



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

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
I) ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΑ II) ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Επίδραση του χρόνου εκχύλισης της ρητίνης
στον οργανοληπτικό χαρακτήρα σε οίνους Σαββατιανό

Χριστίνα Κ. Γαϊτανά

Επιβλέπων καθηγητής:
Γιώργος Κοτσερίδης, Καθηγητής ΓΠΑ

**Αθήνα,
2022**

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

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Επίδραση του χρόνου εκχύλισης της ρητίνης στον οργανοληπτικό
χαρακτήρα σε οίνους Σαββατιανό

"Effect of resin extraction time on organoleptic
character in Savatiano wines"

Χριστίνα Κ. Γαϊτανά

Εξεταστική Επιτροπή:

Γιώργος Κοτσερίδης, Καθηγητής ΓΠΑ (επιβλέπων)

Σταματίνα Καλλίθρακα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

Πέτρος Ταραντίλης, Καθηγητής ΓΠΑ

Επίδραση του χρόνου εκχύλισης της ρητίνης στον οργανοληπτικό χαρακτήρα σε οίνους Σαββατιανό

*ΠΜΣ Τεχνολογία Οίνου & Αποσταγμάτων. Ι) Γαλακτοκομία ΙΙ) Οινολογία Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου
Εργαστήριο Οινολογίας*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο ρητινίτης οίνος, ο πιο γνωστός παραδοσιακός ελληνικός οίνος, παράγεται εδώ και χιλιάδες χρόνια, όπως αποδεικνύεται από αρχαιολογικά ευρήματα, αλλά και από αμέτρητες γραπτές αναφορές. Τα τελευταία χρόνια χαρακτηρίστηκε ως οίνος με *Ονομασία κατά Παράδοση*, ως αποκλειστικό ελληνικό προϊόν. Σύμφωνα με τη νομοθεσία, η Ρετσίνα είναι ο οίνος που παράγεται αποκλειστικά στη γεωγραφική επικράτεια της Ελλάδας από γλεύκος σταφυλιών επεξεργασμένο με ρητίνη Πεύκης Χαλεπίου (*Pinus halepensis*).

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή ρητινιτών οίνων με απώτερο στόχο τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου εκχύλισης της ρητίνης σε οίνους Σαββατιανό. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις κατευθυνόμενες ζυμώσεις με σταφύλια της ποικιλίας Σαββατιανό, όπου στην 1^η περίπτωση δεν έγινε προσθήκη ρητίνης, στη 2^η η προσθήκη ρητίνης πραγματοποιήθηκε στην αρχή της αλκοολικής ζύμωσης (εμβολιασμός), στην 3^η προστέθηκε ρητίνη στο $\frac{1}{3}$ της αλκοολικής ζύμωσης και στην 4^η στα $\frac{2}{3}$ της αλκοολικής ζύμωσης. Κάθε ζύμωση πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο οινοποίησης.

Στους οίνους έλαβαν χώρα όλες οι κλασικές αναλύσεις (pH, ολική και πτητική οξύτητα, αλκοολικός τίτλος και συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων). Πραγματοποιήθηκε επίσης, τεστ ταχείας αμαύρωσης (browning test) και υπολογίστηκε η συνολική φαινολική περιεκτικότητα με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu. Με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας (GC-MS) προσδιορίστηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν οι πτητικές ενώσεις των οίνων. Τέλος, πραγματοποιήθηκε οργανοληπτική αξιολόγηση των παραχθέντων οίνων με τη συμμετοχή έντεκα εκπαιδευμένων δοκιμαστών.

Τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν στατιστικά με το πρόγραμμα στατιστικής ανάλυσης JMP16. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το α-πινένιο της ρητίνης εντοπίστηκε στις τρεις παραχθείσες ρετσίνες. Ο διαφορετικός χρόνος εκχύλισης της ρητίνης επηρέασε τόσο τη σύνθεση των παραγόμενων οίνων όσο και το οργανοληπτικό τους προφίλ, δίνοντας διαφορετικά αρώματα στους τελικούς οίνους.

Επιστημονικό Πεδίο: Οινολογία

Λέξεις κλειδιά: Ρητινίτης οίνος, Σαββατιανό, ρητίνη, χρόνος εκχύλισης, πτητικές ενώσεις, GC-MS, οργανοληπτική αξιολόγηση

Effect of resin extraction time on organoleptic character in Savatiano wines

MSc Advanced Food Technology. I) Dairy Science II) Enology

Department of Food Science & Human Nutrition

Laboratory of Oenology & Alcoholic Drinks

ABSTRACT

Resinated wine, the most famous Greek traditional wine, has been produced for thousands of years according to ancient findings and countless written references. Over the last few years, it has been classified as *Wine of Traditional Appellation*, an exclusive Greek product. According to legislation, Retsina is the wine produced exclusively in the Greek geographical territory, from grape must processed with raisin from *Pinus halepensis*.

The purpose of this Masters' thesis is the production of resin wines in order to study the effect of resin extraction time on Savatiano wines. Four controlled fermentations were performed with grapes of the Savatiano variety; In the first case of fermentations no resin was added, while in the 2nd case the resin was added at the beginning of the alcoholic fermentation, in the 3rd fermentation scheme the resin was added at the $\frac{1}{3}$ of the fermentation process and in the 4th case of fermentation trials the resin was added at the $\frac{2}{3}$ of the alcoholic fermentation. Each fermentation trial was performed triplicate, following the same vinification protocol.

All the classic analyses were carried out on the final wines (pH, total and volatile acidity, alcohol and concentration of reducing sugars). A browning test was, also, performed and the total phenolic content was determined by the Folin-Ciocalteu method. The volatile compounds of the wines were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Finally, sensory analysis was conducted with the participation of eleven trained testers who evaluated the wines produced.

The results were processed by the statistical analysis using the Statistical Software JMP16. According to the results, the α -pinene of the resin was detected in the three resins produced. The different extraction time of resin, affected both the composition of the wines produced and their organoleptic profile, offering different aromas to the final wines.

Scientific area: Oenology

Key words: Resinated wine, Savatiano variety, resin, extraction time, volatile compounds, GC-MS, sensory analysis

Κατάλογος Περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT	3
Κατάλογος Περιεχομένων.....	4
Κατάλογος Εικόνων.....	6
Κατάλογος Πινάκων	6
Κατάλογος Διαγραμμάτων	7
Κατάλογος Παραρτήματος.....	8
1. Θεωρητικό μέρος.....	10
1.1 Ρητινίτης Οίνος.....	10
1.1.1 Ιστορικά Στοιχεία Ρητινίτη οίνου.....	11
1.1.2 Νομοθεσία για το ρητινίτη οίνο	13
1.2 Χαλέπιος Πεύκη (<i>Pinus halepensis</i>).....	16
1.3 Ρητίνη της Χαλέπιας Πεύκης.....	18
1.3.1 Γενικά.....	18
1.3.2 Συλλογή της ρητίνης.....	19
1.3.3 Αιθέρια έλαια της ρητίνης.....	19
1.4 Ποικιλία Σαββατιανό.....	21
1.5 Το άρωμα των οίνων	23
1.5.1 Ανώτερες αλκοόλες.....	24
1.5.2 Εστέρες.....	27
1.5.3 Πτητικά λιπαρά οξέα.....	29
1.5.4 Μεθοξυπυραζίνες.....	31
1.5.5 Τερπένια	32
2. Υλικά και μέθοδοι.....	34
2.1 Σχεδιασμός πειράματος	34
2.2 Κλασικές αναλύσεις.....	35
2.2.1 Προσδιορισμός ενεργού οξύτητας - pH.....	35
2.2.2 Προσδιορισμός ολικής ή ογκομετρούμενης οξύτητας.....	36
2.2.3 Προσδιορισμός πτητικής οξύτητας.....	36
2.2.4 Προσδιορισμός αναγόντων σακχάρων.....	37
2.2.5 Προσδιορισμός αλκοολικού τίτλου	40
2.2.6 Προσδιορισμός ολικού και ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη, SO ₂	40
2.2.8 Τεστ ταχείας αμαύρωσης.....	42
2.3 Μέθοδος εκχύλισης πτητικών ενώσεων και ποσοτικός προσδιορισμός του με GC-MS43	
2.4 Οργανοληπτική αξιολόγηση οίνων	46

2.5 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων	47
3. Αποτελέσματα	48
3.1 Ενεργός οξύτητα – pH.....	48
3.2 Ολική ή ογκομετρούμενη οξύτητα.....	49
3.3 Πτητική οξύτητα	50
3.4 Ανάγοντα σάκχαρα.....	51
3.5 Αλκοολικός Τίτλος.....	52
3.6 Μέθοδος Folin – Ciocalteu	52
3.7 Test ταχείας αμαύρωσης.....	53
3.8 Πτητικές ενώσεις.....	54
3.8.1 Αλκοόλες	54
3.8.2 Εστέρες.....	57
3.8.3 Εστέρες λιπαρών οξέων.....	60
3.8.4 Πτητικά Οξέα.....	61
3.8.5 Τερπένια	63
3.9 Οργανοληπτική Αξιολόγηση Οίνων.....	65
3.9.1 Περιγραφική ανάλυση	65
3.9.2 Rank Test	66
4. Συμπεράσματα	67
5. Βιβλιογραφία	70
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	73

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Χάρτης παραγωγής Ρητινίτη Οίνου.	13
Εικόνα 2: Pinus halepensis.	17
Εικόνα 3: Βελόνες & κώνοι του Pinus halepensis.	17
Εικόνα 4: Ρητίνη Πεύκης Χαλεπίου..	19
Εικόνα 5: Τσαμπί της ποικιλίας Σαββατιανό.	22
Εικόνα 6: Αμπελώνες ποικιλίας Σαββατιανό.	22

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Κωδικοποίηση των δειγμάτων.	35
Πίνακας 2: Προτεινόμενες αραιώσεις – Μέθοδος LUFF.	38
Πίνακας 3: Αντιστοιχία όγκου (n'-n) Na ₂ S ₂ O ₃ 0.1N & ποσότητας (mg) αναγόντων σακχάρων.	39
Πίνακας 4: Πρότυπες καμπύλες ενώσεων του κρασιού στο GC-MS (Full scan).	45
Πίνακας 5: Πρότυπες καμπύλες ενώσεων του κρασιού στο GC-MS (Selected Ion Monitoring).	45
Πίνακας 6: Ενεργός οξύτητα των παραχθέντων οίνων.	48
Πίνακας 7: Ολική (ογκομετρούμενη) οξύτητα των παραχθέντων οίνων (g _{οξικού οξέος} /L).	49
Πίνακας 8: Πτητική οξύτητα των παραχθέντων οίνων (g _{οξικού οξέος} /L).	50
Πίνακας 9: Ανάγοντα σάκχαρα των παραχθέντων οίνων (g/L).	51
Πίνακας 10: Αλκοολικός Τίτλος παραχθέντων οίνων (% vol).	52
Πίνακας 11: Ολικά Φαινολικά (Μέθοδος Folin-Ciocalteu) των παραχθέντων οίνων (mg _{γαλλικού οξέος} /L).	53
Πίνακας 12: Συντελεστής ρυθμού μεταβολή χρώματος (k).	54
Πίνακας 13: Τεστ κατάταξης (rank test).	66

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Ενεργός οξύτητα των παραχθέντων οίνων.....	48
Διάγραμμα 2: Ολική (ογκομετρούμενη) οξύτητα των παραχθέντων οίνων.....	49
Διάγραμμα 3: Πτητική οξύτητα των παραχθέντων οίνων.....	50
Διάγραμμα 4: Ανάγοντα σάκχαρα των παραχθέντων οίνων.....	51
Διάγραμμα 5: Αλκοολικός Τίτλος των παραχθέντων οίνων.....	52
Διάγραμμα 6: Ολικά Φαινολικά (Μέθοδος Folin-Ciocalteu) των παραχθέντων οίνων.....	52
Διάγραμμα 7: Ρυθμός οξειδωσης των παραχθέντων οίνων.....	53
Διάγραμμα 8: Συγκέντρωση της 2-μέθυλο-1-προπανόλης στους παραχθέντες οίνους.....	54
Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση της 2-φαινυλαιθανόλης στους παραχθέντες οίνους.....	55
Διάγραμμα 10: Συγκέντρωση της 3-μέθυλο-θειο-προπανόλης των παραχθέντων οίνων.....	55
Διάγραμμα 11: Συγκέντρωση της ισοαμυλικής αλκοόλης στους παραχθέντες οίνους.....	56
Διάγραμμα 12: Συγκέντρωση του οξικού 2-φαινυλαιθυλεστέρα στους παραχθέντες οίνους.....	57
Διάγραμμα 13: Συγκέντρωση του οξικού ισοαμυλεστέρα στους παραχθέντες οίνους.....	57
Διάγραμμα 14: Συγκέντρωση του οξικού εξυλεστέρα των παραχθέντων οίνων.....	58
Διάγραμμα 15: Συγκέντρωση του 2-μεθυλο-βουτυρικού αιθυλεστέρα των παραχθέντων οίνων.....	58
Διάγραμμα 16: Συγκέντρωση του 3-μεθυλο-βουτυρικού αιθυλεστέρα των παραχθέντων οίνων.....	59
Διάγραμμα 17: Συγκέντρωση του οκτανοϊκού αιθυλεστέρα των παραχθέντων οίνων.....	60
Διάγραμμα 18: Συγκέντρωση του εξανοϊκού αιθυλεστέρα των παραχθέντων οίνων.....	60
Διάγραμμα 19: Συγκέντρωση του δεκανοϊκού αιθυλεστέρα των παραχθέντων οίνων.....	61
Διάγραμμα 20: Συγκέντρωση του ισοβαλερικού οξέος των παραχθέντων οίνων.....	61
Διάγραμμα 21: Συγκέντρωση του εξανοϊκού οξέος των παραχθέντων οίνων.....	62
Διάγραμμα 22: Συγκέντρωση του ισοβουτυρικού οξέος των παραχθέντων οίνων.....	62
Διάγραμμα 23: Συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος στους παραχθέντες οίνους.....	63
Διάγραμμα 24: Συγκέντρωση της λιναλόλης των παραχθέντων οίνων.....	63
Διάγραμμα 25: Συγκέντρωση της νερόλης των παραχθέντων οίνων.....	64
Διάγραμμα 26: Οργανοληπτική αξιολόγηση των παραχθέντων οίνων.....	65

Κατάλογος Παραρτήματος

Παράρτημα 1: C ₂ -μεθυλο-1-προπανόλης (mg/L) των παραχθέντων οίνων.	73
Παράρτημα 2: C ₂ -φαινυλαιθανόλης (mg/L) των παραχθέντων οίνων.	73
Παράρτημα 3: C ₃ -μεθυλο-θειο-προπανόλης (mg/L) των παραχθέντων οίνων.	73
Παράρτημα 4: C _{ισοαμλικής} αλκοόλης (mg/L) των παραχθέντων οίνων.	73
Παράρτημα 5: C _{οξικού-φαινυλαιθυλεστέρα} (mg/L) των παραχθέντων οίνων.	73
Παράρτημα 6: C _{οξικού} ισοαμλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	73
Παράρτημα 7: C _{οξικού} εξυλεστέρας (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	74
Παράρτημα 8: C ₂ -μεθυλο-βουτυρικού αιθυλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	74
Παράρτημα 9: C ₃ -μεθυλο-βουτυρικού αιθυλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	74
Παράρτημα 10: C _{οκτανοϊκού} αιθυλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	74
Παράρτημα 11: C _{εξανοϊκού} αιθυλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	74
Παράρτημα 12: C _{δεκανοϊκού} αιθυλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	74
Παράρτημα 13: C _{ισοβαλερικού} οξέος (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	75
Παράρτημα 14: C _{εξανοϊκού} οξέος (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	75
Παράρτημα 15: C _{ισοβουτυρικού} οξέος (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	75
Παράρτημα 16: C _{βουτυρικού} οξέος (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	75
Παράρτημα 17: C _{λιναλόλης} (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	75
Παράρτημα 18: C _{νερόλης} (mg /L) των παραχθέντων οίνων.	75
Παράρτημα 19: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWA ₁	76
Παράρτημα 20: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWA ₂	76
Παράρτημα 21: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWA ₃	76
Παράρτημα 22: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWB ₁	77
Παράρτημα 23: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWB ₂	77
Παράρτημα 24: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWB ₃	77
Παράρτημα 25: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWC ₁	78
Παράρτημα 26: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWC ₂	78
Παράρτημα 27: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWC ₃	78
Παράρτημα 28: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY ₀ A ₁	79
Παράρτημα 29: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY ₀ A ₂	79
Παράρτημα 30: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY ₀ A ₃	79
Παράρτημα 31: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY ₀ B ₁	80
Παράρτημα 32: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY ₀ B ₂	80
Παράρτημα 33: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY ₀ B ₃	80
Παράρτημα 34: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY ₀ C ₁	81

Παράρτημα 35: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_0C_1	81
Παράρτημα 36: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_0C_3	81
Παράρτημα 37: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{1/3}A_1$	82
Παράρτημα 38: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{1/3}A_2$	82
Παράρτημα 39: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{1/3}A_3$	82
Παράρτημα 40: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{1/3}B_1$	83
Παράρτημα 41: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{1/3}B_2$	83
Παράρτημα 42: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{1/3}B_3$	83
Παράρτημα 43: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{1/3}C_1$	84
Παράρτημα 44: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{1/3}C_2$	84
Παράρτημα 45: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{1/3}C_3$	84
Παράρτημα 46: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{2/3}A_1$	85
Παράρτημα 47: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{2/3}A_2$	85
Παράρτημα 48: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{2/3}A_3$	85
Παράρτημα 49: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{2/3}B_1$	86
Παράρτημα 50: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{2/3}B_2$	86
Παράρτημα 51: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{2/3}B_3$	86
Παράρτημα 52: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{2/3}C_1$	87
Παράρτημα 53: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{2/3}C_2$	87
Παράρτημα 54: Διάγραμμα απορρόφησης του $RSY_{2/3}C_3$	87
Παράρτημα 55: Πίνακες Rank Test με επίπεδο σημαντικότητας 5% & 1%.	88

1. Θεωρητικό μέρος

1.1 Ρητινίτης Οίνος

Ο ρητινίτης οίνος ή ρετσίνα ανήκει στην κατηγορία των επιτραπέζιων οίνων και προστατεύεται από τη νομοθεσία ως αποκλειστικά ελληνικό προϊόν. Καμία άλλη χώρα της Ευρωπαϊκής Ένωσης δεν έχει το δικαίωμα να παράγει αυτό τον τύπο οίνου και καμία Τρίτη Χώρα δεν μπορεί να εισάγει στις κοινοτικές αγορές της οίνο με την επωνυμία «Ρετσίνα». Το προνόμιο αυτό δόθηκε στην Ελλάδα με τη συμφωνία προσχώρησης στην Ευρωπαϊκή Ένωση, ως αναγνώριση από μέρους της Κοινότητας. Γι' αυτό το λόγο στην ετικέτα των προϊόντων αυτού του τύπου αναγράφεται η ένδειξη *Ονομασία κατά Παράδοση* (Σουφλερός, 2012). Κατά τη διάθεση του ρητινίτη οίνου στην κατανάλωση μπορεί να αναγράφεται και το όνομα του τόπου παραγωγής, όπως: Θήβα, Κάρυστος, Κρωπία, Μαρκόπουλο, Μέγαρα, Παιανία, Παλλήνη, Μεσόγεια, Χαλκίδα (Σουφλερός, 2012).

Η ρετσίνα παράγεται πια σε όλα σχεδόν τα αμπελουργικά διαμερίσματα της χώρας από διάφορες ποικιλίες αμπέλου, όπως Σαββατιανό, Ροδίτη, Μοσχάτο Αμβούργου, Αθήρι, Μπατίκι και Ξινόμαυρο. Οι πιο κατάλληλες, ωστόσο, ποικιλίες για την παρασκευή ρετσίνας με παραδοσιακό χαρακτήρα είναι το Σαββατιανό και ο Ροδίτης. Καλλιεργούνται κυρίως σε Αττική, Βοιωτία και Εύβοια αλλά και στην Μακεδονία και τη Θεσσαλία. Ακόμα και η ποιότητα της ρητίνης πεύκου διαφέρει από περιοχή σε περιοχή. Η πιο κατάλληλη για οινολογικούς σκοπούς θεωρείται η ρητίνη Πεύκης Χαλεπίου (*Pinus halepensis*) της Αττικής.

Η ρετσίνα ανήκει στην κατηγορία των ξηρών οίνων και είναι συνήθως λευκή ή ροζέ. Για την παραγωγή της ακολουθείται η ίδια πορεία αλκοολικής ζύμωσης ενός λευκού ξηρού οίνου. Η μόνη διαφορά εντοπίζεται στην προσθήκη της ρητίνης στο γλεύκος πριν από την έναρξη της ζύμωσης ή κατά τη διάρκεια αυτής, εφόσον δεν έχει ζυμωθεί πάνω από το $\frac{1}{3}$ της ποσότητας του περιεχόμενου σακχάρου (Π.Δ. 514/ΦΕΚ157/12.07.1979). Η προστιθέμενη ποσότητα, τις τελευταίες δεκαετίες, μειώθηκε και δεν υπερβαίνει το 1% ως αποτέλεσμα των βελτιώσεων που έχουν γίνει στην πορεία της οινοποίησης (Λαζαράκης, 2005). Η ρητίνη, πριν την προσθήκη της, πολτοποιείται με τη βοήθεια μικρής ποσότητας γλεύκους. Από αυτό, μόνο το (3 – 7) % αφομοιώνεται στον οίνο ενώ το υπόλοιπο βυθίζεται σαν ίζημα με τις οινολάσπες και απομακρύνεται (Τσακίρης, 2014). Αποτέλεσμα της προσθήκης της ρητίνης είναι η εκχύλιση διάφορων πτητικών συστατικών, προσφέροντας ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά στο τελικό προϊόν.

Η προσθήκη ρητίνης, εκτός από τις οργανοληπτικές ιδιότητες και την ιδιάζουσα γεύση, προσδίδει στον οίνο προστασία έναντι της οξειδωσης με το σχηματισμό στρώματος από τερεβινθέλαιο στην ελεύθερη επιφάνειά του, αλλά και επιδρώντας ανασταλτικά στην ανάπτυξη των παθογόνων μικροοργανισμών.

Τα χαρακτηριστικά του προς κατανάλωση ρητινίτη οίνου θα πρέπει να είναι τα εξής: ο αλκοολικός τίτλος να κυμαίνεται από 10% έως 13% vol, η ολική οξύτητα να είναι μεγαλύτερη από $4.5 \text{g}_{\text{τρνυγικού οξέος}}/\text{L}$ και η επιτρεπόμενη αύξηση της οξύτητας δεν μπορεί να είναι υψηλότερη από $1.5 \text{g}_{\text{τρνυγικού οξέος}}/\text{L}$.

Δεν επιτρέπονται ο τεχνητός αρωματισμός οίνων με σκοπό την απόκτηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών της ρετσίνας και η ανάμιξη ρητινίτη οίνου με οίνους άλλου τύπου (Σουφλερός, 2012).

Ο οίνος Ρετσίνα θεωρείται λανθασμένα οίνος κατώτερης ποιότητας καθώς φαίνεται ότι είναι πλούσιος σε φαινορικά συστατικά, διατηρεί ισχυρά το πρωτογενές και δευτερογενές του άρωμα και παρουσιάζει αντίσταση σε πιθανές αλλοιώσεις. Ενώ στην αρχή για την παρασκευή του χρησιμοποιούνταν γλεύκη αμφίβολης ποιότητας με σκοπό τη χαμηλή τιμή, τα τελευταία χρόνια αυτό έχει αλλάξει ριζικά. Η κακή ποιότητα των προηγούμενων χρόνων όμως, έχει κυριολεκτικά αφήσει το στίγμα της σε ένα κρασί που θα μπορούσε να αποτελεί ορόσημο για την ελληνική οινοπαραγωγή, συμπαρασύροντας ολόκληρο τον ελληνικό αμπελώνα γενικότερα. Νέοι οινοποιοί έχουν αναλάβει να την αναδείξουν χαρίζοντάς της και πάλι την αρχική της αίγλη. Χρησιμοποιώντας εξαιρετικές πρώτες ύλες αποδεικνύουν ότι η σωστή και περιορισμένη χρήση ρητίνης μπορεί να χαρίσει μοναδικό χαρακτήρα στους παραγόμενους οίνους χωρίς να καλύπτει τα χαρακτηριστικά τους.

1.1.1 Ιστορικά Στοιχεία Ρητινίτη οίνου

Ο τύπος του ρητινίτη οίνου πρωτοεμφανίστηκε πριν από πολλές χιλιετίες, όπως μαρτυρούν διάφορες πηγές. Τα παλαιότερα ευρήματα (5400-5000 π.Χ.) τα οποία αποδεικνύουν την ύπαρξη οίνου αλλά και τεχνολογίας οινοποίησης κατά τους νεολιθικούς χρόνους, είναι οινοδοχεία που ήρθαν στο φως από αρχαιολογική σκαπάνη της Mary M. Voigts (University of Pennsylvania Museum) στο Βορειοδυτικό Ιράν. Στα συγκεκριμένα δοχεία βρέθηκαν υπολείμματα ρητίνης κοκορεβιθιάς με την οποία είχαν επικαλυφθεί εσωτερικώς. Με τη ρητίνη αυτή επιτυγχάνονταν αδιαβροχοποίηση του δοχείου και επιβράδυνση της ανάπτυξης του βακτηρίου *Acetobacter aceti* που είναι υπεύθυνο για τη μετατροπή της αιθανόλης σε οξικό οξύ (Estreihher, 2006; Mc Govern et al, 1996). Ανάλογα ευρήματα πιστοποιούν την προσθήκη φυτών σε ποτά που προέρχονται από αλκοολική ζύμωση κατά την νεολιθική εποχή στην Κίνα (Mc Govern et al, 2004) και λίγο αργότερα στην Αίγυπτο (Mc Govern et al, 2009). Έρευνες σε οργανικά υπολείμματα σκευών που βρέθηκαν στην Κρήτη και την ηπειρωτική Ελλάδα έδειξαν ότι οι Μινωίτες καλλιεργούσαν σταφύλια και παρήγαγαν οίνο με ρητίνη ήδη από το 1700π.Χ. Αυτοί χρησιμοποιούσαν τη ρητίνη ως φυσικό συντηρητικό προκειμένου να επιμηκύνουν το χρόνο ζωής του προϊόντος (Shugart et al, 2000).

Οι διάφορες ιστορίες που κατά παράδοση αφηγούνται οι Έλληνες για να εξηγήσουν την καταγωγή της ρητίνωσης, υποδηλώνουν κάποια τυχαία ανακάλυψη, που δεν θα ήταν πιθανό να συμβεί παρά μόνο εκεί που το πεύκο ήταν αρκετά διαδεδομένο ώστε να γίνεται συστηματική χρήση των διαφόρων προϊόντων του. Η αρχική δημοτικότητά της ήταν άμεσα συνδεδεμένη με την ανάγκη συντήρησης των οίνων. Αφενός, η χρήση ρητινώδους υλικού για το σφράγισμα μπορούσε να κάνει τα οινοδοχεία σχεδόν αεροστεγή μέχρι το άνοιγμα τους, αφετέρου, η αποσύνθεση του υλικού θα δημιουργούσε μια αδιάρατη μεμβράνη τερεβινθίνης που επέπλεε στην επιφάνεια προστατεύοντας το κρασί από την επαφή με το οξυγόνο μετά την αποσφράγιση. Αφού παρατηρήθηκε ότι η ρητίνη είχε συντηρητικό αποτέλεσμα στον οίνο, η ρητίνωση συνδέθηκε με τη βελτίωσή του (Miles Lambert-Cocs, 1993).

Η διόρθωση των ελαττωμάτων των οίνων απασχολούσε τους αρχαίους εξίσου με τη συντήρηση, γι' αυτό και χρησιμοποιούσαν καρυκεύματα, μέλι, άνθη, βότανα ή αρωματικά έλαια και άλλα υλικά ως βελτιωτικούς παράγοντες ώστε να καλύπτουν την πτητική οξύτητα. Αναφορές σχετικά με το ρητινίτη οίνο στην αρχαία Ελλάδα βρίσκουμε στο Ριανό (ποιητής από την Κρήτη), τον Κάτωνα, το Διοσκουρίδη και τον Αριστοφάνη (Στεφανόπουλος, 1976). Ο λόγος που επικράτησε η χρήση της ρητίνης στον ελλαδικό χώρο ήταν προφανώς η αφθονία πεύκων στην περιοχή (Λαζαράκης, 2005).

Χάρη στον διπλό της ρόλο -συντηρητικό και βελτιωτικό- στην οινοποιία, η ρητίνωση μπόρεσε να επιζήσει περισσότερο από ποικίλες άλλες τεχνικές που είχαν μόνον τον ένα ή τον άλλο στόχο, και να διατηρήσει τη σχεδόν αποκλειστική της κυριαρχία μέχρι τους πρόσφατους αιώνες στα πολύ θερμά και χαμηλά τμήματα της ηπειρωτικής χώρας, όπου οι συνθήκες αποθήκευσης του οίνου παρέμεναν γενικά πιο πενιχρές (Miles Lambert – Gocs, 1993). Ο οινολόγος συγγραφέας Cyrus Redding έγραφε το 1836 ότι η ρητίνη είχε εισαχθεί με την ιδέα της καρύκευσης (flavouring) και της συντήρησης του οίνου. Ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος (23-79 μ.Χ.) συνιστούσε επίσης τη χρήση ρητίνης και ως φάρμακο για διάφορες ασθένειες, θεωρώντας ότι, αφού η ρητίνη ήταν ικανή να προλαμβάνει με φυσικό τρόπο πιθανή προσβολή του τραύματος από μικροοργανισμούς στα δέντρα, θα πρέπει να ήταν αποτελεσματική και στον άνθρωπο, και θα πρέπει οπωσδήποτε να ήταν σε θέση να συντηρήσει τον οίνο (Honey, 2007).

Αργότερα, οι Ρωμαίοι χρησιμοποίησαν μύρο και ρητίνες από εξωτικά δέντρα (π.χ. λίβανο) για να συντηρήσουν και να αρωματίσουν τους οίνους. Σχεδόν μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνα χρησιμοποιούνταν κατά τόπους μέθοδοι που διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Σε ορισμένες περιοχές χρησιμοποιούσαν πίσσα αντί για ρητίνη (πισσόκρασο). Η ρητίνωση μπορούσε επίσης να γίνει με θρυμματισμένα κουκουνάκια πεύκων. Συνήθως, πρόσθεταν το ρητινώδες υλικό στο υγρό, γλεύκος ή οίνο, αλλά μερικές φορές το άλειφαν στο εσωτερικό του οινοδοχείου.

Με την πάροδο των αιώνων οι μη τεχνικές δικαιολογίες για τη ρητίνωση του κρασιού γίνονται όλο και πιο πολυάριθμες και εξειδικευμένες. Για παράδειγμα, το ρετσίωμα, πέρα από την συντήρηση, δίνει ιδιότητες στο κρασί όπως, “δύναμη” (Henderson, 1824), βοηθάει τις πεπτικές δυνάμεις (Pouqueville, 1826), ενεργεί σαν τονωτικό και με ζεστό καιρό είναι πολύ δροσιστικό (Bent, 1888). Θα ήταν όμως δύσκολο να απομονωθούν και να διακριβωθούν τα γευστικά και φυσιολογικά αποτελέσματα της ρητίνωσης, όσο διάφορες επεξεργασίες εφαρμόζονται ταυτόχρονα και η πρακτική της ρητίνωσης δεν έχει ομοιομορφία.

