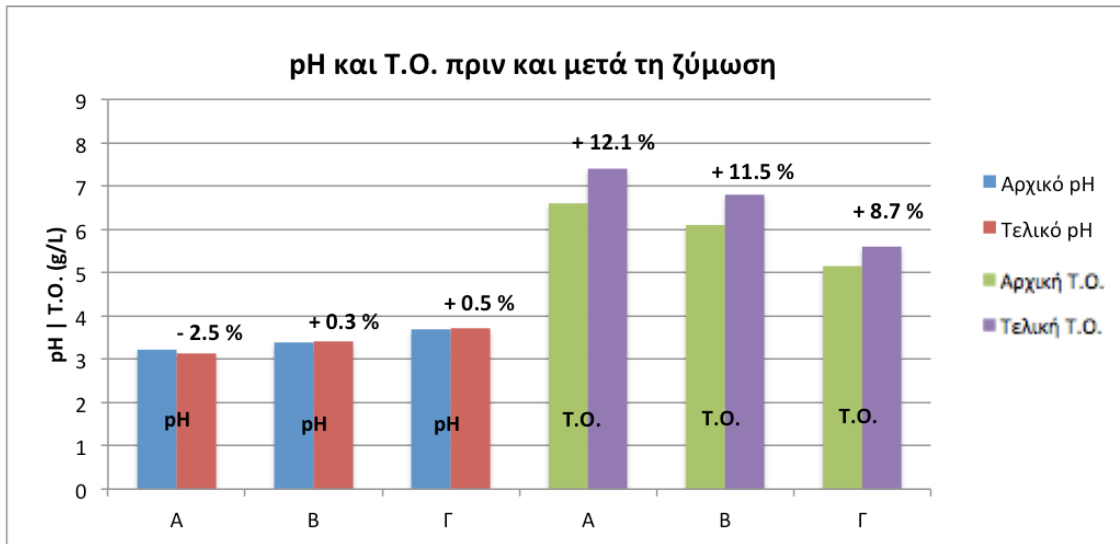


Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της PCA διακρίνεται μια θετική συσχέτιση ανάμεσα στο pH και τον αλκοολικό τίτλο, ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι φαίνεται να έχουν αρνητική συσχέτιση με το pH (και τον αλκοολικό τίτλο) και θετική συσχέτιση μεταξύ τους. Η αρνητική συσχέτιση της τιτλοδοτούμενης οξύτητας με το pH και η αρνητική συσχέτιση του αλκοολικού τίτλου με την πυκνότητα και τα ανάγοντα σάκχαρα είναι αναμενόμενες. Τα δεδομένα φαίνεται υποδηλώνουν πως η απόδοση της ζύμωσης φθίνει με την μείωση του pH. Ενδιαφέρουσα είναι η αρνητική συσχέτιση της πτητικής οξύτητας με το pH, η οποία περαιτέρω στηρίζει τα ευρήματα μελετών που αναφέρονται στο Κεφ. 1.11.2 (σελ. 52).

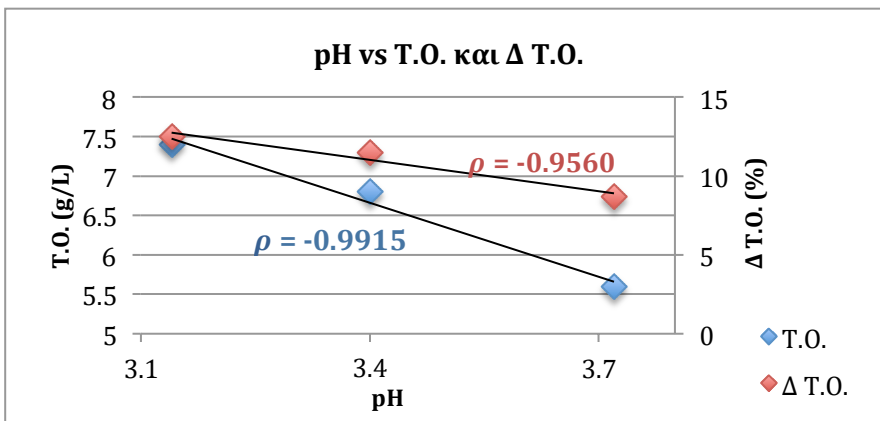
3.3.2 Μεταβολή pH και T.O.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9, κατόπιν της ζύμωσης, το pH της Ομάδας A μειώθηκε κατά 2.5 % ενώ τα pH της Ομάδας B και Γ παρέμειναν σταθερά αν και με μια ανεπαίσθητη αύξηση (0.3 % και 0.5 % αντίστοιχα). Οι T.O. όλων των ομάδων παρουσίασε αύξηση (9-12 %). Η ίδια η T.O. αλλά και το ποσοστό αύξησης της φαίνονται να συσχετίζονται αρνητικά με την αύξηση του pH (Σχήμα 10).

Σχήμα 10: Διάγραμμα μεταβολής pH και T.O. πριν και μετά τη ζύμωση



Σχήμα 11: Συσχέτιση pH με την T.O. και το ποσοστό μεταβολής της T.O. (Δ T.O.)

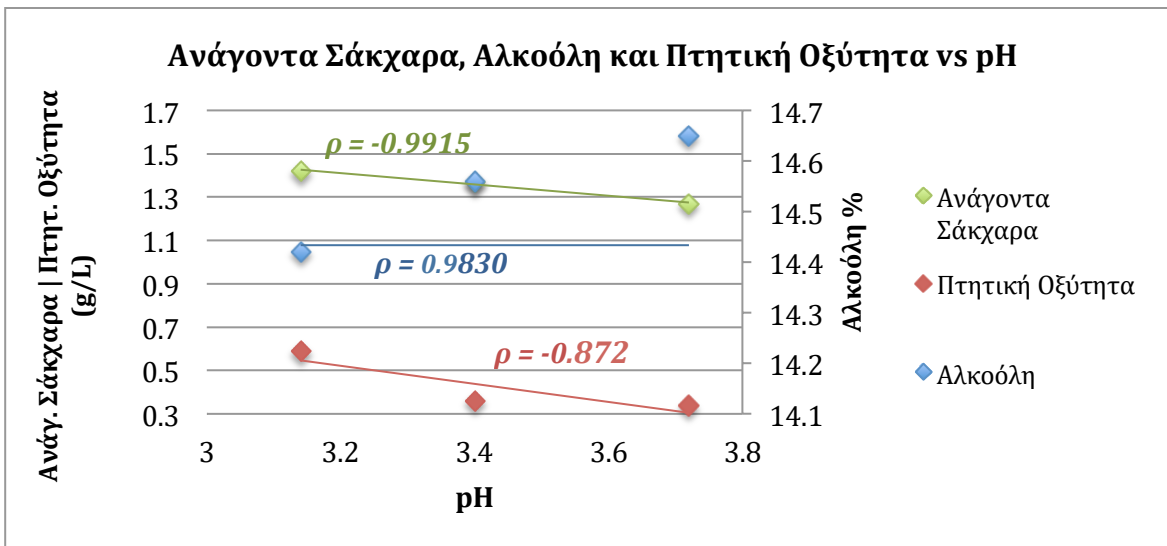


Σύμφωνα με διάγραμμα αλλά και με τις τιμές ρ που αναγράφονται στο Σχήμα 10, η συσχέτιση του pH με την T.O. ($\rho = -0.9915$) φαίνεται να είναι πολύ δυνατή.

3.3.3 Κινητική των Ζυμών

Η διερεύνηση της σχέσης μεταξύ των υπολειπόμενων αναγόντων σακχάρων, της αλκοόλη και της πτητικής οξύτητας με το pH συνοψίζεται στο Σχήμα 10. Παρατηρείται δυνατή αρνητική συσχέτιση τόσο των αναγόντων σακχάρων, όσο και της πτητικής οξύτητας και του pH, ενώ η αλκοόλη παρουσιάζει δυνατή θετική συσχέτιση με το pH.

Σχήμα 12: Διάγραμμα σχέσης αναγόντων σακχάρων με το pH.



3.4 Οργανοληπτική Εξέταση

Τα ανεπεξέργαστα δεδομένα της οργανοληπτικής εξέτασης παραθέτονται στο Παράρτημα II. Η επεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε κατόπιν στατιστικής ανάλυσης η οποία όρισε τα χαρακτηριστικά αυτά που είναι στατιστικώς σημαντικά και που, επομένως, μπορούν να οδηγήσουν σε έγκυρα συμπεράσματα.

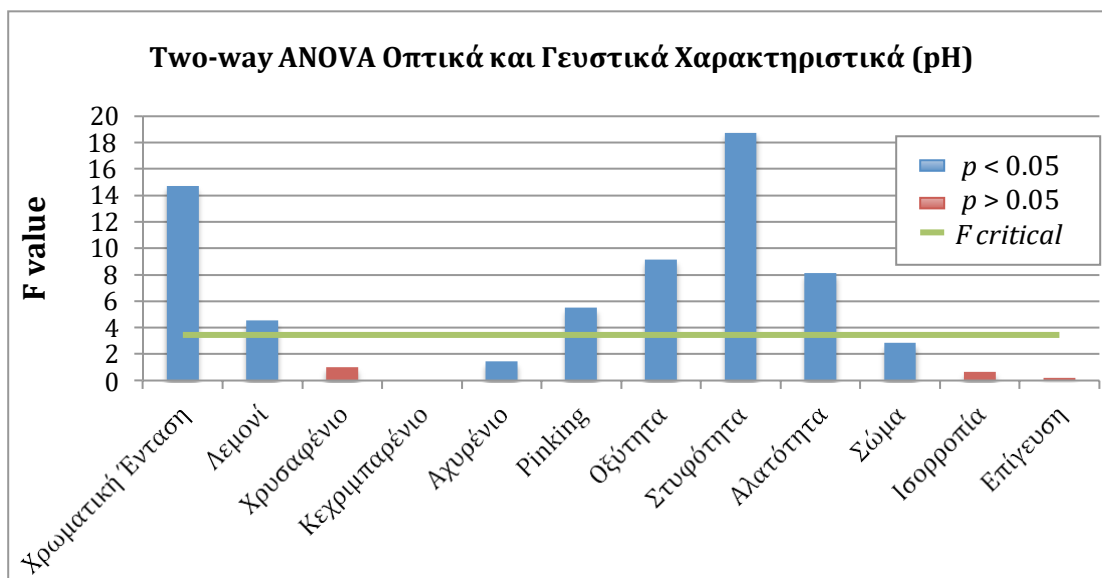
3.4.1 Στατιστική Ανάλυση Οργανοληπτικής Εξέτασης

3.4.1.1 Two-Way ANOVA

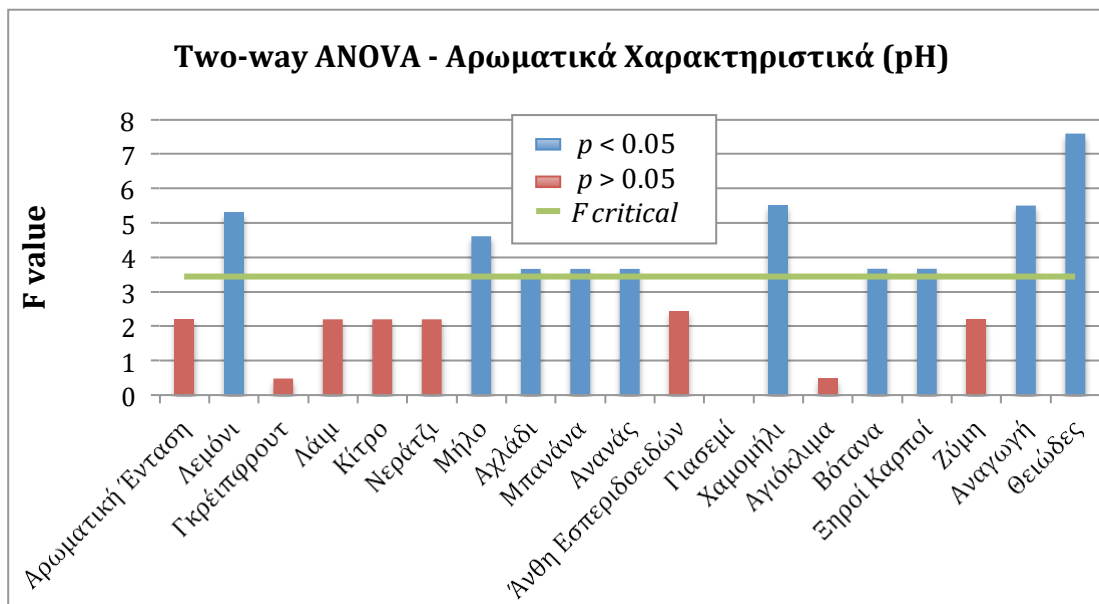
Στατιστικά τεστ Two-way ANOVA (Σχήμα 12, 13, 14 και 15) και PCA πραγματοποιήθηκαν πάνω στο σετ των οργανοληπτικών δεδομένων, με σκοπό τον προσδιορισμό της στατιστικής σημαντικότητας του κάθε κριτηρίου που αξιολογήθηκε. Βάση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης αποφασίστηκαν τα κριτήρια που παρέμειναν και αυτά που αποκλείστηκαν από περαιτέρω ανάλυση και εμνηνεία. Η παρακάτω ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα StatPlus, ενώ τα γραφήματα με Microsoft Excel. Η ANOVA υπολογίζει δύο παραμέτρους: την τιμή F

(μέτρο της διασποράς των τιμών που παρατηρήθηκαν για κάθε χαρακτηριστικό) και την τιμή p (η πιθανότητα τυχαίας παρατήρησης). Όσο υψηλότερη η τιμή F , τόσο μεγαλύτερος ο μέσος όρος των αποκλίσεων από τον μέσο όρο. Όσο χαμηλότερη η τιμή p , τόσο χαμηλότερη η πιθανότητα της τυχειότητας των παρατηρήσεων. Εφόσον, σε αυτή τη μελέτη υπάρχουν δύο οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα, συγκεκριμένα το pH και οι κριτές, το κατάλληλο στατιστικό τεστ είναι η Two-way ANOVA, η οποία αξιολογεί τα αποτελέσματα με κριτήριο τον κάθε παράγοντα ξεχωριστά. Το τεστ βασίζεται στην υπόθεση null: πως δεν υπάρχει διαφορά ανάμεσα στους μέσους όρους για καθέναν από του δύο παράγοντες που εξετάζονται, εδώ το pH και οι κριτές. Εάν και οι τιμές F και p πληρούν τις προϋποθέσεις, η υπόθεση null απορρίπτεται και τα δεδομένα θεωρούνται στατιστικά σημαντικά, ειδάλλως θεωρούνται στατιστικά μη-σημαντικά και δεν πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Το κατά πόσο η τιμές F και p θεωρούνται χαμηλές ή υψηλές εξαρτάται από την τιμή F critical (υπολογίζεται πάνω στο συγκεκριμένο σετ δεδομένων) και την τιμή α (θεωρείται το 0.05) αντίστοιχα (Glen, n.d.). Λόγω του πλήθους των χαρακτηριστικών η ανάλυση χωρίστηκε σε δύο ομάδες: Οπτικά και Γευστικά Χαρακτηριστικά (Σχήμα 12 και 13) και Αρωματικά Χαρακτηριστικά (Σχήμα 14 και 15).

Σχήμα 13: Two-way ANOVA οπτικών και γευστικών χαρακτηριστικών με κριτήριο το pH.

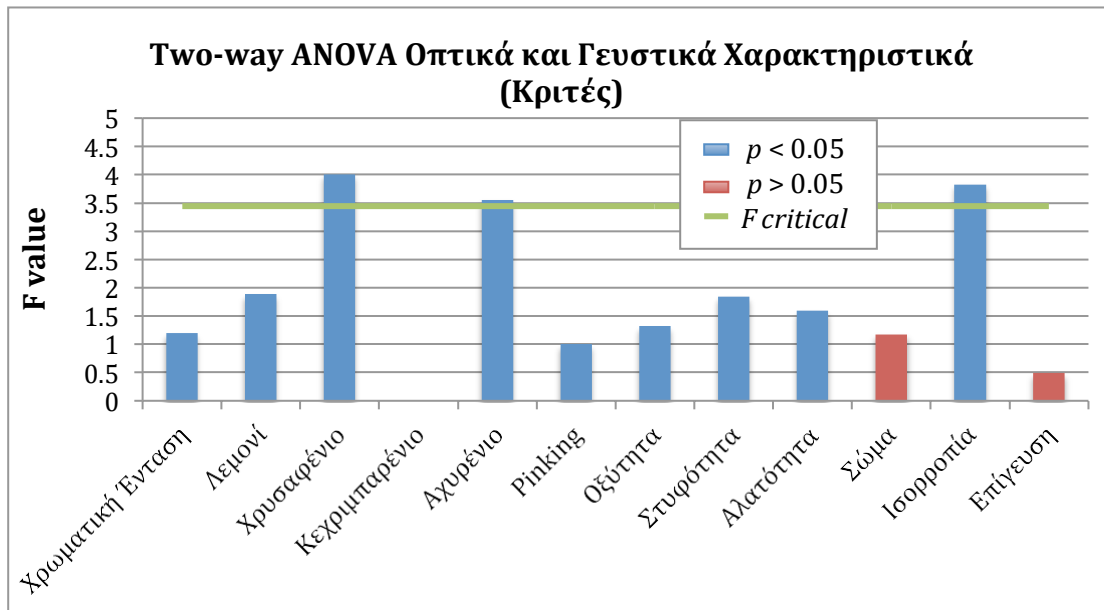


Σχήμα 14: Two-way ANOVA των αρωματικών χαρακτηριστικών με κριτήριο το pH.

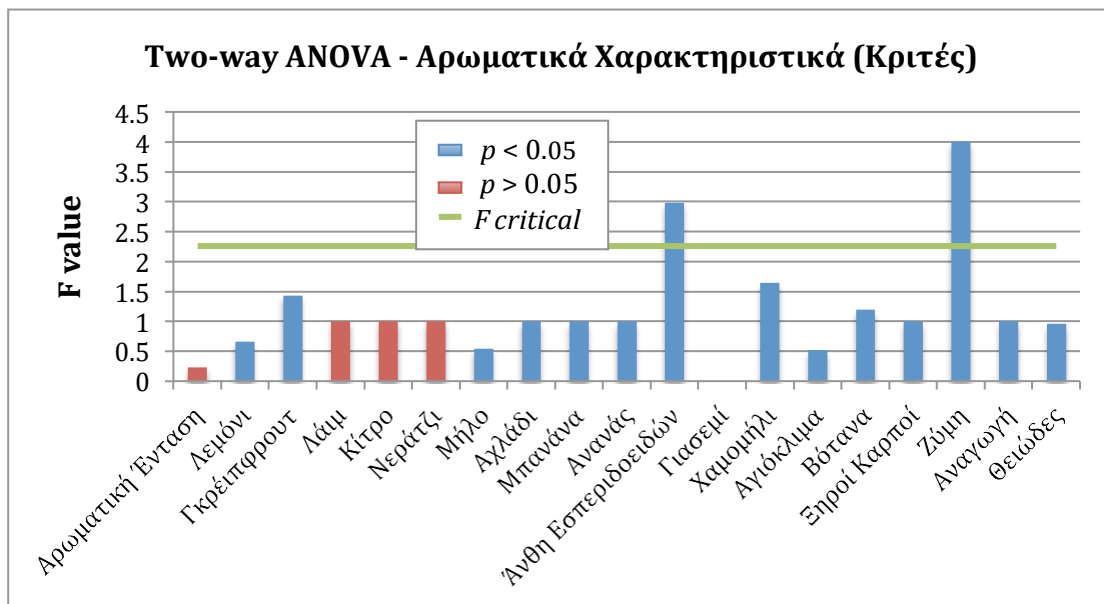


Όσον αφορά την αξιολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με βάση το pH, θα πρέπει να αναφέρουμε πως η ελάχιστη προϋπόθεση για να περάσουν τα κριτήρια στην επόμενη φάση είναι μια τιμή p χαμηλότερη του 0.05. Εάν και η τιμή F είναι υψηλότερη της F critical, τότε αυτό σημαίνει πως το pH επιδρά πάνω στις παρατηρήσεις. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, όλα τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τιμές p χαμηλότερες του 0.05 είναι και τα μόνα που παρουσιάζουν τιμές F υψηλότερες του F critical, επομένως θεωρούνται πως είναι στατιστικά σημαντικά και δείχνουν πιθανή συσχέτιση με το pH. Τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά απορρίφθηκαν. Συγκεκριμένα αυτά είναι τα ακόλουθα: άρωματική ένταση, χρυσαφένιο, κεχριμπαρένιο, σώμα, ισορροπία, επίγευση, γκρέιπφρουτ, λάιμ, κίτρο, νεράτζι, άνθη εσπεριδοειδών, γιασεμί, αγιόκλημα και ζύμη. Ακολουθεί η στατιστική ανάλυση με κριτήριο τους κριτές. Σε αυτήν την περίπτωση προκειμένου να επιλεχθεί ένα χαρακτηριστικό η τιμή F θα πρέπει να είναι μικρότερη της F critical, καθώς το κριτήριο εδώ είναι το κατά πόσο οι κριτές συμφώνησαν μεταξύ τους για κάθε χαρακτηριστικό. Μια χαμηλή τιμή F υποδηλώνει πως υπάρχει μικρή διασπορά για κάθε κριτήριο όσον αφορά τους κριτές, άρα πως υπάρχει σε μεγάλο βαθμό συμφωνία.

Σχήμα 15: Two-way ANOVA οπτικών και γευστικών χαρακτηριστικών με κριτήριο τους κριτές.



Σχήμα 16: Two-way ANOVA των αρωματικών αρακτηριστικών με κριτήριο το κριτές.