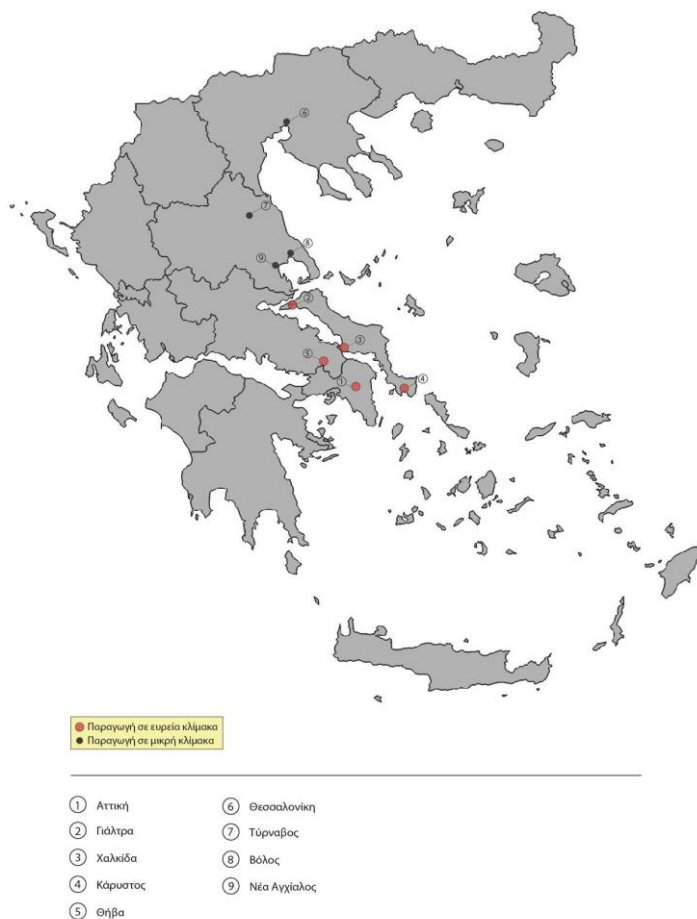
Η παραγωγή ρετσίνας πρωτοεμφανίστηκε στην περιοχή της Στερεάς Ελλάδας και εξαπλώθηκε στη συνέχεια στην Μακεδονία και τα νησιά του Αιγαίου. Αποτελεσματική τυποποίηση της ρετσίνας ως διακεκριμένου τύπου οίνου έγινε στο τέλος του 19^{ου} αιώνα, όταν έγινε η βαθμιαία ανάπτυξη της Αθήνας, της Πάτρας και άλλων αστικών κέντρων της Ελλάδας και ευνόησε την εξειδικευμένη εμπορική παραγωγή της ρετσίνας. Αρχικά διαμορφώθηκε η άποψη ότι η ποικιλία Σαββατιανό ήταν η κατάλληλη ποικιλία για την παραγωγή ρετσίνας λόγω της σταθερότητας της ποικιλίας, την οξύτητά της και την αίσθηση δροσερότητας.

Το Σαββατιανό έχει μια σπάνια αρετή αρωματικής συμβατότητας με την ευωδία του πεύκου, μαζί με μια ικανότητα επιβολής του δικού του ποικιλιακού αρώματος (Miles

Lambert- Gocs, 1993). Το είδος του πεύκου που κυριαρχεί είναι η Χαλέπιος Πεύκη (*Pinus halepensis*).

Η δημοτικότητα της ρετσίνας αυξήθηκε μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο όταν παραγωγοί όπως ο Κουρτάκης και ο Καμπάς αύξησαν τις πωλήσεις με την εμφιάλωσή της. Στην περίοδο μετά τη δεκαετία του '60 οι πωλήσεις της ρετσίνας μειώθηκαν, γεγονός που αποδόθηκε τόσο στην αλλαγή των προτιμήσεων των καταναλωτών όσο και στην κακή ποιότητα του παραγόμενου οίνου (Λαζαράκης, 2005). Η ρητίνη επειδή είχε την ικανότητα να εξουδετερώνει ορισμένα ελαττώματα του κρασιού δημιούργησε και την εσφαλμένη αντίληψη ότι ο ρητινίτης οίνος πρέπει κατά ανάγκη να είναι κρασί κατώτερης ποιότητας, που έχει “ρετσινωθεί” για να καλυφθούν τα ελαττώματά του.

Στον 21^ο αιώνα, η Ελλάδα είναι η μόνη χώρα όπου ο ρητινίτης οίνος εξακολουθεί να παράγεται κανονικά με τη χρήση της ρητίνης που προέρχεται από τη Χαλέπιο Πεύκη (*Pinus Halepensis*).



Εικόνα 1: Χάρτης παραγωγής Ρητινίτη Οίνου.

1.1.2 Νομοθεσία για το ρητινίτη οίνο

Σύμφωνα με την ισχύουσα ευρωπαϊκή νομοθεσία, «Ρετσίνα» είναι ο οίνος που παράγεται αποκλειστικά στη γεωγραφική επικράτεια της Ελλάδας από γλεύκος σταφυλιών

επεξεργασμένο με ρητίνη Πεύκης Χαλεπίου (*Pinus halepensis*). Η χρησιμοποίηση της ρητίνης της Πεύκης Χαλεπίου επιτρέπεται μόνο για την παραγωγή οίνου «Ρετσίνα» υπό τους όρους της ισχύουσας ελληνικής νομοθεσίας (Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, L148/1. 6.6.2008, Κανονισμός (ΕΚ) αριθμός 479/2008 του Συμβουλίου της 29^{ης} Απριλίου 2008 για την κοινή οργάνωση της αμπελοοινικής αγοράς (ΚΟΑ), την τροποποίηση των κανονισμών (ΕΚ) αριθμός 1493/1999, (ΕΚ) αριθμός 1782/2003, (ΕΚ) αριθμός 1290/2005 και (ΕΚ) αριθμός 3/2008 και την κατάργηση των κανονισμών (ΕΟΚ) αριθμός 2392/86 και (ΕΚ) αριθμός 1493/1999, ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV-Κατηγορίες Αμπελοοινικών Προϊόντων).

Η σε ισχύ ελληνική νομοθεσία αναφέρει ότι "Η ονομασία «Ρετσίνα» ή «Ρητινίτης Οίνος» είναι *Ονομασία κατά Παράδοση*", χρησιμοποιούμενη για λευκούς και ροζέ ξηρούς οίνους που παράγονται μόνο στην Ελλάδα, με προσθήκη στο γλεύκος της σταφυλής, ρητίνη Πεύκης της Χαλεπίου (*Pinus halepensis*) (ΠΔ 514, Περί παραγωγής, ελέγχου και προστασίας των ρητινιτών οίνων, ΦΕΚ 157/12.07.1979).

Το έτος 2002, οι παραδοσιακές ενδείξεις οίνων εμπλουτίζονται σύμφωνα με την Υπουργική Απόφαση 235309 (ΦΕΚ 179/19.02.2002, Έγκριση Παραδοσιακών Ενδείξεων Οίνων) και όσον αφορά στη Ρετσίνα, εκτός από την κλασσική.

14. ΡΕΤΣΙΝΑ/RETSINA: Υποχρεωτική ένδειξη που επιφυλάσσεται αποκλειστικά για του ελληνικούς οίνους, οι οποίοι παρασκευάζονται σύμφωνα με το Π.Δ. 514/1979 (ΦΕΚ 157/12.7.79)

15. ΡΕΤΣΙΝΑ ΝΕΑΡΗ Ή ΡΕΤΣΙΝΑ ΦΡΕΣΚΙΑ/RETSINA NEUVE: Επιφυλάσσεται για οίνο «Ρετσίνα» με γεωγραφική επωνυμία καταγωγής, εφόσον περιέχει διοξείδιο του άνθρακα περί το 1g/L. Στην κύρια ετικέτα και σε εμφανές σημείο αναγράφεται η φράση «ενδεικνύται να καταναλωθεί μέχρι το τέλος του Απριλίου 20..» του έτους που ακολουθεί την τρυγητική περίοδο παραγωγής του οίνου.

16. ΡΕΤΣΙΝΑ ΒΑΡΕΛΙΣΙΑ/RETSINA EN FUTS: Επιφυλάσσεται για οίνο «Ρετσίνα» με γεωγραφική επωνυμία καταγωγής που οινοποιήθηκε σε βαρέλι.

Οι σημάνσεις των περιπτώσεων 15 και 16 συνοδεύονται από τη γεωγραφική επωνυμία καταγωγής. Το σύνολο των γραμμάτων είναι του ίδιου τύπου, διαστάσεων και χρώματος προκειμένου να αποτελούν ενιαίο σύνολο. Αμέσως κάτω ή πάνω από τις ενδείξεις αυτές αναγράφεται με πεζά γράμματα η υποχρεωτική ένδειξη "*Ονομασία κατά Παράδοση Ρετσίνα*".

Δεν επιτρέπεται στη σήμανση των εμφιαλωμένων οίνων η χρήση της ένδειξης «Γιοματάρι» ως εμπορικό σήμα.

Το 2008 επαναπροσδιορίζονται ως τοπωνύμια που συνοδεύουν την ένδειξη Ρετσίνα, ονόματα νομών παραγωγής.

Ο παρών κατάλογος ενημερώνει εκείνον που δημοσιεύτηκε στην Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης C 94 της 28^{ης} Απριλίου 2007, σελίδα 80.

Β. Οίνοι Ρετσίνα συνοδευόμενοι από την ονομασία ενός νομού και από την ένδειξη “Ονομασία κατά παράδοση” .

Όνομα	Διατάξεις του κράτους μέλους	Επίσημη εφημερίδα του κράτους μέλους
<i>Ρετσίνα Αττικής (Retsina of Attiki)</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>
<i>Ρετσίνα Βοιωτίας (Retsina of Viotia)</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>
<i>Ρετσίνα Ευβοίας (Retsina of Evvia)</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>

Γ. Οίνοι που φέρουν το όνομα μιας περιοχής παραγωγής και την ένδειξη “Ονομασία κατά παράδοση” .

Όνομα	Διατάξεις του κράτους μέλους	Επίσημη εφημερίδα του κράτους μέλους
<i>Ρετσίνα Μεσογείων (Retsina of Mesogia)⁽¹⁾</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>
<i>Ρετσίνα Κρωπίας (Retsina of Kropia)⁽¹⁾ ή Ρετσίνα Κορωπίου (Retsina of Koropi)⁽¹⁾</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>
<i>Ρετσίνα Μαρκοπούλου (Retsina of Markopoulo)⁽¹⁾</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>
<i>Ρετσίνα Μεγάρων (Retsina of Megara)⁽¹⁾</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>
<i>Ρετσίνα Παιανίας (Retsina of Peania)⁽¹⁾ ή Ρετσίνα Λιοπεσίου (Retsina of Liopesi)⁽¹⁾</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>
<i>Ρετσίνα Παλλήνης (Retsina of Pallini)⁽¹⁾</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>
<i>Ρετσίνα Πικερμίου (Retsina of Pikermi)⁽¹⁾</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>
<i>Ρετσίνα Σπατών (Retsina of Spata)⁽¹⁾</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>
<i>Ρετσίνα Θηβών (Retsina of Thebes)⁽²⁾</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>
<i>Ρετσίνα Γιάλτρων (Retsina of)</i>	<i>PD 514/5.7.1979</i>	<i>157/A/12.7.1979</i>

<i>Gialtra</i>) ⁽³⁾		
<i>Ρετσίνα Καρύστου (Retsina of Karystos)</i> ⁽³⁾	PD 514/5.7.1979	157/A/12.7.1979
<i>Ρετσίνα Χαλκίδας (Retsina of Halkida)</i> ⁽³⁾	PD 514/5.7.1979	157/A/12.7.1979

(1) Ακολουθούμενη ή όχι από το όνομα του νομού Αττικής.

(2) Ακολουθούμενη ή όχι από το όνομα του νομού Βοιωτίας.

(3) Ακολουθούμενη ή όχι από το όνομα του νομού Ευβοίας.

Πηγή: Κατάλογος ονομάτων γεωγραφικών ενοτήτων μικρότερων από κράτος μέλος, όπως αναφέρεται στο άρθρο 51 παράγραφος 1 του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1493/199 (επιτραπέζιοι οίνοι με γεωγραφική ένδειξη) 2008/C 67/05.

1.2 Χαλέπιος Πεύκη (*Pinus halepensis*)

Η Χαλέπιος Πεύκη (*Pinus halepensis*) πρόκειται για ένα αειθαλές κωνοφόρο δέντρο που ανήκει στην οικογένεια *Pinaceae* και στο γένος *Pinus*. Το είδος *Pinus halepensis* περιγράφηκε το 1755 από τον Duhamel και ονομάστηκε *P. Hierosolimitana*. Ωστόσο, ο Miller περιγράφοντας το ίδιο είδος (1788) το ονόμασε *Pinus halepensis* όπου επικράτησε και η ονομασία. Το γένος *Pinus* περιλαμβάνει 250 είδη και είναι ευρέως διαδεδομένο σε όλο το βόρειο ημισφαίριο, ιδίως στην Ασία, τη βόρεια και κεντρική Αμερική και στην Ευρώπη (κυρίως στην περιοχή της Μεσογείου). Τα πεύκα απαντούν σχεδόν σε όλες τις κλιματικές ζώνες και οικοσυστήματα. Ορισμένα είδη εξαπλώνονται ευρύτατα, ενώ άλλα έχουν πολύ περιορισμένη φυσική κατανομή (Gausses et al, 1993). Το πεύκο και τα προϊόντα που προέρχονται από αυτό (τερεβινθέλαιο, κολοφώνιο) χρησιμοποιούνταν σε όλο τον κόσμο χάρη στις θεραπευτικές και αρωματικές τους ιδιότητες (Dob, 2005).

Το *Pinus halepensis* είναι ένα ευρέως διαδεδομένο είδος, μεγάλης απόδοσης σε ελαιορητίνη που ενδημεί στην περιοχή της Μεσογείου. Η παρουσία της εκτείνεται από το Μαρόκο έως τη Λιβύη στη βόρεια Αφρική, από την ανατολική Ισπανία έως τη νότια Γαλλία, Ιταλία, Κροατία, Ελλάδα και από τη βόρεια Συρία έως την Ιορδανία, το Λίβανο και το Ισραήλ (Kaundun et al., 1998; Panetsos, 1999; Karanikas et al., 2010). Στην Ελλάδα η Χαλέπιος πεύκη απαντάται στην Ήπειρο, την Στερεά Ελλάδα, την Πελοπόννησο, τη Χαλκιδική, το Πήλιο, την Εύβοια, τη Σκύρο και μερικά άλλα νησιά του Αιγαίου και του Ιονίου πελάγους, ενώ η τραχεία πεύκη στη Θράκη, τα νησιά του Ανατολικού Αιγαίου και στην Κρήτη (Σκορδίλας, 1992). Η Χαλέπιος Πεύκη αποτελεί ένα σημαντικό δασοπονικό είδος για τη χώρα μας με μεγάλη προσαρμοστική ικανότητα αφού αναπτύσσεται σε πολύ διαφορετικά εδάφη, ακόμα και σε άγονα, ξερικά και αβαθή. Είναι ένα είδος προσαρμοσμένο στις ακραίες κλιματικές και εδαφικές συνθήκες του Μεσογειακού κλίματος. Αντέχει σε ξηρές περιόδους μέχρι και έξι μήνες, ενώ παρουσιάζει δυσκολία προσαρμογής σε ψυχρά κλίματα και χαμηλές θερμοκρασίες. Φύεται κυρίως στις χαμηλές παραθαλάσσιες περιοχές της χώρας μας, στην παραλιακή και λοφώδη ζώνη βλάστησης και δίνει σημαντικά δασικά προϊόντα (Αθανασιάδης, 1986).

Είναι ένα δέντρο μικρού έως μεσαίου μεγέθους που φτάνει σε ύψος τα 15-20 μέτρα. Ο κορμός του είναι συνήθως στρεβλός και η διακλάδωσή του δε γίνεται σε σπονδύλους. Η κόμη του σε νεαρή ηλικία είναι κωνική και σε μεγαλύτερη, πλατιά και ακανόνιστη. Ο

φλοιός του στην αρχή είναι λείος, γυαλιστερός ενώ αργότερα σχηματίζει ξηρό, κοκκινοκάστανο φλοιό με επιμήκεις σχισμές. Οι βελόνες της έχουν χρώμα ανοιχτοπράσινο και είναι λεπτές, ευθείες με μήκος 8-13 εκατοστών και πλάτος 1 χιλιοστού, με διάρκεια ζωής τα δύο χρόνια. Η άνθιση πραγματοποιείται από τον Μάρτιο έως τον Απρίλιο. Οι κώνοι της είναι ωσειδείς, οξυκόρυφοι με μήκος 5-10 εκατοστών και πλάτος 6 εκατοστών. Το χρώμα των ώριμων κώνων είναι κοκκινοκάστανο, όταν όμως μένουν πολλά χρόνια πάνω στα δέντρα παίρνουν χρώμα σκούρο σταχτί. Η ωρίμανσή τους πραγματοποιείται τον Απρίλιο-Μάιο του τρίτου χρόνου από την άνθιση, μετά από μία διετία. Οι κώνοι ανοίγουν βραδέως στην πορεία του χρόνου με συνέπεια οι σπόροι να διασπείρονται στο έδαφος.



Εικόνα 2: Pinus halepensis.



Εικόνα 3: Βελόνες & κώνοι του Pinus halepensis.

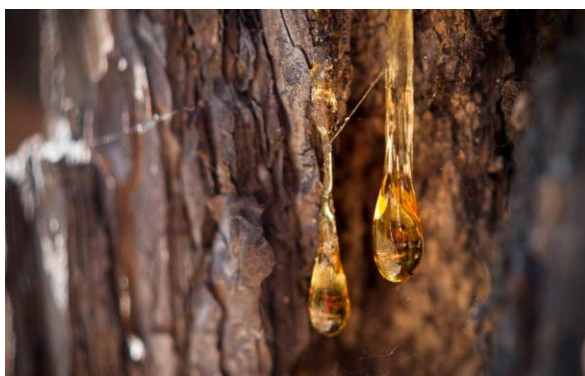
1.3 Ρητίνη της Χαλέπιας Πεύκης

1.3.1 Γενικά

Η ρητίνη είναι ένα παχύρευστο, άχρωμο υγρό που εκκρίνεται από ορισμένα είδη κωνοφόρων δέντρων (κυρίως πεύκων) όταν πληγωθούν από διάφορες αιτίες (άνεμο, φωτιά, κεραυνό κ.ά.). Έχει ως κύρια αποστολή τη σφράγιση της πληγής και τη δημιουργία τοξικού περιβάλλοντος που αποτρέπει την είσοδο εντόμων και παθογόνων μικροοργανισμών στο εσωτερικό του δέντρου. Από χημική άποψη, η ρητίνη είναι μίγμα κολοφώνιου (ρητινικά οξέα) και τερεβινθελαίου (πηκτικό έλαιο).

Εκρέει από ρητινοφόρους αγωγούς που είναι ορατοί με γυμνό μάτι ή με φακό σε μια τομή του ξύλου, όπου η δομή τους διακρίνεται, όμως, μόνο με τη χρήση μικροσκοπίου. Έτσι διαπιστώνεται, ότι είναι σωληνώδεις κατασκευές που είναι τοποθετημένες αξονικά και ακτινικά και ενώνονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας ένα "δίκτυο συγκοινωνούντων αγγείων". Οι ρητινοφόροι αγωγοί δεν είναι κύτταρα αλλά κενοί χώροι ανάμεσα στα κύτταρα του ξύλου και έχουν εσωτερική επένδυση από ειδικευμένα κύτταρα. Τα κύτταρα αυτά αποτελούν πηγή της ρητίνης. Είναι αξιοσημείωτο ότι ρητίνη εκκρίνεται μόνο από ρητινοφόρους αγωγούς που βρίσκονται στο σομφό ξύλο.

Η ρητίνη συντίθεται με τη βοήθεια ενζύμων εντός διαφόρων οργανιδίων του πρωτοπλάσματος όλων των παρεγχυματικών κυττάρων, που περιβάλλουν τους αγωγούς, κυρίως όμως εντός των επιθηλιακών κυττάρων. Σαν τέτοια σωματίδια αναφέρονται: σφαιροσώματα, πλαστίδια, μιτοχόνδρια, σωματίδια Golgi, κ.λπ.. Καθένα από αυτά είναι ειδικευμένο στη σύνθεση διαφορετικών ενώσεων της ρητίνης. Υπάρχουν ενδείξεις ότι πρώτα σχηματίζονται τα ρητινοξέα και ακολουθεί ο σχηματισμός άλλων ενώσεων της ρητίνης. Η ρητίνη εμφανίζεται εντός του κυττάρου σαν μικρά σταγονίδια τα οποία στη συνέχεια συνενώνονται σε μεγαλύτερες σταγόνες. Οι σταγόνες αυτές περιβάλλονται από πρωτοπλασματικό δερμάτιο όμοιας φύσης προς την κυτταρική μεμβράνη και εξωθούνται βαθμιαία προς την περιφέρεια του κυττάρου. Όταν η ρητινοσταγόνα φτάσει σε επαφή με την κυτταρική μεμβράνη, η μεμβράνη παθαίνει τοπική λύση, αφήνει τη ρητινοσταγόνα να εξέλθει από το κύτταρο και να διοχετευθεί στο ρητινοφόρο αγωγό. Η δημιουργία και έκχυση ρητινοσταγόνων είναι μέγιστη, όταν τα επιθηλιακά κύτταρα βρίσκονται σε κατάσταση ρίκνωσης και απαρχή πλασμολύσεως (προ στάδιο νέκρωσης). Ειδικά οι σταγόνες της λιπορρητίνης, που αποτελούν το λιπαρό συστατικό της, σχηματίζονται στα πλαστίδια από μετατροπή του αποταμιευτικού αμιύλου σε λιποειδή (λίπη, στερόλες). Από τα πλαστίδια εξέρχονται οι σταγόνες της λιπορρητίνης στο πρωτόπλασμα, όπου σχηματίζουν σφαιροειδή συμπυκνώματα, και από εκεί στους αγωγούς.



Εικόνα 4: Ρητίνη Πεύκης Χαλεπίου..

1.3.2 Συλλογή της ρητίνης

Η ρητίνευση γίνεται κυρίως με δύο τρόπους : με πελέκηση και με αποφλοίωση και χημική κατεργασία (διάλυμα θεικού οξέος). Στην πρώτη μέθοδο γίνεται πελέκηση και τομή των ρητινοφόρων αγωγών μέσα στο ξύλο. Στη δεύτερη, δημιουργείται στον κορμό του δέντρου μία εντομή πλάτους περίπου 16 εκατοστών και ύψους 8 εκατοστών που καλείται "μέτωπο". Οι ακριβείς διαστάσεις του ετήσιου μετώπου εξαρτώνται από τη μέθοδο ρητίνευσης και τη διάμετρο του δέντρου και διαφέρει από χώρα σε χώρα. Η ρητίνη συλλέγεται σε πήλινα, μεταλλικά ή πλαστικά δοχεία (ή σακούλες) στερεωμένα στον κορμό του δέντρου. Η διαδικασία της αποφλοίωσης πραγματοποιείται κατά τη διεύθυνση του κορμού και προς τα πάνω. Επαναλαμβάνεται συνήθως κάθε 21 ημέρες. Η συλλογή της ρητίνης πραγματοποιείται κατά τη χρονική περίοδο Μαρτίου-Οκτωβρίου ή Νοεμβρίου. Στην Ελλάδα η ρητίνευση αφορά μόνο τη Χαλέπιο Πεύκη που είναι παραγωγική για 60 περίπου έτη και δίνει μεγαλύτερη ετήσια παραγωγή, που κυμαίνεται από 1.7 έως 3.3kg/έτος ανά δέντρο (Paragiannopoulos, 2002). Στην περιοχή της Χαλκιδικής, ωστόσο, έχουν εντοπιστεί γενότυποι με παραγωγή άνω των 10kg/έτος ανά δέντρο (Μουλαλής, 1981).

Αναμενόμενη είναι η διαφορετική διακύμανση της ρητινοπαραγωγής από δέντρο σε δέντρο καθώς εξαρτάται από πολλούς και διαφορετικούς παράγοντες. Σύμφωνα με τους Τσουμή και Βουλγαρίδη (1980), η παραγωγή ρητίνης επηρεάζεται από τη διαμόρφωση του εδάφους (π.χ. κλίση) και από το ύψος της ρητίνευσης. Ακόμα επηρεάζεται θετικά από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος ενώ δεν συσχετίζεται με τη πυκνότητα του δάσους. Ο Μουλαλής (1981) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η διάμετρος του κορμού είναι θετικά συσχετισμένη με τη ρητινοπαραγωγή ενώ δεν επηρεάζεται από τον αριθμό των ρητινοφόρων αγωγών στις βελόνες και τον αριθμό των σειρών των στομάτων στις βελόνες.

1.3.3 Αιθέρια έλαια της ρητίνης

Τα αιθέρια έλαια είναι πτητικά συστατικά που λαμβάνονται από τα φυτά συνήθως με απόσταξη με υδρατμούς. Η προέλευση του ονόματός τους αιτιολογείται από το γεγονός της ταχείας εξάτμισής τους στον αέρα. Δεδομένου ότι είναι πτητικά, τα μόριά τους εξατμίζονται εύκολα και διασκορπίζόμενα στον ατμοσφαιρικό αέρα έρχονται σε επαφή

με τα όργανα όσφρησης, τα οποία και διεγείρουν. Προκαλούν έτσι μία συνήθως, ευχάριστη αίσθηση, χαρακτηριστική για κάθε είδους φυτού που αντιστοιχεί στο χαρακτηριστικό για το κάθε είδος άρωμα (Σαρλής, 1994).

Η ρητίνη είναι μείγμα ποικίλης σύνθεσης χημικών ουσιών που μπορούν να φτάσουν τις 150, ενώ τα υπερισχύοντα συστατικά τους καθορίζουν το χαρακτήρα τους. Το χαρακτηριστικό άρωμα κάθε αιθέριου ελαίου είναι συνισταμένη όλων των συστατικών του, αλλά πολλές φορές η παρουσία ενός μόνο συστατικού σε αναλογία 1% ή και μικρότερη, έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή του αρώματος. Η χημική σύνθεση της ρητίνης του εμπορίου διαφέρει, ανάλογα με τον τρόπο απόκτησής της, και δεν μοιάζει απόλυτα με τη ρητίνη, που κυκλοφορεί φυσιολογικά στους ιστούς του δέντρου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, είναι επιρρεπής σε ταχύτατες αλλοιώσεις (εξάτμιση κάποιων πτητικών συστατικών, οξείδωση, ισομερισμό, πολυμερισμό, κ.λπ.). Αυτό σημαίνει ότι, εάν θέλουμε να αναλύσουμε τη ρητίνη, πρέπει να ενεργήσουμε ταχύτατα και παίρνοντας σχετικές προφυλάξεις. Επίσης, η χημική σύνθεση της ρητίνης είναι διαφορετική ακόμη και ανάλογα με το από ποιον ιστό προέρχεται. Για παράδειγμα, η ρητίνη του ξύλου διαφέρει από τη ρητίνη του φλοιού, γιατί οι ρητινοφόροι αγωγοί του ξύλου δεν επικοινωνούν με τους αγωγούς του φλοιού λόγω της παρεμβολής του καμβιακού ιστού.

Άλλα σώματα του μείγματος είναι υγρά και αποτελούν το κλάσμα αποστάξεως, που είναι γνωστό με το όνομα τερεβινθέλαιο ή νέφτι (*turpentine*), και άλλα είναι στερεά, αλλά διαλυμένα μέσα στο νέφτι, και αποτελούν το κλάσμα αποστάξεως, που είναι γνωστό με το όνομα κολοφώνιο (*rosin*). Το τερεβινθέλαιο (*turpentine*, *spirit of turpentine*, *oil of turpentine*, *wood turpentine*), είναι ένα παχύρευστο υγρό που παραλαμβάνεται με απόσταξη από τη ρητίνη του πεύκου (Βάρβογλης & Αλεξάνδρου, 1970). Αυτό έχει χαρακτηριστική οσμή και γεύση, είναι αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό στην αιθανόλη και άλλους οργανικούς διαλύτες και είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο, με αποτέλεσμα να απαιτείται ιδιαίτερα μεγάλη προσοχή στην κατεργασία του.

Τα αιθέρια έλαια, κατά κανόνα, βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και αποτελούν μόνο ένα μικρό κλάσμα του συνολικού βάρους του φυτικού υλικού (0.01-20%). Από χημική άποψη, τα φυτικά αιθέρια έλαια αποτελούνται κυρίως από μίγματα τερπενίων. Πιο συγκεκριμένα, τα κυριότερα συστατικά που απαντούν στα αιθέρια έλαια των φυτών είναι τα μονο- και σεσκιτερπένια. Το τερεβινθέλαιο αποτελείται από αυτές τις δύο κλάσεις τερπενίων. Μπορούν, επίσης, να περιλαμβάνονται και άλλες ουσίες, όπως φαινυλ-προπανοειδή, θειούχες ή αζωτούχες ενώσεις, αλεικυκλικοί υδρογονάνθρακες κ.ά. Τα συστατικά των αιθέριων ελαίων ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: σε οξυγονούχα και μη οξυγονούχα. Στα οξυγονούχα κατατάσσονται οι αλκοόλες, οι αλδεΐδες, οι κετόνες, οι φαινόλες, τα οξέα και οι εστέρες. Από αυτά, οι εστέρες έχουν την μεγαλύτερη επίδραση στο άρωμα των αιθέριων ελαίων.

Τα κυριότερα μη οξυγονούχα συστατικά είναι τα μονοκυκλικά και δικυκλικά τερπένια, όπως είναι το λεμονένιο, το πινένιο και το καμφένιο (Brooker and Kleinig, 2006).

Το τερεβινθέλαιο έχει βρεθεί ότι αποτελείται κυρίως από α-πινένιο (90-96%), ενώ περιέχει και αρκετούς άλλους τερπενικούς υδρογονάνθρακες, κυρίως Δ³-καρένιο, λεμονένιο, μαρκένιο, β-πινένιο, π-κυμένιο, τερπινολένιο και φελλανδρένιο (Ikonomou et al, 1964; Miron & Poff, 1965; Μπέτζιος 1978).

Το κολοφώνιο αποτελείται κατά κύριο λόγο από ρητινικά οξέα και από μη όξινα μονοτερπένια, σεσκιτερπένια και τερπενόλες. Τα ρητινικά οξέα είναι μονοκαρβοξυλικά οξέα με το γενικό εμπειρικό τύπο, $C_{19}H_{29}COOH$. Οι Οικονόμου και Βαλκάνας (1966) αναφέρουν ότι το κολοφώνιο αποτελείται από αβιετικό (34%), παλουστρικό, λαιβοπιμαρικό (38%), ισοπιμαρικό (11.5%), νεοαβιετικό (9%), διυδροαβιετικό (5.7%) και σανδαροπιμαρικό οξύ (1.8%). Ο Karanikas et al (2010), διαπίστωσαν ότι το 97.4% της ρητίνης αποτελείται από 40 συνολικά ενώσεις, 11 μονοτερπενικές, 12 σεσκιτερπενικές και 17 διτερπενικές. Οι κυριότερες από αυτές είναι το α-πινένιο, ο μεθυλεστέρας του αβιετικού οξέος και τα οξέα παλουστρικό, αβιετικό, ισοπιμαρικό και νεοβιετικό.

Η ρητίνη που είχε παραληφθεί κατά τα έτη 1966 και 1967 από τη Χαλέπιο πεύκη στη χώρα μας αποτελείται, σύμφωνα με μία μελέτη του Υπουργείου Εμπορίου, από ρητινικά οξέα (60-65%), τερεβινθέλαιο (20-25%), νερό (8-12%), μη σαπωνοποιήσιμα συστατικά (4-8%) και ξένες ύλες (0.5-2%). Σε νεότερη μελέτη αναφέρεται ότι η εγχώρια παραγόμενη ρητίνη αποτελείται κατά 78.6% από κολοφώνιο και κατά 17% από τερεβινθέλαιο (Στεφανόπουλος, 1976). Το κολοφώνιο που έχει απομονωθεί από ρητίνη Χαλεπίου πεύκης που φύεται στην Ελλάδα περιέχει διπλάσια ποσότητα αβιετικού οξέος σε σχέση με το βορειοαμερικάνικο ενώ δεν περιέχει πιμαρικό οξύ.

1.4 Ποικιλία Σαββατιανό

Η πλέον διαδεδομένη λευκή ελληνική ποικιλία, καταλαμβάνει έκταση περίπου 160.000 στρέμματα. Καλλιεργείται συστηματικά στην Αττική και μέχρι πρόσφατα καταλάμβανε το 90% των αμπελουργικών εκτάσεων. Πιο συγκεκριμένα, καλλιεργείται στους νομούς Αττικής, Εύβοιας, Βοιωτίας και σε μικρότερη έκταση στις Κυκλάδες, τη Δυτική Κρήτη, τη Δυτική Πελοπόννησο, τη Θεσσαλία και τη Μακεδονία. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται και ως Κοντούρα λευκή, Τσουμπρένα λευκή, Περαχωρίτικο, Σταματιανό, Σακέικο και Δουμπραίνα λευκή. Η πρώτη περιγραφή της ποικιλίας έγινε από τον Gruillon (1985).

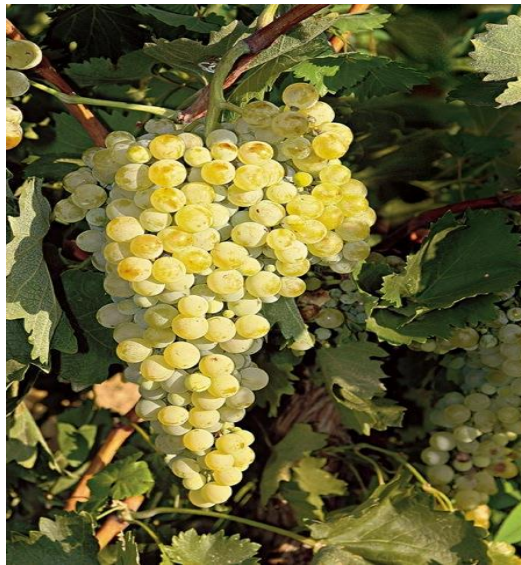
Σαν φυτό είναι μέτρια ζωηρό, γόνιμο και παραγωγικό. Εμφανίζει ανθεκτικότητα στη ξηρασία και στις μυκητολογικές ασθένειες και κυρίως στον περονόσπορο και το ωίδιο. Παρουσιάζει καλή συγγένεια με τα περισσότερα υποκείμενα που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν, καθώς και με αυτά που χρησιμοποιούνται σήμερα στην Ελλάδα (110 R, 140 Ru, 1103 P, 99 R κ.α.). Διαμορφώνεται σε κύπελλο και γραμμικά αμφίπλευρα κορδόνια (Royat) και δέχεται κλάδεμα κοντά στους δύο οφθαλμούς, δεδομένου ότι οι οφθαλμοί της βάσεως ή ακόμη και ο τυφλός της βάσεως είναι επαρκούς γονιμότητας.

Εμφανίζει δυναμισμό προσαρμογής σε διάφορα εδαφοκλιματικά περιβάλλοντα και παράγει οινικά προϊόντα ποιότητας σε ξερικά, ασβεστώδη και μέσης γονιμότητας εδάφη. Η βλάστησή του ξεκινάει το τρίτο δεκαήμερο του Μαρτίου και ωριμάζει πλήρως από το τέλος του Σεπτεμβρίου μέχρι τα μέσα Οκτωβρίου. Κάθε καρποφόρα κληματίδα φέρνει δύο σταφύλια μέτρια ως μεγάλα, πολύ πυκνόραγα. Οι ράγες είναι μέσου μεγέθους, σφαιρικές, με λεπτό φλοιό κιτρινόλευκου χρωματισμού και σάρκα μαλακή, νερούλη, γλυκιά με 2-3 γίγαρτα.

Αρκετά παρεξηγημένη ποικιλία, το Σαββατιανό μπορεί να δώσει αξιόλογα λευκά κρασιά με καλή ισορροπία ανάμεσα στην αλκοόλη και την οξύτητα, εφόσον φυτευτεί σε

περιοχές με κάποιο υψόμετρο, δεν υπερφορτωθεί και τρυγηθεί στο βέλτιστο της τεχνολογικής του ωρίμανσης. Διαφορετικά δίνει κρασιά μάλλον υψηλόβαθμα και μικρής οξύτητας. Δεν δίνει οίνους υψηλής προστιθέμενης αξίας, αλλά δίνει οίνους μέτριας οικονομικής απόδοσης και παρέχει καλή απόδοση ανά στρέμμα. Ο όψιμος τρύγος δίνει γλεύκη με ικανοποιητική περιεκτικότητα σε σάκχαρα, πολύ μικρής οξύτητας (4-5g_{τρυγικού} οξέος/L) και pH 3.6 (Σταυρακάκης, 2010).

Η καλλιέργεια Σαββατιανού σύμφωνα με τον κανονισμό της Ε.Ο.Κ. συνιστάται στον νομό Αττικής και επιτρέπεται στους νομούς Χαλκιδικής, Θεσσαλονίκης, Πιερίας, Μαγνησίας, Λαρίσης, Φθιώτιδος, Φωκίδος, Βοιωτίας, Εύβοιας, Πειραιώς, Αργολίδος, Αρκαδίας, Μεσσηνίας, Κορινθίας, Κυκλάδων και Λέσβου.



Εικόνα 5: Τσαμπί της ποικιλίας Σαββατιανό.



Εικόνα 6: Αμπελώνες ποικιλίας Σαββατιανό.

1.5 Το άρωμα των οίνων

Οι αρωματικές και γευστικές ιδιότητες του οίνου εκφράζουν σημαντικές ποικιλιακές, τοπικές και παραγωγικές διαφορές και καθορίζουν την ποιότητα και την προτίμησή του από τους καταναλωτές (Swiegers & Pretorius, 2005). Όσο πιο περίπλοκο είναι το αρωματικό προφίλ του οίνου, τόσο πιο σημαντικές είναι οι πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις εκατοντάδων πτητικών και μη πτητικών ενώσεων που λαμβάνουν χώρα.

Μέχρι σήμερα έχουν ταυτοποιηθεί σε διάφορους οίνους περισσότερα από 700 πτητικά συστατικά (Fischer, 2007). Η αντίληψη των χαρακτηριστικών του αρώματος είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης αρκετών πτητικών συστατικών του οίνου με τα αισθητήρια όργανα της όσφρησης και της γεύσης (Rapp & Randery, 1986; Styger et al, 2011). Η ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση μιας πτητικής ουσίας που γίνεται αισθητή μέσω της όσφρησης χωρίς όμως να αναγνωρίζεται το ποια είναι, ονομάζεται κατώφλι αντίληψης. Όταν μπορούμε όμως να ξεχωρίσουμε τη φύση της και να την ταυτοποιήσουμε, αναφερόμαστε στο κατώφλι προσδιορισμού (Γ. Βέκιος et al, 1994).

Το άρωμα των οίνων εξαρτάται από τα σταφύλια που πρόκειται να οινοποιηθούν (ποικιλία), τις πρακτικές οινοποίησης, τη συγκεκριμένη αλκοολική ζύμωση και τη διαδικασία ωρίμανσης (Ribéreau-Gayon P. G., 2006). Τα σταφύλια παίζουν καθοριστικό ρόλο στο προφίλ του αρώματος του κρασιού, ως πηγή πτητικών ενώσεων και αρωματικών πρόδρομων ουσιών (Hernández-Orte, 2008). Οι ενώσεις αυτές είτε υπάρχουν στα σταφύλια, είτε δημιουργούνται κατά την αλκοολική ζύμωση λόγω χημικών, ενζυμικών και θερμικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα τότε, είτε παράγονται μετά το τέλος αυτής, τόσο κατά την ωρίμανση όσο και κατά την παλαίωση του οίνου μέσω άλλων χημικών ή ενζυμικών αντιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα, το άρωμα των οίνων προέρχεται από τα χαρακτηριστικά της κάθε ποικιλίας που χρησιμοποιείται κατά την οινοποίηση (πρωτογενές άρωμα), από την αλκοολική ζύμωση (δευτερογενές άρωμα) και από την ωρίμανση ή την παλαίωση του οίνου (τριτογενές άρωμα, γνωστό ως bouquet).

Οι ενώσεις που ευθύνονται για τις διαφορετικές κατηγορίες αρωμάτων στους οίνους βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες σε αυτούς, με συγκεντρώσεις που ποικίλουν από μερικά mg/L έως ελάχιστα ng/L. Πτητικά συστατικά που απαντώνται σε συγκεντρώσεις μερικών ng/L ενδέχεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του αρώματος, ενώ άλλα, που απαντώνται σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις, μπορεί να έχουν μικρή μόνο συνεισφορά στο άρωμα του οίνου. Ένα πτητικό συστατικό μπορεί να έχει μία διαφορετική συνεισφορά στο άρωμα δύο οίνων στους οποίους απαντάται ακόμη και σε παρόμοια συγκέντρωση (Styger et al, 2011).

Οι βασικές κατηγορίες στις οποίες μπορούν να διακριθούν οι ενώσεις που είναι υπεύθυνες για το άρωμα είναι οι εξής : ανώτερες αλκοόλες, εστέρες, καρβονυλικές ενώσεις, λακτόνες, ακετάλες, θειούχες ενώσεις, πτητικές φαινόλες, τερπένια, νορισοπρενοειδή, μεθοξυπυραζίνες και παράγωγα υδρογονανθράκων. Το κύριο κλάσμα των πτητικών συστατικών που συνεισφέρει στο άρωμα του οίνου παράγεται στη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (Nykänen & Suomalainen, 1983; Rapp & Mandrey, 1986; Stashenko, 1992; Lambrechts & Pretorius, 2000; Delfini, 2001).

Το πρωτογενές άρωμα των οίνων προέρχεται κυρίως από μονοτερπένια, C₁₃νορισοπρενοειδή, μεθοξυπυραζίνες και θειόλες (Fischer, 2007). Στα συστατικά αυτά ανήκουν επίσης αλκοόλες με έξι άτομα άνθρακα και η μεθανόλη που ελευθερώνονται κατά τη διάρκεια ορισμένων τεχνολογικών διεργασιών πριν το κύριο στάδιο της οινοποίησης. Ειδική περίπτωση αποτελούν οι άοσμες πρόδρομες μορφές οσμηρών πτητικών συστατικών από τις οποίες απελευθερώνονται με ενζυμική ή χημική υδρόλυση. Στο πρωτογενές άρωμα πολλών ποικιλιών σταφυλιών έχει αποδειχθεί ότι συνεισφέρουν τα ίδια πτητικά συστατικά. Ωστόσο, η συγκέντρωσή τους μεταβάλλεται από ποικιλία σε ποικιλία (Castino, 1988).

Τα πτητικά συστατικά που σχηματίζονται κατά την αλκοολική ζύμωση και ευθύνονται για το δευτερογενές άρωμα των οίνων εξαρτώνται από τις συνθήκες της οινοποίησης και το στέλεχος του ζυμομύκητα (Lambrechts & Pretorius, 2000; Swiegers & Pretorius, 2006). Η αλκοολική ζύμωση είναι η μετατροπή των σακχάρων του σταφυλιού και άλλων ενώσεων που προέρχονται από το σταφύλι σε αιθανόλη, διοξειδίο του άνθρακα και εκατοντάδες ενώσεις, πολλές από τις οποίες συμβάλλουν στο άρωμα του οίνου. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, οι ζυμομύκητες μπορούν επίσης να τροποποιήσουν ορισμένες ενώσεις που προέρχονται από το σταφύλι και μπορούν να επηρεάσουν το άρωμα του οίνου. Η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά τη γλυκόλυση παίζει ρόλο στο μεταβολισμό και άλλων συστατικών του γλεύκους (Τσακίρης, 2005). Οι πρακτικές ζύμωσης-οινοποίησης, όπως η επιλογή του στελέχους ζυμομύκητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της αλκοολικής ζύμωσης και τη δυνατότητα ενίσχυσης του αρωματικού προφίλ του οίνου. Τα πτητικά συστατικά με συνεισφορά στο δευτερογενές άρωμα είναι κυρίως αλκοόλες, εστέρες και πτητικά λιπαρά οξέα, αλλά και πτητικές φαινολικές ενώσεις, μερκαπτάνες, λακτόνες, κ.ά.

Τα αρώματα που σχηματίζονται στη διάρκεια της παλαίωσης και της ωρίμανσης ορισμένων οίνων οφείλονται στον μετασχηματισμό συστατικών που συνεισφέρουν στο άρωμα των νέων οίνων (Σουφλερός, 1997) λόγω οξειδωτικών και αναγωγικών αντιδράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο βαρέλι και τη φιάλη, αντίστοιχα,

και ευθύνονται για σημαντικές διαφοροποιήσεις στο άρωμα των οίνων. Κατά την παλαίωση του οίνου σε βαρέλι εκχυλίζονται και φαινολικά συστατικά του ξύλου.

Τρεις μόνο από τις πιο πάνω ομάδες πτητικών ενώσεων παίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των λευκών οίνων: οι ανώτερες αλκοόλες, οι εστέρες λιπαρών οξέων και τα πτητικά λιπαρά οξέα. Το άρωμα του κρασιού είναι δυναμικό, καθώς αλλάζει συνεχώς λόγω των νέων αρωματικών μορίων που προέρχονται από πρόδρομες ενώσεις του αρώματος.

1.5.1 Ανώτερες αλκοόλες

Οι περισσότερες ανώτερες αλκοόλες, με πάνω από δύο άτομα άνθρακα, σχηματίζονται κατά την αλκοολική ζύμωση και συχνά αποτελούν περίπου το 50% των πτητικών αρωματικών συστατικών του οίνου, εξαιρουμένης της αιθανόλης. Οι τυπικές συγκεντρώσεις στον οίνο είναι 150-550 mg/L (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Οι ανώτερες αλκοόλες πιστεύεται ότι συμβάλλουν θετικά στην πολυπλοκότητα του αρώματος των οίνων, ωστόσο, δεν θεωρούνται επιθυμητές σε υψηλές συγκεντρώσεις

διότι μπορεί να συγκαλύπτουν τη φρουτώδη γεύση του και να αποβούν επιζήμιες για την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Αυτές οι αλκοόλες έχουν μια χαρακτηριστική πικάντικη, βαριά οσμή. Σε υψηλή συγκέντρωση (>300 mg/L) είναι αρνητικοί ποιοτικοί παράγοντες, αλλά σε χαμηλότερα επίπεδα συνεισφέρουν θετικά στο άρωμα του οίνου. Παρά το γεγονός ότι οι ανώτερες αλκοόλες έχουν άρωμα, η κύρια οινολογική τους σημασία είναι ότι αποτελούν πρόδρομες ενώσεις των οξικών εστέρων (Soles R. O., 1982). Οι εστέρες τους, ιδιαίτερα ο οξικός ισοαμυλεστέρας, με άρωμα μπανάνα, ενισχύει στη φρουτώδη οσμή στα φρέσκα κρασιά.

Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν τα επίπεδα των ανώτερων αλκοολών, όπως το στέλεχος και το είδος του ζυμομύκητα, η αρχική περιεκτικότητα σε σάκχαρα, το pH και η σύνθεση του γλεύκους, η θερμοκρασία ζύμωσης, το αφομοιώσιμο άζωτο, η επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και η ποικιλία των σταφυλιών (Houtman A. C., 1987; Houtman A. M., 1980a; Giudici, 1990; Mateo, 1991). Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες ζύμωσης παράγουν υψηλότερες συγκεντρώσεις ανώτερων αλκοολών συγκριτικά με τις ζυμώσεις που πραγματοποιούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η επαφή του οίνου με τις οινολάσπες μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης ευνοεί την αύξηση της περιεκτικότητας τόσο σε εστέρες όσο και σε ανώτερες αλκοόλες (Τσακίρης, 2006). Η συγκέντρωσή τους θεωρείται ότι πρέπει να είναι μειωμένη για να διευκολυνθεί η ανάδειξη του επιθυμητού αρώματος άλλων πτητικών συστατικών (Τσακίρης, 2005). Ο σχηματισμός τους έχει σχέση με το μεταβολισμό των αμινοξέων και επηρεάζεται κυρίως από την περιεκτικότητα του γλεύκους σε αζωτούχα συστατικά (Jiranec et al., 1990). Ανώτερες αλκοόλες σχηματίζονται, επίσης, και κατά τη βιοσύνθεση οξέων από σάκχαρα (Nykänen, 1986).

Οι αλκοόλες με περισσότερα από 4 άτομα άνθρακα και κυρίως οι ενώσεις διακλαδισμένης αλυσίδας, όπως η 2-μεθυλοπροπαν-1-όλη, και οι 2-, 3-μεθυλοβουτανόλες, μαζί με τις ενώσεις ευθείας αλυσίδας, όπως η 1-βουτανόλη, καθώς επίσης και η φαινυλαιθανόλη, βρίσκονται συνήθως σε υψηλές συγκεντρώσεις και προσδίδουν ανεπιθύμητα αρώματα ζυμέλαιου (fusel oil).

Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι οι αμυλικές αλκοόλες, $C_5H_{11}OH$, από τις οποίες κυριαρχούν τρία κύρια ισομερή, η 1-πεντανόλη, η 3-μεθυλ-βουταν-1-όλη (ισοαμυλική αλκοόλη) και η 2-μεθυλ-βουταν-1-όλη. Σε αρκετά μικρή συγκέντρωση παρατηρούνται και οι 2-, 3-πεντανόλες. Η εξανόλη είναι γνωστή ως αλκοόλη των "φύλλων" και έχει μια χλωώδη γεύση που αντανακλάται στη δοκιμή των οίνων στους οποίους υπάρχει σε επαρκή ποσότητα, μαζί με τη cis- και trans-3-εξέν-1-όλη και την trans-2-εξαν-1-όλη. Η οκτ-1-εν-3-όλη αναφέρεται ότι υπάρχει στους οίνους λόγω της δράσης του *Botrytis* και προσδίδει σε αυτούς οσμή μανιταριού. Ποσοτικά, οι πιο σημαντικές μόνο-αλκοόλες είναι η προπανόλη, 2-μεθυλ-προπανόλη (ισοβουτανόλη), οι αμυλικές αλκοόλες (3-, 2-μεθυλ-βουτανόλη) και η 2-φαινυλαιθανόλη.

Οι μονο-αλκοόλες, σύμφωνα με τις περισσότερες έρευνες, συμβάλλουν περισσότερο στην ένταση του αρώματος του οίνου παρά στην ποιότητά του, η οποία μειώνεται σημαντικά όταν η συγκέντρωσή τους είναι μεγαλύτερη από 400mg/L (Σουφλερός, 1997). Οι άλλες ενώσεις είναι τυπικά παρούσες σε συγκεντρώσεις κάτω από το κατώφλι αντίληψης (Belds, 2017). Εξαίρεση αποτελεί η 2-φαινυλαιθανόλη, της οποίας η συγκέντρωση στους οίνους έχει συσχετιστεί θετικά με την ποιότητά τους. Η ένωση αυτή

έχει άρωμα τριαντάφυλλου και παρόλο που βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις, γίνεται αντιληπτή. Οι αλκοόλες προέρχονται κυρίως από την αλκοολική ζύμωση του γλεύκου, ενώ μόνο η εξανόλη, η cis-3-εξ-1-όλη και η οκτανόλη υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες στο σταφύλι (Gürbüz, 2006).

Compound	Concentration in wine (mg/L)	Aroma threshold (mg/L)	Aroma descriptor
Ethyl acetate	22.5-63.5	7.5*	VA, nail polish, fruity
Isoamyl acetate	0.1-3.4	0.03*	Banana, pear
2-Phenylethyl acetate	0-18.5	0.25*	Flowery, rose, fruity
Isobutyl acetate	0.01-1.6	1.6****	Banana, fruity
Hexyl acetate	0-4.8	0.7**	Sweet, perfume
Ethyl butanoate	0.01-1.8	0.02*	Floral, fruity
Ethyl hexanoate	0.03-3.4	0.05*	Green apple
Ethyl octanoate	0.05-3.8	0.02*	Sweet soap
Ethyl decanoate	0-2.1	0.2*****	Floral, soap
Propanol	9.0-68	500**	Pungent, harsh
Butanol	0.5-8.5	150*	Fusel, spiritous
Isobutanol	9.0-174	40*	Fusel, spiritous
Isoamyl alcohol	6.0-490	30*	Harsh, nail polish
Hexanol	0.3-12.0	4**	Green, grass
2-Phenylethyl alcohol	4.0-197	10*	Floral, rose
Acetic acid	100-1150	280*	VA, vinegar
Acetaldehyde	10-75	100**	Sherry, nutty, bruised apple
Diacetyl	<5	0.2** / 2.8***	Buttery
Glycerol	5-14 g/L	5.2 g/L**	Odourless (slightly sweet taste)
Linalool	0.0017-0.010	0.0015*****/0.025*****	Rose
Geraniol	0.001-0.044	5*****/30*	Rose-like
Citronellol	0.015-0.042	8*****/100*	Citronella
2-acetyl-1-pyrroline (ACPY)	Trace	0.0001*****	Mousy
2-acetyl-1-tetrahydropyridine (ACPTY)	0.0048-0.1	0.0016*****	Mousy
4-ethylphenol	0.012-6.5	0.14*/0.6****	Medicinal, barnyard
4-ethyl guaiacol	0.001-0.44	0.033*/0.11****	Phenolic, sweet
4-vinyl phenol	0.04-0.45	0.02*****	pharmaceutical
4-vinyl guaiacol	0.0014-0.71	10*****	Clove-like, phenolic

Εικόνα 7: Πίνακας εστέρων, ανωτέρων αλκοολών & άλλων πτητικών ενόσεων του οίνου.

Name of compound	Range of content [mg L ⁻¹ (ppm)]	General olfactory characteristics	Threshold value data			
			Odour in air ¹	Odour/ water (ppm)	Flavour/ water (ppm)	Other (ppm)
Propan-1-ol (propyl alcohol)	(1) 11-68 (2) 30 (3) 9-18 (4) 11-52	Fruity/alcoholic odour	-	9 ^a 40 ^b	- -	500 (wine solution) ^b
Butan-1-ol (butyl alcohol)	(3) 1.4-8.5 (4) 2.1-2.3 (2) traces (5) 1.9-2.5	Alcoholic	-	0.5 ^a	-	150 (calculated in wine) ⁱ
2-Methyl-propan-1-ol (isobutyl alcohol)	(1) 6-174 (2) 100 (3) 28-170 (4) 45-100 (5) 28.7-89.6	Ethereal/Fruity	-	3.2 ^b	-	40 (in model wine) ¹
Pentan-1-ol (pentyl or amyl alcohol)	(1) <0.4 (2) traces	Fusel	-	0.5 ^a	-	-
2-Methyl-butan-1-ol (active amyl, (-) rotation)	(1) 19-96 (2) 50 (3) 17-82 (4) 48-150	Pungent but pleasant Earthy-musty (R) Ethereal-fruity (S)	-	-	-	-

3-Methyl-butan-1-ol (isoamyl alcohol)	(1) 83-400 (2) 200 (3) 70-320 (4) 117-490 (5) 112-277	Fruity-winey	-	0.25 ⁱ 0.77 ^b	-	300 (wine solution) ^b 30 (in 10% ethanol) ⁱ
Hexan-1-ol	(1) 0.5-12 (2) 10 (3) 3-10 (4) 3-10 (5) 0.7-1.5	Fatty/fruity odour Green/fatty flavour	-	0.5 ^a	-	4 (in wine) ⁱ
Hex-3-en-1-ol (Z) (leaf alcohol) (cis)	(2) (5) 0.04-0.23	Herbaceous	-	-	-	0.4 (in model wine) ⁱ
Hex-3-en-ol (E) (trans)	-	Herbaceous	-	-	-	-
Hex-2-en-ol (Z) (cis) 1	-	Herbaceous	-	-	-	-
Octen-1-en-3-ol (enantiomers S and R)	-	Mushroom odour/ flavour (R)	-	2.3 -5.3 ppbg	-	-
Octan-1-ol	(1) 0.2-1.5	Green, fatty coconut flavour	-	190 ppb ^a (0.19 ppm)	54 ppb ^a	-
2-Phenyl-ethan-1-ol (β-phenyl ethyl alcohol)	(2) 50	Floral/woody (rose-honey-like)	-	-	-	10 (in 10% ethanol) ⁱ
3-Thio-propen-1-ol See also under sulfur compounds	(1) 0.05-2	-	-	-	-	-

Εικόνα 8: Πίνακας ανωτέρων αλκοολών στους οίνους & των αρωματικών τους χαρακτηριστικών.

1.5.2 Εστέρες

Οι εστέρες όλων των ειδών θεωρούνται ιδιαίτερα σημαντικοί για το άρωμα του οίνου. Είναι συνήθως δευτερεύοντα αρώματα, που προκύπτουν από την αλκοολική ζύμωση, και μερικές φορές τριτογενή ως αποτέλεσμα της παλαίωσης και της ωρίμανσης. Δεδομένου ότι το κρασί περιέχει τόσες πολλές διαφορετικές αλκοόλες και οξέα, ο αριθμός των πιθανών εστέρων είναι επίσης αρκετά μεγάλος. Έχουν εντοπιστεί περισσότεροι από 160 εστέρες στους οίνους, χωρίς όμως να βρίσκονται όλοι πάνω από το κατώφλι αντίληψης. Η περιεκτικότητα σε μεμονωμένους εστέρες συναντάται στο εύρος ppm, σε αντίθεση με τα περισσότερα άλλα πτητικά συστατικά, τα οποία είναι συνήθως σε επίπεδα ppb. Έχει παρατηρηθεί ότι κατά μέσο όρο, υψηλότερη περιεκτικότητα σε εστέρες βρίσκουμε στα λευκά κρασιά σε σύγκριση με τα κόκκινα, γεγονός που οφείλεται στη γνωστή επίδραση των χαμηλότερων θερμοκρασιών οινοποίησης που χρησιμοποιούνται (Ribéreau-Gayon, 1978).

Οι εστέρες αποτελούν ενώσεις που προκύπτουν από την αντίδραση μεταξύ αλκοολών και οξέων. Προέρχονται σε ένα πολύ μικρό ποσοστό από τα σταφύλια. Κυρίως, όμως, παράγονται ως: α) πτητικοί εστέρες, από την ενζυμική αντίδραση αιθυλικής αλκοόλης και λιπαρών οξέων κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, και β) μη πτητικοί εστέρες, από την αντίδραση εστεροποίησης αιθυλικής αλκοόλης και οξικού οξέος κατά τη διάρκεια παλαίωσης του οίνου (Russel Mos, 2015). Γενικά, οι εστέρες στους οίνους μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από οξικούς εστέρες, στους οποίους η ομάδα οξέος προέρχεται από οξικό οξύ και η ομάδα αλκοόλης είναι αιθανόλη ή σύνθετη αλκοόλη. Η δεύτερη ομάδα είναι οι αιθυλεστέρες, όπου η ομάδα οξέος είναι ένα μεσαίου βαθμού λιπαρό οξύ και η αλκοολική ομάδα είναι αιθανόλη.

Ethyl esters	Acetate esters	Cinnamic esters
Ethyl isobutyrate	Isoamyl acetate	Ethyl dihydrocinnamate
Ethyl 2-methyl butyrate	Phenylethyl acetate	trans-Ethyl cinnamate
Ethyl isovalerate	Ethyl acetate	
Ethyl butyrate		
Ethyl hexanoate		
Ethyl octanoate		
Ethyl decanoate		

Εικόνα 9: Πίνακας εστέρων του οίνου.

Ο πιο κοινός εστέρας του οίνου είναι ο οξικός αιθυλεστέρας, ο οποίος παράγεται από τη συμπύκνωση οξικού οξέος και αιθανόλης κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Ο εστέρας αυτός ανιχνεύεται εύκολα στους οίνους καθώς έχει χαμηλό κατώφλι αντίληψης. Προσδίδει στους οίνους χαρακτηριστικά και ανεπιθύμητα αρώματα, όπως κόλλα, ξύδι και έντονη οσμή διαλύτη. Έχει αποδειχθεί ότι, οι εστέρες συνεισφέρουν στο αρωματικό προφίλ του οίνου προσδίδοντας φρουτώδη αρώματα. Μικρής αλυσίδας εστέρες (C2-C7) δίνουν αρώματα φρούτων, κυρίως τροπικών, (μπανάνα, μήλο, ανανάς, ροδάκινο, αχλάδι, κ.λπ.) και λουλουδιών, ενώ μακριάς αλυσίδας εστέρες προσδίδουν αρώματα κολόνιας και σαπουνιού.

Άλλοι εστέρες, όπως ο βενζοϊκός αιθυλεστέρας και ο οξικός ισοαμυλεστέρας εμφανίζουν επίσης σημαντικά φρουτώδη χαρακτηριστικά. Οι 2-, 3-, 4- μεθυλοπεντανοϊκοί αιθυλεστέρες και ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας πιστεύεται ότι συμβάλλουν σημαντικά στο γλυκό-φρουτώδες άρωμα στους οίνους (Campo et al., 2007). Οξικοί εστέρες όπως οξικός αιθυλεστέρας, οξικός ισοαμυλεστέρας, οξικός ισοβουτυλεστέρας, 2- οξικός φαινυλαιθυλεστέρας, οξικός εξυλεστέρας και οξικός βενζυλεστέρας δίνουν επιθυμητά αρώματα φρούτων και λουλουδιών στους οίνους (Lambrechts, 2000; Swiegers J. H., 2005).

Η συγκέντρωση των οξικών και αιθυλικών εστέρων στον οίνο επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της ωριμότητας και της περιεκτικότητας σε σάκχαρα, του στελέχους και των ειδών ζύμομυκητα,

της θερμοκρασίας της αλκοολικής και μηλογαλακτικής ζύμωσης, της οινοποίησης ή της παρουσίας μη διαλυτών υλικών στο γλεύκος. Χαμηλές θερμοκρασίες ζύμωσης ευνοούν τη σύνθεση εστέρων, όπως ο οξικός ισοαμυλεστέρας, ο οξικός ισοβουτυλεστέρας και ο οξικός εξυλεστέρας. Υψηλότερες θερμοκρασίες ζύμωσης ευνοούν την παραγωγή εστέρων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Ακόμα, η υψηλή συγκέντρωση αμινοξέων και η απουσία οξυγόνου κατά την διάρκεια της ζύμωσης ενισχύουν τη σύνθεση περισσότερων πτητικών εστέρων (Ντουρτόγλου Θ., 2007). Επιπλέον, μετά τη διαδικασία της ζύμωσης, διάφοροι παράγοντες όπως ο χρόνος και η θερμοκρασία παλαίωσης και αποθήκευσης επηρεάζουν την περιεκτικότητα σε εστέρες στο κρασί (Houtman A. M., 1980a; Houtman A. C., 1980b; Piendl, 1980; Herraiz, 1993; Gómez, 1994; Edwards, 1985; Marais J. P., 1980; Ramey, 1980; Antonelli, 1999; Mateo, 1992; Nykänen L. N., 1977; Soles R. M., 1982; Gil, 1996). Οι εστέρες που δημιουργούνται κατά την παλαίωση του οίνου επηρεάζουν ελάχιστα τις οργανοληπτικές ιδιότητες των οίνων, για αυτό δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι συνεισφέρουν στη βελτίωσή τους.

Ester alcohol/acid	Odour/flavour characteristics	Threshold values (ppb)	
		Odour from water	Flavour in water
Methyl			
hexanoate (caproate)	Fruity (pineapple, apricot)	-	-
heptanoate (oenanthate)	Floral (orris) odour	10-87 ^a	-
octanoate (caprylate)	Currant-like flavour	4	-
decanoate (caprate)	Fruity/orange like	200-870 ^a	-
Ethyl			
pentanoate (valerate)	Ethereal/fruity (apple)	5 ^c ; 1.5-5 ^a	94 ^b
heptanoate (oenanthate)	Fruity (general) apricot	2 ^a	-
dec-9-enoate	-	-	-
pyruvate (α -keto propaenoate)	Vegetal/caramel	-	-
4-hydroxy-butanoate	-	-	-
Benzoate	Floral/Fruity/warm odour. Flavour (at 30 ppm), sweet, medicinal, fruity, winter green	100 ^a	-
3-phenyl-lactate	-	-	-
3-methyl-butyl-succinate	-	-	-
Butyl			
2-methyl propyl lactate	-	-	-
2-methyl-propyl octanoate	Fruity	-	-
Pentyl (amyl)			
pentyl (n-amyl) acetate (ethanoate)	Fruity (apple)	-	-
3-methyl butyl (isoamyl) propanoate	Fruity (banana)	-	-
3-methyl butyl butanoate	-	-	-
3-methyl butyl hexanoate	Fruity (banana/apple)	-	-
3-methyl butyl octanoate	-	-	-
3-methyl butyl decanoate	-	-	-
Hexyl			
Acetate	Fruity/(apple) beer flavour at 15 ppm	2-480 ^a	-
Diethyl			
Malonate	Faint, pleasant aromatic odour	N/a	-
malate (hydroxy-butandioate)	Fruity odour with herbaceous undertones.	N/a	-
Ethyl hydrogen			
Succinate (butan-dioate)	-	-	-

Εικόνα 10: Πίνακας εστέρων του οίνου & των αρωματικών τους χαρακτηριστικών.