Όπως υπέδειξε η Two-way ANOVA που πραγματοποιήθηκε με κριτήριο τους κριτές, τα μόνα χαρακτηριστικά που «απέτυχαν» είναι κάποια από αυτά που είχαν ήδη απορριφθεί από την αξιολόγηση με κριτήριο το pH, ενώ όλα τα χαρακτηριστικά που είχαν ήδη επιλεγεί για περεταίρω ανάλυση πληρούν τις προϋποθέσεις και είναι στατιστικά σημαντικά και όσον αφορά τους κριτές.

Εκ των 31 συνολικά μελετηθέντων χαρακτηριστικών, απορρίφθηκαν 14, ενώ 17 επιλέχθηκαν για περαιτέρω ανάλυση. Από εδώ και στο εξής η μελέτη θα αφορά μόνον τα επιλεγθέντα χαρακτηριστικά. Τα αποτελέσματα της παραπάνω στατιστικής ανάλυσης συνοψίζονται στον Πίνακα 7.

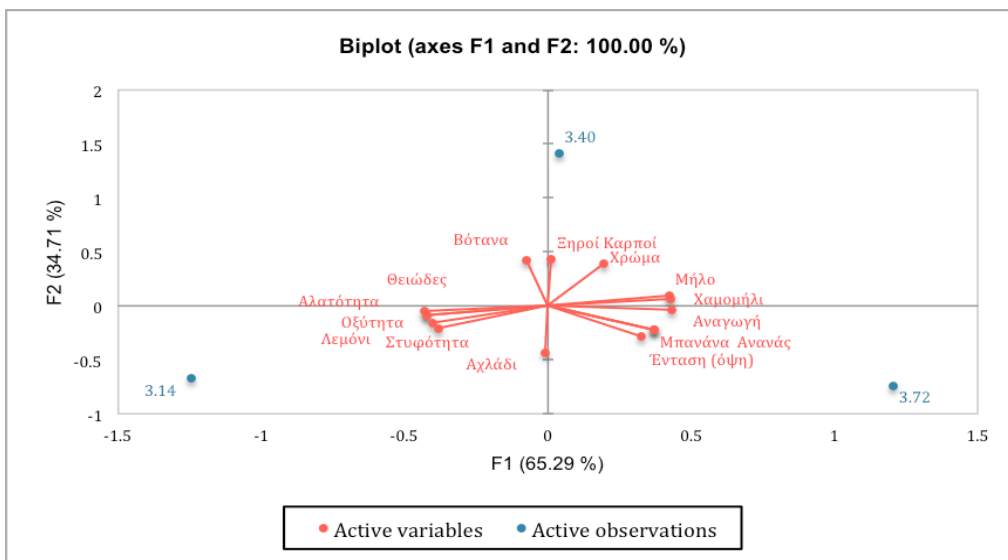
Πίνακας 7: Περίληψη αποτελεσμάτων Two-way ANOVA για το pH.

Αποδοχή	p (pH)	p (Κρ.)	Απόρριψη	p (pH)	p (Κρ.)
Χρωματική Ένταση	< 0.001	0.012	Αρωματική Ένταση	0.135	0.996
Λεμονί	0.023	0.032	Χρυσάφενιο	0.384	0.003
Αχυρένιο	0.025	0.006	Κεχριμπαρένιο	N/A	N/A
Pinking	0.012	0.037	Σώμα	0.081	0.360
Οξύτητα	0.007	0.027	Ισορροπία	0.533	0.004
Στυφότητα	< 0.001	0.011	Επίγευση	0.826	0.889
Αλατότητα	0.002	0.017	Γκρέιπφρουτ	0.626	0.027
Λεμόνι	0.013	0.010	Λάιμ	0.135	0.480
Μήλο	0.021	0.009	Κίτρο	0.135	0.480
Αχλάδι	0.042	0.048	Νεράτζι	0.135	0.480
Μπανάνα	0.042	0.048	Άνθη εσπεριδοειδών	0.112	0.014
Ανανάς	0.042	0.048	Γιασεμί	N/A	N/A
Χαμομήλι	0.011	0.015	Γιασεμί	0.626	0.868
Βότανα	0.042	0.035	Αγιόκλημα	0.135	0.003
Ξηροί καρποί	0.012	0.048	Ζύμη	0.075	0.013
Αναγωγή	0.003	0.039			
Θειώδες	0.015	0.010			

3.4.1.2 PCA Οργανοληπτικής Εξέτασης

Η ανάλυση PCA πραγματοποιήθηκε για τα χαρακτηριστικά που διατηρήθηκαν προς περαιτέρω επεξεργασία, όπως κρίθηκε από το στατιστικό τεστ της Two-way ANOVA παραπάνω. Τα αποτελέσματα της PCA φαίνονται στο Σχήμα 17.

Σχήμα 17: Ανάλυση PCA των αποτελεσμάτων της οργανοληπτικής εξέτασης.



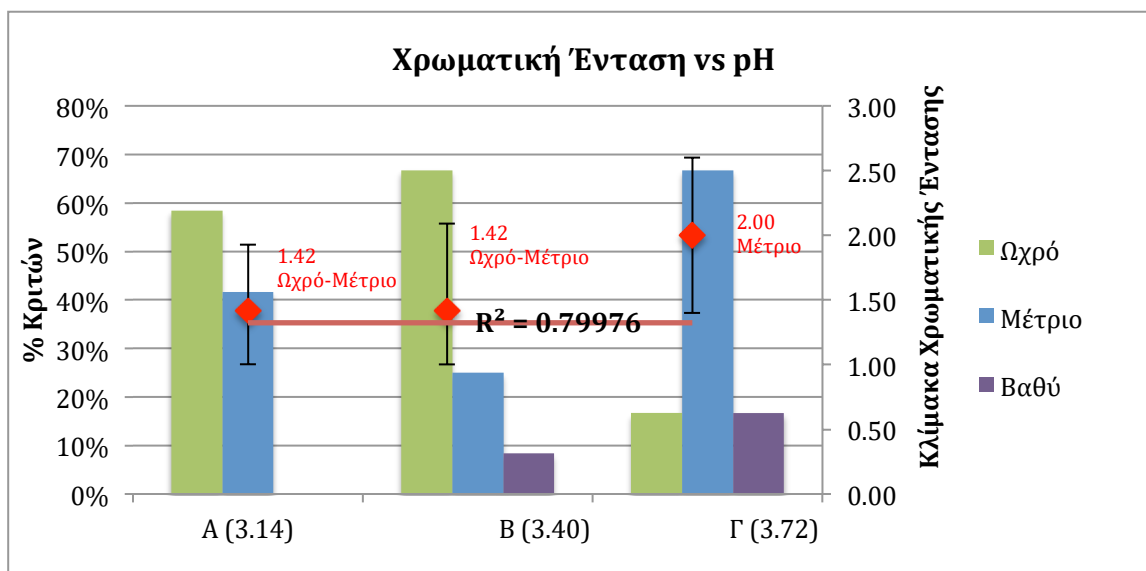
Η παραπάνω ανάλυση παραθέτει αρκετές θετικές και αρνητικές συσχετίσεις. Η πρώτη περίπτωση αφορά την έντονη θετική συσχέτιση των γευστικών χαρακτηριστικών (οξύτητα, αλατότητα, στυφότητα) μεταξύ τους αλλά και με το άρωμα λεμονιού και θειώδους. Η δεύτερη περίπτωση δείχνει τα αρώματα του μήλου, του χαμομηλιού, της μπανάνας, του ανανά να συσχετίζονται θετικά μεταξύ τους, αλλά και με το άρωμα της αναγωγής και την ένταση του χρώματος. Τέλος φαίνεται μια πιο αδύναμη θετική συσχέτιση μεταξύ των βοτανικών αρωμάτων με τα αρώματα ξηρών καρπών και την απόχρωση των κρασιών. Όσον αφορά τις αρνητικές συσχετίσεις, μια αρκετά έντονη περίπτωση είναι αυτή μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης ομάδας θετικών συσχετίσεων, όπως επίσης και αυτή μεταξύ του αρώματος του αχλαδιού με το άρωμα των ξηρών καρπών και των βοτάνων. Σύμφωνα με τα PCA scores, ο άξονας F1 είναι αυτός που παρουσίασε τη μεγαλύτερη διακύμανση (variance) βαθμολογιών σε κάθε χαρακτηριστικό. Ο άξονας F1 συσχετίζεται με τα παρακάτω χαρακτηριστικά: χρωματική ένταση, οξύτητα, στυφότητα, αλατότητα, λεμόνι, μήλο, μπανάνα ανανάς, χαμομήλι, θειώδη και αναγωγή.

3.4.2 Οπτικά Χαρακτηριστικά

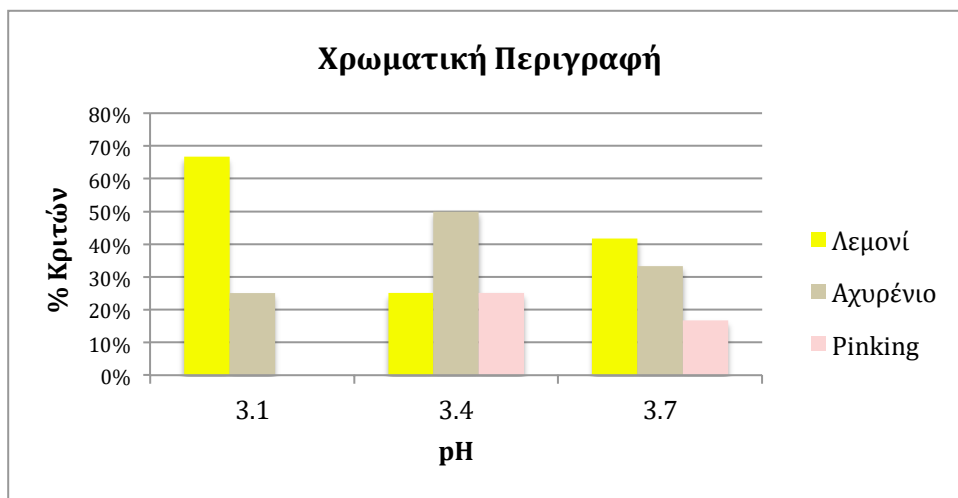
Τα αποτελέσματα των οπτικών χαρακτηριστικών, αναφορικά, η χρωματική ένταση και το χρώμα, μελετήθηκαν ξεχωριστά (Σχήμα 18, 19), λαμβάνοντας πάντα υπόψη το pH. Τα γραφήματα δημιουργήθηκαν με Microsoft Excel. Τα χαρακτηριστικά αξιολογήθηκαν με βάση το ποσοστό των κριτών που τα επέλεξε σε κάθε περίπτωση, καθώς και το κατά πόσο παρουσιάζουν κάποιο συσχέτιση με το pH.

Τα δεδομένα που αφορούν την χρωματική ένταση, όπως αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 18, υποστηρίζουν μια θετική συσχέτιση ανάμεσα στην χρωματική ένταση και το pH, με τιμή ρ 0.894.

Σχήμα 18: Βαθμολογίες χρωματικής έντασης. Αναγράφονται οι μέσοι όροι των βαθμολογιών κάθε ομάδας που απεικονίζονται από τα κόκκινα σημεία. Η γραμμή τάσης και η τιμή ρ υπολογίστηκαν σε σχέση με το pH.



Σχήμα 19: Γραφική αναπαράσταση χρωματικής περιγραφής και pH.



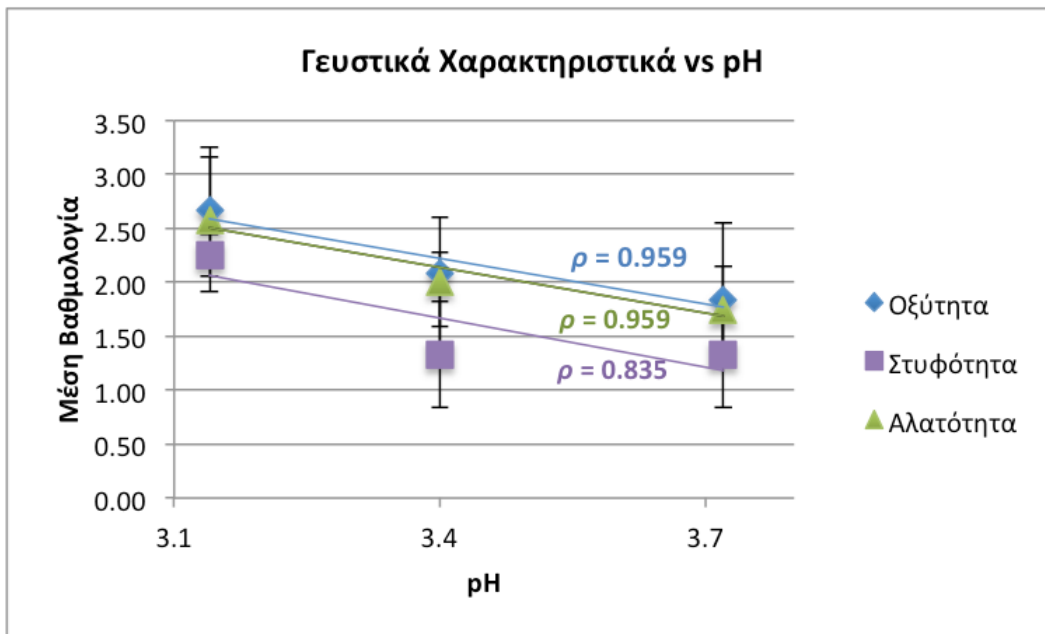
Στην περίπτωση της μελέτης του ίδιου του χρώματος (Σχήμα 19), η μέση βαθμολογία για κάθε ομάδα δεν συμπεριλήφθηκε, καθώς τα διαφορετικά χρώματα είναι εξ'ολοκλήρου ποιοτικά και όχι ποσοτικά δεδομένα. Τα δεδομένα έδειξαν πως η πιο δημοφιλής χρωματική περιγραφή για την Ομάδα Α (pH 3.1) και την Ομάδα Γ (pH 3.7) ήταν το λεμονί χρώμα, με ποσοστό επιλογής 67 % και 42 % αντίστοιχα, ενώ το δείγμα της Ομάδας Β (pH 3.4) χαρακτηρίστηκε πιο συχνά ως αχυρένιο, με ποσοστό 50 %. Ωστόσο, το αχυρένιο χρώμα επιλέχθηκε επίσης ως περιγραφή για την Ομάδα Β (25 %), άλλα και για την Ομάδα Γ (33 %). Για τις Ομάδες Β και Γ, αναφέρθηκε από 25 % και 17 % των κριτών αντίστοιχα πως παρουσίασαν pinking.

3.4.3 Γευστικά Χαρακτηριστικά

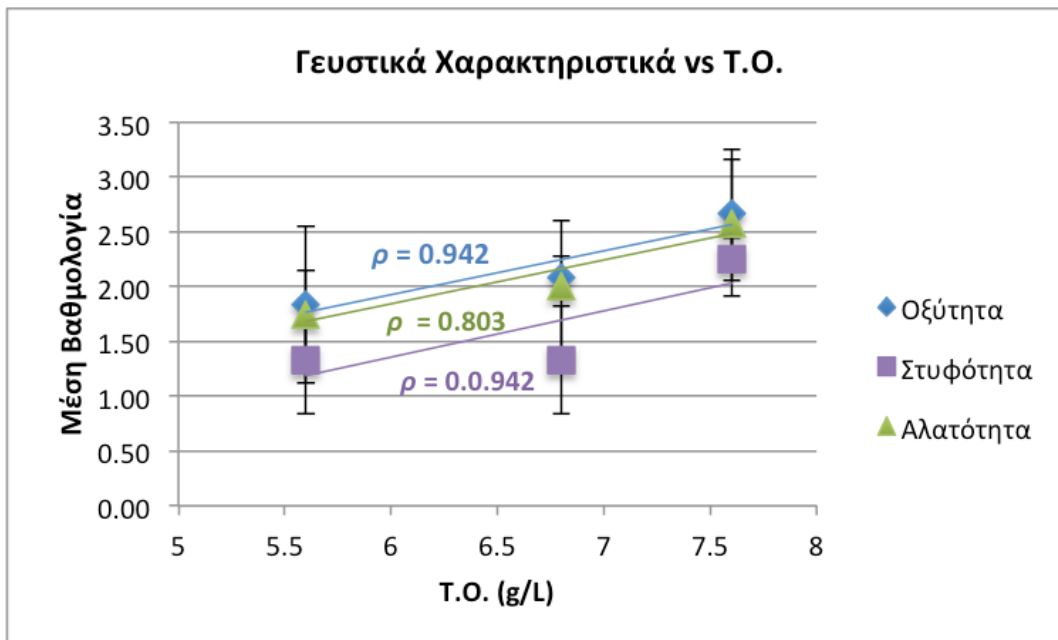
Τα γευστικά χαρακτηριστικά αξιολογήθηκαν με τους κριτές να βαθμολογούν το κάθε χαρακτηριστικό σε κλίμακα από το 1 (ελαφρά παρουσία) μέχρι το 3 (έντονη παρουσία). Εφόσον σε αυτήν την περίπτωση τα δεδομένα μπορούν να θεωρηθούν ποσοτικά, η ανάλυση έγινε μέσω της εξέτασης των μέσων όρων των βαθμολογιών που προέκυψαν και το κατά πόσο αυτές συσχετίζονται με το pH (Σχήμα 20a) αλλά και με την Τ.Ο. (Σχήμα 20b), ενώ ακολούθησε σύγκριση μεταξύ των δύο παραμέτρων.

Σχήμα 20: Γραφική αναπαράσταση συσχέτισης γευστικών χαρακτηριστικών και το pH (a) και την Τ.Ο. (b).

a.



b.



Όπως φαίνεται στο Σχήμα 20 παραπάνω, και οι τρεις παράμετροι μπορούν να θεωρηθούν πως παρουσιάζουν αρνητική συσχέτιση με το pH και θετική με την Τ.Ο..

Σύμφωνα με τις τιμές ρ (Πίνακας 8) η αίσθηση οξύτητας και η αλατότητα δείχνουν και στις δύο περιπτώσεις ίση συσχέτιση, η οποία είναι πιο δυνατή από αυτή που παρουσιάζει η στυφότητα, ενώ και τα τρία γευστικά χαρακτηριστικά δείχνουν γενικότερα καλύτερη συσχέτιση με το pH από ότι με την Τ.Ο.

Πίνακας 8: Τιμές ρ γευστικών χαρακτηριστικών ως προς το pH και την Τ.Ο. και συμπέρασμα καλύτερης συσχέτισης (με κόκκινο χρώμα).

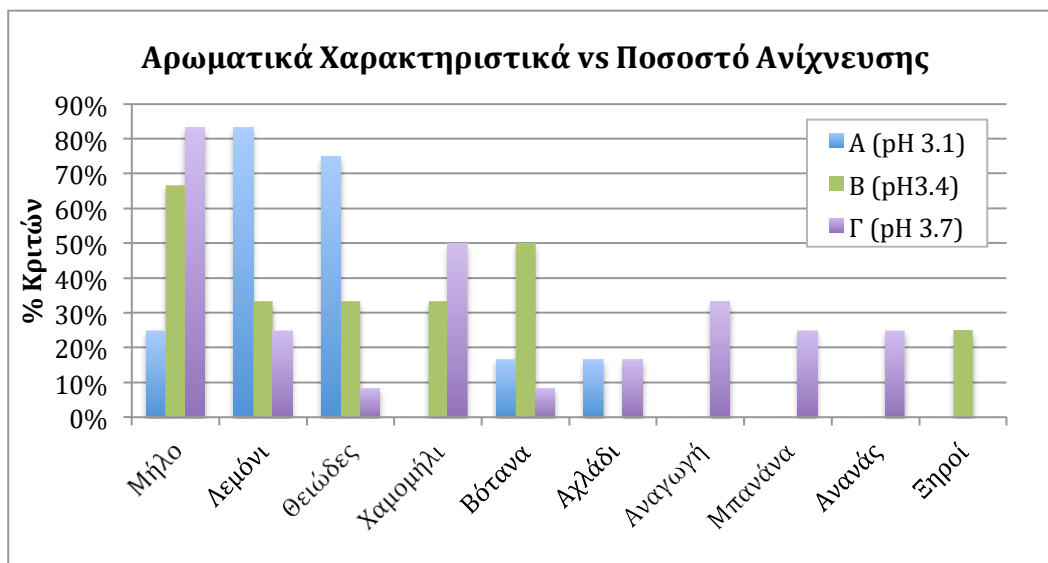
	pH	Τ.Ο.
Αίσθηση Οξύτητας	0.959	0.942
Στυφότητα	0.835	0.803
Αλατότητα	0.959	0.942

3.4.4 Αρωματικά Χαρακτηριστικά

3.4.4.1 Αρώματα

Τα διαφορετικά αρώματα, όντας ποιοτικά δεδομένα, υποβλήθηκαν στην ίδια επεξεργασία με την περιγραφή του χρώματος: αξιολογήθηκαν με βάση το ποσοστό των κριτών που τα ανίχνευσαν σε κάθε δείγμα (Σχήμα 21), ενώ παράλληλα εξετάστηκε το ενδεχόμενο συσχέτισης με το pH (Πίνακας 9).

Σχήμα 21: Γραφική αναπαράσταση ανίχνευσης αρωμάτων.