1.5.3 Πτητικά λιπαρά οξέα

Σε συγκεντρώσεις κοντά στο κατώφλι αντίληψης, τα λιπαρά οξέα συμβάλλουν στην πολυπλοκότητα του οίνου, αλλά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις έχουν αρνητικό αντίκτυπο στην ποιότητά του. Η παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων με οξείδωση λιπιδίων συμβαίνει στην αρχή της αλκοολικής ζύμωσης υπό τη δράση του διαλυμένου οξυγόνου στο γλεύκος. Από τις πτητικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά τη ζύμωση, οι ανώτερες αλκοόλες και τα πτητικά λιπαρά οξέα συνδέονται με τον οργανοληπτικό χαρακτήρα του οίνου.

Τα πτητικά λιπαρά οξέα σχηματίζονται με υδρόλυση του ακυλ-S-CoA, είτε μέσω της συνθετικής αναβολικής οδού (η οποία παράγει την πλειοψηφία των λιπαρών οξέων) είτε μέσω της οξειδωσης των λιπιδίων (Visan, 2018). Τα λιπαρά οξέα έχουν δυσάρεστες οσμές, αλλά η περιεκτικότητά τους στους οίνους σπάνια υπερβαίνει το κατώφλι αντίληψης. Εξαιρέση αποτελούν το 2- και 3-μεθυλοβουτανοϊκό οξύ (Visan, 2018).

Το οξικό οξύ σχηματίζεται κυρίως κατά την οξείδωση της ακεταλδεΐδης και την αποικοδόμηση του κιτρικού οξέος. Σε περιπτώσεις προσβολής από οξικά βακτήρια κατά την οινοποίηση, σχηματίζεται και εξαιτίας της οξείδωσης της αιθανόλης από τα οξικά βακτήρια (Ribéreau-Gayon et al, 2000). Το πτητικό οξύ απαντάται σε υψηλότερη συγκέντρωση στον οίνο, έχει υψηλό κατώφλι αντίληψης και χαρακτηριστική οσμή ξυδιού. Το βουτυρικό και ισοβαλερικό οξύ εμφανίζουν ανεπιθύμητη οσμή που θυμίζει τυρί, ενώ τα υπόλοιπα πτητικά λιπαρά οξέα με 5 έως 12 άτομα C, έχουν πιο ουδέτερη οσμή και δίνουν εστέρες με πιο ευχάριστο τελικό άρωμα. Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα ευθείας αλυσίδας με άρτιο αριθμό ατόμων C, εξανοϊκό, οκτανοϊκό, δεκανοϊκό και δωδεκανοϊκό οξύ, σχηματίζονται στο εσωτερικό του κυττάρου του ζυμομύκητα *Saccharomyces cerevisiae* κατά το μεταβολισμό των λιπιδίων. Αυτά τα οξέα ευθύνονται για οσμές που θυμίζουν τυρί, ωστόσο η έντασή τους είναι σχετικά ασθενής (Τσακίρης, 2005). Το προπανοϊκό και βουτανοϊκό οξύ μπορούν να σχετίζονται με πιθανή βακτηριακή αλλοίωση.

Compound	Conc. in wine (mg/L)	Threshold (mg/L)	Odour
Formic acid	50		
Acetic acid	150-900	700-1000 100-125 400	Vinegar, pungent
Propionic acid	Traces	20.0*	Rancid, slightly pungent
Butyric acid	Traces	2.2/4.0*	Pungent
Isobutyric acid	Traces	8.1*	Pungent, less than butyric acid
Valeric acid	Traces		Unpleasant
Isovaleric acid	< 3	0.7*	rancid, cheese, sweaty, at times putrid, stinky
2-Methylbutyric acid	?		
Hexanoic acid	Traces-37	8 8.8*	sour, vinegar, cheese, sweaty, rancid, fatty, pungent
Heptanoic acid	Traces		
Octanoic acid	Traces-41	13 15*	oily, fatty, rancid, soapy, sweet, faint fruity, butter
Nonanoic acid	?		
Decanoic acid	Traces-54	10 8.2*	fatty, unpleasant, rancid, citrus, phenolic
Tridecanoic acid	15-118		fatty, citrus, unpleasant

Εικόνα 11: Πίνακας πτητικών λιπαρών οξέων του οίνου & των αρωματικών τους χαρακτηριστικών (I).

Name of compound (acid)	Content (mg L ⁻¹)			General olfactory characteristics	Odour/water (ppm)	Flavour/water (mg L ⁻¹)	Other
	(1)	(2)	(3)				
Methanoic (formic)	<60	-	-	Stinging above 50 ppm	-	-	-
Ethanoic (acetic)	Tr	<60	69-489	Vinegary	-	54 ^a 22 ^b	200 in 10% ethanol ^a
Propanoic (propionic)	-	2.7-8.4	41-113	Animal (goaty)	-	-	8.1 in 9.5% ethanol ^a
Butanoic (butyric)	<0.5	0.4-1.3	0.4-4.4	Rancid	0.24	6.8 ^a 6.2 ^b	0.173 in 10% ethanol ^a
2-Methyl propanoic acid (iso butanic)	-	0.6-4.2	0.4-7.6	Fruity pleasant odour, buttery - cheesy	-	-	2.3 in 10% ethanol ^a
Pentanoic (n-valeric)	-	Tr	-	Animal especially when dilute, fruity when very dilute	-	-	-
3-Methyl butanoic (isopentanoic)	-	1.6-2.1	-	Cheesy, herbaceous (dependent upon concentration)	1.6 ^c	-	-
2-Methyl butanoic (R and S)	-	0.09-0.26	-	Cheesy odour (R) Fruity (R)	-	-	-
Hexanoic (caproic)	1-73	1.0-3.3	0.8-9.2	Fruity-sour flavour (<10 ppm) Sweet like odour	-	5.4 ^a	8 in wine ^d 0.4 in 10% ethanol ^a
Heptanoic (oenanthic)	-	Tr	-	Fatty odour when pure fatty, fruity flavour	-	15 ^b	-
Octanoic (caprylic)	2-717	0.5-2.1	0.5-13	Fatty odour cheesy-sour flavour	-	5.8 ^a	10 in wine ^d 0.5 in 10% ethanol ^a
Nonanoic (pelargonic)	-	-	-	Nutty odour	-	-	-
Decanoic (capric)	0.5-7	0.09-3.0	0.06-2.1	Rancid like	-	3.5 ^a	6 in wine ^d 1 in 10% ethanol ^a
Phenylacetic acid	-	-	0.02-0.11	-	-	-	-
Benzoic acid	-	-	0-0.07	-	-	-	-

Εικόνα 12: Πίνακας πηθικών λιπαρών οξέων του οίνου & των αρωματικών τους χαρακτηριστικών (II).

1.5.4 Μεθοξυπυραζίνες

Οι μεθοξυ-αλκυλο-πυραζίνες είναι πολύ γνωστές ουσίες που βρίσκονται σε φυτά με σημαντικά χαρακτηριστικά γεύσης και οσμής, υψηλής έντασης και με χαμηλό κατώφλι αντίληψης. Το άρωμα αυτών των ενώσεων μπορεί να έχει ανεπιθύμητη επίδραση στους οίνους, με αρνητικό αντίκτυπο στην ποιότητά τους ή, αντίθετα, μπορεί να προσφέρει σε αυτούς πολυπλοκότητα. Οι μεθοξυπυραζίνες έχουν εξαιρετικά χαμηλό κατώφλι αντίληψης αρώματος και επηρεάζουν, κυρίως, το χορτώδες άρωμα των οίνων (Allen, 1999).

Οι τρεις κύριες ενώσεις μεθοξυπυραζίνης που βρίσκονται στους οίνους είναι η 2-ισοβουτυλ-2-μεθοξυπυραζίνη (IBMP), η 2-ισοβουτυλ-3-μεθοξυπυραζίνη (SBMP) και η 2-ισοπροπυλ-3-μεθοξυπυραζίνη (IPMP). Η IBMP είναι η πιο κοινή ένωση μεθοξυπυραζίνης με αρώματα που θυμίζουν πράσινη πιπεριά, πράσινα φασόλια και χλωώδεις οσμές (Allen, 1999; Harris, 1987; Lacey, 1991). Οι IPMP και SBMP βρίσκονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις και έχουν αρώματα πιο γήινα, φυτικά και δίνουν συχνά οσμές από σπαράγγι.

Οι συγκεντρώσεις των μεθοξυπυραζινών στις ράγες των σταφυλιών έχει αποδειχθεί ότι αυξάνονται πριν από τον περκασμό και μειώνονται σημαντικά με την ωρίμανση (Lacey, 1991). Οι ψυχρότερες θερμοκρασίες έχουν, επίσης, συνδεθεί με υψηλότερες συγκεντρώσεις (Lacey, 1991; Falcão, 2007). Αμπελουργικές τεχνικές, όπως το πότισμα, η πυκνότητα φύτευσης και η αφαίρεση των φύλλων, επηρεάζουν την τελική συγκέντρωση των μεθοξυπυραζινών (Sala C. B., 2004; Arnold, 1990). Τέλος, η διαύγαση και η καθίζηση του γλεύκους οδηγεί σε μειωμένες συγκεντρώσεις μεθοξυπυραζινών (Marais J., 1998; Roujou de Boubée, 2002).

Name of pyrazine	Concentration range found	General flavour characteristics ^{g,f}	Origin	Threshold value
2-Methoxy-3-isobutyl- (2-methyl propyl)-	0.5–50 ng L ^{-1a}	Green; bell-pepper; peas; slightly earthy flavour in water. Peasy odour earthy	P	Odour in water 2 ppt ^{a,c,d} 5 ppt ^b /odour in air ^e 2–4 µg m ⁻³ odour/ flavour in wine, 15 ppt ^a
2-Methoxy-3-isopropyl- (methyl ethyl)-	Lower than above ^a	Green bell-pepper; but between 0.1–10 ppb, green peas, vegetable (potatoes) earthy, nutty, green, potato flavour	P	Odour in water 2 ppt ^{a,c} / odour in air ^e 1–2 µg m ⁻³
2-Methoxy-3-sec-butyl- (1-methyl propyl)- 2-Methoxy-3-ethyl-	Lower than above –	Green bell-pepper, peasy, earthy odour Green pepper, earthy odour	P	Odour in water 1 ppt ^b / odour in air ^e 24 µg m ⁻³ Odour in water 400 ppt

Εικόνα 13: Πίνακας μεθοξυπυραζινών του οίνου & των αρωματικών τους χαρακτηριστικών.

1.5.5 Τερπένια

Τα τερπένια και τα παράγωγά τους (τερπενοειδή) είναι ευρέως καταναμεμημένα στη φύση και απαντώνται σε διαφορετικές ποσότητες στα σταφύλια. Εξακολουθούν να απαντώνται και να απελευθερώνονται μέσω της οινοποίησης και έτσι μπορούν να περιγραφούν ως ουσιαστικά πρωτογενή αρώματα, ή ακόμα και ως δευτερογενή. Υπάρχουν στα σταφύλια σε τρεις μορφές: ως πτητικές μορφές που είναι ελεύθερες μονοτερπενικές αλκοόλες ή οξείδια, ως μη πτητικές γλυκοσυλιωμένες ενώσεις (γλυκοσύδια) ή μπορεί να εμφανίζονται ως δι- ή τρι-όλες, μη πτητικές και δεν συνεισφέρουν στο άρωμα. Υπάρχουν σε μεγάλο βαθμό στη σάρκα των σταφυλιών. Τα τερπένια είναι πολύπλοκες ουσίες, που τείνουν να εμφανίζουν αρώματα λουλουδιών και έχουν χαμηλό κατώφλι αντίληψης

Τα μονοτερπένια (ενώσεις με 10 άτομα άνθρακα) και τα σεσκιτερπένια (ενώσεις με 15 άτομα άνθρακα) που σχηματίζονται από δύο και τρεις μονάδες ισοπρενίου, αντίστοιχα, είναι ενώσεις της οικογένειας αυτής που συμβάλλουν στο αρωματικό προφίλ των οίνων. Τα μονοτερπένια εμφανίζονται με τη μορφή απλών υδρογονανθράκων, αλδεϋδων, αλκοολών, οξέων και εστέρων. Μερικές από τις πιο αρωματικές μονοτερπενικές αλκοόλες είναι η λιναλόλη, η α-τερπινεόλη, η νερόλη, η γερανιόλη και η σιτρονελλόλη που έχουν άρωμα λουλουδιών και τριαντάφυλλου. Το κατώφλι αντίληψης αυτών των ενώσεων είναι αρκετά χαμηλό, μόλις μερικές εκατοντάδες mg/L. Η σιτρονελλόλη και η λιναλόλη εμφανίζουν τις πιο έντονες οσμές. Η λιναλόλη εμφανίζει αρκετά χαμηλό κατώφλι αντίληψης, ακόμη και στο γλεύκος σταφυλιών. Οι μονοτερπενικές πολυόλες (διόλες και τριόλες), που μπορούν να βρεθούν στα σταφύλια σε συγκεντρώσεις έως και 1 mg/L ή υψηλότερες, δεν έχουν ευχάριστο άρωμα. Με υδρόλυση σε όξινο pH, μπορούν να σχηματίσουν άλλα μονοτερπένια, μερικά από τα οποία είναι περισσότερο αρωματικά.

Terpene	Odour/flavour description	Threshold values [$\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb)]	
		Water ^b (abs)	Wine ^a (diff)
Linalool	Floral/rose ^a odour	6 ^c (odour)	50 ^c
	Floral/woody	5.3 ^d (odour)	
	Faintly/citrusy	3.8 ^d (flavour)	
	Floral/green flavour ^a		
Geraniol	Floral/rose	40	130
Nerol	Floral/rose	-	400
Citronellol	Citronella	-	18
Hotrienol	Linden	-	110
α -Terpineol	Lily of the Valley ^a Lilac ^a	350 ^f	400
		280 ^d (odour)	
		300 ^d (flavour)	
Linalool oxide <i>cis</i>	Musty/pine-like	-	-
		-	7,000
<i>trans</i>			65,000
Rose oxide	-	-	-
Rotundone ^g	Peppery	8 ng L ^{-1g}	16 ng L ^{-1g}

Εικόνα 14: Πίνακας τερπενίων του οίνου & των αρωματικών τους χαρακτηριστικών.

2. Υλικά και μέθοδοι

2.1 Σχεδιασμός πειράματος

Για την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν σταφύλια της ελληνικής λευκής ποικιλίας *Vitis vinifera L. cv. Σαββατιανό* που προήλθαν κατά τον τρύγο του 2019 από τον αμπελώνα του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, στην περιοχή των Σπατών. Η ρητίνη που προστέθηκε στα δείγματα προήλθε από πεύκα του είδους *Pinus halepensis* τα οποία καλλιεργούνται στην περιοχή των Μεγάρων. Η οينوποίηση πραγματοποιήθηκε στο οινοποιείο του εργαστηρίου Οινολογίας & Αλκοολούχων ποτών Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΓΠΑ), στο υπόγειο του κτηρίου Χασιώτη. Η παραγωγή των δειγμάτων των οίνων έλαβε χώρα με πειραματική μικροοينوποίηση με τη χρήση του εξοπλισμού του εργαστηρίου.

Αρχικά, έλαβε χώρα η παραλαβή των σταφυλιών, ακολούθησε αποβοστρύχωση και σπάσιμο των σταφυλιών σε θλιπτήριο και στη συνέχεια με χρήση υδρόπρεσσας, παραλαβή του γλεύκους. Τα γλεύκη παρέμειναν για στατική απολάσπωση, υπό ψύξη, σε ψυχόμενη δεξαμενή, στους 4°C για 24h (ώρες). Μετά το πέρας μια ημέρας, πραγματοποιήθηκε η μετάγγιση του γλεύκους και στη συνέχεια η διαίρεσή του σε επιμέρους δεξαμενές.

Ενεργοποιήθηκε στέλεχος του ζυμομύκητα *Saccharomyces cerevisiae* και στη συνέχεια εμβολιάστηκε σε κάθε δεξαμενή με Σαββατιανό. Μετά τον εμβολιασμό, προστέθηκε στα γλεύκη 200g/tn Springferm. Το Springferm αποτελεί ενεργοποιητή της ζύμωσης που βασίζεται σε μερικώς αυτολυμένα κύτταρα ζυμών, περίπου τρεις φορές πλουσιότερα σε αφομοιώσιμο άζωτο σε σχέση με τα μη-ενεργοποιημένα κύτταρα ζυμών. Παράγει αμινοξέα, στερόλες, μέταλλα και βιταμίνες. (www.fermentis.com). Σε όλες τις περιπτώσεις κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (περίπου στη μέση) πραγματοποιήθηκε η 2^η θρέψη, οργανική και ανόργανη, με 100g/tn Springferm: DAP, 1:1. Στο τέλος της αλκοολικής ζύμωσης, αφαιρέθηκε η ρητίνη από τα δείγματα, πραγματοποιήθηκε απολάσπωση των τελικών οίνων και παρέμειναν σε ψυγείοθάλαμο για σταθεροποίηση. Τέλος, τα τελικά δείγματα φιλτραρίστηκαν, πραγματοποιήθηκε προσθήκη θειώδους ανυδρίτη (100g/tn Potassium Metabisulfite) και εμφιαλώθηκαν.

Η ρητίνη προστέθηκε στα γλεύκη σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης.

- κατά τον εμβολιασμό
- στο 1/3 της αλκοολικής ζύμωσης
- στα 2/3 της αλκοολικής ζύμωσης

Έλαβε χώρα και περίπτωση ζύμωσης χωρίς προσθήκη ρητίνης.

Όλες οι ζυμώσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο οινοποίησης. Σαν αποτέλεσμα, ακολούθησαν δώδεκα (12) διαφορετικές αλκοολικές ζυμώσεις.

Πίνακας 1: Κωδικοποίηση των δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ
Σαββατιανό χωρίς προσθήκη ρητίνης	RSW
Σαββατιανό με προσθήκη ρητίνης (κατά τον εμβολιασμό)	RSY ₀
Σαββατιανό με προσθήκη ρητίνης (¹ / ₃ της αλκοολικής ζύμωσης)	RSY _{1/3}
Σαββατιανό με προσθήκη ρητίνης (² / ₃ της αλκοολικής ζύμωσης)	RSY _{2/3}

Στις δεξαμενές, κατά τη ζύμωση, γινόταν καθημερινά έλεγχος-παρακολούθηση για τη θερμοκρασία (T), τη σακχαροπεριεκτικότητα (brix / πυκνότητα / °Be) και για το αφομοιώσιμο άζωτο (YAN).

Στα τελικά δείγματα των παραχθέντων οίνων πραγματοποιήθηκαν τόσο κλασικές όσο και εξειδικευμένες ενόργανες αναλύσεις που περιγράφονται στη συνέχεια του κεφαλαίου. Επίσης, διεξήχθη οργανοληπτική αξιολόγηση με τη χρήση ηλεκτρονικού συστήματος συλλογής δεδομένων του Εργαστηρίου, "Compusense Cloud".

2.2 Κλασικές αναλύσεις

Στους τελικούς οίνους πραγματοποιήθηκαν όλες οι κλασικές αναλύσεις όπως, προσδιορισμός ενεργού και ολικής οξύτητας, πτητικής οξύτητας, αναγόντων σακχάρων, αλκοόλης και ολικού και ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη.

2.2.1 Προσδιορισμός ενεργού οξύτητας - pH

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

Υλικά και εξοπλισμός

- Ρυθμιστικά διαλύματα βαθμονόμησης – buffer solutions :
ρυθμιστικό διάλυμα pH=4,01 στους 20°C
ρυθμιστικό διάλυμα pH=6,85 στους 20°C
- Ποτήρι ζέσεως, σιφόνιο
- Ηλεκτρόδιο (φυλάσσεται σε ειδικό διάλυμα συντήρησης)

Διαδικασία προσδιορισμού

Το ηλεκτρόδιο βυθίζεται στο προς ανάλυση δείγμα του οποίου η θερμοκρασία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 20-25°C. Η τιμή του pH προκύπτει με απευθείας ανάγνωση από την

κλίμακα του οργάνου. Εκτελούνται τουλάχιστον δύο προσδιορισμοί στο ίδιο δείγμα και το αποτέλεσμα είναι ο αριθμητικός μέσος όρος των τιμών αυτών.

Έκφραση αποτελεσμάτων

Το pH του οίνου εκφράζεται με δύο δεκαδικά ψηφία (EL C 43/40 Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης 19,2,201).

2.2.2 Προσδιορισμός ολικής ή ογκομετρούμενης οξύτητας

Ποτενσιομετρική ογκομέτρηση ή ογκομέτρηση παρουσία κυανού της βρωμοθυμόλης, ως δείκτη του τέλους της αντίδρασης.

Υλικά και εξοπλισμός

- Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 0.1N
- Διάλυμα κυανού της βρωμοθυμόλης (4g/L)
- Προχοΐδα, κωνική φιάλη, σιφόνιο, ποτήρι ζέσεως
- Poire
- Υδροβολέας με απιονισμένο νερό

Διαδικασία προσδιορισμού

Το δείγμα πρέπει να είναι διαυγές και να έχει απομακρυνθεί πλήρως το υδροξείδιο του άνθρακα, CO₂, διότι παρεμβάλλεται στη μέτρηση.

Γεμίζεται η προχοΐδα με πρότυπο διάλυμα NaOH 0.1N και καταγράφεται η αρχική τιμή. Σε μία κωνική φιάλη τοποθετούνται 10mL δείγματος οίνου, μερικές σταγόνες δείκτη κυανού της βρωμοθυμόλης με ελαστικό poire και περίπου 30mL απιονισμένου νερού. Πραγματοποιείται τιτλοδότηση με το διάλυμα του NaOH, προσθέτοντας σταδιακά και αναδεύοντας συνεχώς μέχρι την αλλαγή του χρώματος (κυανοπράσινη χροιά). Σημειώνεται η τελική τιμή της προχοΐδας. Από τη διαφορά αρχικής και τελικής τιμής βρίσκεται ο αριθμός – έστω **n**- των καταναλωθέντων mL διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0.1N.

Έκφραση αποτελεσμάτων

Η ολική οξύτητα εκφράζεται σε γραμμάρια τρυγικού οξέος ανά λίτρο (g_{τρυγικού οξέος}/L) με ένα δεκαδικό ψηφίο (OIV-MA-AS313-01).

Δίνεται από τον τύπο : $A = 0.75 * n$.

2.2.3 Προσδιορισμός πτητικής οξύτητας

Ογκομέτρηση των πτητικών οξέων που διαχωρίζονται από τον οίνο με απόσταξη μεθ'υδρατμών και συμπύκνωση των ατμών.

Υλικά και εξοπλισμός

- Συσκευή απόσταξης με υδρατμούς
- Φιάλη κενού
- Προχοΐδα, κωνική φιάλη, ογκομετρικοί κύλινδροι
- Κρυσταλλικό τρυγικό οξύ ($C_4H_6O_6$)
- Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 0.1N
- Διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης 1% σε ουδέτερη αλκοόλη 96% vol
- Υδροχλωρικό οξύ αραιωμένο 1:4 (v/v)
- Διάλυμα ιωδίου 0.005M (I_2)
- Διάλυμα αμύλου 5g/L
- Κρυσταλλικό ιωδιούχο κάλιο (KI)

Διαδικασία προσδιορισμού

Απομακρύνεται από τον οίνο το διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 , με αντλία κενού. Στη συνέχεια πραγματοποιείται απόσταξη με υδρατμούς όπου στον υποδοχέα του δείγματος τοποθετούνται 20mL οίνου και περίπου 0.5g τρυγικού οξέος. Συλλέγονται τουλάχιστον 250mL αποστάγματος. Πραγματοποιείται ογκομέτρηση με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου με δείκτη φαινολοφθαλεΐνης (δύο σταγόνες) Έστω **n** ο αριθμός των καταναλωθέντων mL.

Επειτα, προστίθενται τέσσερις σταγόνες αραιωμένου υδροχλωρικού οξέος σε αναλογία 1:4, 2mL διαλύματος αμύλου και μερικοί κρύσταλλοι ιωδιούχου καλίου (KI).

Το ελεύθερο διοξείδιο του θείου SO_2 τιτλοδοτείται με διάλυμα ιωδίου 0.005M. Έστω **n'** ο αριθμός των καταναλωθέντων mL διαλύματος Ιωδίου.

Έκφραση αποτελεσμάτων

Η πτητική οξύτητα εκφράζεται σε γραμμάρια οξικού οξέος ανά λίτρο ($g_{\text{οξικού οξέος}}/L$) με δύο δεκαδικά ψηφία (OIV-MA-AS313-02).

Δίνεται από τον τύπο : $A=0.300 (n - 0.1 n')$.

2.2.4 Προσδιορισμός αναγόντων σακχάρων

Τα αναγωγικά σάκχαρα αποτελούνται από το σύνολο των σακχάρων που διαθέτουν ελεύθερη αλδεϋδική ή κετονική ομάδα και προσδιορίζονται κάνοντας χρήση της θεμελιώδους ιδιότητας των ομάδων αυτών να ανάγουν το αλκαλικό διάλυμα του χαλκού.

Ο προσδιορισμός των αναγόντων σακχάρων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Luff.

Υλικά και εξοπλισμός

- Αλκαλικό διάλυμα χαλκού
- Διάλυμα ιωδιούχου καλίου 30%
- Θεϊκό οξύ H_2SO_4 25%
- Πυκνό διάλυμα αμύλου 5g/L
- Διάλυμα θειοθειικού νατρίου ($Na_2S_2O_3$) 0.1N

- Προχοΐδα, εσφυρισμένη κωνική φιάλη, ποτήρια ζέσεως, ογκομετρική φιάλη
- Ελαστικό poire
- Υδροβολέας με απιονισμένο νερό

Διαδικασία προσδιορισμού

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη μεταφέρονται 25mL αλκαλικού διαλύματος, x mL διαυγασμένου διαλύματος οίνου και 25-x mL ύδατος σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2: Προτεινόμενες αραιώσεις – Μέθοδος LUFF.

Ποσότητα οίνου Αραιώσεις	Σάκχαρα	Συντελεστής διαίρεσης
25 mL	<2 g/L	25
20 mL	<3 g/L	20
10 mL	<6 g/L	10
5 mL	<12 g/L	5
20 mL → 200 mL ↓ 20 mL	<30 g/L	2
10 mL → 200 mL ↓ 20 mL	<60 g/L	1
10 mL → 200 mL ↓ 10 mL	<120 g/L	0.5
10 mL → 200 mL ↓ 5 mL	<240 g/L	0.25

Η κωνική φιάλη εφαρμόζεται σε κάθετο ψυκτήρα και το μίγμα εκτίθεται σε βρασμό για 10min. Ακολουθεί ψύξη με τρεχούμενο νερό και προστίθενται σταδιακά και υπό συνεχή ανάδευση 10mL διαλύματος ιωδιούχου καλίου KI 30% (w/v) και 25mL διαλύματος θειικού οξέος (H₂SO₄) 25%. Προστίθενται 2mL δείκτη αμύλου και ογκομετράται με πρότυπο διάλυμα θειοθειικού νατρίου (Na₂S₂O₃) 0.1N. Το τελικό σημείο της ογκομέτρησης προσδιορίζεται με την αλλαγή του χρώματος.

Έστω **n** τα mL που καταναλώθηκαν από την ογκομέτρηση μέχρι το διάλυμα να αλλάξει χρώμα και **n'** τα mL που καταναλώθηκαν στο λευκό προσδιορισμό (τυφλό).

Εκφραση αποτελεσμάτων

Η ποσότητα του σακχάρου που περιέχεται στον όγκο του διηθήματος βρίσκεται από τον παρακάτω πίνακα, ο οποίος δίνει την ποσότητα του σακχάρου σε συνάρτηση με τα ml (**n-n'**) θειοθειικού νατρίου (Na₂S₂O₃) που καταναλώθηκαν. Το αποτέλεσμα του πίνακα διαιρείται με τον συντελεστή διαίρεσης που αναγράφεται στον πίνακα αραιώσεων.

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε γραμμάρια σακχάρων ανά λίτρο (g_{αναγόντων σακχάρων}/L) με δύο δεκαδικά ψηφία (OIV-MA-AS311-01A).

Πίνακας 3: Αντιστοιχία όγκου (n'-n) Na₂S₂O₃ 0.1N & ποσότητας (mg) αναγόντων σακχάρων.

Na ₂ S ₂ O ₃ 0.1N (mL)		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	0	0.24	0.48	0.72	0.96	1.20	1.44	1.68	1.92	2.16
1	2.40	2.64	2.88	3.12	3.36	3.60	3.84	4.08	4.32	4.56
2	4.80	5.05	5.30	5.55	5.80	6.05	6.30	6.55	6.80	7.05
3	7.20	7.45	7.70	7.95	8.20	8.45	8.70	8.95	9.20	9.45
4	9.70	9.95	10.2	10.4	10.7	10.9	11.2	11.4	11.7	11.95
		0	0	0	0	0	0	0	0	
5	12.20	12.4	12.7	12.9	13.2	13.4	13.7	13.9	14.2	14.45
		5	0	5	0	5	0	5	0	
6	14.70	14.9	15.2	15.4	15.7	15.9	16.2	16.4	16.7	16.95
		5	0	5	0	5	0	5	0	
7	17.20	17.4	17.7	17.9	18.2	18.5	18.7	19.0	19.2	19.54
		6	2	8	4	0	6	2	8	
8	19.80	20.0	20.3	20.5	20.8	21.1	21.3	21.6	21.8	22.14
		6	2	8	4	0	6	2	8	
9	22.40	22.6	22.9	23.1	23.4	23.7	23.9	24.2	24.4	24.74
		6	2	8	4	0	6	2	8	
10	25.00	25.2	25.5	25.7	26.0	26.3	26.5	26.8	27.0	27.34
		6	2	8	4	0	6	2	8	
11	27.60	27.8	28.1	28.4	28.6	28.9	29.2	29.4	29.7	30.03
		7	4	1	8	5	2	9	6	
12	30.80	30.5	30.8	31.1	31.3	31.6	31.9	32.1	32.4	32.73
		7	4	1	8	5	2	9	6	
13	33.00	33.2	33.5	33.8	34.0	34.3	34.6	34.9	35.1	35.43
		7	4	1	8	5	2	8	6	
14	35.70	35.9	36.2	36.5	36.8	37.1	37.3	37.6	37.9	38.22
		8	6	4	2	0	8	6	4	
15	38.50	38.7	39.0	39.3	39.6	39.9	40.1	40.4	40.7	41.02
		8	6	4	2	0	8	6	4	
16	41.80	41.5	41.8	42.1	42.4	42.7	43.0	43.3	43.6	43.91
		9	8	7	6	5	4	3	2	
17	44.20	44.4	44.7	46.0	45.3	45.6	45.9	46.2	46.5	46.81
		9	8	7	6	5	4	3	2	
18	47.10	47.3	47.6	47.9	48.2	48.5	48.8	49.1	49.4	49.71
		9	8	7	6	5	4	3	2	
19	50.00	50.3	50.6	50.9	51.2	51.5	51.8	52.1	52.4	52.70
		0	0	0	0	0	0	0	0	
20	53.00	53.3	53.6	53.9	54.2	54.5	54.8	55.1	55.4	55.70
		0	0	0	0	0	0	0	0	
21	56.00	56.3	56.6	56.9	57.2	57.5	57.8	58.1	58.4	58.79
		1	2	3	4	5	6	7	8	
22	59.10	59.4	59.7	60.0	60.3	60.6	60.9	61.2	61.5	61.89
		1	2	3	4	5	5	7	8	
23	62.20	62.5	62.8	63.1	63.4	63.7	64.0	64.3	64.4	64.70
		2	4	5	6	7	9	9	0	
24	65.00	65.3	65.6							67.50
		0	0							
25	67.50									70.00

2.2.5 Προσδιορισμός αλκοολικού τίτλου

Ο αλκοολικός τίτλος κατ'όγκον ισούται με τον αριθμό των λίτρων άνυδρης αιθανόλης που περιέχονται σε 100 λίτρα (100L) του οίνου, όταν οι δύο όγκοι βρίσκονται σε θερμοκρασία 20°C.

Ο προσδιορισμός του πραγματοποιήθηκε με απόσταξη των οίνων και μέτρηση του αποστάγματος με αραιόμετρο Gay-Lussac.

Υλικά και εξοπλισμός

- Συσκευή απόσταξης με μία σφαιρική φιάλη από pyrex και έναν επιμήκη ψυκτήρα από γυαλί που καταλήγει σε λεπτό σωλήνα ο οποίος συνδέεται με την φιάλη
- Ογκομετρική φιάλη, ογκομετρικός κύλινδρος
- Αραιόμετρο-αλκοολόμετρο βαθμονομημένο στους 20°C
- Θερμόμετρο

Διαδικασία προσδιορισμού

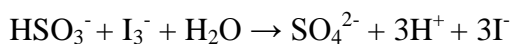
Μεταφέρονται 200mL οίνου σε ογκομετρική φιάλη, σημειώνεται η θερμοκρασία και μεταγγίζονται στη σφαιρική φιάλη της αποστακτικής στήλης. Η ογκομετρική φιάλη ξεπλένεται τέσσερις φορές με 5mL απιονισμένο νερό, το οποίο προστίθεται στη σφαιρική φιάλη μαζί με μερικά τεμάχια πορώδους ανενεργού υλικού (ελαφρόπετρα). Το απόσταγμα συλλέγεται στην ογκομετρική φιάλη των 200mL που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του οίνου. Συλλέγεται απόσταγμα όγκου ίσου με τα $\frac{3}{4}$ του αρχικού όγκου και συμπληρώνεται η ογκομετρική φιάλη μέχρι τα 200mL με απιονισμένο νερό. Η θερμοκρασία του αποστάγματος δεν πρέπει να αποκλίνει από την αρχική θερμοκρασία περισσότερο από $\pm 2^\circ\text{C}$. Ακολούθως, το κατάλληλο αλκοολόμετρο εμβαπτίζεται στο απόσταγμα μαζί με ένα θερμόμετρο. Λαμβάνεται η θερμοκρασία και αφού ισορροπήσει το αλκοολόμετρο, σημειώνεται η ένδειξη (φαινομενικός αλκοολικός τίτλος). Η θερμοκρασία του υγρού δεν πρέπει να διαφέρει από την θερμοκρασία περιβάλλοντος πάνω από $\pm 5^\circ\text{C}$. Ο φαινομενικός τίτλος που υπολογίζεται διορθώνεται ως προς τη θερμοκρασία με τη χρήση πίνακα διόρθωσης.

Έκφραση αποτελεσμάτων

Ο αλκοολικός τίτλος εκφράζεται σε επί τοις εκατό αιθανόλη κατ'όγκο και συμβολίζεται "% vol" (OIV-MA-AS312-01A).

2.2.6 Προσδιορισμός ολικού και ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη, SO₂

Ο προσδιορισμός του θειώδη ανυδρίτη βασίζεται στην οξειδοαναγωγική αντίδραση του διοξειδίου του θείου με το ιώδιο (I₂)



Η οξειδωση γίνεται σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, διαφορετικά το ιώδιο αντιδρά με πολυφαινόλες, σάκχαρα, αλδεΐδες και άλλους αναγωγικούς παράγοντες. Επιπλέον η αντίδραση δεν είναι ποσοτική σε μη όξινο περιβάλλον.

Υλικά και εξοπλισμός

- Διάλυμα θεικού οξέος (H_2SO_4) 1:3
- Διάλυμα υδροξυλίου του νατρίου (NaOH) 5N
- Πρότυπο διάλυμα ιωδίου (I_2) 0.002N
- Ποτήρι ζέσεως
- Σιφώνιο
- Ελαστικό poire
- Απιονιοσμένο νερό, υδροβολέας

Διαδικασία προσδιορισμού

Προδιορισμός ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη SO_2^- : Το ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής αφαιρείται από το διάλυμα συντήρησης και ξεπλένεται με υδροβολέα και απιονιοσμένο νερό. Χρησιμοποιώντας το poire της συσκευής γεμίζεται η προχοΐδα μέχρι να φτάσει ο τίτλος ως το 0. Μεταφέρονται 20mL δείγματος στο κατάλληλο ποτήρι ζέσεως της συσκευής και με σιφώνιο προστίθενται 2mL πυκνό θεικό οξύ αραιωμένο κατά $1/3$ (H_2SO_4). Τοποθετείται το ποτήρι πάνω στον κινητό δίσκο της βάσης τιτλοδότησης, και πιέζοντας το κουμπί start-stop, ενεργοποιείται ο αναδευτήρας. Μετά από 4-5sec πιέζεται το κουμπί τιτλοδότησης, το διάλυμα ιωδίου (τιτλοδότησης) αρχίζει να προστίθεται και ανάβουν προοδευτικά τα πορτοκαλί LEDs. Στο τέλος της αντίδρασης ακούγεται ένας ήχος, πιέζεται ξανά το κουμπί start/stop και τα LEDs απενεργοποιούνται. Σημειώνεται η ένδειξη της προχοΐδας που δείχνει τα mL του ιωδίου που καταναλώθηκαν.

Προδιορισμός ολικού θειώδη ανυδρίτη SO_2^- : Χρησιμοποιώντας το poire της συσκευής γεμίζεται η προχοΐδα μέχρι να φτάσει ο τίτλος ως το 0. Μεταφέρονται 20mL δείγματος στο κατάλληλο ποτήρι ζέσεως της συσκευής, προστίθενται 2mL NaOH 5N και ακολουθεί ήπια ανάδευση και αναμονή για δέκα λεπτά σε ηρεμία. Στη συνέχεια, προστίθενται με σιφώνιο 2mL πυκνό θεικό οξύ αραιωμένο κατά $1/3$ (H_2SO_4). Τοποθετείται το ποτήρι ζέσεως πάνω στον κινητό δίσκο της βάσης τιτλοδότησης και ενεργοποιείται ο αναδευτήρας πιέζοντας το κουμπί start-stop. Μετά από 4-5sec πιέζεται το κουμπί τιτλοδότησης, το διάλυμα ιωδίου (τιτλοδότησης) αρχίζει να προστίθεται και ανάβουν προοδευτικά τα πορτοκαλί LEDs. Στο τέλος της αντίδρασης ακούγεται ένας ήχος, πιέζεται ξανά το κουμπί start/stop και τα LEDs απενεργοποιούνται. Σημειώνεται η ένδειξη της προχοΐδας που δείχνει τα mL του ιωδίου που καταναλώθηκαν.

Εκφραση αποτελεσμάτων

Ελεύθερο SO_2^- : Η συγκέντρωση του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη δίνεται απευθείας από την ένδειξη της προχοΐδας και εκφράζεται σε mg SO_2^- /L.

Ολικό SO_2^- : Η συγκέντρωση του ολικού θειώδη ανυδρίτη δίνεται απευθείας από την ένδειξη της προχοΐδας και εκφράζεται σε mg SO_2^- /L.

2.2.7 Μέθοδος Folin – Ciocalteu

Με τη φωτομετρική μέθοδο Folin-Ciocalteu υπολογίζεται η συγκέντρωση του ολικού φαινολικού περιεχομένου ενός δείγματος οίνου (μονομερή, διμερή ή μεγαλύτερα φαινολικά συστατικά). Βασίζεται στην οξειδωση των φαινολών σε αλκαλικό περιβάλλον, παρουσία φωσφομολυβδαινικού ($H_3PMo_{12}O_{40}$) και φωσφοβολφραμικού οξέος ($H_3PW_{12}O_{40}$) – διάλυμα Folin-Ciocalteu. Τα φαινολικά ιόντα οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Κατά την οξειδωση των φαινολών το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu ανάγεται προς μείγμα κυανών οξειδίων του μολυβδαινίου (Mo_8O_{23}) και του βολφραμίου (W_8O_{23}). Το σχηματιζόμενο κυανό χρώμα παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 750nm και είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων.

Υλικά και εξοπλισμός

- Πιπέτες, σιφώνια
- Ογκομετρικές φιάλες
- Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu
- Ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) 20% (w/v)
- Φασματοφωτόμετρο
- Κυψελίδες 1cm

Διαδικασία προσδιορισμού

Σε ογκομετρική φιάλη τοποθετούνται 0.2mL οίνου, 0.5mL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu και 1.5mL ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) 20%. Συμπληρώνεται ο όγκος στη φιάλη μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό και ακολουθεί ήπια ανάδευση ώστε το διάλυμα να γίνει ομοιόμορφο. Παραμένει σε ηρεμία για 30min για να αναπτυχθεί και να σταθεροποιηθεί το χρώμα της αντίδρασης και στη συνέχεια μετريέται η απορρόφηση στα 750 nm με κυψελίδα 1cm. Παράλληλα δημιουργείται τυφλό δείγμα όπου αντί για οίνο περιέχει νερό. Αυτό το δείγμα λειτουργεί σαν μάρτυρας της μεθόδου και χρησιμοποιείται για τον μηδενισμό του φασματοφωτόμετρου.

Έκφραση αποτελεσμάτων

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε mg γαλλικού οξέος ανά λίτρο ($mg_{\text{γαλλικού οξέος}}/L$) που προκύπτουν από την καμπύλη αναφοράς, η χάραξη της οποίας γίνεται με διαλύματα γαλλικού οξέος γνωστών συγκεντρώσεων. (Χαρβαλιά Α. και Μπενά-Τζούρου Ε., 1982, Ribéreau-Gayón P., et al., 2000).

Δίνεται με τη μορφή δείκτη με τη σχέση : $FC=A_{750} \cdot 20$ για λευκούς μη αραιωμένους οίνους.

2.2.8 Τεστ ταχείας αμαύρωσης

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της ανάπτυξης της αμαύρωσης των οίνων (Sioumis, Kallithraka, Makris, Kefalas, 2006) είναι μια παραλλαγή αυτής που περιγράφηκε από τους Singleton and Kramling (1976). Σε κάθε δείγμα αντιστοιχούν τρία

βιδωτά φιαλίδια (vials) με καπάκι. Τα φιαλίδια είναι τρία με σκοπό την μεγαλύτερη ακρίβεια, τον έλεγχο της επαναληψιμότητας και συνεπώς πιο ορθά αποτελέσματα.

Στα vials των 45mL (μήκος 9.5cm, εσωτερική διάμετρος 2.5cm) μεταφέρθηκαν μέσω ογκομετρικού κυλίνδρου 30mL δείγματος οίνου, δηλαδή τα $\frac{2}{3}$ του συνολικού όγκου του φιαλιδίου και κλείνονται αεροστεγώς. Πάνω στα vials επισημαίνεται ο αντίστοιχος κωδικός του δείγματος οίνου. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια υποβάλλονται σε θέρμανση υπό σταθερή θερμοκρασία $55^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ μέσα σε ειδικό θερμοθάλαμο-υδατόλουτρο και σε συνθήκες σκότους. Καθημερινά, περίπου την ίδια ώρα, τα φιαλίδια αποσύρονται από το θερμοθάλαμο και αφήνονται για περίπου 1h εκτός, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για εξισορρόπηση. Με τη χρήση φασματοφωτόμετρου καταγράφεται η απορρόφηση του κάθε δείγματος στα 420nm. Για το μηδενισμό του φασματοφωτόμετρου χρησιμοποιείται μάρτυρας με απιονισμένο νερό. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινες κυψελίδες με τη χρήση λάμπας αλογόνου. Το περιεχόμενο των κυψελίδων επιστρέφεται στα vials από τα οποία αντλήθηκε ώστε να διατηρείται σταθερός τόσο ο αρχικός όγκος του δείγματος, όσο και ο κενός χώρος. Τα φιαλίδια τοποθετούνται ξανά στο υδατόλουτρο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για 12 ημέρες.

Για κάθε δείγμα προκύπτει μία καμπύλη μεταβολής της απορρόφησης του μήκους κύματος στα 420 nm σε σχέση με το χρόνο. Η εκτίμηση του χρώματος για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα δίνεται από την εξίσωση $A_{420} = A_{420}^0 + kt$ όπου, A_{420} : η μεταβολή του χρώματος στον οίνο, A_{420}^0 : η αρχική μέτρηση του χρώματος, k : ο συντελεστής του ρυθμού μεταβολής του χρώματος και t : το χρονικό διάστημα.

Ο συντελεστής k χαρακτηρίζει την ταχύτητα μεταβολής του χρώματος στα 420 nm για κάθε δείγμα. Όσο μικρότερη τιμή έχει ο συντελεστής k τόσο πιο αργά θα εμφανιστούν οι καφέ αποχρώσεις οξείδωσης του οίνου.

2.3 Μέθοδος εκχύλισης πτητικών ενώσεων και ποσοτικός προσδιορισμός του με GC-MS

Το πρωτόκολλο που εφαρμόστηκε τροποποιήθηκε και οριστικοποιήθηκε από τους ερευνητές-διδάκτορες του Εργαστηρίου Οινολογίας & Αλκοολούχων Ποτών του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, με σκοπό την εκχύλιση των πτητικών ενώσεων του οίνου πριν την χρήση GC-MS. Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν δύο εκχυλίσεις για μεγαλύτερη επαναληψιμότητα και ακρίβεια στην τελική συγκέντρωση των πτητικών ενώσεων.

Υλικά και εξοπλισμός

- Αιθανολικά διαλύματα εσωτερικών προτύπων (3-οκτανόλη, επτανοϊκός αιθυλεστέρας, επτανοϊκό οξύ)
- Διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2)
- Άνυδροθειικό νάτριο (buffer για την κατασκευή προτύπων καμπυλών, 6g/L τρυγικό οξύ και pH 3.5)
- Απιονισμένο νερό

- Ογκομετρική φιάλη, σιφόνιο, υδροβολέας
- Κωνική φιάλη εσφυρισμένη, γυάλινο πώμα
- Μαγνήτης, μαγνητικός αναδευτήρας
- Γυάλινα φιαλίδια φυγοκέντρου, γυάλινο vial 20mL
- Πιπέτα Pasteur

Διαδικασία

Στην ογκομετρική φιάλη προστίθενται 40mL οίνου καθώς και τα τρία εσωτερικά πρότυπα από τα μητρικά αιθανολικά διαλύματα, ώστε η τελική τους συγκέντρωση να είναι 10mg/L. Συμπληρώνεται ο όγκος της φιάλης στα 50mL με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια το περιεχόμενό της μεταφέρεται σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη των 100mL και προστίθενται 5mL διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2). Προστίθεται στο εσωτερικό της μαγνητάκι και τοποθετείται στον μαγνητικό αναδευτήρα όπου αναδεύεται για 10 λεπτά με συχνή εκτόνωση κατά τη διάρκεια. Έπειτα το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης μεταφέρεται στην διαχωριστική χοάνη και παραμένει για 10 λεπτά ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των δύο φάσεων. Στο γυάλινο φιαλίδιο της φυγοκέντρωσης συλλέγεται η οργανική φάση (κάτω στιβάδα) και καλύπτεται. Η υδατική φάση επιστρέφεται στην εσφυρισμένη κωνική φιάλη και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία. Το φιαλίδιο με το συνολικό όγκο της οργανικής φάσης φυγοκεντρείται για 10 λεπτά στα 4000 rpm. Η οργανική φάση παραλαμβάνεται προσεκτικά με πιπέτα Pasteur, συλλέγεται σε γυάλινο vial των 20mL και προστίθεται ικανή ποσότητα άνυδρου θεικού νατρίου ώστε να πραγματοποιηθεί αφύγρανση του δείγματος. Το περιεχόμενο μεταφέρεται προσεκτικά σε νέο vial για αφαίρεση του άλατος και συμπυκνώνεται με άζωτο υπό ροή μέχρι τα 500μL. Η συντήρηση του δείγματος γίνεται στους -4°C και κατά προτίμηση στο στάδιο πριν τη συμπύκνωση (vial με το άλας).

Για τις αναλύσεις σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οινολογίας Φασματοόμετρο Μάζας Clarus SQ 8 S της PerkinElmer και η στήλη στο GC ήταν της Agilent J&W με τις ακόλουθες διαστάσεις : μήκος 50m, διάμετρο 0.200mm και 0.20μm film.

Συνθήκες λειτουργίας

Πραγματοποιείται έγχυση 1μL του τελικού εκχυλίσματος στο GC-MS. Η μέθοδος που ακολουθείται είναι Splitless και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα περιλαμβάνει την αρχική παραμονή στους 40°C για 4 λεπτά, την αύξηση με βήμα 5°C ανά λεπτό μέχρι τους 240°C , όπου περιμένει για 20 λεπτά. Η θερμοκρασία του injector και του ανιχνευτή είναι 250°C .

Ποσοτικοποίηση πτητικών ενώσεων

Ακολουθούν οι πρότυπες καμπύλες για τις ενώσεις που εμφανίζονται στον οίνο και εντοπίζονται στο GC-MS σύμφωνα με τη βαθμονόμηση που πραγματοποιήθηκε για τη ποσοτικοποίησή τους.

- Full scan

Πίνακας 4: Πρότυπες καμπύλες ενόσεων του κρασιού στο GC-MS (Full scan).

RT	Compound	Calibration curve	R ²
12.08	<i>2-methyl-1-propanol</i>	$y = 0.0029x + 0.0112$	0.9904
13.16	<i>isoamyl acetate</i>	$y = 0.0778x + 0.0105$	0.9924
17.21	<i>isoamyl alcohol</i>	$y = 0.0117x + 0.3729$	0.9919
19.80	<i>ethyl heptanoate</i>		
20.29	<i>1-hexanol</i>	$y = 0.0395x + 0.0768$	0.9883
21.19	<i>cis-3-hexen-1-ol</i>	$y = 0.1434x - 0.0051$	0.9946
21.44	<i>3-octanol</i>		
22.83	<i>ethyl octanoate</i>	$y = 0.1237x - 0.0030$	0.9980
16.66	<i>ethyl hexanoate</i>	$y = 0.1577x - 0.0007$	0.9993
28.50	<i>ethyl decanoate</i>	$y = 0.1646x - 0.0038$	0.9979
27.93	<i>butyric acid</i>	$y = 0.0763x - 0.0090$	0.9965
29.02	<i>isovaleric acid</i>	$y = 0.052x + 0.0040$	0.9857
30.59	<i>3-methyl-thio-propanol</i>	$y = 0.0396x + 0.0013$	0.9986
33.24	<i>2-phenyl-1-ethyl acetate</i>	$y = 0.0797x - 0.0095$	0.9957
33.45	<i>hexanoic acid</i>	$y = 0.1168x + 0.0187$	0.9959
35.50	<i>2-phenyl ethanol</i>	$y = 0.0382x + 0.1915$	0.9908
36.02	<i>heptanoic acid</i>		

- Selected Ion Monitoring

Πίνακας 5: Πρότυπες καμπύλες ενόσεων του κρασιού στο GC-MS (Selected Ion Monitoring).

Compound	Time Window	Calibration Curve	R ²
<i>isobutyl acetate</i>	9.8-11.9	$y = 0.2789x + 0.0008$	0.9998
<i>ethyl butyrate</i>		$y = 0.1588x + 0.0270$	0.9899
<i>ethyl-2-methyl butyrate</i>		$y = 0.211x - 0.0037$	0.9964
<i>ethyl-3-methyl butyrate</i>		$y = 0.1704x - 0.0041$	0.9895
<i>hexyl acetate</i>	17.0-20.3	$y = 0.0992x + 0.0154$	0.9889
<i>ethyl heptanoate</i>			
<i>cis-3-hexen-1-ol</i>	21.0-26.0	$y = 0.1432x - 0.0089$	0.9816
<i>3-octanol</i>			
<i>linalool</i>		$y = 0.1769x - 0.0012$	0.9996
<i>isobutyric acid</i>	26.1-28.7	$y = 0.0695x - 0.0027$	0.9990
<i>butyric acid</i>		$y = 0.0763x - 0.0090$	0.9965
<i>isovaleric acid</i>		$y = 0.1426x + 0.0139$	0.9905
<i>nerol</i>	30.7-33.0	$y = 0.1491x - 0.0024$	0.9993
<i>2-phenyl-ethyl acetate</i>	33.1-34.5	$y = 0.0675x + 0.0278$	0.9774
<i>b-damascenone</i>		$y = 0.3172x - 0.0024$	0.9909

<i>geraniol</i>		$y = 0.0769x - 0.0018$	0.9867
<i>heptanoic acid</i>	35.5-42.0		
<i>eugenol</i>		$y = 0.0503x - 0.0015$	0.9977

Έκφραση αποτελεσμάτων

Οι κορυφές που αντιστοιχούν στα εσωτερικά πρότυπα και στις ενώσεις για τις οποίες υπάρχουν πρότυπες καμπύλες εντοπίζονται και ολοκληρώνονται. Τα δεδομένα (peak area) μεταφέρονται σε αρχείο excel και υπολογίζονται οι λόγοι των ενώσεων με το αντίστοιχο εσωτερικό πρότυπο. Ο λόγος χρησιμοποιείται ως y στις εξισώσεις των πρότυπων καμπυλών και λύνονται ως προς x , το οποίο αντιστοιχεί στην συγκέντρωση της πτητικής ένωσης, εκφρασμένη σε mg/L.

2.4 Οργανοληπτική αξιολόγηση οίνων

Με σκοπό την αξιολόγηση του αρώματος των οίνων που παρήχθησαν, πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Συμμετείχαν 11 εκπαιδευμένοι δοκιμαστές, φοιτητές του Μεταπτυχιακού προγράμματος Οινολογίας, υποψήφιοι διδάκτορες, μεταδιδάκτορες και επιστημονικό προσωπικό του Εργαστηρίου. Για τους συγκεκριμένους οίνους πραγματοποιήθηκε την ίδια ημέρα γευσίγνωσία σε δύο στάδια.

Η οργανοληπτική αξιολόγηση έλαβε χώρα σε διαμορφωμένα booth στην ειδική αίθουσα οργανοληπτικού ελέγχου του εργαστηρίου Οινολογίας, στο υπόγειο του κτηρίου Χασιώτη, στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν με δοσομετρητή των 30mL σε γυάλινα ποτήρια ISO (σε σχήμα τουλίπας), κατάλληλα για οργανοληπτικό έλεγχο και κατόπιν καλύφθηκαν με καπάκι ώστε να μην απελευθερωθούν οι πτητικές ενώσεις.

Για την αξιολόγησή τους χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρονικό σύστημα (software) συλλογής δεδομένων του Εργαστηρίου, το "Compusense Cloud". Οι δοκιμαστές συνδέθηκαν από το κινητό τους με τους προσωπικούς κωδικούς πρόσβασης και αξιολόγησαν τα δείγματα τα οποία αντιστοιχούσαν σε έναν τυχαίο τριψήφιο αριθμό και δίνονταν με τυχαία σειρά στον κάθε εκπαιδευμένο δοκιμαστή, από το πρόγραμμα του "Compusense Cloud".

Στο πρώτο στάδιο της γευσίγνωσίας, βαθμολογήθηκε η ένταση του κάθε αρώματος σε κλίμακα από 1-5, όπου το "1" αντιστοιχούσε στη χαμηλότερη ένταση αρώματος και το "5" στην υψηλότερη. Κάθε δείγμα παρουσιαζόταν εις διπλούν στο πάνελ δοκιμαστών με διαφορετικό τυχαίο τριψήφιο αριθμό.

Τα αρώματα που αξιολογήθηκαν είναι τα ακόλουθα :

- Άρωμα Εσπεριδοειδών (γκρέιπφρουτ, λεμόνι, πορτοκάλι, κ.τ.λ.)
- Άρωμα λευκόσαρκων φρούτων (αχλάδι, μήλο, ροδάκινο)
- Άρωμα τροπικών φρούτων (μπανάνα, ανανάς, πεπόνι)
- Βοτανικά/Χορτώδη αρώματα (κομμένο γρασίδι, πράσινη πιπεριά, τσάι, ευκάλυπτος, κ.τ.λ.)
- Άρωμα ξηρών καρπών
- Άρωμα μαστίχας

- Οσμή χημικών ουσιών
- Οσμή μούχλας

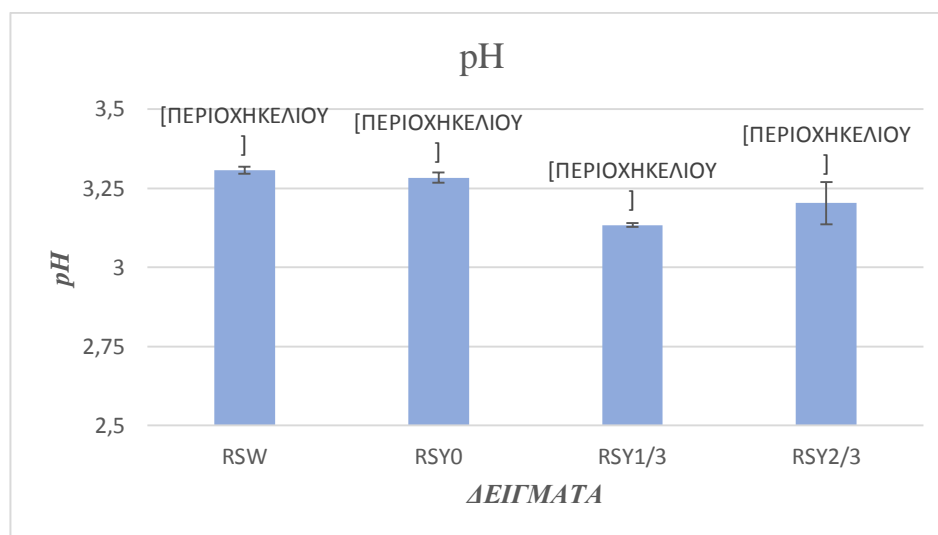
Το δεύτερο στάδιο, περιλάμβανε τη δοκιμασία κατάταξης (ranking test), όπου οι εκπαιδευμένοι δοκιμαστές κατέταξαν τα 4 δείγματα οίνου κατά αύξουσα σειρά έντασης του αρώματος της ρητίνης. Το "1" αντιστοιχούσε στον λιγότερο ρητινίτη οίνο ενώ το "4" στον περισσότερο.

2.5 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν στατιστικά με το πρόγραμμα στατιστικής ανάλυσης *JMP16*. Το Tukey's HSD (honest significant difference) test χρησιμοποιήθηκε για την σύγκριση των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται στη συνέχεια με το μέσο όρο και την τυπική απόκλιση (\pm) των επαναλήψεων. Με λατινικά γράμματα a, b, c, κοκ χαρακτηρίζεται η στατιστική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων με επίπεδο σημαντικότητας 5%, ενώ δείγματα με ίδιο γράμμα δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους.

3. Αποτελέσματα

3.1 Ενεργός οξύτητα – pH



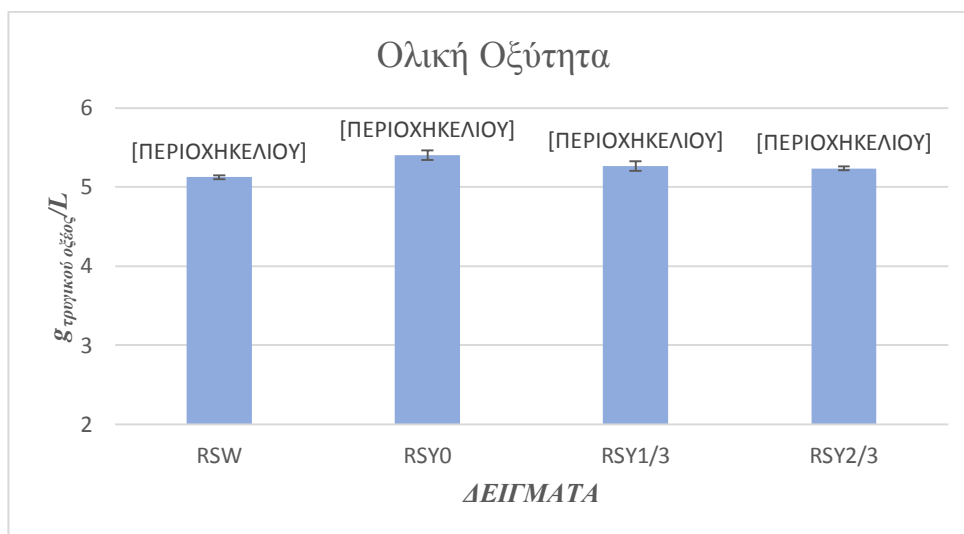
Διάγραμμα 1: Ενεργός οξύτητα των παραχθέντων οίνων.

Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζονται τα pH των παραχθέντων οίνων. Σε όλα τα δείγματα οι τιμές του pH κυμαίνονται από 3.1 έως 3.3. Η υψηλότερη τιμή εμφανίζεται στο RSW (δείγμα χωρίς προσθήκη ρητίνης) ενώ η χαμηλότερη στο RSY_{1/3} (προσθήκη ρητίνης στα 1/3 της ζύμωσης). Παρόλο που παρατηρείται στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων σε επίπεδο σημαντικότητας 5%, δεν επηρεάζεται η ποιότητα των οίνων καθώς οι τιμές του pH είναι αρκετά κοντινές σε όλα τα δείγματα.

Πίνακας 6: Ενεργός οξύτητα των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	pH	
RSW	3.31 ± 0.01	a
RSY ₀	3.29 ± 0.02	ab
RSY _{1/3}	3.13 ± 0.01	c
RSY _{2/3}	3.20 ± 0.06	bc

3.2 Ολική ή ογκομετρούμενη οξύτητα



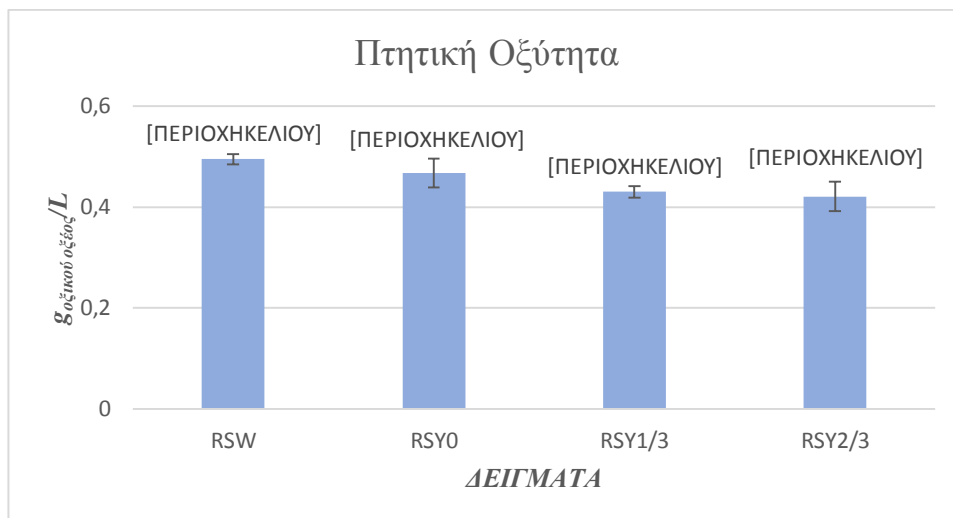
Διάγραμμα 2: Ολική (ογκομετρούμενη) οξύτητα των παραχθέντων οίνων.

Στους τελικούς οίνους, η ολική οξύτητα κυμαίνεται σε αναμενόμενα επίπεδα, από 5.1 έως 5.4 g τρυγικού οξέος/L. Η χαμηλότερη οξύτητα παρατηρείται στο δείγμα όπου δεν έχει γίνει προσθήκη ρητίνης κατά την αλκοολική ζύμωση ενώ η υψηλότερη τιμή στο RSY₀, όπου η εκχύλιση της ρητίνης πραγματοποιήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της ζύμωσης (προσθήκη ρητίνης στην έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης). Διαφορετικά γράμματα δηλώνουν στατιστικώς σημαντική διαφορά ανάμεσα σε όλους τους παραχθέντες οίνους.

Πίνακας 7: Ολική (ογκομετρούμενη) οξύτητα των παραχθέντων οίνων (g οξικού οξέος/L).

ΔΕΙΓΜΑ	ΟΛΙΚΗ ΟΞΥΤΗΤΑ (g τρυγικού οξέος/L)	
RSW	5.12 ± 0.02	c
RSY ₀	5.40 ± 0.06	a
RSY _{1/3}	5.26 ± 0.06	b
RSY _{2/3}	5.24 ± 0.02	bc

3.3 Πτητική οξύτητα



Διάγραμμα 3: Πτητική οξύτητα των παραχθέντων οίνων.