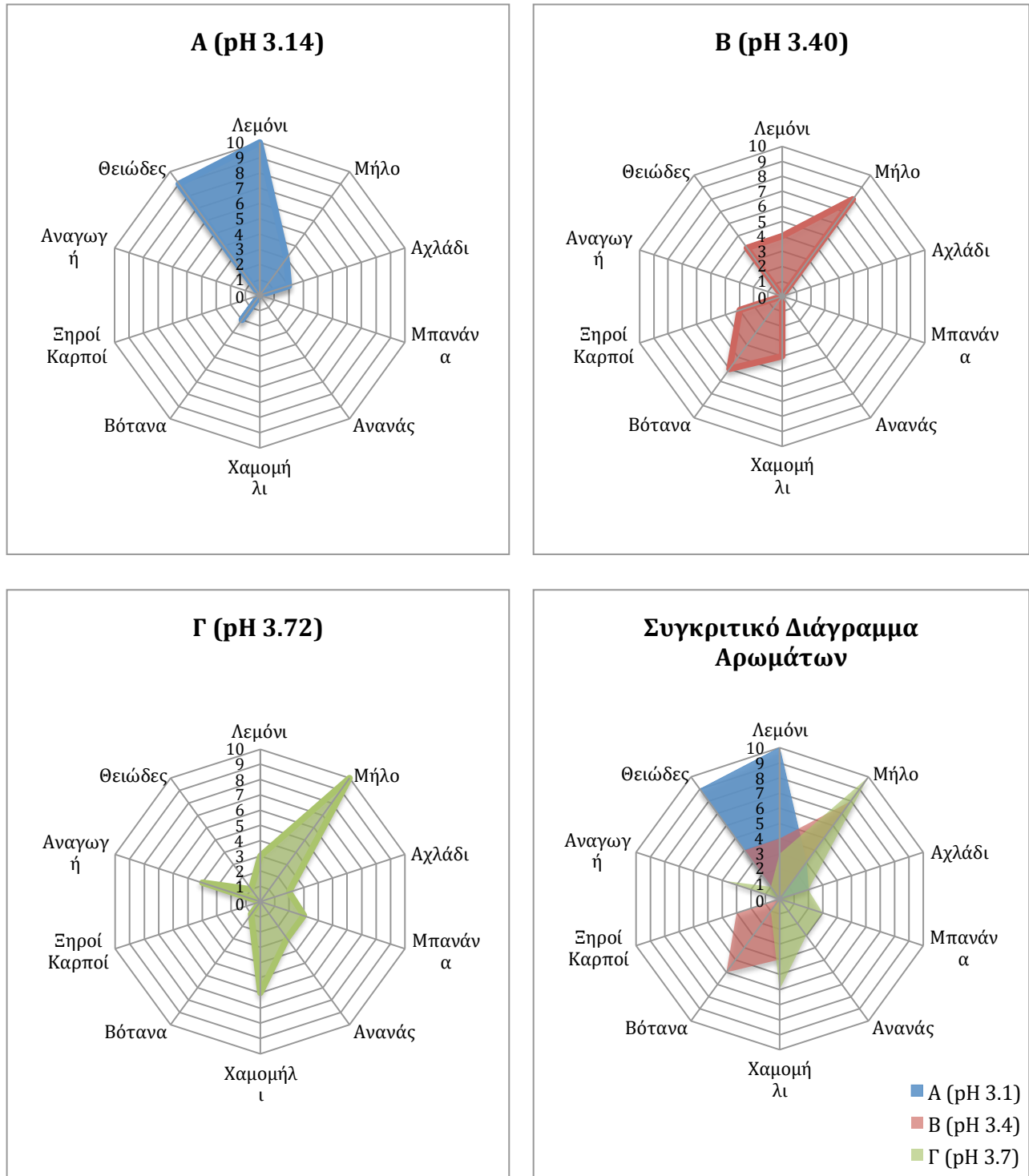
Πίνακας 9: Τιμές ρ των ποσοστών ανίχνευσης των αρωμάτων σε σχέση με το pH. Με πράσινο χρώμα οι υψηλές θετικές τιμές (δυνατή θετική συσχέτιση με το pH) και με κόκκινο οι υψηλές αρνητικές τιμές (δυνατή αρνητική συσχέτιση με το pH).

<i>Άρωμα</i>	<i>ρ</i>
Μήλο	0.955
Λεμόνι	-0.900
Θειώδες	-0.979
Χαμομήλι	0.969
Βότανα	-0.247
Αχλάδι	0.060
Αναγωγή	0.894
Μπανάνα	0.894
Ανανάς	0.894
Ξηροί Καρποί	-0.060

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της αρωματικής περιγραφής των δειγμάτων από τους κριτές και με την αναπαράστασή τους στο *Σχήμα 21*, παρατηρείται η πιθανή συσχέτιση κάποιων αρωμάτων με το pH. Συγκεκριμένα, η εμφάνιση των αρωμάτων του μήλου και του χαμομηλιού φαίνεται να αυξάνουν με την αύξηση του pH, ενώ το ίδιο θα μπορούσε να ειπωθεί, αλλά σε μικρότερο βαθμό, για την αναγωγή, τη μπανάνα και τον ανανά. Ταυτόχρονα, το άρωμα του λεμονιού και του θειώδους παρουσιάζουν μείωση με την αύξηση του pH. Οι συσχετίσεις αυτές επιβεβαιώνονται από τις αντίστοιχες τιμές ρ στον *Πίνακα 9*.

Στην επόμενη σελίδα βείσκονται τα γραφήματα ραντάρ που προέκυψαν για κάθε ομάδα ξεχωριστά αλλά και συνδυαστικά (*Σχήμα 22*).

Σχήμα 22: Επιμέρους γραφήματα ραντάρ για τα αρώματα που εμφανίστηκαν σε κάθε ομάδα και συγκριτικό γράφημα όλων των ομάδων. Ο άξονας αντιπροσωπεύει τον αριθμό των κριτών που ανίχνευσε κάθε άρωμα. Τα γραφήματα δημιουργήθηκαν με Microsoft Excel.



Σύμφωνα με τα παραπάνω γραφήματα διακρίνεται μια ομοιότητα μεταξύ των Ομαδών Β και Γ, συγκεκριμένα όσον αφορά το άρωμα μήλου, άλλα και τα φυτικά αρώματα (χαμομήλι και βότανα), ενώ η Ομάδα Α φαίνεται να διαφοροποιείται φέροντας αρκετά πιο έντονα τα αρώματα λεμονιού και θειώδους. Ακόμα, τα γραφήματα της Ομάδας Β και Γ δείχνουν μεγαλύτερη ποικιλομορφία ως αποτέλεσμα της εμφάνισης περισσότερων αρωμάτων εμφάνιση, πράγμα που υποδηλώνει μεγαλύτερη πολυπλοκότητα. Ακολουθεί η μελέτη της αρωματικής πολυπλοκότητας.

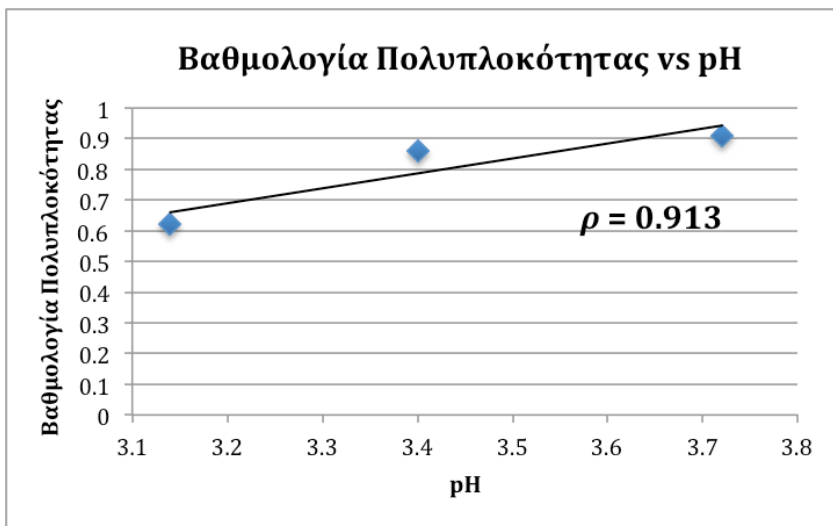
3.4.4.2 Αρωματική Πολυπλοκότητα

Εφαρμόστηκε το σύστημα βαθμολόγησης κάθε ομάδας για την αξιολόγηση της πολυπλοκότητας. Η διαδικασία της βαθμολόγησης, όπως και η τελικές βαθμολογίες συνοψίζονται στον Πίνακα 10 και απεικονίζονται σε σχέση με το pH στο Σχήμα 23.

Πίνακας 10: Βαθμολογία αρωματικής πολυπλοκότητας. Σε παρενθέσεις τα κανονικοποιημένα ποσά. Με κόκκινο χρώμα οι μέγιστες τιμές.

Κατηγορίες	Αρώματα	Συχνότητα Ανίχνευσης (%)		
		A (pH 3.14)	B (pH 3.40)	Γ (pH 3.72)
Εσπ/ειδή	Λεμόνι	83	33	25
Γιγαρ/πα	Μήλο	25	67	83
	Αχλάδι	17	0	17
Τροπικά	Μπανάνα	0	0	25
	Ανανάς	0	0	25
Ανθικά	Χαμομήλι	0	33	50
Βοτανικά	Βότανα	17	50	8
Άλλα	Ξηροί Καρποί	0	25	0
Άθροισμα Συχνοτήτων Ανίχνευσης		142 (0.61)	208 (0.89)	233 (1)
Μέση Συχνότητα Ανίχνευσης		35.5 (0.68)	52.0 (1)	33.3 (0.64)
Άθροισμα Διακριτών Αρωμάτων		4 (0.57)	4 (0.57)	7 (1)
Άθροισμα Διακριτών Αρωμ. Κατηγοριών		3 (0.6)	5 (1)	5 (1)
Τελική Βαθμολογία (Μ.Ο. καν/ποίησης)		0.62	0.86	0.91

Σχήμα 23: Σχέση βαθμολογίας πολυπλοκότητας και pH.



Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση, φαίνεται να υπάρχει θετική συσχέτιση της αρωματικής πολυπλοκότητας με το pH, πράγμα που υποστηρίζεται περαιτέρω από την υψηλή τιμή ρ .

3.5 GC-MS

Τρία δείγματα από την κάθε ομάδα υποβλήθηκαν σε ανάλυση με GC-MS. Τα ακατέργαστα αποτελέσματα της GC-MS παραθέτονται στο *Παράρτημα III*. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν για κάθε Ομάδα ξεχωριστά ως μέσοι όροι των συγκεντρώσεων που βρέθηκαν στα τρία δείγματα της κάθε ομάδας. Η ανάλυση ανέδειξε συνολικά 12 αρωματικές ενώσεις με τη ρύθμιση Full Scan και άλλες 8 με τη ρύθμιση SIM Scan. Οι ενώσεις αυτές παραθέτονται στον *Πίνακα 11*. Από εδώ και στο εξής, το κατώφλι αντίληψης θα ορίζεται από το μέγιστο όριο του και θα αναφέρεται ως DT (detection threshold).

Πίνακας 11: Ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στο Full Scan (a) και το SIM Scan (b) της GC-MS, μαζί με την περιγραφή, το κατώφλι αντίληψης και την μονάδα μέτρησης του (Leffingwell & Associates, n.d.; National Center for Biotechnology Information, n.d.; The Good Scents Company, n.d.). Με πράσινο οι ανώτερες αλκοόλες, με γαλάζιο οι οξικοί εστέρες, με μώβ οι αιθυλεστέρες μα κόκκινο τα οργανικά οξέα, με πορτοκαλί τα τερπένια και με γκρι φόντο οι ποικιλιακές ενώσεις.

a. Full Scan

Ένωση	Περιγραφή	DT	Unit
ισοαμυλική αλκοόλη	αχλάδι, βερνικι νυχιών	0.25-3	mg/L
cis-3-εξεν-1-όλη	γρασίδι, φύλλα	70	µg/L
3-(μεθυλοσουλφανική) προπανόλη	θειάφι , ουμάμι, κρεμμύδι, λαχανικά, κρέας	0.0002	mg/L
2-φαινυλ-αιθανόλη	τριαντάφυλλο, ανθικό , μέλι	0.75-1.1	mg/L
ισοβουτανόλη	μπαγιάτικο άρωμα, κρασί	7	mg/L
εξαν-1-όλη	τριαντάφυλλο	2.5	mg/L
οξικός φαινυλαιθυλεστέρας	τριαντάφυλλο, μέλι	3-5	mg/L
οξικός ισοαμυλεστέρας	μπανάνα	0.002	mg/L
οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	βερίκοκο, μπανάνα, αχλάδι, ανανάς , κρέμα	0.005	mg/L
δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	μήλο , σταφύλι	0.2	mg/L
3-μεθυλο-βουτυρικό οξύ	τυρί, ιδρώτας	0.12-0.7	mg/L
εξανοϊκό οξύ	τυρί, κερύ, στάβλος, ιδρώτας	3	mg/L

b. SIM Scan

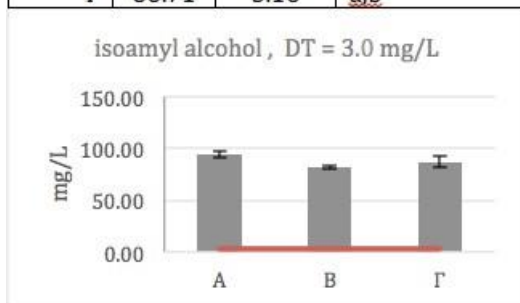
Ένωση	Περιγραφή	DT	Unit
οξικός ισοβουτυλεστέρας	μπανάνα μήλο, τροπικό	66	µg/L
οξικός εξυλεστέρας	πράσινο μήλο, μπανάνα	0.002	mg/L
βουτανικός αιθυλεστέρας	ανανάς , κονιάκ	0.001	mg/L
2-μεθυλο-βουτανικός αιθυλεστέρας	πράσινο μήλο	0.1-0.3	µg/L
3-μεθυλο-βουτανικός αιθυλεστέρας	ανανάς, μήλο , πορτοκάλι	120-700	µg/L
ισοβουτυρικό οξύ	ξινό τυρί, κρέμα, βούτυρο	8.1	mg/L
βουτυρικό οξύ	ξινό τυρί, βούτυρο, φρουτώδες	0.24	mg/L
νερόλη	εσπεριδοειδή , μανόλια	300	µg/L

Από τις 20 ενώσεις που ανιχνεύθηκαν συνολικά, 5 ανήκουν στην οικογένεια των ανωτέρων αλκοολών, 5 στους οξικούς εστέρες, 5 στους αιθυλεστέρες, 4 στα οργανικά (λιπαρά) οξέα και 1 στα τερπένια. Δύο μόνο ποικιλιακές ενώσεις ανιχνεύθηκαν: η ανώτερη αλκοόλη εξαν-1-όλη και το τερπένιο νερόλη. Στο Σχήμα 24 παραθέτονται οι συγκεντρώσεις των ανιχνευμένων ενώσεων για κάθε ομάδα δειγμάτων, όπως επίσης και η τυπική απόκλιση σε κάθε περίπτωση. Οι τιμές ρ για κάθε ένωση σε σχέση με το pH συνοψίζονται στον Πίνακα 12.

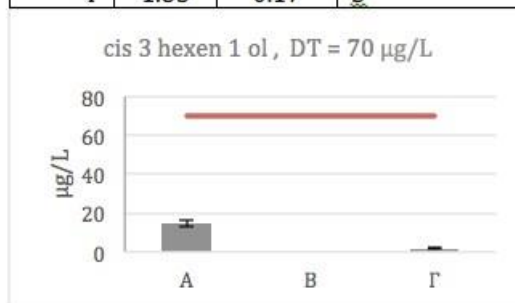
Σχήμα 24: Μέσες συγκεντρώσεις και στατιστικά χαρακτηριστικά των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στο Full Scan (**a**) και το SIM Scan (**b**) της GC-MS και γραφικές αναπαραστάσεις αυτών. Η κόκκινη γραμμή αναπαριστά το DT. Τα connecting letter reports χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση cluster.

a. Full Scan

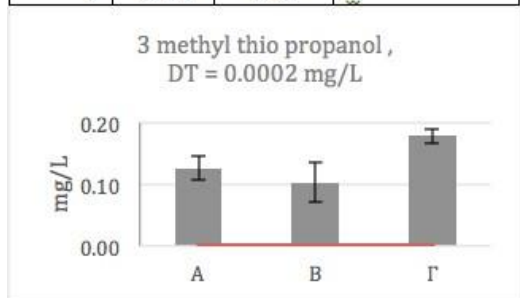
isoamyl alcohol (mg/L)			
Ομάδα	Mean	Std Dev	Connecting letter report
A	93.92	2.85	a
B	81.50	1.66	b
Γ	86.71	5.16	a,b



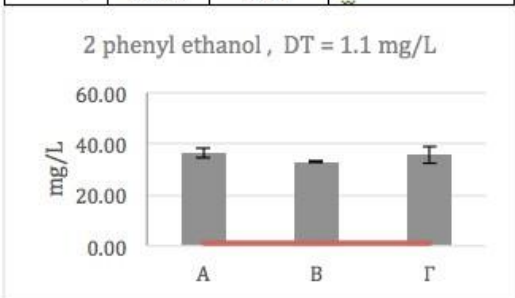
cis 3 hexen 1 ol (μg/L)			
Ομάδα	Mean	Std Dev	Connecting letter report
A	14.52	1.45	a
B	0	0	b
Γ	1.83	0.17	b



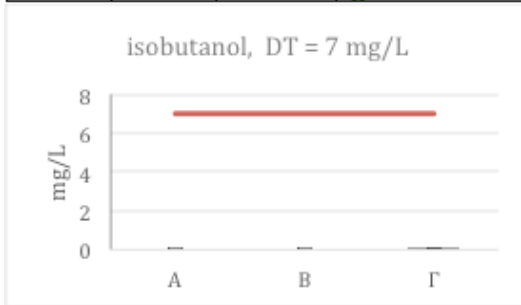
3 methyl thio propanol (mg/L)			
Ομάδα	Mean	Std Dev	Connecting letter report
A	0.13	0.02	a,b
B	0.10	0.03	b
Γ	0.18	0.01	a



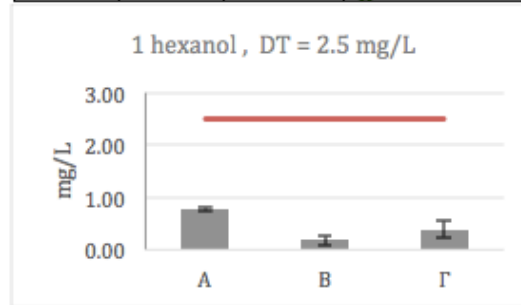
2 phenyl ethanol (mg/L)			
Ομάδα	Mean	Std Dev	Connecting letter report
A	36.43	1.88	a
B	32.89	0.18	a
Γ	35.75	3.39	a



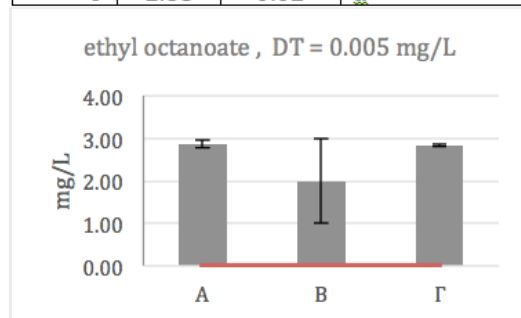
<u>isobutanol (mg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	0	0	c
B	0	0	b
Γ	0.05	0.00	a



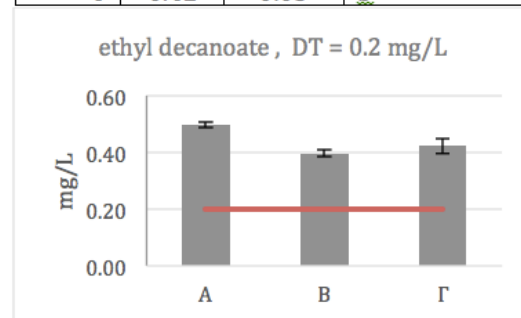
<u>1 hexanol (mg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	0.77	0.05	a
B	0.18	0.10	b
Γ	0.39	0.17	b



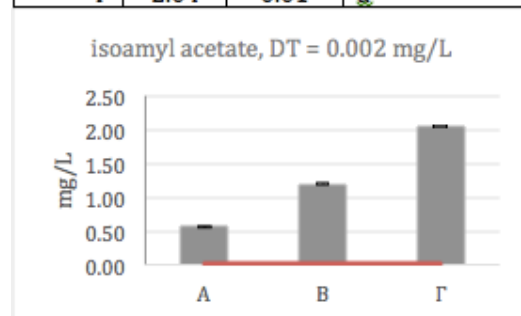
<u>8 ethyl octanoate (mg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	2.87	0.09	a
B	2.00	1.00	a
Γ	2.83	0.02	a



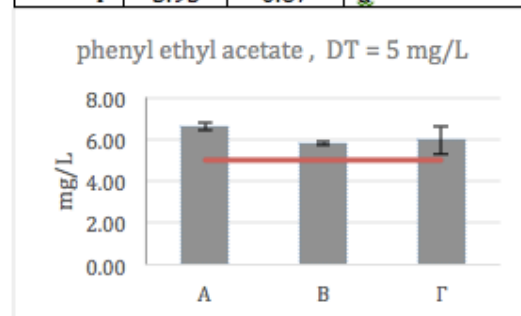
<u>ethyl decanoate (mg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	0.50	0.01	a
B	0.40	0.01	b
Γ	0.42	0.03	b



<u>isoamyl acetate (mg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	0.57	0.01	c
B	1.20	0.01	b
Γ	2.04	0.01	a

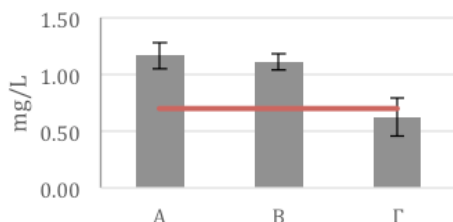


<u>phenylethyl acetate (mg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	6.61	0.19	a
B	5.80	0.08	a
Γ	5.95	0.67	a