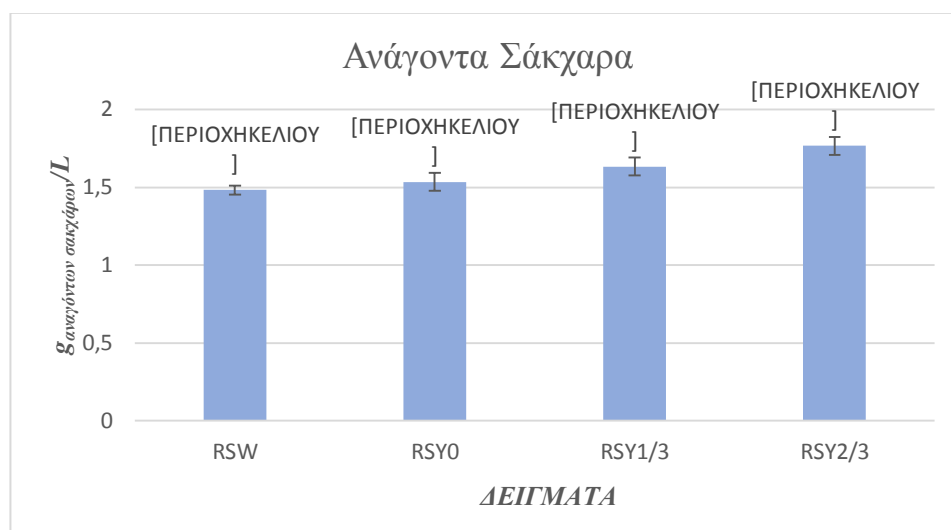
Στο Διάγραμμα 3 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις της πτητικής οξύτητας των οίνων εκφρασμένες σε g οξικού οξέος/L. Τα επίπεδα της πτητικής οξύτητας ήταν χαμηλά, κοντά στο 0.45 g οξικού οξέος/L. Η υψηλότερη τιμή εντοπίζεται στον οίνο Σαββατιανό χωρίς προσθήκη ρητίνης, RSW, με στατιστικώς σημαντική διαφορά από τα άλλα τρία δείγματα.

Όλοι οι οίνοι παρουσίασαν συγκεντρώσεις πτητικής οξύτητας εντός των νομοθετικών ορίων (< 1.1 g οξικού οξέος/L για λευκούς οίνους).

Πίνακας 8: Πτητική οξύτητα των παραχθέντων οίνων (g οξικού οξέος/L).

ΔΕΙΓΜΑ	ΠΤΗΤΙΚΗ ΟΞΥΤΗΤΑ (g οξικού οξέος/L)	
RSW	0.49 ± 0.01	a
RSY ₀	0.47 ± 0.03	ab
RSY _{1/3}	0.43 ± 0.01	b
RSY _{2/3}	0.42 ± 0.03	b

3.4 Ανάγοντα σάκχαρα



Διάγραμμα 4: Ανάγοντα σάκχαρα των παραχθέντων οίνων.

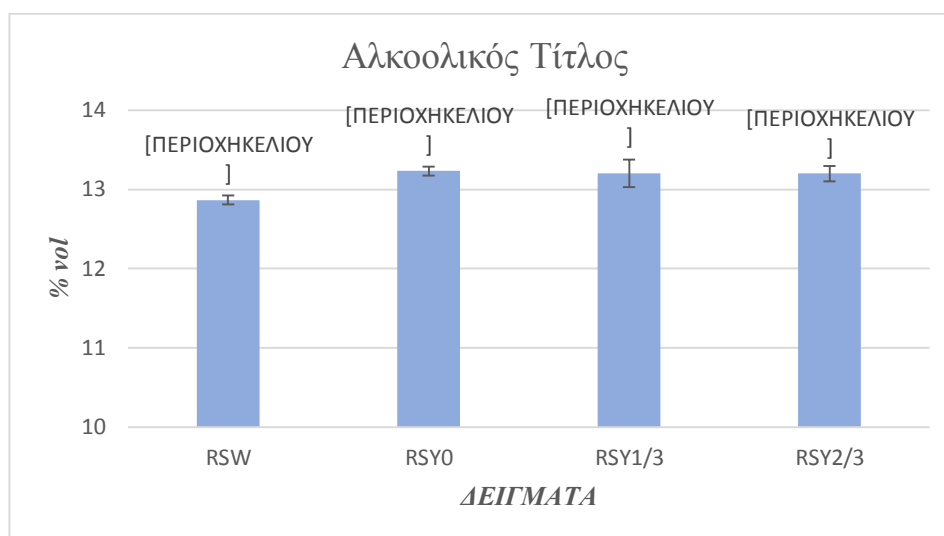
Στο Διάγραμμα 4 απεικονίζεται ο μέσος όρος των αναγόντων σακχάρων για τους οίνους. Η ρετσίνα που παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων είναι η RSY_{2/3}, όπου η έγχυση της ρητίνης πραγματοποιήθηκε στα $\frac{2}{3}$ της ζύμωσης. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των αναγόντων σακχάρων στους οίνους είναι μεγαλύτερη όσο πιο αργά χρονικά προστίθεται η ρητίνη, κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης.

Όλοι οι οίνοι χαρακτηρίζονται ως ξηροί σύμφωνα με την νομοθεσία ($< 2g_{\text{αναγόντων σακχάρων/L}}$).

Πίνακας 9: Ανάγοντα σάκχαρα των παραχθέντων οίνων (g/L).

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΝΑΓΟΝΤΑ ΣΑΚΧΑΡΑ (g/L)	
RSW	1.48 ± 0.03	c
RSY ₀	1.53 ± 0.06	bc
RSY _{1/3}	1.63 ± 0.06	ab
RSY _{2/3}	1.76 ± 0.06	a

3.5 Αλκοολικός Τίτλος



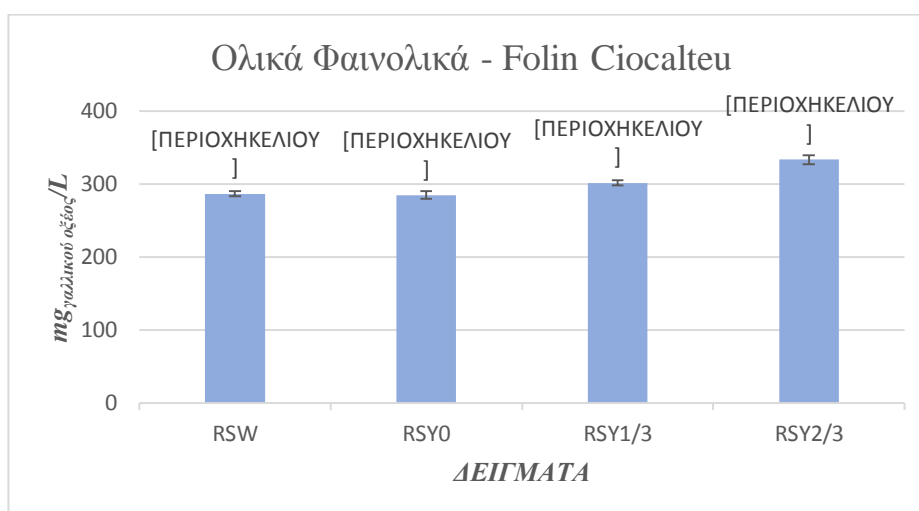
Διάγραμμα 5: Αλκοολικός Τίτλος των παραχθέντων οίνων.

Στους οίνους όπου έχει γίνει προσθήκη ρητίνης οι τιμές του αλκοολικού τίτλου δεν εμφανίζουν διαφορά και κυμαίνονται στο 13.20% vol. Χαμηλότερη τιμή εντοπίζεται στον οίνο χωρίς ρητίνη (12.87% vol), RSW, με στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0,05$) συγκριτικά με τις τρεις παραχθείσες ρετσίνες.

Πίνακας 10: Αλκοολικός Τίτλος παραχθέντων οίνων (% vol).

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΣ ΤΙΤΛΟΣ (% vol)	
RSW	12.87 ± 0.06	<i>b</i>
RSY ₀	13.23 ± 0.06	<i>a</i>
RSY _{1/3}	13.20 ± 0.17	<i>a</i>
RSY _{2/3}	13.20 ± 0.10	<i>a</i>

3.6 Μέθοδος Folin – Ciocalteu



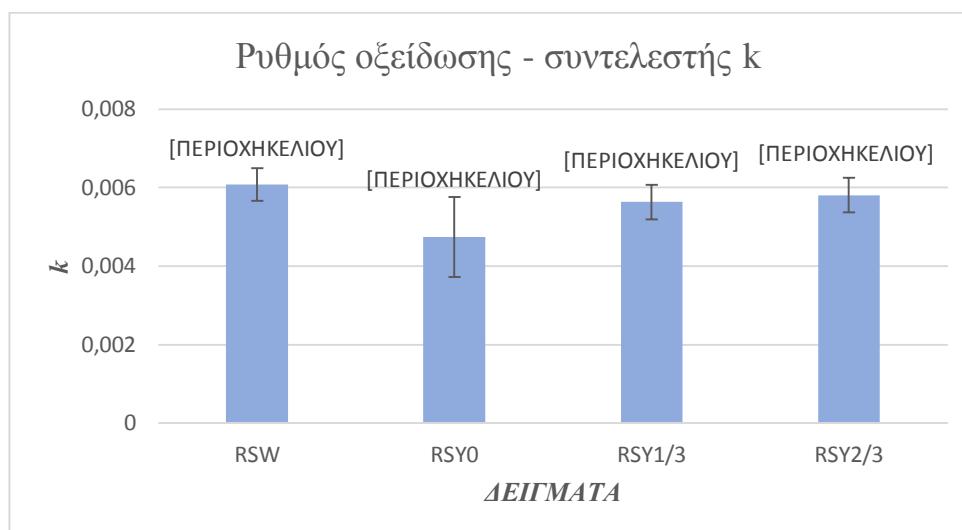
Διάγραμμα 6: Ολικά Φαινολικά (Μέθοδος Folin-Ciocalteu) των παραχθέντων οίνων.

Με την μέθοδο Folin – Ciocalteu παρατηρήθηκε ότι υψηλότερη συγκέντρωση ολικών φαινολικών παρουσίασε η ρετσίνα RSY_{2/3}, όπου η προσθήκη ρητίνης πραγματοποιήθηκε σε πιο αργό στάδιο της αλκοολικής ζύμωσης σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Οι οίνοι εμφανίζουν στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ τους. Εξαιρέση αποτελούν οι RSW και RSY₀ (καθόλου προσθήκη ρητίνης – προσθήκη ρητίνης σε αρχικό στάδιο), όπου οι συγκεντρώσεις είναι ~285 mg_{γαλλικού οξέος}/L και δεν εμφανίζουν στατιστικώς σημαντική διαφορά.

Πίνακας 111: Ολικά Φαινολικά (Μέθοδος Folin-Ciocalteu) των παραχθέντων οίνων (mg_{γαλλικού οξέος}/L).

ΔΕΙΓΜΑ	Folin – Ciocalteu (mg _{γαλλικού οξέος} /L)	
RSW	286.50 ± 3.62	c
RSY ₀	284.83 ± 4.97	c
RSY _{1/3}	301.50 ± 3.27	b
RSY _{2/3}	333.33 ± 6.44	a

3.7 Test ταχείας αμαύρωσης



Διάγραμμα 7: Ρυθμός οξείδωσης των παραχθέντων οίνων.

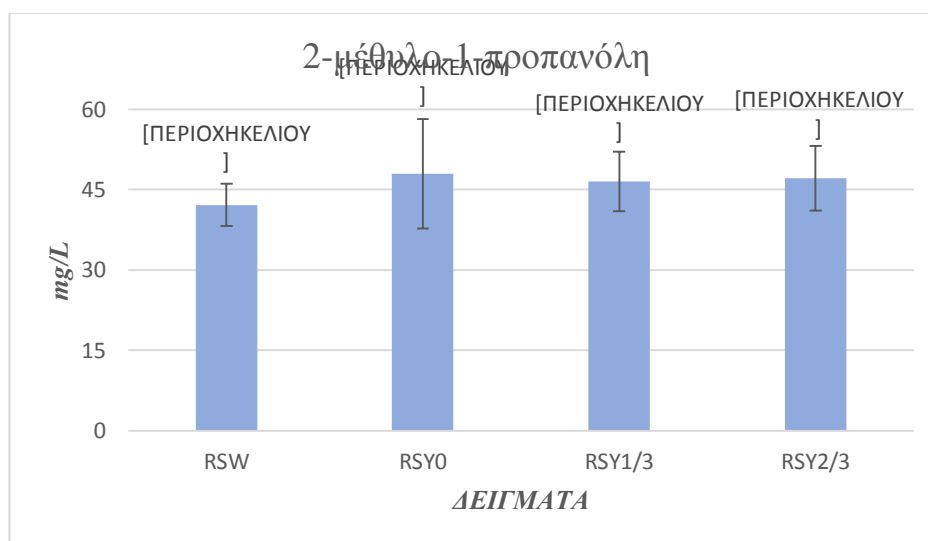
Ο συντελεστής k χαρακτηρίζει την ταχύτητα μεταβολής του χρώματος των οίνων. Όσο χαμηλότερη τιμή έχει, τόσο πιο αργά θα εμφανιστούν οι καφέ αποχρώσεις οξείδωσης στους οίνους. Στο παράρτημα παρουσιάζονται για κάθε επανάληψη των δειγμάτων η καμπύλη μεταβολής της απορρόφησης του μήκους κύματος στα 420 nm σε σχέση με το χρόνο και ο συντελεστής k . Μικρότερο ρυθμό οξείδωσης εμφανίζει το δείγμα RSY₀ όπου καθ' όλη τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης ο οίνος βρίσκεται σε επαφή με τη ρητίνη και πραγματοποιείται η εκχύλιση της. Πιθανόν αυτό να οφείλεται στις αντιοξειδωτικές ιδιότητες που προσδίδει η ρητίνη στους οίνους. Η ρετσίνα RSY₀ παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική διαφορά με τους άλλους τρεις οίνους ($p < 0,05$).

Πίνακας 112: Συντελεστής ρυθμού μεταβολή χρώματος (k).

ΔΕΙΓΜΑ	Συντελεστής ρυθμού μεταβολής χρώματος (k)	
RSW	0.0060 ± 0.0004	a
RSY ₀	0.0047 ± 0.0010	b
RSY _{1/3}	0.0056 ± 0.0004	a
RSY _{2/3}	0.0058 ± 0.0004	a

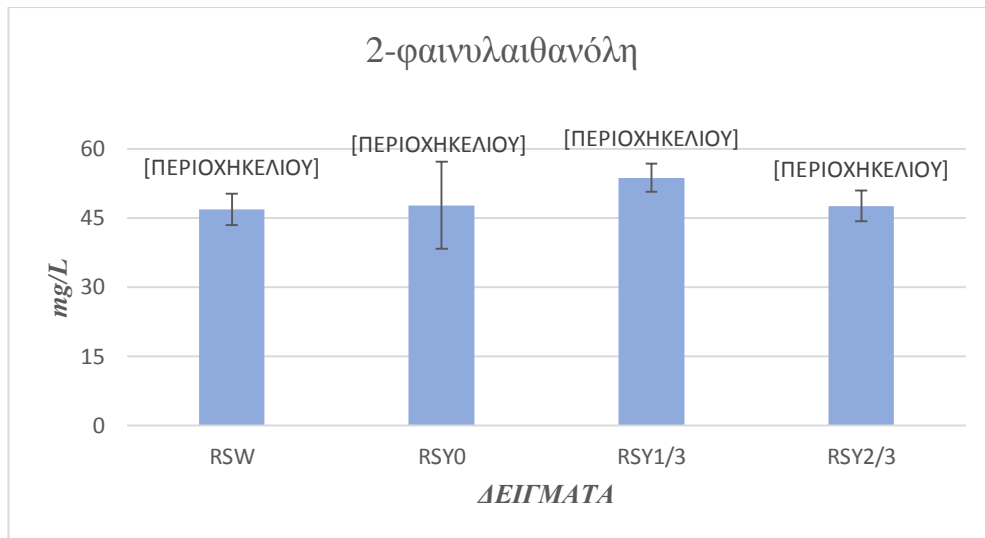
3.8 Πτητικές ενώσεις

3.8.1 Αλκοόλες



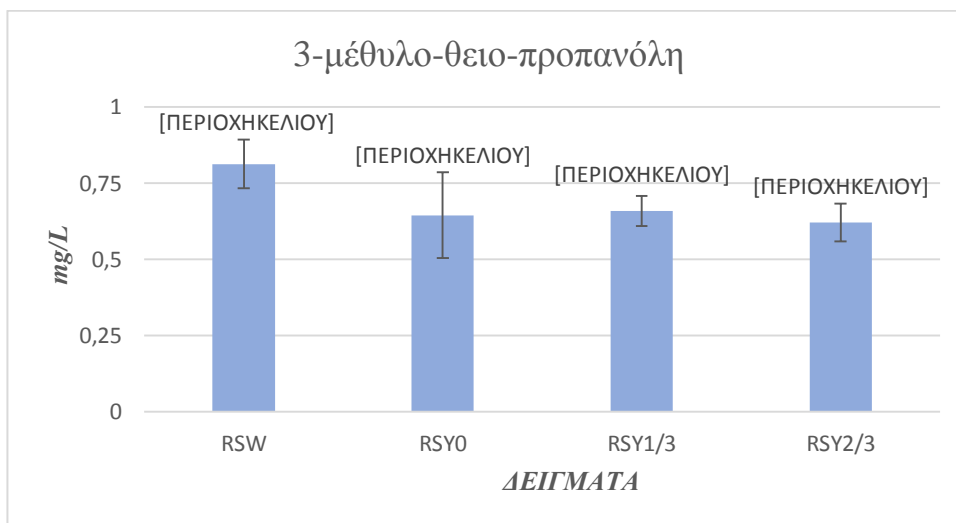
Διάγραμμα 8: Συγκέντρωση της 2-μέθυλο-1-προπανόλης στους παραχθέντες οίνους.

Οι συγκεντρώσεις της 2-μεθυλο-1-προπανόλης των παραχθέντων οίνων κυμαίνονται στις ίδιες τιμές. Ελαφρώς χαμηλότερη τιμή εμφανίζει ο οίνος RSW, όπου δεν έχει πραγματοποιηθεί προσθήκη ρητίνης κατά την αλκοολική ζύμωση. Τα δείγματα δεν παρουσιάζουν στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ τους. Η 2-μεθυλο-1-προπανόλη εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης στα δείγματα προσδίδει θετικά αρώματα στον οίνο. Αντιθέτως ανώτερες αλκοόλες σε υψηλή συγκέντρωση (>300-400 mg/L) δίνουν ανεπιθύμητες καυστικές οσμές.



Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση της 2-φαινυλαιθανόλης στους παραχθέντες οίνους.

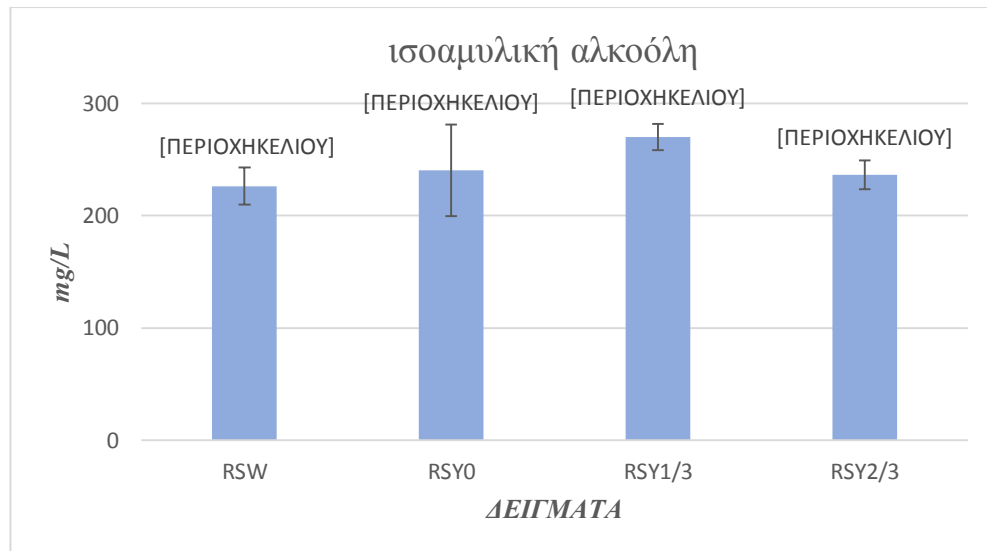
Η υψηλότερη συγκέντρωση της 2-φαινυλαιθανόλης εντοπίζεται στην ρετσίνα RSY_{1/3} (προσθήκη ρητίνης στο 1/3 της αλκοολικής ζύμωσης) χωρίς όμως να παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση, αφού τα δείγματα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους. Η 2-φαινυλαιθανόλη δίνει ευχάριστα αρώματα λουλουδιών και τριαντάφυλλου στους οίνους.



Διάγραμμα 10: Συγκέντρωση της 3-μέθυλο-θειο-προπανόλης των παραχθέντων οίνων.

Η 3-μέθυλο-θειο-προπανόλη εμφανίζεται σε υψηλότερη συγκέντρωση στον οίνο χωρίς προσθήκη ρητίνης, RSW. Το δείγμα αυτό παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σχέση με τα δείγματα RSY₀ και RSY_{2/3}.

Η θειόλη δίνει αρώματα ωμής πατάτας και σόγιας στους οίνους.



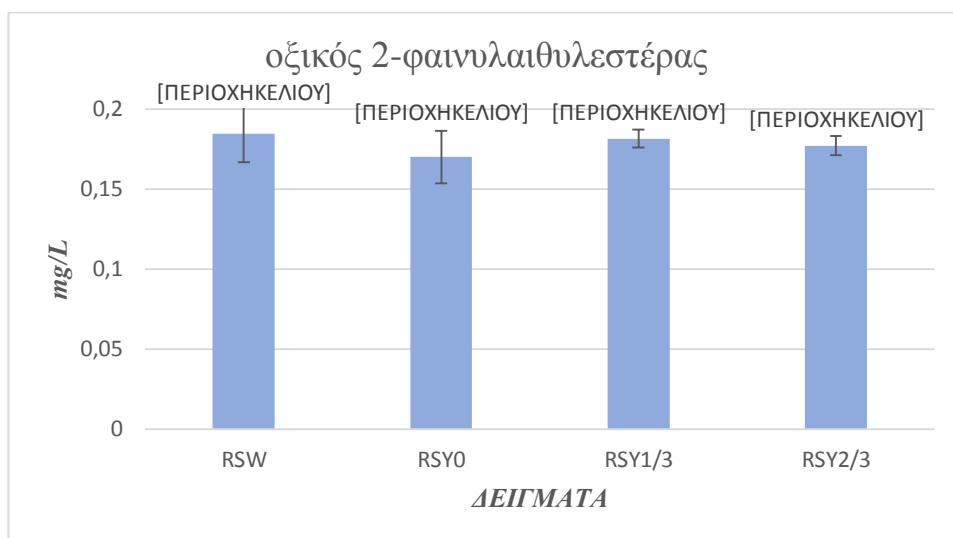
Διάγραμμα 11: Συγκέντρωση της ισοαμυλικής αλκοόλης στους παραχθέντες οίνους.

Οι παραχθέντες οίνοι στο Διάγραμμα 11 δεν εμφανίζουν στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ τους. Η υψηλότερη συγκέντρωση της ισοαμυλικής αλκοόλης συναντάται στο RSY_{1/3} ενώ η χαμηλότερη, με μικρή διαφορά, στο RSW.

Η ισοαμυλική αλκοόλη δίνει ανεπιθύμητα αρώματα σε όλους τους οίνους, όπως οσμή διαλύτη.

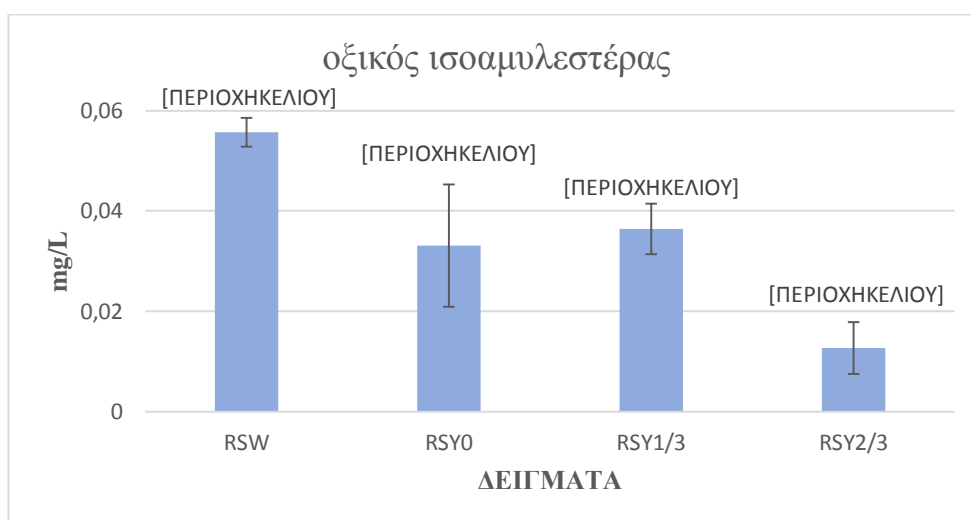
Συνοψίζοντας μπορούμε να επισημάνουμε ότι η αλκοόλη 3-μέθυλο-θειο-προπανόλη είναι η μοναδική αλκοόλη που διαφέρει στατιστικώς σημαντικά μεταξύ των τεσσάρων δειγμάτων. Οι υψηλότερες και χαμηλότερες συγκεντρώσεις διαφέρουν σε κάθε αλκοόλη, ενώ δεν παρατηρείται μεγάλη απόκλιση μεταξύ των συγκεντρώσεων για την 2-μεθυλο-1-προπανόλη. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι η ρετσίνα RSY_{2/3} δεν συναντάται ούτε στις υψηλότερες αλλά ούτε στις χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων.

3.8.2 Εστέρες



Διάγραμμα 12: Συγκέντρωση του οξικού 2-φαινυλαιθυλεστέρα στους παραχθέντες οίνους.

Οι συγκεντρώσεις του οξικού 2-φαινυλαιθυλεστέρα των τεσσάρων οίνων κυμαίνονται στις ίδιες τιμές (0.17-0.18 mg/L) και κανένα δείγμα δεν διαφέρει στατιστικώς σημαντικά από τα άλλα. Ο εστέρας αυτός είναι υπεύθυνος για αρώματα λουλουδιών, τριαντάφυλλου, φρούτων και μελιού.

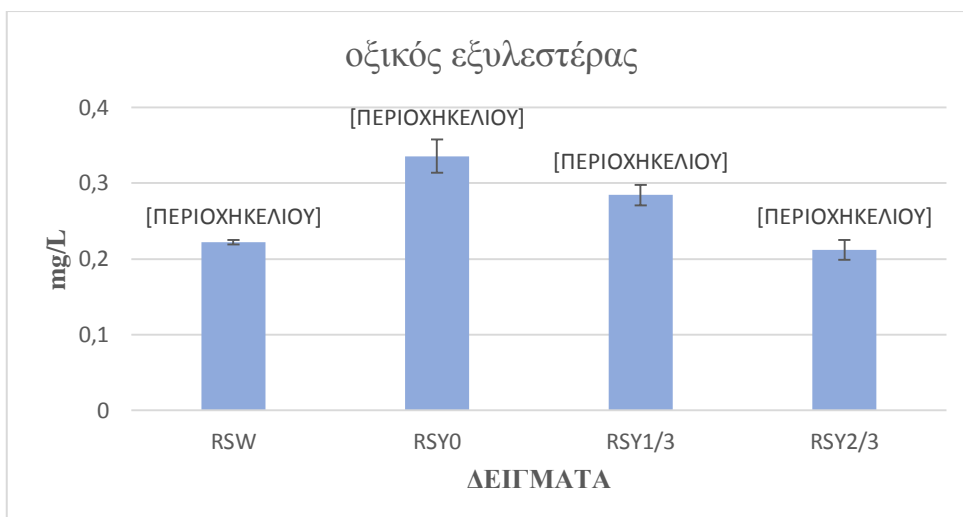


Διάγραμμα 13: Συγκέντρωση του οξικού ισοαμυλεστέρα στους παραχθέντες οίνους.

Η υψηλότερη τιμή του οξικού ισοαμυλεστέρα εντοπίζεται στον οίνο Σαββατιανό χωρίς προσθήκη ρητίνης, RSW. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του εστέρα στο δείγμα RSY_{2/3} εμφανίζεται αρκετά χαμηλή συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα.

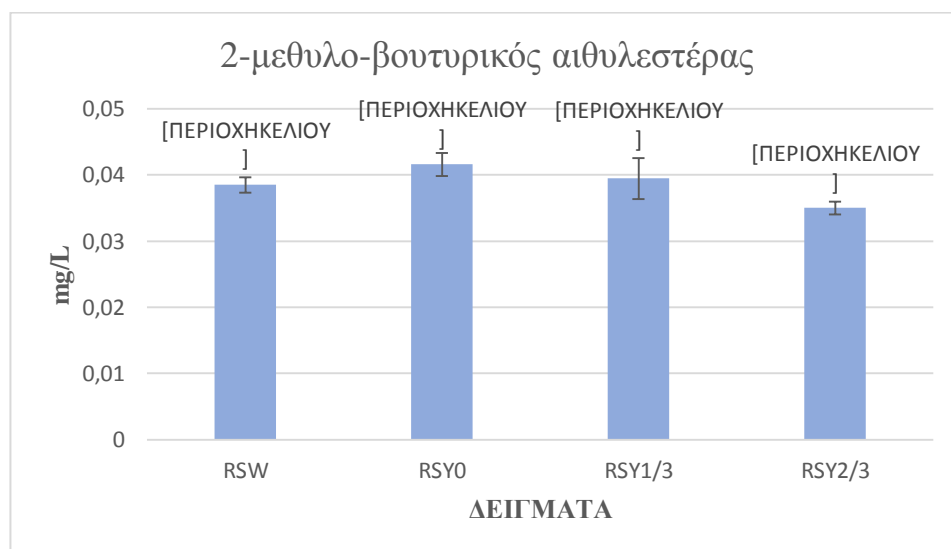
Ο οίνος αυτός παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο σημαντικότητας 5% συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα. Στατιστικώς σημαντική διαφορά παρατηρείται επίσης ανάμεσα στα δείγματα RSW και RSY₀.

Ο οξικός ισοαμυλεστέρας προσδίδει αρώματα μπανάνας, αχλαδιού και μήλου.



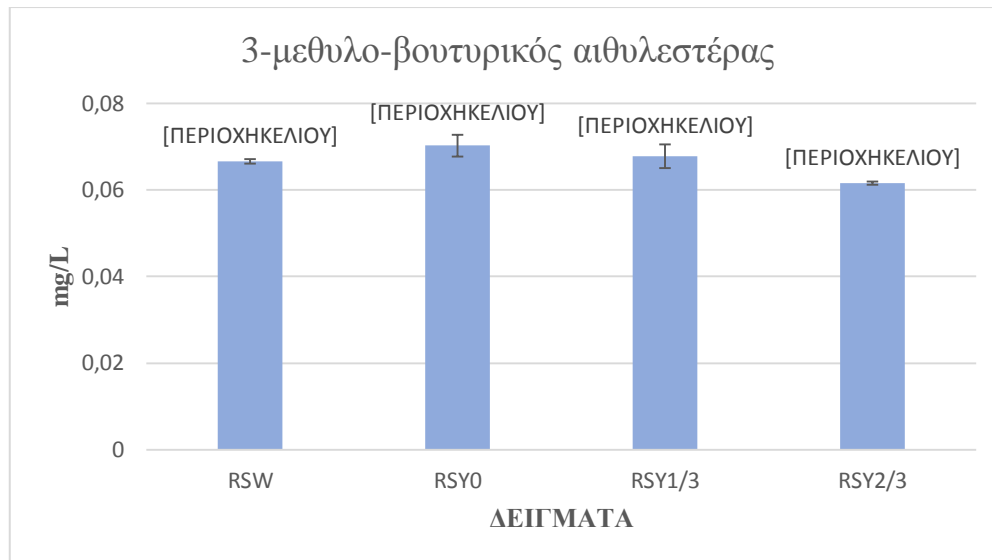
Διάγραμμα 14: Συγκέντρωση του οξικού εξυλεστέρα των παραχθέντων οίνων.

Σε αντίθεση με το προηγούμενο διάγραμμα, (Διάγραμμα 13) στη ρετσίνα RSY₀ περιέχεται η υψηλότερη συγκέντρωση του οξικού εξυλεστέρα, ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στο RSW και το RSY_{2/3}. Παρατηρείται στατικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο σημαντικότητας 5% τόσο ανάμεσα στα δείγματα RSY₀ και RSY_{1/3} όσο και στα δείγματα αυτά συγκριτικά με τους άλλους παραχθέντες οίνους. Ο οξικός εξυλεστέρας είναι υπεύθυνος για γλυκά αρώματα στους οίνους.



Διάγραμμα 15: Συγκέντρωση του 2-μεθυλο-βουτυρικού αιθυλεστέρα των παραχθέντων οίνων.

Η χαμηλότερη συγκέντρωση του 2-μεθυλο-βουτυρικού αιθυλεστέρα εντοπίζεται στο RSY_{2/3} (προσθήκη ρητίνης στα ²/₃ της αλκοολικής ζύμωσης). Το δείγμα αυτό εμφανίζει στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο σημαντικότητας 5% σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Οι συγκεντρώσεις στους υπόλοιπους οίνους κυμαίνονται περίπου στις ίδιες τιμές. Ο 2-μεθυλο-βουτυρικός αιθυλεστέρας προσφέρει αρώματα τσιγλόφουσκας και φράουλας στους οίνους.



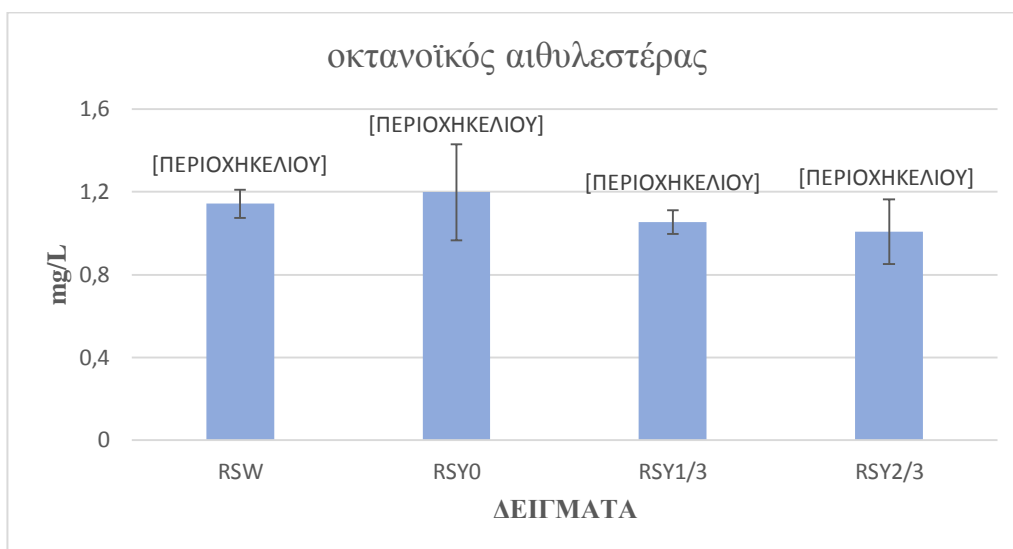
Διάγραμμα 16: Συγκέντρωση του 3-μεθυλο-βουτυρικού αιθυλεστέρα των παραχθέντων οίνων.

Η χαμηλότερη συγκέντρωση του 3-μεθυλο-βουτυρικού αιθυλεστέρα παρατηρείται ξανά στο RSY_{2/3} (όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 15), ενώ οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων RSW, RSY₀ και RSY_{1/3} κυμαίνονται ξανά στις ίδιες τιμές. Στατιστικώς σημαντική διαφορά ($p < 0,05$) εμφανίζει η ρετσίνα RSY_{2/3}.

Ο 3-μεθυλο-βουτυρικός αιθυλεστέρας δίνει αρώματα κυρίως πράσινων φρούτων αλλά και φράουλας.

Συμπερασματικά, οι εστέρες οξικός εξυλεστέρας, 2-μεθυλο-βουτυρικός αιθυλεστέρας και 3-μεθυλο-βουτυρικός αιθυλεστέρας βρίσκονται σε υψηλότερη συγκέντρωση στη ρετσίνα RSY₀. Η εκχύλιση της ρητίνης καθ' όλη τη διάρκεια της ζύμωσης συνέβαλε στην αύξηση της συγκέντρωσης αυτών των εστέρων και κατ' επέκταση των αρωμάτων που οφείλονται σε αυτούς. Τα αρώματα του 2-μεθυλο-βουτυρικού αιθυλεστέρα και του 3-μεθυλο-βουτυρικού αιθυλεστέρα δεν διαφέρουν και βρίσκονται στην ίδια αρωματική παλέτα των φρούτων. Αντιθέτως, ο οξικός ισοαμυλεστέρας εντοπίζεται στην RSY₀ σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση, με μεγάλη απόκλιση από τα υπόλοιπα δείγματα, χωρίς όμως να παρατηρείται στατιστικώς σημαντική διαφορά. Οι συγκεντρώσεις του οξικού 2-φαινυλαιθυλεστέρα κυμαίνονται στις ίδιες τιμές για όλους τους παραχθέντες οίνους. Ο οξικός εξυλεστέρας βρίσκεται σε χαμηλές και παραπλήσιες τιμές στους οίνους με εξαίρεση το RSY₀.

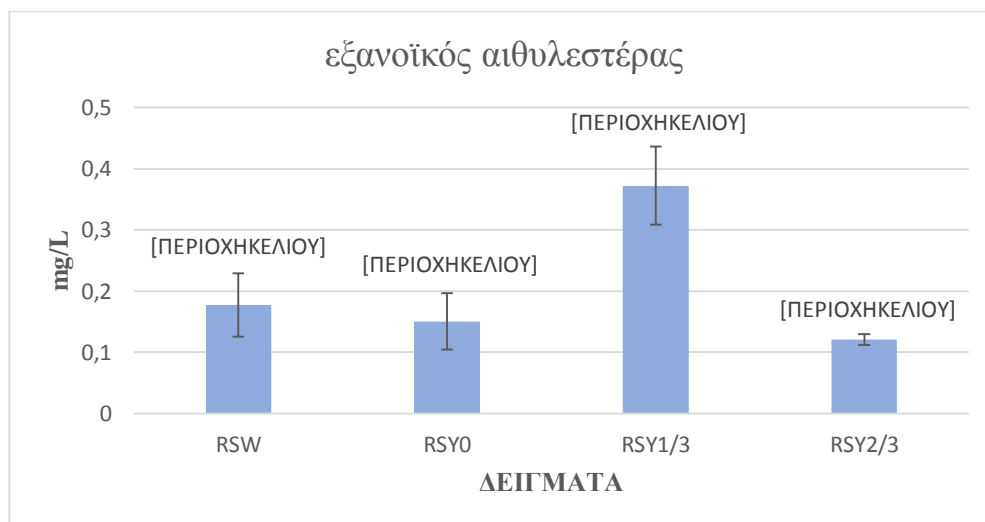
3.8.3 Εστέρες λιπαρών οξέων



Διάγραμμα 17: Συγκέντρωση του οκτανοϊκού αιθυλεστέρα των παραχθέντων οίνων.

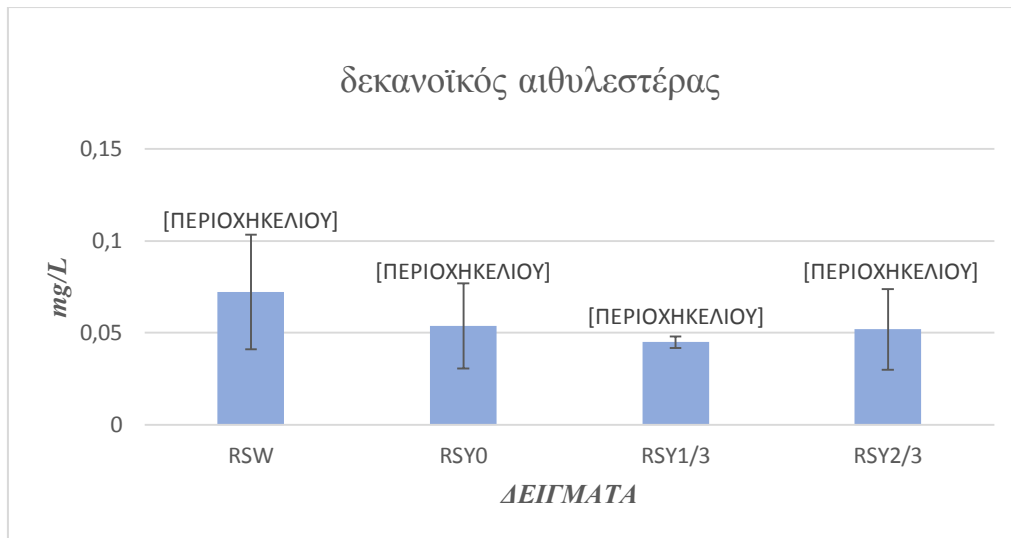
Στο δείγμα όπου η ρητίνη προστέθηκε στην αρχή της αλκοολικής ζύμωσης (εμβολιασμός), RSY₀, εντοπίζεται η υψηλότερη συγκέντρωση του οκτανοϊκού αιθυλεστέρα, ενώ η χαμηλότερη συγκέντρωση στο δείγμα RSY_{2/3}. Δεν παρατηρείται στατιστικώς σημαντική διαφορά.

Ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας δίνει γλυκά αρώματα από σαπούνη και ώριμων φρούτων, όπως μπανάνας και αχλαδιού.



Διάγραμμα 18: Συγκέντρωση του εξανοϊκού αιθυλεστέρα των παραχθέντων οίνων.

Η υψηλότερη συγκέντρωση του εξανοϊκού αιθυλεστέρα– με σημαντική διαφορά από τις υπόλοιπες– παρατηρείται στο δείγμα RSY_{1/3}, ενώ οι χαμηλότερες στο RSY₀ και το RSY_{2/3}. Η ρετσίνα RSY_{1/3} (προσθήκη ρητίνης στα 1/3 της αλκοολικής ζύμωσης) εμφανίζει στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους οίνους. Χαρακτηριστικά αρώματα που οφείλονται στον εξανοϊκό αιθυλεστέρα είναι αυτά του πράσινου μήλου και του αλκοολούχου ποτού, brandy.



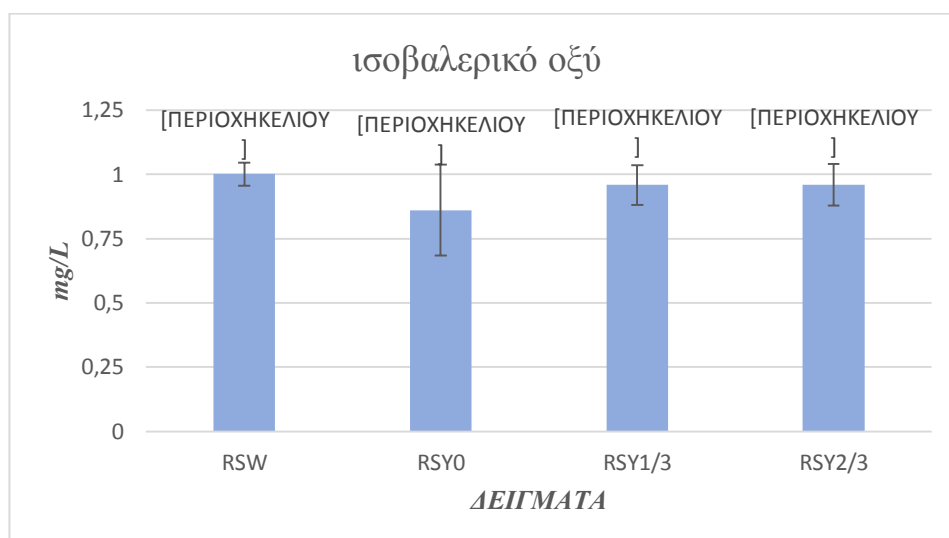
Διάγραμμα 19: Συγκέντρωση του δεκανοϊκού αιθυλεστέρα των παραθθέντων οίνων.

Ο οίνος που δεν περιέχει ρητίνη παρουσιάζει την πιο υψηλή συγκέντρωση του δεκανοϊκού αιθυλεστέρα συγκριτικά με τις παραχθείσες ρετσίνες, ενώ η χαμηλότερη εμφανίζεται στο δείγμα RSY_{1/3}. Δεν παρουσιάζεται στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων.

Ο δεκανοϊκός αιθυλεστέρας δίνει ανθικά αρώματα και οσμές σαπουνιού.

Παρατηρείται λοιπόν ότι στη Ρετσίνα RSY_{2/3} βρίσκονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις οι οκτανοϊκός αιθυλεστέρας και εξανοϊκός αιθυλεστέρας. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στην παραχθείσα ρετσίνα RSY_{1/3}, συναντάται τόσο η υψηλότερη συγκέντρωση του εξανοϊκού αιθυλεστέρα όσο και η χαμηλότερη του δεκανοϊκού αιθυλεστέρα.

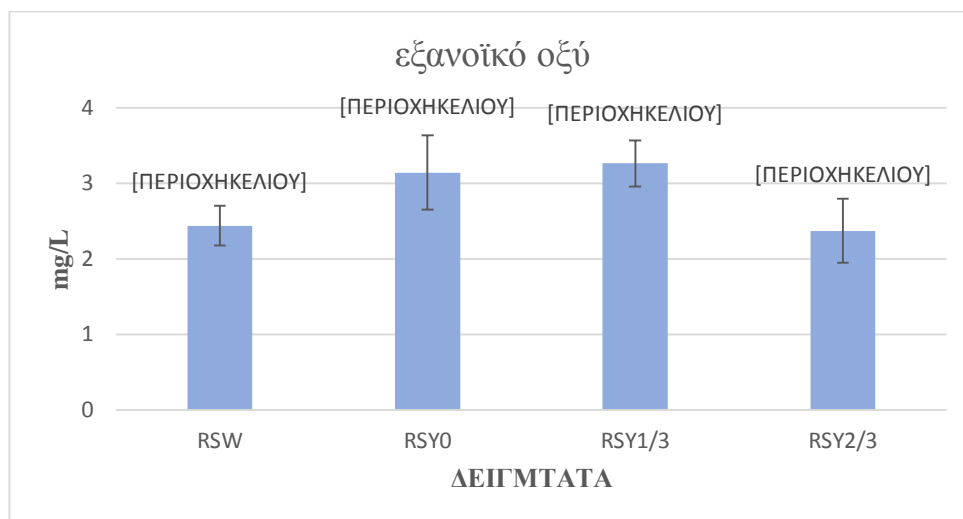
3.8.4 Πτητικά Οξέα



Διάγραμμα 20: Συγκέντρωση του ισοβαλερικού οξέος των παραθθέντων οίνων.

Οι συγκεντρώσεις του ισοβαλερικού οξέος κυμαίνονται σε παρόμοιες τιμές, ενώ μικρή διαφορά παρατηρείται στο δείγμα όπου η προσθήκη ρητίνης πραγματοποιήθηκε στην αρχή της αλκοολικής ζύμωσης, RSY₀. Καμία στατιστικώς σημαντική διαφορά δεν παρατηρείται μεταξύ των δειγμάτων.

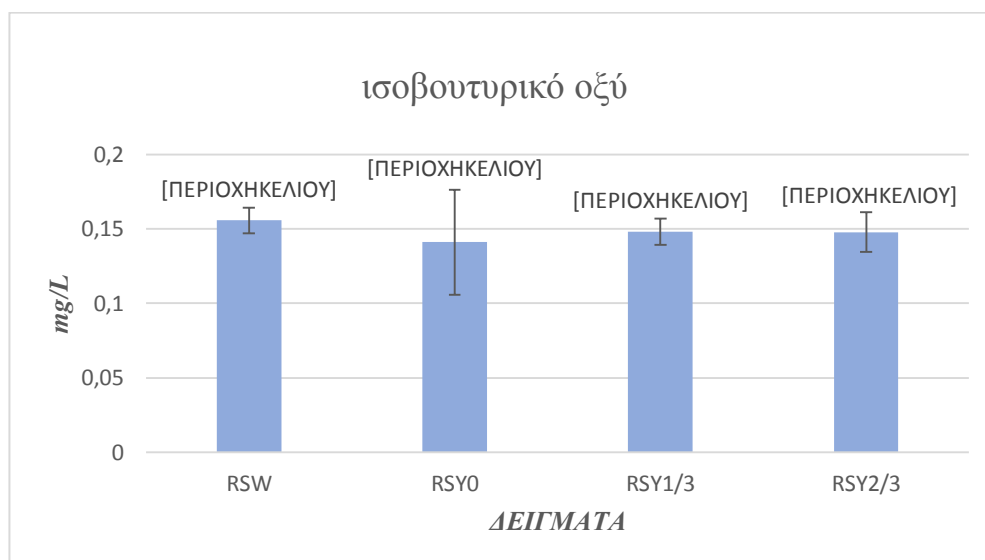
Το ισοβαλερικό οξύ δίνει δυσάρεστα αρώματα, όπως οσμές από τυρί και ταγγίσματος.



Διάγραμμα 21: Συγκέντρωση του εξανοϊκού οξέος των παραχθέντων οίνων.

Η υψηλότερη συγκέντρωση εξανοϊκού οξέος παρατηρείται στη ρετσίνα RSY_{1/3}, ενώ οι χαμηλότερες εντοπίζονται στα δείγματα RSW και RSY_{2/3} που κυμαίνονται στις ίδιες τιμές. Δεν προκύπτει στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των οίνων ($p < 0.05$).

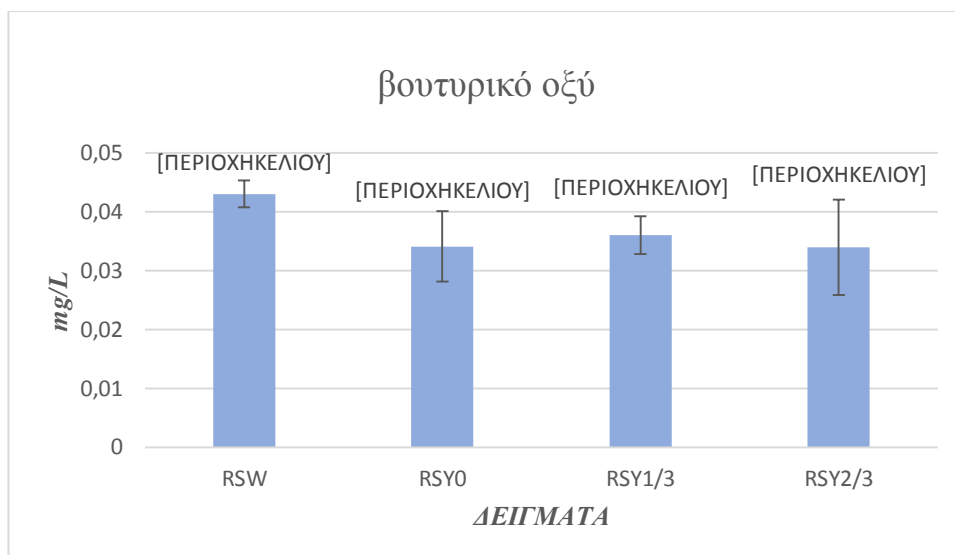
Το εξανοϊκό οξύ προσδίδει στους οίνους καυστική οσμή και όξινα αρώματα, όπως ξύδι.



Διάγραμμα 22: Συγκέντρωση του ισοβουτυρικού οξέος των παραχθέντων οίνων.

Σε κανένα από τα παραπάνω δείγματα δεν παρατηρείται στατιστικώς σημαντική διαφορά σε επίπεδο σημαντικότητας 5%. Η υψηλότερη συγκέντρωση του ισοβουτυρικού οξέος εντοπίζεται στον οίνο χωρίς ρητίνη, RSW, ενώ η χαμηλότερη στο RSY₀.

Το ισοβουτυρικό οξύ δεν έχει έντονα και καυστικά αρώματα.

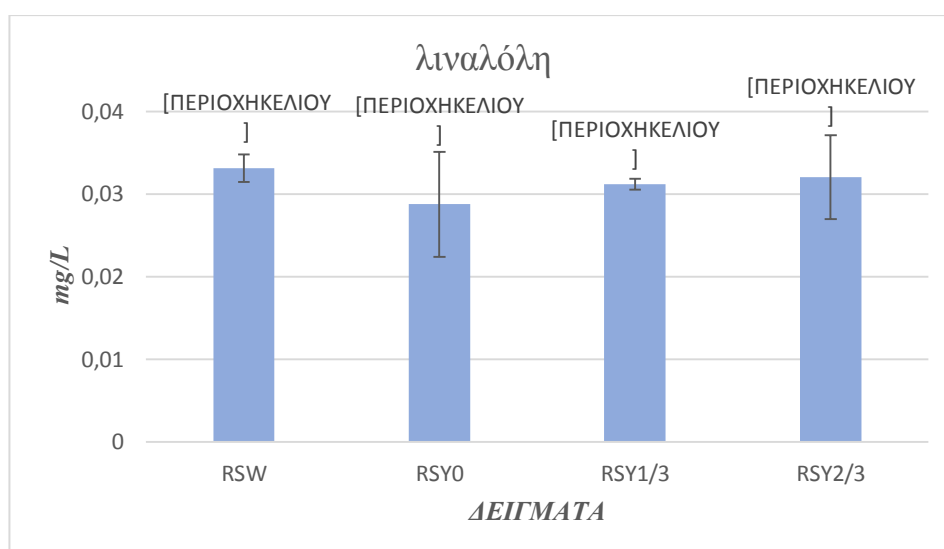


Διάγραμμα 23: Συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος στους παραχθέντες οίνους.

Η υψηλότερη συγκέντρωση βουτυρικού οξέος εντοπίζεται ξανά στον οίνο Σαββατιανό χωρίς ρητίνη, ενώ η χαμηλότερη στο RSY₀ που βρίσκεται στις ίδιες τιμές με το RSY_{2/3}. Δεν παρατηρείται στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ τους. Το βουτυρικό οξύ εμφανίζει πιο έντονες και χαρακτηριστικές καυστικές οσμές.

Συνοψίζοντας, παρατηρείται ότι στη ρετσίνα RSY₀ όλα τα οξέα- ισοβαλερικό, εξανοϊκό, ισοβουτυρικό, βουτυρικό -, εντοπίζονται στη χαμηλότερη συγκέντρωση. Το εξανοϊκό οξύ βρίσκεται σε αρκετά υψηλή συγκέντρωση στη ρετσίνα RSY_{1/3} συγκριτικά με τα άλλα δείγματα, χωρίς να παρατηρείται στατιστικώς σημαντική διαφορά. Τα υπόλοιπα τρία οξέα, ισοβαλερικό, ισοβουτυρικό και βουτυρικό, εμφανίζονται με μικρή διαφορά σε υψηλότερες τιμές στον οίνο χωρίς ρητίνη, RSW.

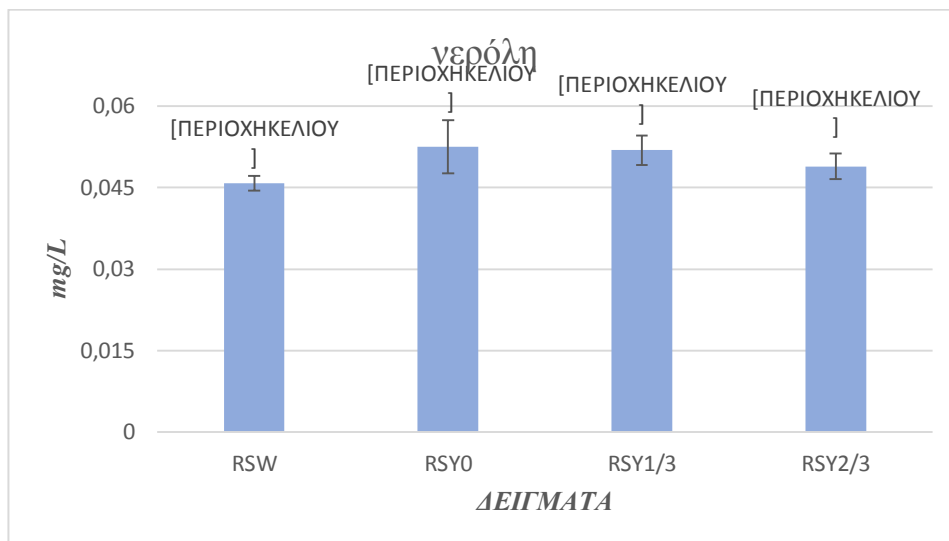
3.8.5 Τερπένια



Διάγραμμα 24: Συγκέντρωση της λιναλόλης των παραχθέντων οίνων.

Η ρετσίνα με τη χαμηλότερη συγκέντρωση λιναλόλης είναι η RSY₀, ενώ με την υψηλότερη συγκέντρωση εμφανίζεται ο οίνος Σαββατιανό, RSW, χωρίς να διαφέρει στατιστικά από τις άλλες περιπτώσεις.

Η λιναλόλη δίνει κυρίως αρώματα τριαντάφυλλου αλλά και εσπεριδοειδών.



Διάγραμμα 25: Συγκέντρωση της νερόλης των παραχθέντων οίνων.

Σε αντίθεση με το Διάγραμμα 24, η χαμηλότερη συγκέντρωση νερόλης εντοπίζεται στον οίνο Σαββατιανό χωρίς προσθήκη ρητίνης, ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στους ρητινίτες οίνους RSY₀ και RSY_{1/3}.

Ο οίνος με τη χαμηλότερη συγκέντρωση διαφέρει στατιστικώς σημαντικά σε σχέση με τα RSY₀ και RSY_{1/3}.

Η νερόλη δίνει ευχάριστα αρώματα γλυκού τριαντάφυλλου.

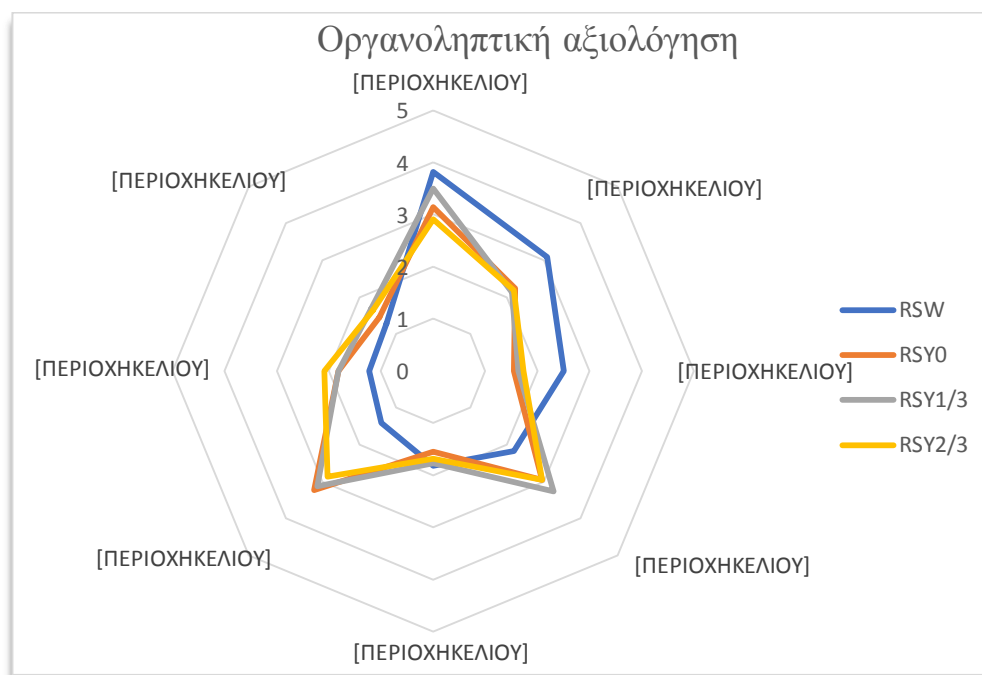
Οι συγκεντρώσεις των δυο τερπενίων κυμαίνονται στις ίδιες τιμές στους οίνους. Σε υψηλότερη συγκέντρωση εμφανίζεται η νερόλη στους οίνους όπου έχει προστεθεί η ρητίνη (σε διαφορετικά χρονικά στάδια της αλκοολικής ζύμωσης). Η λιναλόλη βρίσκεται σε υψηλότερη συγκέντρωση στο δείγμα όπου δεν έχει γίνει προσθήκη ρητίνης, RSW, ενώ αντιθέτως η νερόλη σε χαμηλότερες τιμές στον ίδιο οίνο. Η νερόλη του δείγματος RSW διαφέρει στατιστικώς σημαντικά από τα υπόλοιπα δείγματα. Χαρακτηριστικό άρωμα των τερπενίων αυτών είναι το τριαντάφυλλο.

Στους τέσσερις παραχθέντες οίνους πραγματοποιήθηκαν δοκιμές και με βάση standards που χρησιμοποιήθηκαν στο GC-MS, παρατηρήθηκε ότι υπάρχει το τερπένιο α-πινένιο στα τρία δείγματα όπου προστέθηκε (σε διαφορετικά στάδια της αλκοολικής ζύμωσης) ρητίνη πέυκης Χαλεπίου. Δεν εντοπίστηκε στο δείγμα RSW (οίνος χωρίς προσθήκη ρητίνης). Στις παραχθείσες ρετσίνες το α-πινένιο βρέθηκε κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης και δεν ήταν δυνατόν να ποσοτικοποιηθεί. Ωστόσο, εντοπίστηκε κατά τη διάρκεια της οργανοληπτικής αξιολόγησης των οίνων.

Στο παράρτημα παρουσιάζονται αναλυτικά οι πίνακες των συγκεντρώσεων των πτητικών ενώσεων των παραχθέντων οίνων.

3.9 Οργανοληπτική Αξιολόγηση Οίνων

3.9.1 Περιγραφική ανάλυση



Διάγραμμα 26: Οργανοληπτική αξιολόγηση των παραχθέντων οίνων.

Στόχος του πρώτου σταδίου γευσιγνωσίας που πραγματοποιήθηκε ήταν να εντοπιστούν οι διαφορές στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων οίνων. Οι δοκιμαστές αξιολόγησαν και βαθμολόγησαν τα τέσσερα δείγματα ως προς αρώματα εσπεριδοειδών, λευκόσαρκων και τροπικών φρούτων, ξηρών καρπών και μαστίχας, καθώς επίσης ως προς χορτώδη/βοτανικά αρώματα και οσμές χημικών ουσιών και μούχλας.

Είναι αξιοσημείωτο ότι, οι τρεις οίνοι Σαββατιανό που περιέχουν ρητίνη αξιολογήθηκαν από τους δοκιμαστές ότι εμφανίζουν ίδια αρώματα σε αντίθεση με το δείγμα Σαββατιανό, όπου δεν έχει πραγματοποιηθεί προσθήκη ρητίνης σε κανένα στάδιο της αλκοολικής ζύμωσης.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 26 παρατηρείται ότι, το δείγμα RSW αξιολογήθηκε από τους δοκιμαστές ότι δίνει αρώματα λευκόσαρκων (αχλάδι, μήλο, βερίκοκο) και τροπικών φρούτων (ανανάς, μπανάνα, πεπόνι), γεγονός που διαφέρει από τα υπόλοιπα δείγματα, που εμφανίζουν αρκετά χαμηλή βαθμολογία για τα συγκεκριμένα αρώματα. Έντονη διαφορά ανάμεσα σε αυτούς τους οίνους παρατηρείται, επίσης, στο άρωμα μαστίχας. Οι ρετσίνες εμφανίζουν, σύμφωνα με το πάνελ, άρωμα μαστίχας ενώ σε αντίθεση στον οίνο Σαββατιανό, RSW που δεν προστέθηκε ρητίνη, αντιστοιχεί αρκετά χαμηλή βαθμολογία.

Για τους ρητινίτες οίνους, υψηλότερες βαθμολογίες συγκεντρώθηκαν στα αρώματα εσπεριδοειδών, μαστίχας και στα χορτώδη-βοτανικά. Παρατηρείται ελαφρώς υψηλότερη βαθμολογία στο RSY_{1/3} για τα χορτώδη/βοτανικά αρώματα και εσπεριδοειδή, ενώ το δείγμα RSY_{2/3} με μικρή διαφορά βαθμολογήθηκε υψηλότερα ως προς την οσμή χημικών ουσιών. Σύμφωνα με τους δοκιμαστές, η χαμηλότερη βαθμολογία για αυτή την οσμή

σημειώθηκε στον οίνο χωρίς προσθήκη ρητίνης. Αξιζει να σημειωθεί ότι οι παραχθέντες οίνοι βαθμολογήθηκαν από "0" έως "1" όσον αφορά τη δυσάρεστη οσμή μούχλας.