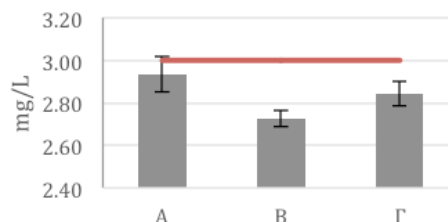
<u>isovaleric acid (mg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	1.17	0.12	a
B	1.11	0.07	a
Γ	0.63	0.17	b

isovaleric acid , DT = 0.7 mg/L



<u>hexanoic acid (mg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	2.94	0.08	a
B	2.73	0.04	b
Γ	2.84	0.06	a,b

hexanoic acid , DT = 3 mg/L



b. SIM Scan

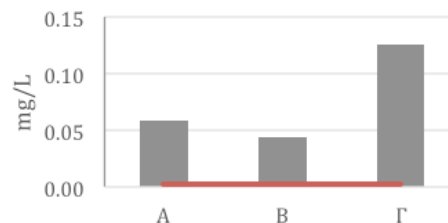
<u>isobutyl acetate (μg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	26.17	4.98	b
B	26.55	1.41	b
Γ	44.96	7.37	a

isobutyl acetate , DT = 66 μg/L



<u>hexyl acetate (mg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	0.06	0.01	b
B	0.04	0.04	b
Γ	0.13	0.00	a

hexyl acetate , DT = 0.002 mg/L



<u>ethyl butyrate (mg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	1.51	0.22	a
B	1.40	0.10	a
Γ	1.53	0.06	a

ethyl butyrate , DT = 0.001 mg/L

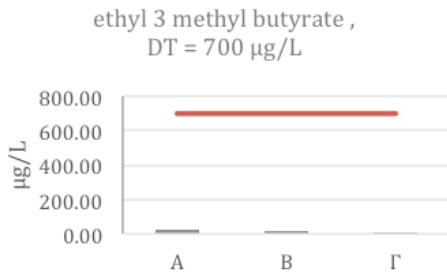


<u>ethyl 2 methyl butyrate (μg/L)</u>			
<u>Ομάδα</u>	<u>Mean</u>	<u>Std Dev</u>	<u>Connecting letter report</u>
A	20.26	2.77	a
B	10.58	0.67	b
Γ	4.81	0.20	c

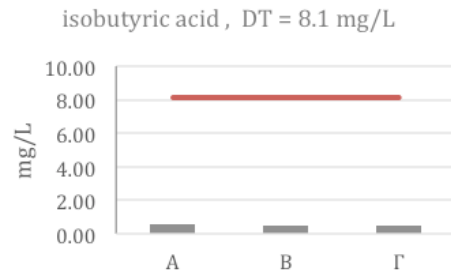
ethyl 2 methyl butyrate ,
DT = 0.3 μg/L



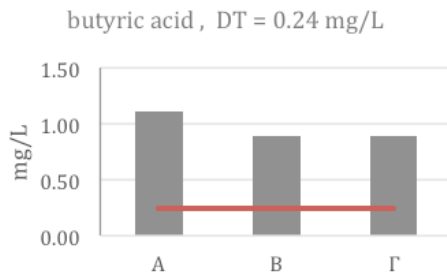
ethyl 3 methyl butyrate (μg/L)			
Ομάδα	Mean	Std Dev	Connecting letter report
A	21.98	2.41	a
B	12.14	0.58	b
Γ	6.69	0.21	c



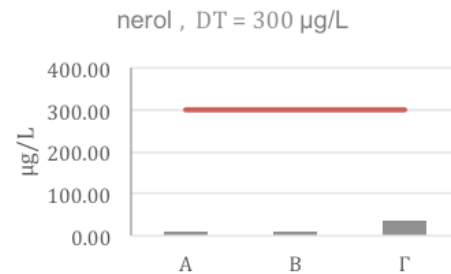
isobutyric acid (mg/L)			
Ομάδα	Mean	Std Dev	Connecting letter report
A	0.56	0.13	a
B	0.50	0.07	a
Γ	0.51	0.01	a



butyric acid (mg/L)			
Ομάδα	Mean	Std Dev	Connecting letter report
A	1.11	0.18	a
B	0.89	0.13	a
Γ	0.88	0.01	a



nerol (μg/L)			
Ομάδα	Mean	Std Dev	Connecting letter report
A	8.43	2.45	b
B	8.10	3.81	b
Γ	36.18	2.77	a



Πίνακας 12: Τιμές ρ των αρωματικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν σε σχέση με το pH. Με έντονα γράμματα οι σημαντικές συσχετίσεις.

Ένωση	ρ
ισοαμυλική αλκοόλη	-0.5282
cis-3-εξεν-1-όλη	-0.7653
3-(μεθυλοσουλφανική) προπανόλη	0.7166
2-φαινυλ-αιθανόλη	-0.1205
ισοβουτανόλη	0.8943
εξαν-1-όλη	0.9999
οξικός φαινυλαιθυλεστέρας	-0.7318
οξικός ισοαμυλεστέρας	0.9997
οξικός ισοβουτυλεστέρας	0.9021
οξικός εξυλεστέρας	0.9480

βουτανικός αιθυλεστέρας	0.2016
2-μεθυλο-βουτανικός αιθυλεστέρας	-0.9791
3-μεθυλο-βουτανικός αιθυλεστέρας	-0.9750
οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	0.0190
δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	-0.6771
3-μεθυλο-βουτυρικό (ισοβαλερικό) οξύ	-0.9323
εξανοϊκό οξύ	-0.3919
ισοβουτυρικό οξύ	-0.1772
βουτυρικό οξύ	-0.0864
νερόλη	0.7812

Σύμφωνα με τα παραπάνω γραφήματα, σε γενικές γραμμές οι τρεις ομάδες συμπεριφέρονται με αρκετά παρόμοιο τρόπο όσον αφορά την κάθε ένωση και τη σχέση της συγκέντρωσης της με το DT. Με εξαίρεση το 2-μεθυλο-βουτυρικό οξύ, στο οποίο η Ομάδα Α και η Ομάδα Β ξεπερνούν και οι δύο το DT, ενώ η Ομάδα Γ όχι, σε όλες τις περιπτώσεις και οι τρεις ομάδες, είτε ξεπερνούν και οι τρεις το DT, είτε όχι. Οι ενώσεις στις οποίες φαίνεται να υπερβαίνεται σημαντικά το DT είναι οι εξής: ισοαμυλική αλκοόλη, 3-(μεθυλοσουλφανική) προπανόλη, 2-φαινυλ-αιθανόλη, οξικός ισοαμυλεστέρας, 8 οκτανοϊκός αιθυλεστέρας, δεκανοϊκός αιθυλεστέρας, βουτανικός αιθυλεστέρας, 2-μεθυλο-βουτανικός αιθυλεστέρας, οξικός εξυλεστέρας και βουτυρικό οξύ. Καμία από τις δύο ποικιλιακές αρωματικές ενώσεις (εξαν-1-όλη και νερόλη) δεν υπερβαίνει το DT σε καμία από τις Ομάδες. Σύμφωνα με τις τιμές ρ στον Πίνακα 12, έντονη θετική συσχέτιση με το pH παρουσιάζουν: η ισοβουτανόλη, η εξαν-1-όλη (χορτώδες), ο οξικός ισοαμυλεστέρας (μπανάνα, αχλάδι), ο οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας (τριαντάφυλλο) και ο οξικός εξυλεστέρας (πράσινο μήλο, μπανάνα). Έντονη αρνητική συσχέτιση με το pH παρουσιάζουν: ο 2-μεθυλο-βουτανικός αιθυλεστέρας (πράσινο μήλο), ο 3-μεθυλο-βουτανικός αιθυλεστέρας (ανανάς, μήλο, πορτοκάλι) και το 3-μεθυλο-βουτυρικό οξύ (τυρί, ιδρώτας). Οι σύγκριση των συγκεντρώσεων με το DT της κάθε ένωσης, όπως και η βαθμολογία πολυπλοκότητας με βάση τα αποτελέσματα της GC-MS παραθέτονται στον Πίνακα 13 παρακάτω.

Πίνακας 13: Αναλυτικές βαθμολογίες πολυπλοκότητας για κάθε ομάδα δειγμάτων βάσει των αποτελεσμάτων της GC-MS. **k:** συντελεστής μεγέθους μέσης συγκέντρωσης σε σχέση με το DT. Με πράσινο όπου $k > 1$ (μέση συγκέντρωση μεγαλύτερη του DT) Με πράσινο όπου $k > 1$ (συγκέντρωση > DT). Με κόκκινο οι υψηλότερες επιμέρους βαθμολογίες.

Ένωση	<i>k</i>		
	A (pH 3.14)	B (pH 3.40)	Γ (pH 3.72)
ισοαμυλική αλκοόλη	310.05	271.66	289.03
cis-3-εξεν-1-όλη	0.21	0.00	0.03
3-(μεθυλοσουλφανική) προπανόλη	611.55	514.63	891.50
2-φαινυλ-αιθανόλη	33.12	29.90	32.50
ισοβουτανόλη	0.00	0.00	0.01
εξαν-1-όλη	0.00	0.07	0.16
οξικός φαινυλαιθυλεστέρας	1.32	1.16	1.19
οξικός ισοαμυλεστέρας	242.65	597.76	1021.00
οξικός ισοβουτυλεστέρας	0.40	0.40	0.68
οξικός εξυλεστέρας	29.08	62.59	251.84
βουτανικός αιθυλεστέρας	1490.00	1400.00	1530.00
2-μεθυλο-βουτανικός αιθυλεστέρας	55.53	35.27	16.03
3-μεθυλο-βουτανικός αιθυλεστέρας	0.03	0.02	0.01
οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	533.79	399.31	565.78
δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	2.48	1.99	2.11
3-μεθυλο-βουτυρικό οξύ	1.67	1.59	0.90
εξανοϊκό οξύ	0.98	0.91	0.95
ισοβουτυρικό οξύ	0.07	0.11	0.06
βουτυρικό οξύ	4.61	33.77	3.69
νερόλη	0.03	0.00	0.12
Άθροισμα <i>k</i>	3317.55(0.73)	3432.16 (0.76)	4526.55 (1.00)
M.O. <i>k</i> για $k > 1$	276.32 (0.67)	285.86 (0.70)	452.28 (1.00)
Αριθμός Ανιχνευμένων Ενώσεων	17 (0.89)	17 (0.89)	19 (1.00)
Αριθμός Ενώσεων με $k > 1$	12(1.00)	12 (1.00)	11 (0.92)
Βαθμολογία	0.82	0.84	0.98

Δεδομένου ότι η σχέση k δηλώνει πόσες φορές μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση μιας ένωσης από το DT της, τότε η σχέση k μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρο της έντασης του άρωματος μιας ένωσης και επομένως μέτρο του αντίκτυπου που θα μπορούσε ενδεχομένως να έχει αυτό το άρωμα στον συνολικό αρωματικό χαρακτήρα. Επομένως, η ένωση με το συντριπτικά μεγαλύτερο θεωρητικό αντίκτυπο είναι το βουτανικός αιθυλεστέρας, το οποίο χαρακτηρίζεται από αρώματα ανανά και κονιάκ. Ακολουθούν με φθίνουσα σειρά: οξικός ισοαμυλεστέρας (μπανάνα αχλάδι), 3-(μεθυλοσουλφανική) προπανόλη (θειάφι,

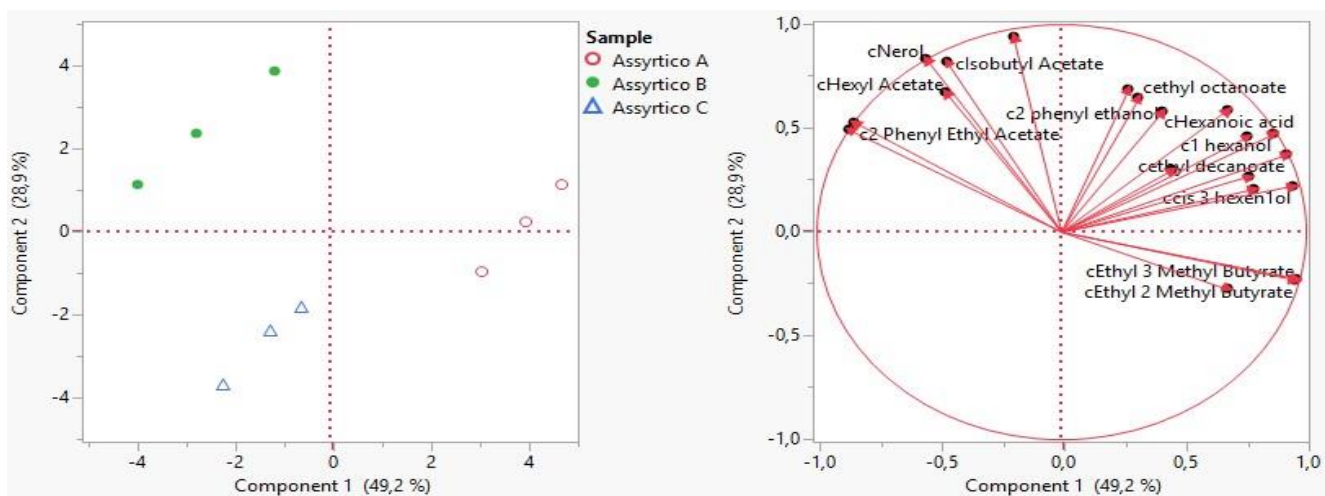
κρέας, κρεμμύδι, λαχανικά), οκτανοϊκός αιθυλεστέρας (βερίκοκο, μπανάνα, αχλάδι, ανανάς, κρέμα), ισοαμυλική αλκοόλη (αχλάδι), οξικός εξυλεστέρας (πράσινο μήλο, μπανάνα), 2-μεθυλο-βουτανικός αιθυλεστέρας (πράσινο μήλο), 2-φαινυλ-αιθανόλη (τριαντάφυλλο, ανθικό, μέλι), βουτυρικό οξύ (ξινό τυρί, βούτυρο, φρουτώδες), οξικός φαινυλαιθυλεστέρας (τριαντάφυλλο, μέλι), δεκανοϊκός αιθυλεστέρας (μήλο, σταφύλι) και 3-μεθυλο-βουτυρικό οξύ (τυρί, ιδρώτας) μόνο για τις Ομάδες Α και Β. Τέλος, βάση των μέσων τιμών k της κάθε ομάδας θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε μια ακόμα θετική συσχέτιση ανάμεσα στο pH και την αρωματική ένταση, με την Ομάδα Γ να υπερτερεί σημαντικά σε αυτό το κριτήριο. Τέλος, φαίνεται να υπάρχει σαφής αύξηση στις συγκεντρώσεις των δευτερογενών αρωμάτων με την αύξηση του pH. Ακολουθεί η στατιστική ανάλυση των δεδομένων.

3.5.1 Στατιστική Ανάλυση Αποτελεσμάτων GC-MS

3.5.1.1 PCA

Πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση PCA στα αποτελέσματα της GC-MS. Τα αποτελέσματα παραθέτονται στο Σχήμα 25.

Σχήμα 25: Ανάλυση PCA των αποτελεσμάτων της GC-MS.

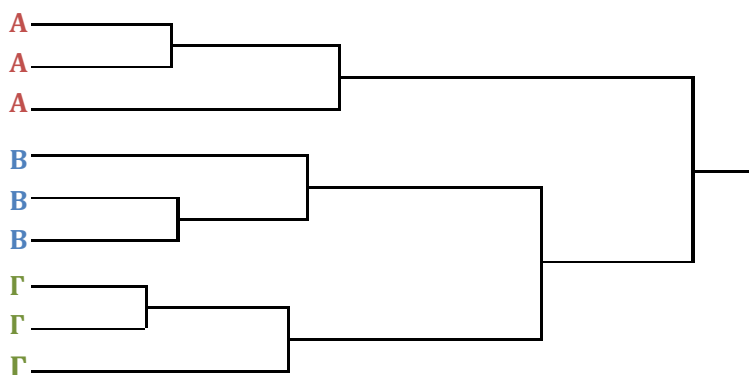


Η παραπάνω ανάλυση PCA ενδεικνύει κάποιες θετικές συσχετίσεις, όπως αυτή μεταξύ των οξικών εστέρων και της νερόλη, μεταξύ των αιθυλεστέρων (πλην των αιθυλεστέρων του βουτυρικού οξέος), των οργανικών οξέων και των ανωτέρων αλκοολών και τέλος, αυτή μεταξύ των δύο αιθυλεστέρων του βουτυρικού οξέος. Εκτός αυτών φαίνεται μία αρκετά έντονη αρνητική συσχέτιση μεταξύ των οξικών εστέρων/νερόλη και των δύο αιθυλεστέρων του βουτυρικού οξέος. Σύμφωνα με τα PCA scores, ο άξονας που φέρει τη μεγαλύτερη διακύμανση τιμών σε κάθε χαρακτηριστικό φαίνεται να είναι το Component 1, το οποίο αφορά αρκετά έντονα τις ενώσεις οξικός ισοβουτυλεστέρας και 2-φαινυλ-αιθανόλη, και λιγότερο έντονα τις οκτανοϊκός αιθυλεστέρας και εξανοϊκό οξύ.

3.5.1.2 Cluster Analysis

Η ανάλυση cluster (Σχήμα 26) προέκυψε από τα connecting letter reports κάθε αρωματικής ένωσης για κάθε ομάδα δειγμάτων (Σχήμα 24) και επιβεβαιώνει τη συσχέτιση των τριών δειγμάτων της κάθε ομάδας προτίστως μεταξύ τους και τελικά με τις υπόλοιπες ομάδες. Οι Ομάδες Β και Γ με pH 3.40 και 3.72 αντίστοιχα, φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη ομοιότητα μεταξύ τους, από ότι η κάθε μία ξεχωριστά με την Ομάδα Α.

Σχήμα 26: Σχηματική απόδοση της ανάλυσης Cluster



3.6 Σύγκριση Αποτελεσμάτων Οργανοληπτικής Μελέτης και GC-MS

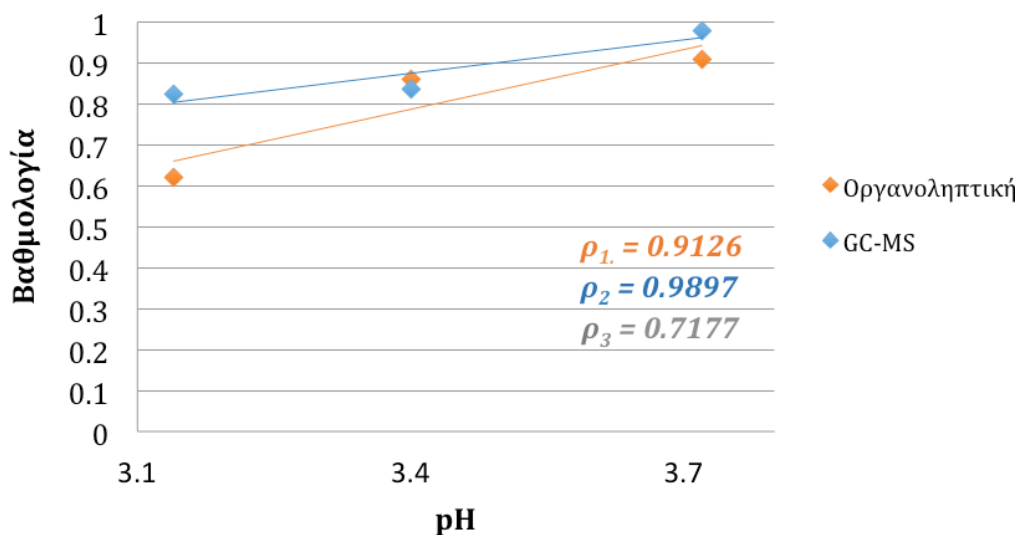
Οι βαθμολογίες αρωματικής πολυπλοκότητας όπως αυτές προέκυψαν από τα αποτελέσματα της GC-MS συγκρίθηκαν με τις βαθμολογίες της οργανοληπτικής εξέτασης. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 27. Σύμφωνα με το Σχήμα 26 βλέπουμε πως σε γενικές γραμμές οι βαθμολογίες αρωματικής πολυπλοκότητας της GC-MS συμφωνούν με αυτές της οργανοληπτικής εξέτασης. Δηλαδή, βλέπουμε και στις δύο περιπτώσεις θετική συσχέτιση του pH με την αρωματική πολυπλοκότητα. Η βαθμολογίες της Ομάδας Β (pH 3.40) και Γ (pH 3.72) συγκλίνουν σε μεγάλο βαθμό, ωστόσο, φαίνεται μια σχετική απόκλιση όσον αφορά την Ομάδα Α, η οποία σύμφωνα με την οργανοληπτική εξέταση είναι αρκετά λιγότερο πολύπλοκη από ότι με τη GC-MS. Τα δύο σετ βαθμολογιών συσχετίζονται μεταξύ τους με $\rho = 0.7177$, το οποίο είναι αρκετά υψηλό για να υποστηρίξει δυνατή συσχέτιση.

Σχήμα 27: Γραφική αναπαράσταση σύγκρισης βαθμολογίας αρωματικής πολυπλοκότητας των αποτελεσμάτων της οργανοληπτικής εξέτασης και της GC-MS.

ρ_1 : τιμή ρ βαθμολογιών οργανοληπτικής εξέτασης με pH,

ρ_2 : τιμή ρ βαθμολογιών GC-MS με pH

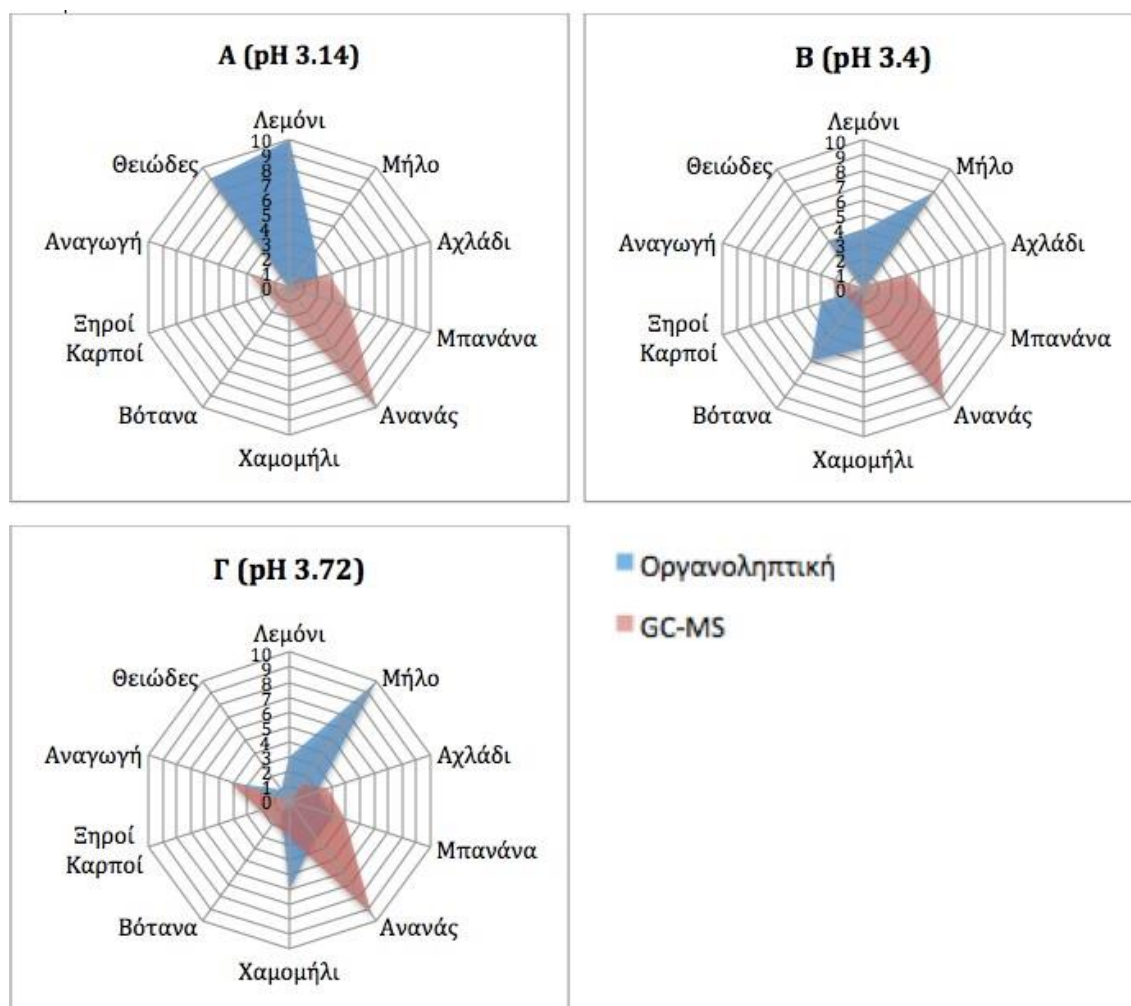
ρ_3 : τιμή ρ για τα δύο σετ βαθμολογιών.



Σε συνέχεια, τα αποτελέσματα της GC-MS επεξεργάστηκαν ούτως ώστε να μπορούν να εφαρμοστούν στα γραφήματα ραντάρ που προέκυψαν από την

οργανοληπτική μελέτη. Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 28. Σε αυτήν την περίπτωση διακρίνεται μια γενική έλλειψη σύμπτωσης των δύο σετ δεδομένων, με αποκορύφωμα την Ομάδα Β, στην οποία δεν υπάρχει κανένα κοινό άρωμα και την Ομάδα Α, όπου το μόνο κοινό άρωμα είναι αυτό του αχλαδιού. Η σύγκριση των εμπειρικών αρωματικών δεδομένων της οργανοληπτικής εξέτασης και των θεωρητικών αρωματικών δεδομένων της GC-MS, υποδηλώνουν πως ενώ η GC-MS μπορεί ίσως να προβλέψει με αρκετή ακρίβεια την αρωματική πολυπλοκότητα ενός κρασιού, δεν μπορεί να προβλέψει τα επιμέρους αρώματα που αντιλαμβάνεται ένας άνθρωπος δοκιμάζοντας ένα κρασί. Ωστόσο, υποστηρίζεται περεταίρω η θετική συσχέτιση της αρωματικής πολυπλοκότητας με το pH.

Σχήμα 28: Γραφική αναπαράσταση σύγκρισης εμπειρικού αρωματικού χαρακτήρα (οργανοληπτική εξέταση) και του θεωρητικού αρωματικού χαρακτήρα (GC-MS).



4. Συζήτηση και Συμπεράσματα

4.1 Ρύθμιση του pH

Το αρχικό pH της Ομάδας Α (3.21) ήταν αυτό του αρχικού μούστου, χωρίς κάποια προσθήκη, ενώ τα αρχικά pH της Ομάδας Β (3.39) και Γ (3.70) ρυθμίστηκαν τεχνητά με προσθήκη KHCO_3 . Η στρατηγική αυτή είχε ως στόχο τη δημιουργία ενός μεγάλου εύρους τιμών pH με αρκετή απόσταση μεταξύ τους, ώστε να αυξηθεί η πιθανότητα υπάρξης σαφών διαφορών στον οργανοληπτικό χαρακτήρα, τον μεταβολισμό των ζυμών, άρα και τη σύνθεση αρωματικών ενώσεων. Επίσης, λήφθηκε υπόψιν το γεγονός πως, υπό κανονικές συνθήκες, το pH μειώνεται κατά τη ζύμωση, ενώ τα διορθωμένα pH ενδεχομένως να μην έδειχναν όσο μεγάλη μεταβολή όσο το μη-διορθωμένο. Αυτό γιατί το KHCO_3 , ώντας άλας, μπορεί να εντείνει την ιδιότητα ρυθμιστικού διαλύματος του μούστου και του κρασιού. Κατόπιν της ρύθμισης, το pH και η Τ.Ο. παρουσίασαν σχεδόν τέλεια γραμμική σχέση μεταξύ τους. Εφόσον το KHCO_3 εξουδετερώνει μόνο το τρυγικό οξύ, η σχεδόν τέλεια συσχέτιση του pH και της Τ.Ο. υποστηρίζει τον ισχυρισμό πως, στη Σαντορίνη, και οι δύο αυτές ιδιότητες οφείλονται κατά κύρια βάση στο τρυγικό οξύ. Τα αρχικά pH 3.21 και 3.39 είναι αρκετά λογικά για τη Σαντορίνη, με το πρώτο να είναι κοινό για το Ασύρτικο (αν και σχετικά υψηλό), ενώ το δεύτερο θα ήταν πιο πιθανό να εμφανιστεί σε άλλες ποικιλίες όπως το Αηδάνι ή το Αθήρι. Το αρχικό pH μούστου 3.70 είναι μη-ρεαλιστικό για τις περισσότερες λευκές ποικιλίες στις περισσότερες οινοπαραγωγικές περιοχές του κόσμου. *Chardonnay, malagouzia, roditis* ????

4.2 Καμπύλες Ζύμωσης

4.2.1 Κινητική των Ζυμών

Είναι εντυπωσιακό το γεγονός πως, ενώ ο ρυθμός της ζύμωσης ήταν ταχύτερος για την Ομάδα Α στα αρχικά στάδια των ζυμώσεων, με τις Ομάδες Β και Γ να ακολουθούν, η σειρά με την οποία οι ομάδες ολοκλήρωσαν τη διαδικασία της ζύμωσης ήταν αντίστροφη: η Ομάδα Γ ολοκλήρωσε πρώτη τη διαδικασία, με την

Ομάδα Β να ακολουθεί με διαφορά μίας ημέρας και την Ομάδα Α άλλες δύο μέρες μετά. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός πως το χαμηλό pH ευνοεί τη ζύμωση ως βιοχημική διαδικασία, καθώς τα H^+ που η ζύμη χρειάζεται για να φέρει εις πέρας μεταβολικές τις οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις βρίσκονται σε περίσσια (Joshi & Ray, 2021), ταυτόχρονα όμως καθιστά την αλκοόλη τοξική για τις ζύμες σε χαμηλότερη συγκέντρωση (Κεφ. 1.11.2, σελ. 52). Επομένως, σε χαμηλά pH η ζύμωση αρχικά προχωρά ταχύτατα αλλά επιβραδύνει κατά την αποζύμωση σχετικά με πιο υψηλά pH. Αυτό είναι απολύτως λογικό αφού ξέρουμε πως τα χαμηλά pH καθιστούν την αλκοόλη τοξική για τις ζύμες σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Παρατηρήθηκε επίσης το γεγονός πως ο ρυθμός όλων των ζυμώσεων παρέκλινε σε αρκετά πρώιμο στάδιο από αυτό που θεωρείται ως ιδανικός ρυθμός ζύμωσης. Μάλιστα, αυτό συνέβη πριν ακόμα από την προσθήκη θρεπτικών, ενώ ταυτόχρονα φαίνεται πως η θερμοκρασία στην οποία ξεκινάει αυτό το φαινόμενο μειώνεται με τη μείωση του pH. Αυτό το φαινόμενο εξηγείται από την ίδια θεωρία που θέλει τον αρχικό ρυθμό της ζύμωσης να επιταχύνεται με την μείωση του pH: εφόσον ο ρυθμός ήδη ευνοείται, είναι λιγότερη η θερμική ενέργεια που χρειάζεται για να επιταχυνθεί ακόμα περισσότερο. Ένας ιδιαίτερα ταχύς ρυθμός ζύμωσης είναι συνδεδεμένος με την εμφάνιση αναγωγής κατά τη ζύμωση, καθώς μπορεί να προκαλέσει γρήγορη κατανάλωση και άρα έλλειψη YAN, ενώ (πρακτικά) αυξάνει την πιθανότητα της μη-έγκυρης αντίληψης και αντιμετώπισης. Επομένως, θα μπορούσαμε κάλλιστα να υποθέσουμε ότι η απόκλιση των ρυθμών ζύμωσης από τα ιδανικά πλαίσια επηρέασε τη μελέτη των αρωμάτων. Ενδεχομένως οι ζυμώσεις κρασιών με χαμηλά pH να ευνοείται ιδιαίτερα από ζυμώσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ένα σενάριο θα μπορούσε να είναι η εκκίνηση της ζύμωσης σε σχετικά αυξημένη θερμοκρασία με σκοπό την απόκτηση ποικιλιακών αρωμάτων, στη συνέχεια μείωση της θερμοκρασίας για να επιτευχθεί ο επιθυμητός ρυθμός ζύμωσης και να ενισχυθεί η σύνθεση εστέρων (Massera et al., 2021), και φυσικά αύξηση της θερμοκρασίας στην αποζύμωση, όπου το pH παύει πλέον να λειτουργεί υποστηρικτικά ως προς τη ζύμωση.

4.3 Οινολογικές Αναλύσεις Κρασιού

4.3.1 Απόδοση Ζύμωσης

Σύμφωνα με τις οινολογικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο τελικό κρασί, μετά την ζύμωση τα υπολειμματικά σάκχαρα μειώθηκαν με την αύξηση του pH, ενώ, όπως είναι λογικό, το αλκοόλ αυξήθηκε, ενώ η πτητική οξύτητα μειώθηκε. Οι παρατηρήσεις αυτές μπορούν όλες να εξηγηθούν από την συμπεριφορά της κινητικής των ζυμών όπως αυτή παρατηρήθηκε στην παρούσα μελέτη. Συγκεκριμένα, η επιβράδυνση του ρυθμού ζύμωσης κατά την αποζύμωση με τη μείωση του pH (σε συνδυασμό με την αύξηση της τοξικότητας της αλκοόλης) εξηγεί την φαινομενική αυτή ελάττωση της απόδοσης της ζύμωσης σε φθίνον pH: αυξημένα υπολειμματικά σάκχαρα, άρα προφανώς χαμηλότερος αλκοολικός βαθμός. Η αύξηση της πτητικής οξύτητας σε φθίνον pH είναι ενδεχομένως τόσο άμεσο όσο και έμμεσο αποτέλεσμα της κινητικής των ζυμών. Άμεσο διότι, όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή (Κεφ. 1.11.2, σελ. 52) η σύνθεση οξικού οξέος κατά τη ζύμωση αυξάνεται σε χαμηλά pH (Ribéreau-Gayon et al., 2006) και έμμεσο διότι ενδεχομένως η σύνθεση οξικού οξέος να αυξάνεται περεταίρω κατά τη διάρκεια της παρατεταμένης διαδικασίας της αποζύμωσης, όπου το κρασί παραμένει αθείωτο, με ολοένα μικρότερη παραγωγή CO₂ το οποίο λειτουργεί προστατευτικά ως προς την οξείδωση. Οι διαφορές των τριών Ομάδων σε υπολειμματικά σάκχαρα (1.42, 1.37 και 1.27 g/L για τις Ομάδες A, B και Γ αντίστοιχα), αλκοολικό βαθμό (14.45, 14.56 και 14.65 % για τις Ομάδες A, B και Γ αντίστοιχα) και πτητική οξύτητα (0.59, 0.36 και 0.34 g/L για τις Ομάδες A, B και Γ αντίστοιχα) μπορεί να μην ήταν ακραίες, σίγουρα όμως μπορεί να ήταν αρκετές για να επιρεάσουν συνολικά το γευστικό και αρωματικό αποτέλεσμα, στην οποία περίπτωση το pH πιθανώς να έχει παίξει έμμεσο ρόλο.

4.3.2 pH και Τιτλοδοτούμενη Οξύτητα μετά τη Ζύμωση

Όπως προαναφέρθηκε, υπό κανονικές συνθήκες, το pH μειώνεται κατά τη ζύμωση. Ταυτόχρονα η Τ.Ο. αυξάνεται κατά τη ζύμωση. Όντως, αύξηση της Τ.Ο.

παρατηρήθηκε σε όλες τις Ομάδες. Όσον αφορά το pH όμως, ήταν εντυπωσιακό το γεγονός πως μόνο το pH της μη-ρυθμισμένης ομάδας (Α) παρουσίασε μείωση (από 3.21 σε 3.14). Τα pH των ρυθμισμένων ομάδων (Β και Γ) ήταν αναμενόμενο να μην παρουσιάσουν τόσο έντονη μείωση, όμως εδώ δεν παρατηρήθηκε καμία μείωση. Αντίθετα τα pH των Ομάδων Β και Γ έμειναν ουσιαστικά σταθερά και μάλιστα παρουσίασαν μια ελάχιστη αύξηση, πράγμα που είναι αρκετά παράδοξο δεδομένης της αύξησης της Τ.Ο.. Μια πιθανή εξήγηση για αυτό το φαινόμενο είναι η εξής. Το K^+ του $KHCO_3$ δημιούργησε κρυστάλλους όξινου τρυγικού καλίου οι οποίοι λειτούργησαν ως πυρήνες για την δημιουργία κρυστάλλων από φυσικά υπάρχον K^+ , με αποτέλεσμα την λίγο μεγαλύτερη καταβύθιση τρυγικού οξέος από αυτή αναλογεί στην προσθήκη $KHCO_3$. Όπως και να χει, οι Τ.Ο. παρέμειναν απόλυτα αναλογικές με το pH καθόλη τη διάρκεια της μελέτης, πράγμα που υποστηρίζει την εμπειρική παρατήρηση πως το pH στην Σαντορίνη είναι ανάλογο της Τ.Ο.. Ωστόσο, όσον αφορά τα τελικά pH, μόνο αυτό της Ομάδας Α (3.14) αντικατοπτρίζει την πραγματικότητα στην οινοποίηση του Ασύρτικου Σαντορίνης και μάλιστα πρόκειται για σχετικά υψηλή τιμή σε σχέση με άλλες χρονιές. Το pH της Ομάδας Β (3.40) ίσως να αφορά άλλες περιοχές, ενώ το pH της Ομάδας Γ (3.72) είναι τόσο υψηλό που είναι μη-εφαρμόσιμο σε ρεαλιστικά οινολογικά πλαίσια.

4.4 Οργανοληπτική Μελέτη

4.4.1 Οπτικά Χαρακτηριστικά

Όσον αφορά την όψη των δειγμάτων, η επαναλαμβανόμενη παρουσία των χαρακτηρισμών, κυρίως των δειγμάτων της Ομάδας Β και Γ, ως αχυρένια ή με pinking συνάδει με την αύξηση του pH, καθώς σε υψηλότερα pH η αποτελεσματικότητα του SO_2 κατά της οξειδωσης μειώνεται. Αυτό συμβαίνει διότι με την αύξηση του pH μειώνεται το κλάσμα του μοριακού θειώδους, το οποίο είναι αυτό που ουσιαστικά φέρει αντιοξειδωτικές ιδιότητες (χρειάζονται τουλάχιστον 0.8 mg/L για επαρκή προστασία) (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Άρα ενδεχομένως να υπήρξε οξείδωση κάποιων ανθοκυανιδίων ή άλλων φαινολικών χαμηλού μοριακού βάρους, χωρίς ωστόσο αυτό να σημαίνει πως υπάρχει αλλοίωση στο

γευστικό ή αρωματικό χαρακτήρα του κρασιού (Simpson, 1980). Είναι πολύ πιθανό οι αχυρένιες αποχρώσεις και το pinking να διορθώνονταν με περεταίρω θείωση των κρασιών.

4.4.2 Γευστικά Χαρακτηριστικά

Όπως φάνηκε, τα γευστικά χαρακτηριστικά που αναλύθηκαν παρουσίασαν, όντως, την μεγαλύτερη συσχέτιση με το pH από όλα τα χαρακτηριστικά της μελέτης. Συγκεκριμένα, και οι τρεις παράμετροι, η οξύτητα, η στυφότητα και η αλατότητα έδειξαν αρνητική συσχέτιση με το pH, δηλαδή μείωση της έντασής τους με την αύξηση του pH. Όπως ήταν λογικό δεδομένης της γραμμικής σχέσης του pH και της Τ.Ο., τα ίδια χαρακτηριστικά έδειξαν επίσης συσχέτιση με την Τ.Ο., αν και λιγότερο δυνατή από αυτή που παρουσίασαν με το pH. Όσον αφορά την αίσθηση οξύτητας, τα ευρήματα αυτά έρχονται σε αντιπαράθεση με προηγούμενα ευρήματα της οινολογικής κοινότητας (Κεφ.1.9 σελ.33), σύμφωνα με τα οποία θα περιμέναμε καλύτερη συσχέτιση με την Τ.Ο.. Ωστόσο το pH κέρδισε ακόμα και σε αυτήν την περίπτωση, πράγμα που συμβαδίζει με τη φύση της οξύτητας στη Σαντορίνη. Η καλύτερη συσχέτιση της στυφότητας με το pH ήταν αναμενόμενη σύμφωνα με τη θεωρία, ενώ η αλατότητα μπορεί να επηρεάζεται έμμεσα από το pH, αλλά άμεσα από την αίσθηση οξύτητας. Το γευστικό αποτέλεσμα της Ομάδα Α η οποία υπέστη ήταν αρκετά προβλεπόμενο. Είναι όμως λογικό και για τις Ομάδες Β και Γ, αφού στο Ασύρτικο Σαντορίνης το ποσοστό της Τ.Ο. που οφείλεται στο τρυγικό οξύ είναι ιδιαίτερα υψηλό. Έτσι η εξουδετέρωση του έχει αντίστοιχα έντονο αντίκτυπο.

4.4.3 Αρωματικά Χαρακτηριστικά

Το σημαντικότερο αποτέλεσμα της οργανοληπτικής μελέτης των αρωμάτων ήταν η θετική συσχέτιση που βρέθηκε ανάμεσα στην αρωματική πολυπλοκότητα και το pH, καθώς το σύνολο των διαφορετικών αρωμάτων αλλά και ο αριθμός διαφορετικών αρωματικών ομάδων που ανιχνεύθηκαν φαίνεται να αυξάνουν μαζί με το pH. Ωστόσο, η βαθμολογία της Ομάδας Β (pH 3.40), αν και συνολικά δεν είναι η υψηλότερη, προκύπτει από το υψηλότερο μέσο ποσοστό ανίχνευσης αρωμάτων

από τους κριτές (52 %). Ταυτόχρονα, η υψηλότερη συνολική βαθμολογία, αυτή της Ομάδας Γ (pH 3.72) προκύπτει από το χαμηλότερο μέσο ποσοστό ανίχνευσης (33.3 %), που όμως αντισταθμίστηκε από τα συντριπτικά υψηλότερα αθροίσματα διαφορετικών ανιχνευμένων αρωμάτων. Αν θεωρήσουμε πως το μέσο ποσοστό ανίχνευσης είναι μέτρο διακριτότητας των αρωμάτων, ενώ το άθροισμα των διακριτών αρωμάτων είναι μέτρο πολυπλοκότητας, θα μπορούσαμε να κάνουμε την παρατήρηση πως υπάρχει αρνητική συσχέτιση μεταξύ του πλήθους των διακριτών αρωμάτων και της διακριτότητας αυτών. Κάτι τέτοιο, ωστόσο, δεν υποστηρίζεται απόλυτα από την βαθμολογία της Ομάδας Α (pH 3.14) η οποία επήλθε από ένα χαμηλό μέσο ποσοστό ανίχνευσης (35.5 %) κοντινό με αυτό της Ομάδας Γ, παρόλο που το άθροισμα των διαφορετικών αρωμάτων ισούται με αυτό της Ομάδας Β. Μια εξήγηση για την χαμηλή βαθμολογία της Ομάδας Α θα μπορούσε να είναι η εμπειρική παρατήρηση πως τα χαμηλά pH μειώνουν τις αρωματικές εντάσεις. Μια άλλη, εξίσου πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να σχετίζεται με την παρουσία του θειώδους. Πράγματι, στην βαθμολογία πολυπλοκότητας δεν συμπεριλήφθηκαν τα «αρνητικά αρώματα» του θειώδους και της αναγωγής καθώς αυτά ήδη έχουν αφαιρετικό αντίκτυπο στον αρωματικό χαρακτήρα του κρασιού. Δεδομένου αυτού, η χαμηλή βαθμολογία αρωματικής πολυπλοκότητας της Ομάδας Α μπορεί να είναι αποτέλεσμα, όχι της πραγματικής έλλειψης αρωμάτων, αλλά της υποτιθέμενα έντονης παρουσίας θειώδους, το οποίο τείνει να υπερκαλύπτει άλλα αρώματα. Το ίδιο ισχύει και για την αναγωγή. Ωστόσο, το γεγονός ότι η Ομάδα Γ είχε την υψηλότερη βαθμολογία, παρ'όλη την υποτιθέμενη παρουσία αναγωγής, ενισχύει τον ισχυρισμό της ανωτερότητας της αρωματικής της πολυπλοκότητας. Οι θειώσεις πραγματοποιήθηκαν στα ίδια επίπεδα για όλες τις Ομάδες. Όμως, είναι γνωστό ότι τα ποσοστά ελεύθερου και μοριακού θειώδους (τα οποία είναι κυρίως υπεύθυνα για τη μοιρωδιά του θειώδους στο κρασί) σε σχέση με το δεσμευμένο θειώδες, αυξάνονται με την πτώση του pH (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Επομένως, αφετέρου η ίδια προσθήκη ολικού θειώδους είναι πιο έντονα αντιληπτή αρωματικά σε ένα κρασί με χαμηλό pH από ότι σε ένα με υψηλότερο, και αφετέρου όσο χαμηλότερο το pH τόσο λιγότερο το ολικό θειώδες που χρειάζεται για να επιτευχθεί η ίδια προστασία με ένα κρασί υψηλότερου pH. Ίσως θα ήταν σόφο, σε μελλοντικές

αντίστοιχες μελέτες οι θειώσεις να πραγματοποιούνται με συντηρητικό τρόπο σύμφωνα με τις συγκεκριμένες ανάγκες του κρασιού. Τέλος, η αύξηση της αρωματικής πολυπλοκότητας με την αύξηση του pH θα μπορούσε επίσης να συνδέεται με τη διαφοροποίηση του μεταβολισμού των ζυμών ανάλογα με το pH.

4.4 GC-MS

Η ανάλυση των δειγμάτων με GC-MS ανέδειξε 20 διαφορετικές αρωματικές ενώσεις εκ των οποίων η συντηρητική πλοιοψηφία (18 ενώσεις) ανήκουν στα δευτερογενή αρώματα ζύμωσης, ενώ μόνο 2 (εξαν-1-όλη και νερόλη) υπάγονται στις πρωτογενείς ποικιλιακές ενώσεις. Οι 2 ποικιλιακές ενώσεις δεν ξεπέρασαν καν το κατώφλι αντίληψής τους, επομένως η συμβολή τους θεωρείται ελάχιστη. Τα αποτελέσματα της GC-MS περαιτέρω υποστήριξαν το εύρημα της οργανοληπτικής εξέτασης σχετικά με την θετική συσχέτιση της αρωματικής πολυπλοκότητας με το pH. Επίσης, ένα ακόμα πιθανό εύρημα είναι η υπεροχή της Ομάδας Γ (pH 3.72), όσον αφορά την αρωματική ένταση. Η Ομάδα Γ φαίνεται να υπερτερεί σε όλα τα κριτήρια εκτός από τον αριθμό των ενώσεων που βρέθηκαν να ξεπερνούν το DT τους, όπου υστερεί κατά μία ένωση. Ωστόσο, η ένωση αυτή (3-μεθυλο-βουτυρικό οξύ) ξεπέρασε οριακά το DT στις Ομάδες Α και Β, επομένως η διαφορά μπορεί να κριθεί ως αμελητέα. Τέλος, το 3-μεθυλο-βουτυρικό οξύ, το οποίο βρέθηκε σε όλες τις Ομάδες δειγμάτων αλλά ξεπέρασε το κατώφλι αντίληψης μόνο στις Ομάδες Α και Β, θεωρείται παράγωγο μυκητιακής επιμόλυνσης με *Brettanomyces cerevisiae* (Jimenez et al., 1999). Εάν ισχύει τέτοια επιμόλυνση αυτό θα δικαιολογούσε την υποδεέστερη οργανοληπτική αρωματική πολυπλοκότητα της Ομάδας Α και Β σχετικά με την Ομάδα Γ, καθώς τα αρώματα Brett τείνουν να μειώνουν την αντιληπτότητα άλλων παρόντων αρωμάτων στο κρασί. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της GC-MS παρατηρήθηκε μια συνολική αύξηση παραγωγής δευτερογενών αρωματικών ενώσεων με την αύξηση του pH. Η μόνη πιθανή εξήγηση για αυτήν την παρατήρηση είναι ο μεταβολισμός των ζυμών και, συγκεκριμένα, η υπερρύθμιση μεταβολικών μονοπατιών που έχουν ως υποπροϊόντα τους αρωματικές ενώσεις. Ωστόσο, τα δεδομένα που υπάρχουν αυτή

τη στιγμή για το πως το pH, συγκεκριμένα, επιρρεάζει τον μεταβολισμό των ζυμών ως προς την σύνθεση αρωματικών ενώσεων είναι πολύ περιορισμένα. Κατόπιν σύγκρισης των αποτελεσμάτων της GC-MS με τα αποτελέσματα της οργανοληπτικής εξέτασης, παρατηρήθηκε πως οι δύο μέθοδοι συμφωνούν αρκετά ως προς την αρωματική πολυπλοκότητα, επομένως θα μπορούσαμε να θέσουμε πως η GC-MS είναι μια καλή μέθοδος πρόβλεψης σχετικής αρωματικής πολυπλοκότητας ενός κρασιού. Παρόλα αυτά τα ευρήματα της GC-MS απέτυχαν να προβλέψουν με επιτυχία τα αρώματα που βρέθηκαν από τους κριτές κατά την οργανοληπτική εξέταση. Συγκριτικά με τη μελέτη της Κεχαγιά (2019), βρέθηκαν συνολικά 7 λιγότερες αρωματικές ενώσεις, ενώ οι δύο μελέτες είχαν 67 % ομοιότητα στις ενώσεις που παρουσίασαν. Συγκεκριμένα η Κεχαγιά παρουσίασε τις επιπλέον ενώσεις λιναλοόλη, γερανιόλη, *p*-δαμασκηνόνη, φουρανεόλη, ακεταλδεΐδη, διακετύλιο, οξικό οξύ, 2 μεθυλοπροπανοϊκό οξύ, 2-μεθυλο-βουτυρικό οξύ και 3-μεθυλο-1-βουτανόλη, ενώ δεν αναφέρονται οι ενώσεις νερόλη, 2-μεθυλο-βουτυρικός αιθυλεστέρας και, δεκανοϊκός αιθυλεστέρας, οι οποίοι ανιχνεύθηκαν σε αυτή τη μελέτη. Η πιο τρανταχτή παρατήρηση είναι πως η Κεχαγιά (2019) παρουσίασε 4 τερπένια, από τα οποία κανένα δεν είναι κοινό με τα τερπένια που εμφανίστηκαν εδώ. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην εσοδεία, στην παρουσία διαφορετικών κλώνων Ασύρτικου, στην επιλογή ζύμης, στο χρόνο ωρίμανσης του κρασιού πριν την ανάλυση με GC και GC-MS, στην ίδια την ανάλυση, ή σε οποιονδήποτε συνδυασμό των παραπάνω. Σε κάθε περίπτωση και οι δύο μελέτες συμφωνούν με την γενική εμπειρική άποψη πως το Ασύρτικο δεν είναι μία εν γένη αρωματική ποικιλιά. Τέλος, αξίζει να αναφερθούμε στις αδυναμίες της GC-MS ως αναλυτική μέθοδος πτητικών ενώσεων. Η GC-MS πάσχει από πολύ χαμηλή απόδοση όσον αφορά τα θερμικά ασταθή μόρια και τα μοριακά ιόντα (Rosenthal, 1982). Αυτό σημαίνει πως δεν μπορεί να ανιχνεύσει εξαιρετικά πτητικά μόρια, όπως ο οξικός αιθυλεστέρας, η αιθανόλη και τα ιονισμένα κλάσματα των οργανικών οξέων. Επομένως, η συγκντρώσεις των οργανικών οξέων που ανιχνεύθηκαν μπορεί στην πραγματικότητα να ήταν υψηλότερα, Ταυτόχρονα ο ανιχνευτής FID δεν μπορεί να ανιχνεύσει ανόργανες ουσίες, στις οποίες υπάγεται και το SO₂. Επομένως οι

εντυπώσεις του θειώδους και, το κυριότερο, της αναγωγής που έγινε αντιληπτή από τους κριτές δεν μπόρεσαν να διασταυρωθούν μέσω της GC-MS.

4.5 Γενικές Επισημάνσεις

4.5.1 Στατιστική Ανάλυση Οργανοληπτικών Αποτελεσμάτων

Η στατιστική ανάλυση των μελετηθέντων χαρακτηριστικών με Two-way ANOVA πραγματοποιήθηκε ούτως ώστε να διατηρηθούν μόνο τα στατιστικά σημαντικά χαρακτηριστικά. Από το σύνολο των χαρακτηριστικών που επιλέχθηκαν, τα γευστικά χαρακτηριστικά (οξύτητα, στυφότητα, αλατότητα), μαζί με την χρωματική ένταση και το άρωμα του θειώδους είχαν την υψηλότερη στατιστική σημαντικότητα και έδειξαν την μεγαλύτερη πιθανότητα επιροής από το pH. Ταυτόχρονα όμως, το ποσοστό των χαρακτηριστικών που απορρίφθηκαν ήταν πραγματικά υψηλό (45 %), ενώ κάποια από τα χαρακτηριστικά που επιλέχθηκαν ως στατιστικά σημαντικά πληρούν τις προϋποθέσεις πολύ οριακά. Συγκεκριμένα, τα αρώματα του αχλαδιού, της μπανάνας, του ανανά και της αναγωγής παρουσίασαν τιμές p της τάξεως του 0.048 (με όριο το 0.05) που σημαίνει πως αν ένας και μόνο κριτής είχε κρίνει διαφορετικά, τα αρώματα αυτά θα είχαν επίσης απορριφθεί. Αυτού του τύπου η αμφιβολία μπορεί να αντιμετωπιστεί στο μέλλον με μεγαλύτερο αριθμό κριτών, άρα μεγαλύτερο πλήθος δεδομένων. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθούμε ξεχωριστά στα χαρακτηριστικά του αχυρένιου χρώματος, του pinking και των αρωμάτων της ζύμης της αναγωγής και του θειώδους. Αυτό γιατί οι συγκεκριμένοι χαρακτηρισμοί δεν υπήρχαν στην πρωτότυπη φόρμα αξιολόγησης ως προτεινόμενες επιλογές, επομένως δεν μπορούμε να πούμε πως οι κριτές ωθήθηκαν προς αυτές από κάποιο εξωτερικό παράγοντα, όπως ισχύει για όλα τα υπόλοιπα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Επομένως, οι χαρακτηρισμοί αυτοί φέρουν μεγαλύτερο βάρος από τους υπόλοιπους, πράγμα που είναι εξαιρετικά δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί. Οι πιο απλές λύσεις είναι δυό. Πρώτον, οι κριτές θα μπορούσαν να παροτρυνθούν να επιλέξουν μόνον ανάμεσα στα προτεινόμενα χαρακτηριστικά.

Δεύτερον, η πρωτότυπη φόρμα θα μπορούσε να μην συμπεριλαμβάνει καθόλου προτεινόμενα χαρακτηριστικά. Πλην του αρώματος της ζύμης που απορρίφθηκε με αρκετά μεγάλο περιθώριο ($p = 0.135$), όλα τα παραπάνω κριτήρια επιλέχθηκαν ή ούτως ή άλλως ως στατιστικά σημαντικά, επομένως δεν υπάρχει η αμφιβολία για το αν θα έπρεπε, τελικά, να συμπεριληφθούν ενώ απερρίφθησαν. Τέλος, η μελέτη θα μπορούσε σίγουρα να επωφεληθεί από μεγαλύτερο αριθμό κριτών, πράγμα που θα ενίσχυε περαιτέρω την βεβαιότητα για κάθε οργανοληπτικό εύρημα.

4.5.2 Σύστημα Βαθμολόγησης Αρωματικής Πολυπλοκότητας

Σε αυτή τη μελέτη προτάθηκε μια καινούργια μέθοδος ποσοτικοποίησης της αρωματικής πολυπλοκότητας ενός κρασιού, βασισμένη πάνω σε ένα κύριο σύστημα βαθμολόγησης το οποίο προσαρμόστηκε κατάλληλα στα δεδομένα της οργανοληπτικής εξέτασης και της GC-MS. Το γεγονός ότι οι δύο μέθοδοι φαίνεται να συμφωνούν ως προς την αρωματική πολυπλοκότητα είναι μια πιθανώς θετική κριτική για το σύστημα βαθμολόγησης.

4.5.3 Σύστημα Σύγκρισης Αποτελεσμάτων

Σε αυτή τη μελέτη προτάθηκε ακόμα ένα καινούργιο σύστημα σύγκρισης των αποτελεσμάτων της GC-MS με αυτά της οργανοληπτικής εξέτασης. Το σύστημα αυτό βασίζεται στον συνδυασμό των ποσοτικών δεδομένων της GC-MS με την αρωματική περιγραφή και το κατώφλι αντίληψης κάθε ένωσης. Απώτερος σκοπός του συστήματος είναι η μετάφραση των ανιχνευμένων συγκεντρώσεων σε θεωρητικό αρωματικό χαρακτήρα. Το γεγονός ότι ο θεωρητικός αρωματικός χαρακτήρας που προέκυψε δεν συνάδει σχεδόν καθόλου με τον πραγματικό αρωματικό χαρακτήρα που περιέγραψαν οι κριτές μπορεί να οφείλεται είτε στην πιθανή ακαταλληλότητα του συστήματος, είτε στην συνέργεια των διαφορετικών αρωμάτων που έχει ως αποτέλεσμα διαφορετικά αρώματα από αυτά που θα περιμέναμε εξετάζοντας τα επιμέρους αρώματα. Τέλος, θα ήταν ενδιαφέρουσα η σύγκριση των αποτελεσμάτων που αφορούν την αρωματική ένταση, δυστυχώς

όμως, όσον αφορά την οργανοληπτική εξέταση το κριτήριο αυτό απορρίφθηκε ως μη σημαντικό στατιστικά.

4.6 Ιδέες για Μελλοντικές Μελέτες

Η ίδια μελέτη θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί στο μέλλον με πιο ελεγχόμενη θερμοκρασία ζύμωσης, π.χ. με κλειστό κύκλωμα ψύξης, ώστε να αποκλειστεί το ενδεχόμενο του επηρεασμού των αρωμάτων από έναν υπερβολικά ταχύ ρυθμό ζύμωσης. Για να ενισχυθεί η δυνατότητα παρέκτασης των αποτελεσμάτων, θα μπορούσαν επίσης να ερευνηθούν περισσότερα στελέχη ζυμών, όπως και ποικιλίες σταφυλιού. Ακόμα, το επίπεδο συνέργειας των επιμέρους αρωμάτων με αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορετικών αρωμάτων μπορεί να ερευνηθεί με τη μέθοδο GC-O, δηλαδή τον συνδυασμό της μεθόδου GC με τη μέθοδο της ολφακτομετρίας (Delahunty et al., 2006). Κατόπιν καταγραφής του αρώματος κάθε ανιχνευμένης ένωσης, οι ίδιες ενώσεις θα μπορούσαν να απομονωθούν, να ανασυνταχθούν σε διάφορους συνδιασμούς και συγκεντρώσεις, και οι προκείμενοι συνδιασμοί να αξιολογηθούν οργανοληπτικά. Επιπλέον, μια αντίστοιχη μελέτη σε παλαιωμένο Ασύρτικο Σαντορίνης θα ήταν ιδιαιτέρως ενδιαφέρουσα για την διερεύνηση των τριτογενών αρωμάτων και τη σχέση τους με το pH. Σαφώς, είναι υψίστης σημασίας να επιλεχθεί ένας κλώνος Ασύρτικου που να μπορεί να λειτουργήσει ως πρότυπο για μελλοντικές μελέτες. Τελευταίο και σημαντικότερο, προκειμένου να υπάρξει ακόμη καλύτερη κατανόηση γύρω από το θέμα, θα πρέπει να γίνουν εκτενέστερες μελέτες πάνω στα μεταβολικά μονοπάτια των ζυμών που σχετίζονται με τη σύνθεση αρωματικών ενώσεων και το πως αυτά επηρεάζονται από το pH.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα σημαντικότερα ευρήματα αυτής της μελέτης έχουν να κάνουν με την κινητική των ζυμών, τα γευστικά χαρακτηριστικά και τον αρωματικό χαρακτήρα. Όσον αφορά την κινητική των ζυμών, το φθήγον pH βρέθηκε να υποστηρίζει τον αρχικό

ρυθμό ζύμωσης, ενώ έδειχνε να επιβραδύνει την αποζύμωση, μειώνοντας την τελική απόδοση της ζύμωσης και αυξάνοντας την πτητική οξύτητα. Όσον αφορά τα γευστικά χαρακτηριστικά, παρατηρήθηκε δυνατή θετική συσχέτιση, τόσο του pH αλλά και της T.O. με τις αισθήσεις της οξύτητας, της στυφότητας και της αλατότητας, με την συσχέτιση του pH να είναι πιο ισχυρή. Και τέλος, όσον αφορά τα αρώματα, προτάθηκε μια πιθανή συσχέτιση μεταξύ του pH και της αρωματικής πολυπλοκότητας, η οποία παρατηρήθηκε στην οργανοληπτική εξέταση και υποστηρίχθηκε περαιτέρω από τα αποτελέσματα της GC-MS. Παρατηρήθηκε επίσης, μια αύξηση των μέσων συγκεντρώσεων των δευτερογενών πτητικών συστατικών του αρώματος των οινών με την αύξηση του pH. Εφόσον αναφερόμαστε σε δευτερογενείς αρωματικές ενώσεις είναι πιθανό πως η αύξηση του pH συσχετίζεται με την υπερρύθμιση μεταβολικών μονοπατιών των ζυμών που έχουν ως υποπροϊόντα τους αρωματικές ενώσεις. Ενδιαφέρον ήταν το γεγονός πως ενώ η GC-MS φάνηκε ικανή να προβλέψει μια σχετική αρωματική πολυπλοκότητα, τα αποτελέσματά της δεν φαίνεται να μπορούν να μεταφραστούν ευθέως σε αρωματικό χαρακτήρα. Τέλος, υπήρξαν ενδείξεις για θετική συσχέτιση του pH και με την αρωματική ένταση, ωστόσο αυτός ο ισχυρισμός είναι πιο αδύναμος. Ο αριθμός των ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν με GC-MS ήταν αρκετά μικρός (20 ενώσεις). Μόνο 2 ενώσεις χαρακτηρίζονται ως ποικιλιακές, ενώ οι υπόλοιπες 18 ανήκουν στην κατηγορία των δευτερογενών αρωματικών ενώσεων που παράγονται κατά τη ζύμωση. Τα ευρήματα περί κινητικής των ζυμών και γευστικών χαρακτηριστικών είναι ήδη καταγεγραμμένα από προηγούμενες μελέτες. Ωστόσο πολύ λιγότερες μελέτες έχουν διεξαχθεί για την επιρροή του pH πάνω στα αρώματα. Επομένως τα ευρήματα περί αρωματικού χαρακτήρα και αρωματικών ενώσεων φέρουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Το γεγονός ότι, ουσιαστικά, μόνο η Ομάδα Α (pH 3.14) αντικατοπτρίζει ένα ρεαλιστικό σενάριο, τουλάχιστον όσον αφορά τη Σαντορίνη, τα ευρήματα αυτής της μελέτης θα πρέπει να αντιμετωπιστούν ως «απόδειξη αρχής» και όχι ως υπόδειγμα διαχείρισης του pH. Η Ομάδα Γ που είχε το μέγιστο pH (3.72) μπορεί να έδειξε σαφή υπεροχή σε ότι είχε να κάνει με τον αρωματικό χαρακτήρα, όμως κανείς δεν θέλει ένα λευκό κρασί, πόσο μάλλον Ασύρτικο, με pH 3.72. Είναι αλήθεια πως η οξύτητα μπορεί να

ρυθμιστεί μεταζυμωτικά, ούτως ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό οργανοληπτικό αποτέλεσμα. Ωστόσο, δεδομένης της ιδιότητας ρυθμιστικού διαλύματος που φέρει το κρασί, η ποσότητα οξέων που χρειάζεται για να μεταβαλεί το pH, έστω και λίγο, είναι πραγματικά μεγάλη (Rajkovic et al., 2007). Επομένως ένα τέτοιο κρασί, θα συνεχίσει να υποφέρει από μειωμένο δυναμικό παλαίωσης και επιβραδυμένες χημικές μεταβολές αρωματικών ενώσεων κατά την παλαίωση (πιθανώς επιβραδυσμένη εμφάνιση διαφόρων τριτογενών αρωμάτων). Παρόλα αυτά, αυτή η μελέτη είναι μια καλή αρχή προς την κατεύθυνση της κατανόησης της σχέσης των αρωμάτων του κρασιού με το pH. Ακόμα, δύο νέα συστήματα προτάθηκαν για την αξιολόγηση της αρωματικής πολυπλοκότητας και τη σύγκριση δεδομένων οργανοληπτικής εξέτασης και GC-MS, τα οποία φαίνεται να έχουν καλές προοπτικές. Τέλος, σκεπτόμενοι το δυναμικό παλαίωσης του Ασύρτικου Σαντορίνης και τα ιδιαίτερα αρώματα που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της παλαίωσης, το πιο ενδιαφέρον επόμενο βήμα θα ήταν η αντίστοιχη μελέτη δειγμάτων που θα μελετηθούν μετά από ένα χρονικό διάστημα παλαιώσης

Βιβλιογραφία

- Agriantoni, C., Doumas, C., Katsipis, P., Oikonomidis, D., Philippdides, D., Tselikas, A., Tsenoglou, E., & Kourakou-Dragona, S. (1995). *The Santorini of Santorini*. The Fany Boutari Foundation.
- Alberts, P., Kidd, M., Stander, M., Nieuwoudt, H., Tredoux, A., & Villiers, A. (2013). Quantitative Survey of 3-alkyl-2-methoxypyrazines and First Confirmation of 3-ethyl-2-methoxypyrazine in South African Sauvignon blanc Wines. *South African Journal for Enology and Viticulture*, 34, 54–67. <https://doi.org/10.21548/34-1-1081>
- Antalick, G., Perello, M.-C., & Revel, G. (2014). Esters in Wines: New Insight through the Establishment of a Database of French Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 65. <https://doi.org/10.5344/ajev.2014.13133>
- Aubry, V., Etiévant, P. X., Giniès, C., & Henry, R. (1997). Quantitative Determination of Potent Flavor Compounds in Burgundy Pinot Noir Wines Using a Stable Isotope Dilution Assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(6), 2120–2123. <https://doi.org/10.1021/jf960759n>
- Ayuda, M.-I., Ferrer-Pérez, H., & Pinilla, V. (2020). A leader in an emerging new international market: the determinants of French wine exports, 1848–1938.

- The Economic History Review*, 73(3), 703–729.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/ehr.12878>
- Baranowski, J. D., & Nagel, C. W. (1981). Isolation and Identification of the Hydroxycinnamic Acid Derivatives in White Riesling Wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32(1), 5 LP – 13.
<http://www.ajevonline.org/content/32/1/5.abstract>
- Baroň, M., & Fiala, J. (2012). Chasing after Minerality, Relationship to Yeast Nutritional Stress and Succinic Acid Production. *Czech Journal of Food Sciences*, 30.
- Bartowsky, E. (2009). Bacterial spoilage of wine and approaches to minimize it. *Letters in Applied Microbiology*, 48, 149–156. <https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2008.02505.x>
- Batista, L., Monteiro, S., Loureiro, V., Teixeira, A., & Ferreira, R. (2009). The complexity of protein haze formation in wines. *Food Chemistry*, 112, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.05.070>
- Baumes, R., Cordonnier, R., Nitz, S., & Drawert, F. (1986). Identification and determination of volatile constituents in wines from different vine cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 37(9), 927–943. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jsfa.2740370915>
- Belda, I., Ruiz, J., Esteban-Fernández, A., Navascues, E., Domingo, M., Santos, A., & Moreno-Arribas, M. (2017). Microbial Contribution to Wine Aroma and Its Intended Use for Wine Quality Improvement. *Molecules*, 22, 189. <https://doi.org/10.3390/molecules22020189>
- Bhatt, V. (2016). *Thermodynamics and Kinetics of Complex Formation* (V. B. T.-E. of C. C. Bhatt (ed.); pp. 111–137). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803895-6.00004-5>
- Blanchard, L., Tominaga, T., & Dubourdiou, D. (2001). Formation of Furfurylthiol Exhibiting a Strong Coffee Aroma during Oak Barrel Fermentation from Furfural Released by Toasted Staves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 4833–4835. <https://doi.org/10.1021/jf010539w>
- Boulton, R. (1980). The Relationships between Total Acidity, Titratable Acidity and pH in Wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 31(1), 76 LP – 80. <http://www.ajevonline.org/content/31/1/76.abstract>
- Boulton, R. B., Singleton, V. L., Bisson, L. F., & Kunkee, R. E. (1998). *Principles and Practices of Winemaking*. Springer. <https://books.google.gr/books?id=gG1bsuUKlv4C>
- Capone, D., van Leeuwen, K., Taylor, D., Jeffery, D., Pardon, K., Elsey, G., & Sefton, M. (2011). Evolution and Occurrence of 1,8-Cineole (Eucalyptol) in Australian Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 953–959. <https://doi.org/10.1021/jf1038212>
- Caraveli, H., & Chardas, A. (2016). Rural development policy and local governance: Implementing the Leader axis in South-eastern Peloponnese-Greece. *Region & Periphery*, 2016(5), 21–46.
- Catarino, S., Madeira, M., Monteiro, F., Rocha, F., Curvelo-Garcia, A., & Sousa, R. (2008). Effect of Bentonite Characteristics on the Elemental Composition of Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 158–165.

- <https://doi.org/10.1021/jf0720180>
- Chatonnet, P., Cutzach, I., Pons, M., & Dubourdieu, D. (1999). Monitoring Toasting Intensity of Barrels by Chromatographic Analysis of Volatile Compounds from Toasted Oak Wood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10), 4310–4318. <https://doi.org/10.1021/jf981234t>
- Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J., & Lavigne, V. (1993). Synthesis of volatile phenols by *Saccharomyces cerevisiae* in wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 62(2), 191–202. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jsfa.2740620213>
- Chuang, P.-T., Shen, S.-C., & Wu, J. S.-B. (2011). Browning in Ethanolic Solutions of Ascorbic Acid and Catechin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(14), 7818–7824. <https://doi.org/10.1021/jf200817e>
- Cordova, A. C., & Sumpio, B. E. (2009). Polyphenols are medicine: Is it time to prescribe red wine for our patients? *The International Journal of Angiology : Official Publication of the International College of Angiology, Inc*, 18(3), 111–117. <https://doi.org/10.1055/s-0031-1278336>
- Curtin, C., Bellon, J., Coulter, A., Cowey, G. D., Robinson, E. M. C., de Barros Lopes, M., Godden, P. W., Henschke, P. A., & Pretorius, I. (2005). The six tribes of “Brett” in Australia - distribution of genetically divergent *Dekkera bruxellensis* strains across Australian winemaking regions. *Aus. Wine Ind. J.*, 20, 28–36.
- DANIEL, M., Capone, D., SEFTON, M., & Elsey, G. (2008). Riesling acetal is a precursor to 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene (TDN) in wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 15, 93–96. <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2008.00033.x>
- Delahunty, C. M., Eyres, G., & Dufour, J.-P. (2006). Gas chromatography-olfactometry. *Journal of Separation Science*, 29(14), 2107–2125. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jssc.200500509>
- Dharmadhikari, M. (2001). Nitrogen metabolism during fermentation. *Vineyard & Vintage View*, 17(2), 5–7.
- du Toit, W., Marais, J., Pretorius, I., & Du Toit, M. (2006). Oxygen in Must and Wine: A review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 27, 76–94. <https://doi.org/10.21548/27-1-1610>
- Dufrechou, M., Doco, T., Poncet-Legrand, C., Sauvage, F.-X., & Vernhet, A. (2015). Protein/Polysaccharide Interactions and Their Impact on Haze Formation in White Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(45), 10042–10053. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b02546>
- Dunne, M. (2017). Dunne on Wine: Greek grapes take root in Tehama County. *Sacbee.Com*. <https://www.sacbee.com/food-drink/wine/article163618803.html>
- Emwas, A.-H., Al-Talla, Z., Yang, Y., & Kharbatia, N. (2015). Gas Chromatography–Mass Spectrometry of Biofluids and Extracts. *Methods in Molecular Biology (Clifton, N.J.)*, 1277, 91–112. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2377-9_8
- Eschenbruch, R. (1974). Sulfite and Sulfide Formation during Winemaking -- A Review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 25(3), 157 LP – 161. <http://www.ajevonline.org/content/25/3/157.abstract>
- Ferreira, R. B., Monteiro, S., Piçarra-Pereira, M. A., Tanganho, M. C., Loureiro, V. B., & Teixeira, A. R. (2000). Characterization of the Proteins From Grapes and Wines

- by Immunological Methods. *American Journal of Enology and Viticulture*, 51(1), 22 LP – 28. <http://www.ajevonline.org/content/51/1/22.abstract>
- Ferreira, V., López, R., & Cacho, J. F. (2000). Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(11), 1659–1667. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1097-0010\(20000901\)80:11<1659::AID-JSFA693>3.0.CO;2-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1097-0010(20000901)80:11<1659::AID-JSFA693>3.0.CO;2-6)
- Fouqué, F. A., Ferdinand Fouqué, A. R. M. B., F, F., McBirney, A. R., Pichler, H., & Kussmaul, S. (1998). *Santorini and Its Eruptions*. Johns Hopkins University Press. <https://books.google.gr/books?id=-f1SbhrdZnkC>
- Fowles, G. W. A. (1992). Acids in grapes and wines: a review. *Journal of Wine Research*, 3(1), 25–41. <https://doi.org/10.1080/09571269208717912>
- Fugelsang, K. C., & Edwards, C. G. (2007). *Wine Microbiology: Practical Applications and Procedures*. Springer US. <https://books.google.co.cr/books?id=Pdow-AKF3qIC>
- Gale, G. (2003). Saving the vine from phylloxera: A never-ending battle. *Wine: A Scientific Exploration*, 70–91.
- Gambetta, J., Bastian, S., Cozzolino, D., & Jeffery, D. (2014). Factors Influencing the Aroma Composition of Chardonnay Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62. <https://doi.org/10.1021/jf501945s>
- Gao, C., & Fleet, G. H. (1988). The effects of temperature and pH on the ethanol tolerance of the wine yeasts, *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida stellata* and *Kloeckera apiculata*. *Journal of Applied Bacteriology*, 65(5), 405–409. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1988.tb01909.x>
- Garde-Cerdán, T., & Ancín-Azpilicueta, C. (2006). Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. *Trends in Food Science & Technology*, 17(8), 438–447. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.01.008>
- Gawel, R., Smith, P., Cicerale, S., & Keast, R. (2017). The Mouthfeel of White Wine. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58, 0. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1346584>
- Gil, M., Louazil, P., Iturmendi, N., Moine, V., Cheynier, V., & Saucier, C. (2019). Effect of polyvinylpyrrolidone treatment on rosés wines during fermentation: Impact on color, polyphenols and thiol aromas. *Food Chemistry*, 295, 493–498. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.125>
- Glen, S. (n.d.). *The Practically Cheating Statistics Handbook*. Retrieved June 9, 2021, from <https://www.statisticshowto.com/probability-and-statistics/f-statistic-value-test/>
- Godelmann, R., Limmert, S., & Kuballa, T. (2007). Implementation of headspace solid-phase-microextraction–GC–MS/MS methodology for determination of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in wine. *European Food Research and Technology*, 227(2), 449. <https://doi.org/10.1007/s00217-007-0741-6>
- Gougoulas, N. (2010). Study on phenolics and antioxidant activity of selected wines from some Greek Aegean Sea Islands. *Oxidation Communications*, 33 (1), 167–174.
- Grigg, D. (2017). *An investigation into the effect of grapevine age in vine performance grape and wine composition, sensory evaluation and epigenetic characterisation*

- [The Univeristy of Adelaide].
<https://digital.library.adelaide.edu.au/dspace/bitstream/2440/113314/2/02whole.pdf>
- Gros, J., Hang Tran, T. T., & Collin, S. (2013). Revue bibliographique sur les adduits cystéinés et glutathionés de la vigne en vue de leur investigation dans le houblon et la bière. *Cerevisia*, 38(1), 3–14.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cervis.2013.04.003>
- Grzegorz, K., Mikulski, D., Macko, D., Miklaszewska, B., Kotarska, K., & Czupryński, B. (2015). Influence of various yeast strains and selected starchy raw materials on production of higher alcohols during the alcoholic fermentation process. *European Food Research and Technology*, 240.
<https://doi.org/10.1007/s00217-014-2323-8>
- Guth, H. (1997). Quantitation and Sensory Studies of Character Impact Odorants of Different White Wine Varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(8), 3027–3032. <https://doi.org/10.1021/jf970280a>
- Harris, D. C. (2015). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman.
<https://books.google.gr/books?id=W8M9DwAAQBAJ>
- Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill.
<https://books.google.gr/books?id=xjjaMgEACAAJ>
- Hed, B., Ngugi, H., & Travis, J. (2009). Relationship Between Cluster Compactness and Bunch Rot in Vignoles Grapes. *Plant Disease - PLANT DIS*, 93, 1195–1201.
<https://doi.org/10.1094/PDIS-93-11-1195>
- HEIN, K., EBELER, S., & HEYMANN, H. (2009). Perception of fruity and vegetal aromas in red wine. *Journal of Sensory Studies*, 24, 441–455.
<https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2009.00220.x>
- Hidalgo, M. C., Schneider, R., & Baumes, R. (2005). Formation Pathways of Ethyl Esters of Branched Short-Chain Fatty Acids during Wine Aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 3503–3509.
<https://doi.org/10.1021/jf048157o>
- Hites, R. A. (2016). Development of Gas Chromatographic Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 88(14), 6955–6961.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b01628>
- Hostettmann, K., Marston, A., & Hostettmann, M. (2013). *Preparative Chromatography Techniques: Applications in Natural Product Isolation*. Springer Berlin Heidelberg. <https://books.google.gr/books?id=N53zCAAAQBAJ>
- Hsu, J.-C., & Heatherbell, D. A. (1987). Heat-Unstable Proteins in Wine. I. Characterization and Removal by Bentonite Fining and Heat Treatment. *American Journal of Enology and Viticulture*, 38(1), 11 LP – 16.
<http://www.ajevonline.org/content/38/1/11.abstract>
- Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis, (2021).
<https://www.oiv.int/public/medias/7788/oiv-compendium-of-international-methods-of-analysis-vol2-en.pdf>
- Jackson, R. S. (2008). Postfermentation Treatments and Related Topics. In R. S. B. T.-W. S. (Third E. Jackson (Ed.), *Food Science and Technology* (pp. 418–519). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012373646-8.50011-1>

- Jackson, R. S. (2009). *Chapter 8 - Nature and Origins of Wine Quality* (R. S. B. T.-W. T. (Second E. Jackson (ed.); pp. 387–426). Academic Press.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374181-3.00008-9>
- Jensen, T. L. (2010). Soil pH and the Availability of Plant Nutrients. *IPNI Plant Nutrition TODAY, Fall*(2).
- Jimenez, J., Fidalgo, M., & Alguacil, M. (1999). *BRETTANOMYCES* (R. K. B. T.-E. of F. M. Robinson (ed.); pp. 302–308). Elsevier.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1006/rwfm.1999.0240>
- Jiraneck, V., Langridge, P., & Henschke, P. (1995). Regulation of Hydrogen Sulfide Liberation in Wine-Producing *Saccharomyces cerevisiae* Strains by Assimilable Nitrogen. *Applied and Environmental Microbiology*, *61*, 461–467.
<https://doi.org/10.1128/AEM.61.2.461-467.1995>
- Joshi, V. K., & Ray, R. C. (2021). *Winemaking: Basics and Applied Aspects*. CRC Press.
<https://books.google.gr/books?id=UAsHEAAAQBAJ>
- Kalua, C., & Boss, P. (2009). Evolution of Volatile Compounds during the Development of Cabernet Sauvignon Grapes (*Vitis vinifera* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*, 3818–3830.
<https://doi.org/10.1021/jf803471n>
- Keay, J. (2018). Celebrating the best wines of Santorini and the Greek islands. *The Buyer*. <http://www.the-buyer.net/tasting/wine/santorini-greek-islands-wine-map/>
- Kechagia, D., Paraskevopoulos, Y., Kalithraka, S., & Kotseridis, Y. (2013). Study on wines produced from the Greek grape variety of Assyrtiko cultivated in Santorini Island, Northern Greece and Peloponnese. *3rd International Symposium Ampelos 2013 – Trends in World Vitiviniculture Development*.
- Kennedy, J., Robinson, S., & Walker, M. (2007). Grape and Wine Tannins: Production, Perfection, Perception. *Practical Winery and Vineyard*.
- Koslitz, S., Renaud, L., Kohler, M., & Wüst, M. (2008). Stereoselective Formation of the Varietal Aroma Compound Rose Oxide during Alcoholic Fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*, 1371–1375.
<https://doi.org/10.1021/jf072518t>
- Kotseridis, Y., & Baumes, R. (2000). Identification of Impact Odorants in Bordeaux Red Grape Juice, in the Commercial Yeast Used for Its Fermentation, and in the Produced Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48*(2), 400–406.
<https://doi.org/10.1021/jf990565i>
- Kramling, T. E., & Singleton, V. L. (1969). An Estimate of the Nonflavonoid Phenols in Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, *20*(2), 86 LP – 92.
<http://www.ajevonline.org/content/20/2/86.abstract>
- Lankhorst, P., Voogt, B., Tuinier, R., Lefol, B., Pellerin, P., & Virone, C. (2017). Prevention of Tartrate Crystallization in Wine by Hydrocolloids: The Mechanism Studied by Dynamic Light Scattering. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *65*. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01854>
- Lawless, H. T., & Heymann, H. (1999). *Measurement of Sensory Thresholds BT - Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices* (H. T. Lawless & H. Heymann (eds.); pp. 173–207). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7452-5_6

- Lee, C. Y., & Cooley, H. J. (1981). Higher-Alcohol Contents in New York Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32(3), 244 LP – 246.
<http://www.ajevonline.org/content/32/3/244.abstract>
- Leffingwell & Associates. (n.d.). *Odor & Flavor Detection Thresholds in Water (In Parts per Billion)*. Retrieved September 26, 2021, from
<http://www.leffingwell.com/odorthre.htm>
- LESKE, P. A., SAS, A. N., COULTER, A. D., STOCKLEY, C. S., & LEE, T. H. (1997). The composition of Australian grape juice: chloride, sodium and sulfate ions. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 3(1), 26–30.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.1997.tb00113.x>
- Lide, D. R. (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition* (Issue v. 85). Taylor & Francis. <https://books.google.gr/books?id=WDl18hA006AC>
- Lindorfer, H., Ramhold, D., & Frauz, B. (2012). Nutrient and trace element supply in anaerobic digestion plants and effect of trace element application. *Water Science and Technology*, 66(9), 1923–1929.
<https://doi.org/10.2166/wst.2012.399>
- Liu, C.-G., Qin, J.-C., & Lin, Y.-H. (2017). *Fermentation and Redox Potential*.
<https://doi.org/10.5772/64640>
- Liu, X., Jia, B., Sun, X., Ai, J., Wang, L., Wang, C., Zhao, F., Zhan, J., & Huang, W. (2015). Effect of Initial PH on Growth Characteristics and Fermentation Properties of *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Food Science*, 80(4), M800–M808.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/1750-3841.12813>
- Loscos, N., Hernández-Orte, P., Cacho, J., & Ferreira, V. (2009). Comparison of the Suitability of Different Hydrolytic Strategies To Predict Aroma Potential of Different Grape Varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(6), 2468–2480. <https://doi.org/10.1021/jf803256e>
- Lu, Y., Voon, M. K. W., Huang, D., Lee, P.-R., & Liu, S.-Q. (2017). Combined effects of fermentation temperature and pH on kinetic changes of chemical constituents of durian wine fermented with *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(7), 3005–3014. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-8043-1>
- Makhotkina, O., & Kilmartin, P. (2012). Hydrolysis and formation of volatile esters in New Zealand Sauvignon Blanc wine. *Food Chemistry*, 135, 486–493.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.05.034>
- Maltman, A. (2018). *Vineyards, Rocks, and Soils: The Wine Lover's Guide to Geology*. Oxford University Press. <https://books.google.gr/books?id=8vdJDwAAQBAJ>
- Marais, J. (2017). Terpenes in the Aroma of Grapes and Wines: A Review. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 4, 49–58.
- Marchal, R., & Jeandet, P. (2009). Use of Enological Additives for Colloid and Tartrate Salt Stabilization in White Wines and for Improvement of Sparkling Wine Foaming Properties. In *Wine Chemistry and Biochemistry* (pp. 127–158).
https://doi.org/10.1007/978-0-387-74118-5_7
- Massera, A., Assof, M., Sari, S., Ciklic, I., Mercado, L., Jofré, V., & Combina, M. (2021). Effect of low temperature fermentation on the yeast-derived volatile aroma composition and sensory profile in Merlot wines. *LWT*, 142, 111069.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111069>

- Mateo, J. J., & Jiménez, M. (2000). Monoterpenes in grape juice and wines. *Journal of Chromatography A*, 881(1), 557–567.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01342-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01342-4)
- McMahon, H., Zoecklein, B. W., Fugelsang, K., & Jasinski, Y. (1999). Quantification of glycosidase activities in selected yeasts and lactic acid bacteria. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 23(3), 198–203.
<https://doi.org/10.1038/sj.jim.2900720>
- McRae, J. M., & Kennedy, J. A. (2011). Wine and grape tannin interactions with salivary proteins and their impact on astringency: a review of current research. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 16(3), 2348–2364.
<https://doi.org/10.3390/molecules16032348>
- Mendes-Pinto, M. M. (2009). Carotenoid breakdown products the—norisoprenoids—in wine aroma. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 483(2), 236–245. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.abb.2009.01.008>
- Moreno, J., & Peinado, R. B. T.-E. C. (Eds.). (2012). *Chapter 7 - Sugars in Must* (pp. 95–107). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-388438-1.00007-8>
- Mottram, D. (2007). The Maillard Reaction: Source of Flavour in Thermally Processed Foods. In *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability* (pp. 269–283). https://doi.org/10.1007/978-3-540-49339-6_12
- Murat, M.-L., Masneuf-Pomarède, I., Darriet, P., Lavigne, V., Tominaga, T., & Dubourdieu, D. (2001). Effect of *Saccharomyces cerevisiae* yeast strains on the liberation of volatile thiols in Sauvignon Blanc wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52, 136–139.
- Nanou, E., Mavridou, E., Milienos, F. S., Papadopoulou, G., Tempère, S., & Kotseridis, Y. (2020). Odor Characterization of White Wines Produced from Indigenous Greek Grape Varieties Using the Frequency of Attribute Citation Method with Trained Assessors. In *Foods* (Vol. 9, Issue 10). <https://doi.org/10.3390/foods9101396>
- Narendranath, N., & Power, R. (2005). Relationship between pH and Medium Dissolved Solids in Terms of Growth and Metabolism of *Lactobacilli* and *Saccharomyces cerevisiae* during Ethanol Production. *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 2239–2243.
<https://doi.org/10.1128/AEM.71.5.2239-2243.2005>
- National Center for Biotechnology Information. (n.d.). *National Library of Medicine (PubChem)*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Newton, I., Motte, A., Machin, J., & Motte, B. (1729). *The Mathematical Principles of Natural Philosophy* (Issue v. 1). B. Motte.
<https://books.google.gr/books?id=Tm0FAAAAQAAJ>
- Oelofse, A., Pretorius, I., & Du Toit, M. (2008). Significance of *Brettanomyces* and *Dekkera* during Winemaking: A Synoptic Review. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 29. <https://doi.org/10.21548/29-2-1445>
- Oh, H. Il, Hoff, J. E., Armstrong, G. S., & Haff, L. A. (1980). Hydrophobic interaction in tannin-protein complexes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28(2), 394–398. <https://doi.org/10.1021/jf60228a020>
- Okamura, S., & Watanabe, M. (1981). Determination of Phenolic Cinnamates in White Wine and Their Effect on Wine Quality. *Agricultural and Biological*

- Chemistry*, 45(9), 2063–2070.
<https://doi.org/10.1080/00021369.1981.10864828>
- Orij, R., Brul, S., & Smits, G. J. (2011). Intracellular pH is a tightly controlled signal in yeast. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1810(10), 933–944. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2011.03.011>
- Pateras, D., & Economou, A. (2001). *Soil profiles of Santorini island. Internal report for the Cost Action 622 meeting.*
- Peyrot des Gachons, C., Tominaga, T., & Dubourdieu, D. (2002). Sulfur Aroma Precursor Present in S -glutathione Conjugate Form: Identification of S -3-(Hexan-1-ol)-glutathione in Must from *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon Blanc. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 4076–4079.
<https://doi.org/10.1021/jf020002y>
- Plane, R. A., Mattick, L. R., & Weirs, L. D. (1980). An Acidity Index for the Taste of Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 31(3), 265–268.
<http://www.ajevonline.org/content/31/3/265.abstract>
- Pocock, K., Alexander, G., Hayasaka, Y., Jones, P., & Waters, E. (2007). Sulfatea Candidate for the Missing Essential Factor That Is Required for the Formation of Protein Haze in White Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 1799–1807. <https://doi.org/10.1021/jf062658n>
- Rajkovic, M., Novakovic, I., & Petrović, A. (2007). Determination of titratable acidity in white wine. *Journal of Agricultural Sciences, Belgrade*, 52, 169–184.
<https://doi.org/10.2298/JAS0702169R>
- Ramey, D. D., & Ough, C. S. (1980). Volatile ester hydrolysis or formation during storage of model solutions and wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28(5), 928–934. <https://doi.org/10.1021/jf60231a021>
- Rauhut, D. (2009). Usage and Formation of Sulphur Compounds. *Biology of Microorganisms on Grapes, in Must and in Wine*, 181–207.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-85463-0_10
- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B., & Lonvaud, A. (2006). *Handbook of Enology, Volume 1: The Microbiology of Wine and Vinifications*. Wiley.
<https://books.google.gr/books?id=sEP3QbZjWc8C>
- Robinson, J., & Harding, J. (2015). *The Oxford Companion to Wine*. Oxford University Press. <https://books.google.gr/books?id=0PHcCQAAQBAJ>
- Robinson, Jancis. (2019). <https://www.jancisrobinson.com/articles/greek-promise>. *Jancis Robinson*.
- Robinson, Jancis, & Harding, J. (2006). *The Oxford Companion to Wine*.
<https://doi.org/10.1093/acref/9780198609902.001.0001>
- Rodriguez Bencomo, J. J., Méndez-Siverio, J., Pérez-Trujillo, J., & Cacho, J. (2008). Effect of skin contact on bound aroma and free volatiles of Listan Blanco wine. *Food Chemistry*, 110, 214–225.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.037>
- Rosenthal, D. (1982). Theoretical limitations of gas chromatographic/mass spectrometric identification of multicomponent mixtures. *Analytical Chemistry*, 54(1), 63–66. <https://doi.org/10.1021/ac00238a020>
- Roujou de Boubée, D., Van Leeuwen, C., & Dubourdieu, D. (2000). Organoleptic Impact of 2-Methoxy-3-isobutylpyrazine on Red Bordeaux and Loire Wines.

- Effect of Environmental Conditions on Concentrations in Grapes during Ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(10), 4830–4834. <https://doi.org/10.1021/jf000181o>
- Ruffner, H P. (1982). Metabolism of tartaric and malic acids in Vitis: a review. B [Grapes]. In *Vitis: Vol. v. 21*.
- Ruffner, Hans Peter, Hawker, J. S., & Hale, C. R. (1976). Temperature and enzymic control of malate metabolism in berries of Vitis vinifera. *Phytochemistry*, 15(12), 1877–1880. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)88835-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)88835-4)
- Ruiz, P., Izquierdo, P. M., Seseña, S., García, E., & Palop, M. L. (2012). Malolactic Fermentation and Secondary Metabolite Production by Oenococcus oeni Strains in Low pH Wines. *Journal of Food Science*, 77(10), M579–M585. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02895.x>
- Ryona, I., Pan, B. S., & Sacks, G. L. (2009). Rapid Measurement of 3-Alkyl-2-methoxypyrazine Content of Winegrapes To Predict Levels in Resultant Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(18), 8250–8257. <https://doi.org/10.1021/jf9019695>
- Ryona, I., & Sacks, G. (2013). Behavior of glycosylated monoterpenes, C13-norisoprenoids, and benzenoids in Vitis vinifera cv riesling during ripening and following hedging. *ACS Symposium Series*, 1134, 109–124. <https://doi.org/10.1021/bk-2013-1134.ch010>
- Sarry, J.-E., & Günata, Z. (2004). Plant and microbial glycoside hydrolases: Volatile release from glycosidic aroma precursors. *Food Chemistry*, 87, 509–521. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.01.003>
- Scheiner, J. J., Vanden Heuvel, J. E., & Sacks, G. L. (2009). How viticultural factors affect methoxypyrazines. *Wines and Vines, Nov*, 113–117.
- SEFTON, M., & SIMPSON, R. (2005). Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural cork closures to wine - A review. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 226–240. <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2005.tb00290.x>
- Segurel, M. A., Razungles, A. J., Riou, C., Trigueiro, M. G. L., & Baumes, R. L. (2005). Ability of Possible DMS Precursors To Release DMS during Wine Aging and in the Conditions of Heat-Alkaline Treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(7), 2637–2645. <https://doi.org/10.1021/jf048273r>
- Serra, A., Strehaiano, P., & Taillandier, P. (2005). Influence of temperature and pH on S. bayanus var. uvarum growth; impact of a wine yeast interspecific hybridization on these parameters. *International Journal of Food Microbiology*, 104, 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2005.03.006>
- Siebert, K. J. (1999). Effects of Protein–Polyphenol Interactions on Beverage Haze, Stabilization, and Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(2), 353–362. <https://doi.org/10.1021/jf980703o>
- Siebert, K. J., Troukhanova, N. V., & Lynn, P. Y. (1996). Nature of Polyphenol–Protein Interactions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(1), 80–85. <https://doi.org/10.1021/jf9502459>
- Simon, J. (2017a). Greek Assyrtiko – Expert’s choice. *Decanter*. <https://www.decanter.com/wine-reviews-tastings/the-greek-assyrtiko->

249270/

- Simon, J. (2017b, July). Assyrtiko steps out of Greece and into Australia. *Joanna Simon*.
- Simpson, R. F. (1980). Some aspects of oxidation and oxidative browning in white table wines. *Austr. Grapegrower & Winemaker, January*, 20–21.
- Simpson, R. F., & Miller, G. C. (1984). Aroma composition of Chardonnay wine. *Vitis*, 23, 143–158.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning. <https://books.google.gr/books?id=n1zEDQAAQBAJ>
- Spiropoulos, A., Tanaka, J., Flerianos, I., & Bisson, L. (2000). Characterization of hydrogen sulfide formation in commercial and natural wine isolates of *Saccharomyces*. *American Journal of Enology and Viticulture*, 51, 233–248.
- Starkenmann, C., Troccaz, M., & Howell, K. (2008). The role of cysteine and cysteine-S conjugates as odour precursors in the flavour and fragrance industry. *Flavour and Fragrance Journal*, 23, 369–381. <https://doi.org/10.1002/ffj.1907>
- Steensels, J., Meersman, E., Snoek, T., Saels, V., & Verstrepen, K. J. (2014). Large-scale selection and breeding to generate industrial yeasts with superior aroma production. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(22), 6965–6975. <https://doi.org/10.1128/AEM.02235-14>
- Sumby, K., Grbin, P., & Jiranek, V. (2010). Microbial modulation of aromatic esters in wine: Current knowledge and future prospects. In *Food Chemistry - FOOD CHEM* (Vol. 121). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.004>
- The Australian Wine Research Institute. (2021). *Fermentation Calculator*. https://www.awri.com.au/industry_support/winemaking_resources/wine_fermentation/fermentation_calculator/
- COMMISSION REGULATION (EU) No 59/2014, (2014) (testimony of The European Commission). <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2014:021:0009:0011:EN:PDF>
- The Good Scents Company. (n.d.). *TGSC Information System*. <http://www.thegoodscentcompany.com/search3.php>
- Thomas, T. Q. (2018, September). Game Changers | Greek Assyrtiko. *Wine & Spirits*. <https://www.wineandspiritsmagazine.com/feature-story/wine-features/game-changers-greek-assyrtiko>
- Van sluyter, S., Mcrae, J., Falconer, R., Smith, P., Bacic, A., Waters, E., & Marangon, M. (2015). Wine Protein Haze: Mechanisms of Formation and Advances in Prevention. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00047>
- Vernhet, A., Pellerin, P., Prieur, C., Osmianski, J., & Moutounet, M. (1996). Charge Properties of Some Grape and Wine Polysaccharide and Polyphenolic Fractions. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47(1), 25 LP – 30. <http://www.ajevonline.org/content/47/1/25.abstract>
- Vidal, S., Williams, P., Doco, T., Moutounet, M., & Pellerin, P. (2003). The polysaccharides of red wine: total fractionation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 54(4), 439–447. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00152-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00152-8)

- Vivas, N., Vivas de Gaulejac, N., Nonier, M. F., & Nadjma, M. (2001). Effect of gum arabic on wine astringency and colloidal stability. *Progres Agricole et Viticole (France)*.
- Wakeel, A. (2013). Potassium–sodium interactions in soil and plant under saline-sodic conditions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 176(3), 344–354. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jpln.201200417>
- Wang, Y., Chen, W.-K., Gao, X.-T., He, L., Yang, X.-H., He, F., Duan, C.-Q., & Wang, J. (2019). Rootstock-Mediated Effects on Cabernet Sauvignon Performance: Vine Growth, Berry Ripening, Flavonoids, and Aromatic Profiles. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(2), 401. <https://doi.org/10.3390/ijms20020401>
- Waterhouse, A., Sacks, G., & Jeffery, D. (2016a). *Understanding Wine Chemistry*.
- Waterhouse, A., Sacks, G., & Jeffery, D. (2016b). Amines, Amino Acids, and Proteins. In *Understanding Wine Chemistry* (pp. 40–50). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118730720.ch5>
- Waterhouse, A., Sacks, G., & Jeffery, D. (2016c). Esters. In *Understanding Wine Chemistry* (pp. 57–67). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118730720.ch7>
- Waterhouse, A., Sacks, G., & Jeffery, D. (2016d). Higher Alcohols. In *Understanding Wine Chemistry* (pp. 51–56). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118730720.ch6>
- Waterhouse, A., Sacks, G., & Jeffery, D. (2016e). Isoprenoids. In *Understanding Wine Chemistry* (pp. 68–78). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118730720.ch8>
- Waterhouse, A., Sacks, G., & Jeffery, D. (2016f). Thiols and Related Sulfur Compounds. In *Understanding Wine Chemistry* (pp. 88–98). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118730720.ch10>
- Waterhouse, A., Sacks, G., & Jeffery, D. (2016g). *Understanding Wine Chemistry*.
- Waterhouse, A., Sacks, G. L., & Jeffery, D. (2016h). The Chemistry of Post-fermentation Processing. In *Understanding Wine Chemistry* (p. 318). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118730720.ch26>
- Woodard, R. (2016). Jim Barry Wines produces first Australian Assyrtiko. *Decanter*. <https://www.decanter.com/wine-news/jim-barry-wines-produces-first-australian-assyrtiko-344979-344979/>
- Yoreo, J., & Vekilov, P. (2003). Principles of Crystal Nucleation and Growth. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry - REV MINERAL GEOCHEM*, 54, 57–93. <https://doi.org/10.2113/0540057>
- Zoecklein, B. W., Marcy, J. E., Williams, J. M., & Jasinski, Y. (1997). Effect of Native Yeasts and Selected Strains of *Saccharomyces cerevisiae* on Glycosyl Glucose, Potential Volatile Terpenes, and Selected Aglycones of White Riesling (*Vitis vinifera* L.) Wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 10(1), 55–65. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jfca.1996.0518>
- Βαββαρήγος, Ν. (2018). *Δελτίο Τρύγου 2018 Ε.Σ.Θ.Π.* <https://santorinipress.gr/enimerotiko-deltio-tis-e-s-th-p-gia-to-fetino-trygo/>
- Βαββαρήγος, Ν. (2019). *Δελτίο Τρύγου 2019 Ε.Σ.Θ.Π.* <https://santorinipress.gr/e-s-th-p-ypsilis-poiotitas-alla-dysevreta-stafylia/>

- Βαρβαρήγος, Ν. (2020). *Δελτίο Τρύγου 2020 Ε.Σ.Θ.Π.* <https://santorinipress.gr/e-s-th-p-2020-i-apodosi-tou-ampelona-tis-santorinis-epistrefei-sta-fysiologika-epipeda-paragogis/>
- Κεχαγιά, Δ. Π. (2019). *ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΛΕΥΚΩΝ ΟΙΝΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ ΑΥΤΩΝ, ΤΗΣ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ ΑΣΥΡΤΙΚΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ*. ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ.
- Νταντής, Γ. (2019). *Επίδραση του ηφαιστειογενούς εδάφους της Σαντορίνης στους λευκούς οίνους ΠΟΠ Σαντορίνη*. Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Ρούσσου, Α. (2006). *Συμβατική και βιολογική καλλιέργεια αμπελιού στη Σαντορίνη*. Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.
- Σταυρακάκης, Μ. (2013). *Αμπελουργία*. Τροπή.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. Φόρμα Γευσιγνωσίας

-ΕΝΤΑΣΗ: ωχρό - μέτριο - βαθύ

-ΧΡΩΜΑ: λεμονί - χρυσαφένιο - κεχριμπαρένιο

-ΕΝΤΑΣΗ: ελαφριά - μέτρια - έντονη

-ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ: λεμόνι -γκρειφρουτ - μήλο - μπανάνα -
άνθη εσπεριδοειδών - γιασεμί - αγιόκλημα - χαμομήλι - ξηροί καρποί

(* παρακαλείσθε όπως συμπληρώσετε αρωματικά χαρακτηριστικά που τυχόν δεν περιγράφονται παραπάνω)

-ΟΞΥΤΗΤΑ: χαμηλή - μέτρια – υψηλή

-ΣΤΥΦΟΤΗΤΑ: χαμηλή - μέτρια – υψηλή

-ΑΛΜΥΡΟ: χαμηλό - μέτριο – υψηλό

-ΣΩΜΑ: ελαφρύ - μέτριο – γεμάτο

-ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ: χαμηλή - μέτρια – υψηλή

-ΕΠΙΓΕΥΣΗ: κοντή - μέτρια - μακρά

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ: (λιπαρό, άλλα...) εντονη και όχι pleasant οξύτητα

II. Ακατέργαστα Δεδομένα Οργανοληπτικής Εξέτασης

A. Οπτικά Χαρακτηριστικά

Οπτικά Χαρακτηριστικά		K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10	K11	K12
A	Ωχρό Μέτριο Βαθύ		1	1	1		1		1	1	1		1
	Λεμονί Χρυσασφένιο Κεχριμπαρένιο Αχυρένιο Pinking	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B	Ωχρό Μέτριο Βαθύ		1	1	1		1		1	1	1		1
	Λεμονί Χρυσασφένιο Κεχριμπαρένιο Αχυρένιο Pinking	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ	Ωχρό Μέτριο Βαθύ		1	1	1		1		1	1	1		1
	Λεμονί Χρυσασφένιο Κεχριμπαρένιο Αχυρένιο Pinking	0.5 0.5	1	1	1	1	0.5 0.5	0.5 0.5	1	1	1	1	0.5 0.5

Γ. Αρωματικά Χαρακτηριστικά

	#	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10	K11	K12
Α	Λεμόνι	1	0	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1
	Γκρέιπφρουτ	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Λάιμ	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Κίτρο	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Νεράτζι	5	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
	Μήλο	6	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0
	Αχλάδι	7	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
	Μπιανάνα	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ανανάς	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Άνθη Εσπεριδοειδών	10	1	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0
	Γιασεμί	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Χαμομήλι	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Αγιόκλημα	13	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1
	Βότανα	14	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1
	Ξηροί Καρποί	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ζύμη	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Αναγωγή	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Θειώδες	18	1	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1
Γ	Λεμόνι	1	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	Γκρέιπφρουτ	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0
	Λάιμ	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
	Κίτρο	4	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0
	Νεράτζι	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Μήλο	6	0	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1
	Αχλάδι	7	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
	Μπιανάνα	8	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0
	Ανανάς	9	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
	Άνθη Εσπεριδοειδών	10	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	0
	Γιασεμί	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Χαμομήλι	12	0	0	1	0	0	1	0	1	0	1	1
	Αγιόκλημα	13	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	Βότανα	14	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	Ξηροί Καρποί	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ζύμη	16	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	Αναγωγή	17	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	1
	Θειώδες	18	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Β	Λεμόνι	1	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0
	Γκρέιπφρουτ	2	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	Λάιμ	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Κίτρο	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Νεράτζι	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Μήλο	6	1	0	1	1	1	0	0	1	1	1	0
	Αχλάδι	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Μπιανάνα	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ανανάς	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Άνθη Εσπεριδοειδών	10	1	1	1	1	1	0	1	1	1	0	0
	Γιασεμί	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Χαμομήλι	12	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	1
	Αγιόκλημα	13	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0
	Βότανα	14	0	1	0	1	1	0	0	1	0	1	0
	Ξηροί Καρποί	15	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
	Ζύμη	16	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	Αναγωγή	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Θειώδες	18	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1

Β. Γευστικά Χαρακτηριστικά και Αρωματική Ένταση

Γευστικά Χαρακτηριστικά Ένταση Μύτης		K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10	K11	K12
Α	Ένταση (όψη)	0	1	0	0	1	1	1	0	0	0	1	0
	Χρώμα	4.0	2.0	1.0	4.0	1.0	1.0	4.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Ένταση (μύτη)	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1
	Οξύτητα	1	2	2	2	1	2	1	2	2	2	1	2
	Στυφότητα	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1	1	2
	Αλατότητα	0	2	2	1	1	2	2	2	2	1	2	2
	Σώμα	0	1	2	1	1	1	0	1	2	1	1	1
	Ισορροπία	0	2	1	2	1	1	0	2	1	2	1	1
	Επίγευση	0	2	1	2	1	1	0	2	1	2	1	1
Β	Ένταση (όψη)	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	0
	Χρώμα	4	1	1	4	4	1	5	5	4	4	5	4
	Ένταση (μύτη)	1	2	1	1	1	1	1	2	1	1	2	1
	Οξύτητα	1.5	1	1	1	1	1	1.5	1	1	1	1	1
	Στυφότητα	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0
	Αλατότητα	1	0	1	1	1	2	1	0	1	1	1	2
	Σώμα	1	2	1	2	1	1	1	2	1	2	1	1
	Ισορροπία	1	2	1	2	1	1	1	2	1	2	1	1
	Επίγευση	1.5	2	0	1	1	1	1.5	2	0	1	1	1
Γ	Ένταση (όψη)	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
	Χρώμα	4	2	1	4	4	4	4	1	1	4	1	1
	Ένταση (μύτη)	1	0	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
	Οξύτητα	1	0	1	1	0	2	1	0	1	1	0	2
	Στυφότητα	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1
	Αλατότητα	0.5	0	1	1	1	1	0.5	0	1	1	1	1
	Σώμα	1	1	1	1	0	2	1	1	1	1	0	2
	Ισορροπία	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2	1	1
	Επίγευση	1.5	1	2	1	1	1	1.5	1	2	1	1	1