3.9.2 Rank Test

Πίνακας 13: Τεστ κατάταξης (rank test).

	RSW	RSY0	RSY1/3	RSY2/3
$\Delta 1$	1	3	4	2
$\Delta 2$	1	2	3	4
$\Delta 3$	1	3	4	2
$\Delta 4$	1	3	4	2
$\Delta 5$	1	4	3	2
$\Delta 6$	4	1	2	3
$\Delta 7$	1	4	3	2
$\Delta 8$	1	3	4	2
$\Delta 9$	1	3	4	2
$\Delta 10$	3	4	2	1
$\Delta 11$	1	3	4	2
Σύνολο	16	33	37	24

Στο δεύτερο στάδιο του οργανοληπτικού ελέγχου, τεστ κατάταξης -ranking test, οι 11 δοκιμαστές κατέταξαν κατά αύξουσα σειρά έντασης του αρώματος της ρητίνης τους τέσσερις παραχθέντες οίνους. Στο νούμερο "1" αντιστοιχεί ο λιγότερο ρητινίτης οίνος ενώ στο νούμερο "4" ο περισσότερο ρητινίτης.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 13 και τα αποτελέσματα των δοκιμαστών, οι περισσότεροι κατέταξαν, ορθώς, στο νούμερο "1" το δείγμα RSW, όπου δεν έχει πραγματοποιηθεί προσθήκη ρητίνης σε κανένα στάδιο της αλκοολικής ζύμωσης. Όσον αφορά τον πιο ρητινίτη οίνο, οι αξιολογήσεις των δοκιμαστών παρουσίασαν μεγαλύτερες διαφορές. Οι περισσότεροι συμμετέχοντες του πάνελ θεώρησαν περισσότερο "ρετινωμένο" το δείγμα RSY_{1/3}, όπου η προσθήκη της ρητίνης πραγματοποιήθηκε στο 1/3 της αλκοολικής ζύμωσης. Πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι, η προσθήκη της ρητίνης έλαβε χώρα σε στάδιο που υπήρχε έντονος βρασμός και δράση του ζυμομύκητα, με αποτέλεσμα να επιτεύχθηκε πιο έντονη εκχύλιση της ρητίνης στον οίνο.

Στη θέση "4" (πιο ρητινίτης οίνος), τρεις από τους έντεκα δοκιμαστές, κατέταξαν τον οίνο RSY₀ όπου η προσθήκη πραγματοποιήθηκε στην αρχή της ζύμωσης. Ενδεχομένως να οφείλεται στην μεγαλύτερη παραμονή (χρονικά) της ρητίνης στον οίνο και τον περισσότερο χρόνο εκχύλισης των συστατικών της. Το RSY_{2/3}, σύμφωνα με την πλειοψηφία, βρέθηκε στη δεύτερη θέση.

Επεξεργάζοντας στατιστικά τα αποτελέσματα του τεστ κατάταξης, ranking test, με τη χρήση των πινάκων Rank Totals Excludes for Significant Differences (5% Level) & Rank Totals Excludes for Significant Differences (1% Level) του Παραρτήματος 54 προέκυψε ότι, το δείγμα RSW παρουσίασε στατιστικώς σημαντική διαφορά τόσο σε επίπεδο σημαντικότητας 5% όσο και σε επίπεδο σημαντικότητας 1%. Τα υπόλοιπα τρία δείγματα δεν παρουσίασαν σημαντική διαφορά.

4. Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η παραγωγή ρητινιτών οίνων και η μελέτη της επίδρασης του χρόνου εκχύλισης της ρητίνης σε οίνους Σαββατιανό. Η ρητίνη προστέθηκε σε τρία από τα τέσσερα δείγματα, σε διαφορετικά στάδια της αλκοολικής ζύμωσης. Προέκυψαν διαφορετικά αποτελέσματα τόσο στις κλασικές αναλύσεις όσο και στις συγκεντρώσεις των πτητικών ενώσεων.

Όσον αφορά τις κλασικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, δεν προέκυψε σημαντική διαφορά ανάμεσα στα δείγματα που περιέχουν ρητίνη (όπου η προσθήκη έγινε σε διαφορετικά στάδια της αλκοολικής ζύμωσης) και σε αυτό που δεν έχει προστεθεί. Σχετικά με την ενεργό οξύτητα, pH, όλες οι τιμές κυμάνθηκαν από 3.1 έως 3.3. Η υψηλότερη τιμή pH σημειώθηκε στο RSW, στο οποίο εντοπίζεται και η χαμηλότερη τιμή ολικής (ογκομετρούμενης) οξύτητας. Όλα τα δείγματα παρουσίασαν ολική οξύτητα από 5.1 έως 5.4 g_{τρυγικού οξέος}/L, τιμές αναμενόμενες για ρητινίτες οίνους σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Ο οίνος Σαββατιανό χωρίς ρητίνη, RSW, εμφανίζει επίσης υψηλότερη τιμή πτητικής οξύτητας, παραμένοντας όμως εντός των επιτρεπόμενων ορίων της νομοθεσίας.

Οι συγκεντρώσεις των αναγόντων σακχάρων και του τελικού αλκοολικού τίτλου εντοπίστηκαν σε όμοιες τιμές σε όλους τους παραχθέντες οίνους. Το δείγμα που εμφανίζει απόκλιση και στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των υπολοίπων είναι το RSW, όπου η συγκέντρωση των αναγόντων σακχάρων είναι μικρότερη από 1.5g/L (στους ρητινίτες οίνους είναι <1.5g/L) και ο αλκοολικός τίτλος, 12.9% vol, σε αντίθεση με το 13.2% vol που βρίσκονται τα άλλα δείγματα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα σχετικά με το ρυθμό οξειδωσης, παρατηρείται ότι ο οίνος RSY₀ εμφανίζει μικρότερο ρυθμό οξειδωσης, k. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εμφανιστούν πιο αργά οι καφέ αποχρώσεις λόγω οξειδωσης, σε αυτό το δείγμα. Στο RSY₀, η προσθήκη της ρητίνης πραγματοποιήθηκε στην αρχή της αλκοολικής ζύμωσης, άρα, καθ' όλη τη διάρκειά της εκχυλίζονται συστατικά της ρητίνης που ενδεχομένως δρουν αντιοξειδωτικά στον οίνο. Μεγαλύτερη τάση να οξειδωθούν βάση του τεστ ταχείας αμαύρωσης-browning test-, εμφάνισαν τα δείγματα RSW και RSY_{2/3}. Στο τελευταίο παρατηρείται, επίσης, η υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών συστατικών. Δημιουργείται έτσι το ερώτημα, αν η αντιοξειδωτική ικανότητα ενός δείγματος εξαρτάται σε μεγαλύτερο βαθμό από το ολικό φαινολικό περιεχόμενο ή από την παρουσία συγκεκριμένων φαινολικών συστατικών και κατά πόσο επηρεάζουν τα φαινολικά τερπενοειδή. Είναι φυσικά αντιληπτό ότι απαιτείται περισσότερη έρευνα για την διεξαγωγή ισχυρότερων συμπερασμάτων.

Όσον αφορά τα πτητικά συστατικά των οίνων, κατά κύριο λόγο, δεν παρουσίασαν στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων. Μετά την ανάλυση με χρήση αέριας χρωματογραφίας – φασματοφωτομετρίας μάζας (GC-MS) παρατηρήθηκαν διαφορές και διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις τους που μπορεί να οφείλονται στις συνθήκες ζύμωσης, τη θερμοκρασία, το pH αλλά και τη στιγμή προσθήκης της ρητίνης.

Παρατηρείται ότι, κατά την πλειοψηφία, τα δείγματα των ρετσίνων RSY₀, RSY_{1/3} και RSY_{2/3} εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις ανωτέρων αλκοολών, εστέρων και τερπενίων σε σύγκριση με τον μάρτυρα RSW.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες που έλαβαν χώρα στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, η ρητίνη ενδέχεται να επηρέασε έμμεσα τους ζυμομύκητες με αποτέλεσμα την βελτίωση των συνθηκών που συμβάλλουν στην αύξηση της βιομάζας των κυττάρων τους. Είναι γεγονός ότι το συμπέρασμα αυτό παρουσιάζει ενδιαφέρον για μελλοντική επιστημονική έρευνα. Οι ανώτερες αλκοόλες βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσφέροντας στους οίνους ευχάριστα αρώματα, παρά δυσάρεστες και ανεπιθύμητες οσμές. Εξαιρέση αποτελούν οι εστέρες, οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας, οξικός ισοαμυλεστέρας, δεκανοϊκός αιθυλεστέρας και τα πτητικά οξέα, βουτυρικό οξύ και ισοβαλερικό οξύ, που βρέθηκαν σε υψηλή συγκέντρωση στο RSW. Τα πτητικά οξέα δεν δίνουν πάντα ευχάριστα αρώματα καθώς χαρακτηρίζονται κυρίως από καυστικές οσμές χημικών ουσιών και από αρώματα ταγγίσματος.

Διαφορά εντοπίστηκε και στα τερπένια που ανιχνεύθηκαν. Τα δύο τερπένια, λιναλόλη και νερόλη, δίνουν αρώματα τριαντάφυλλου και γλυκού τριαντάφυλλου αντίστοιχα. Στη ρετσίνα RSY₀ εντοπίζεται η υψηλότερη συγκέντρωση της λιναλόλης και η χαμηλότερη της νερόλης, παρουσιάζοντας στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων.

Σχετικά με την οργανοληπτική αξιολόγηση που διεξήχθη, παρατηρήθηκε ότι σύμφωνα με τους έντεκα δοκιμαστές, ο οίνος Σαββατιανό διαφέρει ως προς τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά συγκριτικά με τους ρητινίτες οίνους. Στον RSW αξιολογήθηκαν με μεγαλύτερο βαθμό αρώματα εσπεριδοειδών, λευκόσαρκων και τροπικών φρούτων. Από την άλλη, στους ρητινίτες οίνους υψηλότερες βαθμολογίες σημείωσαν τα χορτώδη/βοτανικά αρώματα, τα αρώματα μαστίχας και χημικών ουσιών. Ενδεχομένως, αυτά τα αρώματα να σχετίζονται με την εκχύλιση των πτητικών συστατικών της ρητίνης. Θετική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι σχεδόν κανένας δοκιμαστής δεν εντόπισε την ανεπιθύμητη οσμή μούχλας σε κανέναν από τους τελικούς οίνους.

Παρόλο που η συγκέντρωση του α-πινένιου ήταν μικρότερη από το όριο ποσοτικοποίησης, στον οργανοληπτικό έλεγχο, το χαρακτηριστικό άρωμα της ρητίνης έγινε ιδιαίτερα αντιληπτό από τους δοκιμαστές. Σε αυτό μπορεί να οφείλονται οι υψηλές βαθμολογίες στους ρητινίτες οίνους για τα αρώματα μαστίχας, βοτάνων και χημικών ουσιών.

Σύμφωνα με το τεστ κατάταξης, rank test, οι έντεκα συμμετέχοντες κατέταξαν με βάση τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά, κατά πλειοψηφία, ως τον πιο ρητινίτη οίνο το δείγμα RSY_{1/3}. Η προσθήκη ρητίνης πραγματοποιήθηκε στο στάδιο έντονου βρασμού και δράσης του ζυμομύκητα κατά την αλκοολική ζύμωση, με αποτέλεσμα να επηρεάστηκε θετικά ο ρυθμός εκχύλισης της ρητίνης. Ως λιγότερο ρητινίτης -ορθός- αξιολογήθηκε και βαθμολογήθηκε ο οίνος RSW, στον οποίο δεν έχει πραγματοποιηθεί προσθήκη ρητίνης σε κανένα στάδιο της αλκοολικής ζύμωσης.

Συγκριτικά με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αέρια χρωματογραφία – φασματομετρία μάζας παρατηρούνται διαφορές στις αξιολογήσεις των δοκιμαστών. Παρόλο που οι συγκεντρώσεις των ανωτέρων αλκοολών και των εστέρων είναι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα δείγματα όπου έχει προστεθεί ρητίνη, το πάνελ βαθμολόγησε υψηλότερα το RSW για τα αρώματα εσπεριδοειδών. Πιθανόν αυτό να οφείλεται στο έντονο αρωματικό προφίλ που προσδίδει η ρητίνη στους οίνους και ενδεχομένως συγκαλύπτει και "μειώνει" την ένταση των υπόλοιπων αρωμάτων.

Συνοψίζοντας, όσον αφορά την ποιοτική και ποσοτική σύσταση των οίνων που εξετάστηκαν, παρουσιάστηκαν μικρές ποσοτικές αλλά σημαντικές ποιοτικές διαφορές. Το α-πινένιο παράλο που ανιχνεύθηκε σε μικρή συγκέντρωση (κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης) και δεν μπόρεσε να συγκριθεί ποσοτικά μεταξύ των οίνων, δημιούργησε ενδιαφέρον στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που αξιολογήθηκαν από τους δοκιμαστές.

Συμπερασματικά, λοιπόν, επιλέγοντας διαφορετικό χρόνο εκχύλισης της ρητίνης μπορούμε να διαμορφώσουμε την ποιότητα και το χαρακτήρα του τελικού προϊόντος με τα εκάστοτε επιθυμητά χαρακτηριστικά.

5. Βιβλιογραφία

Ξένη Βιβλιογραφία

- Allen, M. a. (1999). Methoxypyrazines of grapes and wines. In *Chemistry of wine flavor* (pp.31-38). Washington, DC: American Chemical Society
- Amerine, A.C. (1960). *The technology of winemaking*. Connecticut, USA: AVI Pub.Co.Westport
- Boulton, R. S. (1998). *Principles and Practices of Winemaking*. Gaithersburg, Maryland, USA.: Aspen Publishers, INC.
- Bulani, V. D., Kothavade, P. S., Kundaikar, H. S., Gawali, N. B., Chowdhury, A. A., Degani, M. S., Juvekar, A. R. (2016). *Inclusion complex of ellagic acid with β -cyclodextrin characterization and in vitro anti-inflammatory evaluation*.
- Castino, M. (1988). *Connaissance de la composition du raisin et du vin. Passage au vin des substances non transformées per la fermentation. Apparition dans le vin des substances nées lors de la fermentation*. Bull. OIV, N61, 539-553.
- Corison, C. O. (1979). *Must acetic acid and ethyl acetate as mold and rot indicators in grapes*. American Journal of Enology and Viticulture.
- Dob, T., Berramdane, T., Chelgoum, C. (2005). *Chemical composition of essential oil of Pinus halepensis Miller growing in Algeria*. C.R.Chimie, 1939-1945.
- Dubourdieu, D. T. (2006). *The role of yeasts in grape flavor development during fermentation: the example of Sauvignon blanc*. American Journal of Enology and Viticulture, 81-88.
- Edwards, T. L. (1985). *Formation of ethyl esters of tartaric acid during wine aging: chemical and sensory effects*. American Journal of Enology and Viticulture.
- Etievant, P. X. (1991). *In Volatile compounds in food and beverages*. Inc NY, 483-546.
- Estreicher, S. K. (2006). *Wine from Neolithic times to the 21st century*. Algora Publishing, USA.
- Falcão, L. D.-L. (2007). *A survey of seasonal temperatures and vineyard altitude influences on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, C13-norisoprenoids and the sensory profile of Brazilian Cabernet Sauvignon wines*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 3605-3612.
- Fischer, U. (2007). *Wine aroma, In: Flavors and Fragrances. Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*. Berger R.G., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Francis, I. L. (2005). *Determining wine aroma from compositional data*. Australian Journal of Grape and Wine Research, 114-126.
- Giudici, P. R. (1990). *A biometric study of higher alcohol production in Saccharomyces cerevisiae*. Canadian Journal of Microbiology, 61-64.
- Gómez, E. L. (1994). *Vinification effects on changes in volatile compounds of wine*. Journal of food science, 406-409.
- Guillon J. M., (1895). *Les cepages orientaux*. G. Carre, Paris.
- Gürbüz, O. R. (2006). *Comparison of Aroma Volatiles in Commercial Merlot and Cabernet Sauvignon Wines Using Gas Chromatography-Olfactometry and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Journal of Agricultural and Food Chemistry.
- Handbook of Enology*.
- Hornsey, I. (2007). *Resinated wine*. Chemistry and Biology of Winemaking, RSC Publishing.

- Hernández-Orte, P. C.-M. (2008). *The development of varietal aroma from non-floral*. Food Chemistry, 1064-1077.
- Herraiz, T. (1993). *Formation of ethyl esters of amino acids by yeast during the alcoholic fermentation of grape juice*. American Journal of Enology and Viticulture, 41-48.
- Houtman, A. C. (1980b). *The possibilities of applying present-day knowledge of wine aroma components: influence of several juice factors on fermentation rate and ester production during fermentation*. South African Journal of Enology and Viticulture.
- Houtman, A. C. (1987). *The effect of juice clarity and several conditions promoting yeast growth on fermentation rate, the production of aroma components and wine quality*. South African Journal of Enology and Viticulture.
- Houtman, A. M. (1980a). *Factors affecting the reproducibility of fermentation of grape juice and of the aroma composition of wines. Grape maturity, sugar, inoculum concentration, aeration, juice turbidity and ergosterol*. Vitis.
- Karanikas, C., Walker, V., Scaltsoyiannes, A., Comte, G., Bertrand, C., (2010). *High vs low yielding oleoresin Pinus halepensis Mill, Trees terpenoids profiling as diagnostic tool*. Ann. For. Sci.
- Kallithraka, S., Salacha, M.I., Tzourou, I. (2009). *Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white during bottle storage. Accelerated browning test versus bottle storage*. Food Chemistry.
- Lambrechts, M. P. (2000). *Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices*. New York, Chapman & Hall.
- Macchioni, F., Cioni, p. L., Flamini, G., Morelli, I., Ansaldi, M. (2003). *Chemical composition of essential oils from needles, branches and cones of P.halepensis, P.pinaster and P. nigra from central Italy*. Flavor Fragrance Journal.
- Marais, J. P. (1980). *Effect of storage time and temperature on the volatile composition and quality of dry white table wines*. Vitis.
- Mc Govern, P. E., et al. (2004). *Fermented beverages of pre- and proto-historic China USA*. Proc. Natl. Acad. Sci.
- Mitrov, N. T., Iloff, P. M. (1955). *Chemical composition of gum turpentine. XXIII, A Report on Three Mediterranean Species: Pinus pinea (cultivated in California), P.91 helepensis (from Israel) and P. Brutia (from Cyprus)*. Journal of Pharmaceutical Sciences.
- Miles Lambert-Gocs (1993). *Τα ελληνικά κρασιά: Οδοιπορικό στη χώρα του Διονύσου*. Τρίαυνα Εκδοτική, Αθήνα.
- Nykänen, L. (1986). *Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages*. American Journal of Enology and Viticulture.
- Piendl, A. &. (1980). *Technological factors in the formation of esters during fermentation*. The Brewer's Digest.
- Rapp, A., Madery, H. (1986). *Wine aroma*. Experientia.
- Ribéreau-Gayon, P. G. (2006). *Alcohols and other Volatile Compounds*. Handbook of Enology. *The Chemistry of Wine-Stabilization and Treatments*. John Wiley & Sons.
- Roujou de Boubée, D. C. (2002). *Location of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine in Cabernet Sauvignon grape bunches and its extractability during vinification*. American Journal of Enology and Viticulture.
- Salacha, M. I., Kallithraka S., Tzourou I. (2008). *Browning of white wines: correlation with antioxidant characteristics, total polyphenolic composition and flavanol content*. International Journal of Food Science and Technology.

- Sciller, G., Grunwald, C. (1987). *Resin monoterpenes in range-wide provenance trials of Pinus Halepensis in Israel*. Silvae Genetic.
- Sidel, J. L., Stone, H. (1993). *The role of sensory evaluation in the food industry*. Food Quality and Preference.
- Sioumis, N., Kallithraka, S., Makris, D. P., Kefalas (2006). *Kinetics of browning onset in white wines: Influence of principal redox-active polyphenols and impact on the reducing capacity*. Food Chemistry.
- Singleton, V. L., Kramling, T. E. (1976). *Browning of white wines and an accelerated test for browning capacity*. American Journal of Enology and Viticulture.
- Skog, D. A., Holler, J. F., Nieman, T. A. (2002). *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, 6^η έκδοση. Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα.
- Soles, R. M. (1982). *Ester concentration differences in wine fermented by various species and strains of yeasts*. American Journal of Enology and Viticulture.
- Styger, G. P. (2011). *Wine flavor and aroma*. Journal of Industrial microbiology & biotechnology.
- Swiegers, J. H., Pretorius, I. S. (2005). *Yeast modulation of wine Flavor*. Adv Appl. Microbial.
- Tadesse, W., Nanos, N., Aunon, F.J., Arrabal, C., Gil, L., Pardos, A. (2001). *Genetic improvement of resin yield from maritime pine in Spain*. Forest Chemicals Review Jan-Feb.
- Varnam, A.H., Sutherland Jane P., Hatiris, I. (2006). *Ποτά: Τεχνολογία, Χημεία και Μικροβιολογία*. Εκδόσεις Ίων, Αθήνα.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Βέκιος Γ., Κουκή Δ., Τσακίρης Α. (1994). *Το βιβλίο του Κρασιού*.
- Κοτσερίδης, Γ.,Α (2017): *Σημειώσεις/Εργαστηριακές Ασκήσεις Οινολογίας I & II*. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, Αθήνα.
- Λαζαράκης Κ. (2005). *Τα κρασιά της Ελλάδας*.
- Μουλαλής, Δ. (1981). *Ποικιλότητα στην ρητινοπαραγωγή της χαλεπίου Πεύκης στην Κασσάνδρα Χαλκιδικής*. Επιστημονική Επετηρίδα της Γεωπονικής και Δασολογικής σχολής. ΑΠΘ, Τόμος ΚΔ
- Μπέτζιος, Ν., (1978). *Συμβολή εις την μελέτην του ρητινίτη οίνου*. Διατριβή επί διδακτορία, Ανωτ. Γεωπ. Σχολή Αθηνών.
- Οικονόμου, Α. (1987). *Τα δάση χαλεπίου Πεύκης της Κασσάνδρας*. Ελληνική δασολογική Εταιρεία, Πρακτ. Επιστ. Συνάντησης Χαλκίδας, Θεσσαλονίκη.
- Παπαϊωάννου, Ι.Κ. (1935). *Η Χαλέπιος πεύκη (Pinus halepensis Mill), η πεύκη πιτυόντος (P. Pithyusa Stev.) και η τραχεία πεύκη (P. Brutia Ten) εν Ελλάδι*. Γραφείο Εκδόσεων, Αθήνα.
- Σαρλής, Γ. (1994). *Αρωματικά και φαρμακευτικά φυτά*. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- Σουφλερός, Ε. (2012). *Οινολογία: Επιστήμη και Τεχνολογία*. Τόμος 2, Θεσσαλονίκη.
- Σταυρακάκης, Μ. Ν. (1991). *Συγκριτική μελέτη των συνόνυμων της ποικιλίας οινοποιίας Σαββατιανό*. Γεωργική Έρευνα.
- Σταύρακας, Δ. (2011). *Αμπελογραφία*. Εκδόσεις Ζήτη.
- Στεφανόπουλος, Ο. (1976). *Ο ρητινίτης οίνος*. Επιστημονική επετηρίδα, Τόμος 5. Ανώτερη Βιομηχανική Σχολή Θεσσαλονίκης.
- Τσακίρης, Α. (2014). *Οινολογία: από το σταφύλι στο κρασί*. Εκδόσεις Ψίχαλου.
- Τσουμής, Γ.Θ., Βουλγαρίδης Η. (1980). *Πειραματική Ρητίνευση Χαλεπίου πεύκης*.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΔΕΙΓΜΑ	C ₂ -μεθυλο-1-προπανόλης (mg/L)	
RSW	42.18 ± 3.96	a
RSY ₀	47.98 ± 10.17	a
RSY _{1/3}	46.52 ± 5.56	a
RSY _{2/3}	47.15 ± 6.06	a

Παράρτημα 1: C₂-μεθυλο-1-προπανόλης (mg/L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C ₂ -φαινυλαιθανόλης (mg/L)	
RSW	46.84 ± 3.40	a
RSY ₀	47.77 ± 9.42	a
RSY _{1/3}	53.71 ± 3.06	a
RSY _{2/3}	47.63 ± 3.36	a

Παράρτημα 2: C₂-φαινυλαιθανόλης (mg/L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C ₃ -μεθυλο-θειο-προπανόλης (mg/L)	
RSW	0.81 ± 0.08	a
RSY ₀	0.64 ± 0.14	b
RSY _{1/3}	0.66 ± 0.05	ab
RSY _{2/3}	0.62 ± 0.06	b

Παράρτημα 3: C₃-μεθυλο-θειο-προπανόλης (mg/L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{ισοαμυλικής αλκοόλης} (mg/L)	
RSW	226.42 ± 15.60	a
RSY ₀	240.50 ± 40.65	a
RSY _{1/3}	270.10 ± 11.79	a
RSY _{2/3}	236.63 ± 12.84	a

Παράρτημα 4: C_{ισοαμυλικής αλκοόλης} (mg/L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{οξικού 2-φαινυλαιθυλεστέρα} (mg/L)	
RSW	0.18 ± 0.02	a
RSY ₀	0.17 ± 0.02	a
RSY _{1/3}	0.18 ± 0.01	a
RSY _{2/3}	0.18 ± 0.01	a

Παράρτημα 5: C_{οξικού-φαινυλαιθυλεστέρα} (mg/L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{οξικού ισοαμυλεστέρα} (mg/L)	
RSW	0.05 ± 0.01	a
RSY ₀	0.03 ± 0.01	b
RSY _{1/3}	0.04 ± 0.01	ab
RSY _{2/3}	0.01 ± 0.01	c

Παράρτημα 6: C_{οξικού ισοαμυλεστέρα} (mg/L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{οξικού} εξυλεστέρα (mg /L)	
RSW	0.22 ± 0.01	c
RSY ₀	0.34 ± 0.02	a
RSY _{1/3}	0.28 ± 0.01	b
RSY _{2/3}	0.21 ± 0.01	c

Παράρτημα 7: C_{οξικού} εξυλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{2-μεθυλο-βουτυρικού} αιθυλεστέρα (mg /L)	
RSW	0.04 ± 0.002	ab
RSY ₀	0.04 ± 0.002	a
RSY _{1/3}	0.04 ± 0.003	a
RSY _{2/3}	0.03 ± 0.01	b

Παράρτημα 8: C_{2-μεθυλο-βουτυρικού} αιθυλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{3-μεθυλο-βουτυρικού} αιθυλεστέρα (mg /L)	
RSW	0.07 ± 0.001	a
RSY ₀	0.07 ± 0.002	a
RSY _{1/3}	0.07 ± 0.003	a
RSY _{2/3}	0.06 ± 0.001	b

Παράρτημα 9: C_{3-μεθυλο-βουτυρικού} αιθυλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{οκτανοϊκού} αιθυλεστέρα (mg /L)	
RSW	1.14 ± 0.07	a
RSY ₀	1.19 ± 0.23	a
RSY _{1/3}	1.06 ± 0.06	a
RSY _{2/3}	1.01 ± 0.16	a

Παράρτημα 10: C_{οκτανοϊκού} αιθυλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{εξανοϊκού} αιθυλεστέρα (mg /L)	
RSW	0.18 ± 0.05	b
RSY ₀	0.15 ± 0.06	b
RSY _{1/3}	0.37 ± 0.06	a
RSY _{2/3}	0.12 ± 0.01	b

Παράρτημα 11: C_{εξανοϊκού} αιθυλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{δεκανοϊκού} αιθυλεστέρα (mg /L)	
RSW	0.07 ± 0.03	a
RSY ₀	0.05 ± 0.02	a
RSY _{1/3}	0.04 ± 0.01	a
RSY _{2/3}	0.05 ± 0.02	a

Παράρτημα 12: C_{δεκανοϊκού} αιθυλεστέρα (mg /L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{ισοβαλερικού οξέος} (mg /L)	
RSW	1.84 ± 0.29	a
RSY ₀	1.81 ± 0.34	a
RSY _{1/3}	2.04 ± 0.18	a
RSY _{2/3}	1.87 ± 0.17	a

Παράρτημα 13: C_{ισοβαλερικού οξέος} (mg /L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{εξανοϊκού οξέος} (mg /L)	
RSW	2.44 ± 0.26	a
RSY ₀	3.14 ± 0.49	a
RSY _{1/3}	3.26 ± 0.31	a
RSY _{2/3}	2.37 ± 0.43	a

Παράρτημα 14: C_{εξανοϊκού οξέος} (mg /L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{ισοβουτυρικού οξέος} (mg /L)	
RSW	0.16 ± 0.01	a
RSY ₀	0.14 ± 0.04	a
RSY _{1/3}	0.15 ± 0.01	a
RSY _{2/3}	0.15 ± 0.01	a

Παράρτημα 15: C_{ισοβουτυρικού οξέος} (mg /L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{βουτυρικού οξέος} (mg /L)	
RSW	0.04 ± 0.002	a
RSY ₀	0.04 ± 0.006	a
RSY _{1/3}	0.04 ± 0.003	a
RSY _{2/3}	0.03 ± 0.01	a

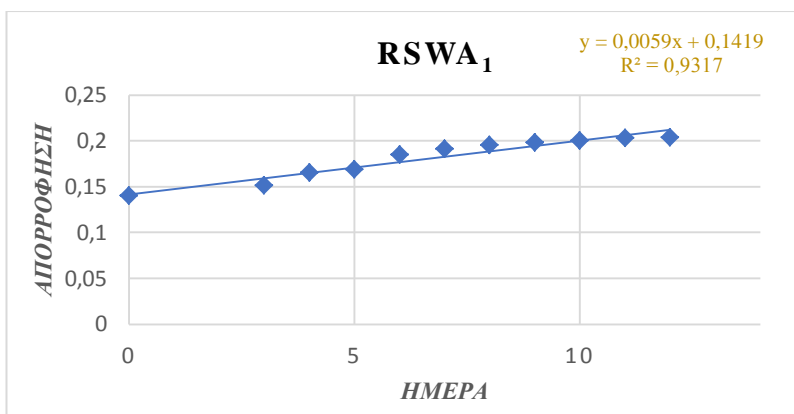
Παράρτημα 16: C_{βουτυρικού οξέος} (mg /L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{λιναλόλης} (mg /L)	
RSW	0.03 ± 0.001	a
RSY ₀	0.03 ± 0.006	a
RSY _{1/3}	0.03 ± 0.007	a
RSY _{2/3}	0.03 ± 0.005	a

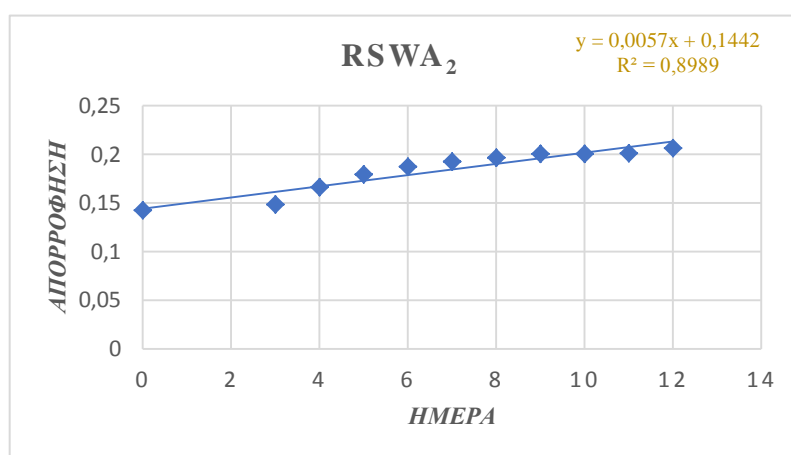
Παράρτημα 17: C_{λιναλόλης} (mg /L) των παραχθέντων οίνων.

ΔΕΙΓΜΑ	C _{νερόλης} (mg /L)	
RSW	0.04 ± 0.001	b
RSY ₀	0.05 ± 0.005	a
RSY _{1/3}	0.05 ± 0.003	a
RSY _{2/3}	0.05 ± 0.002	ab

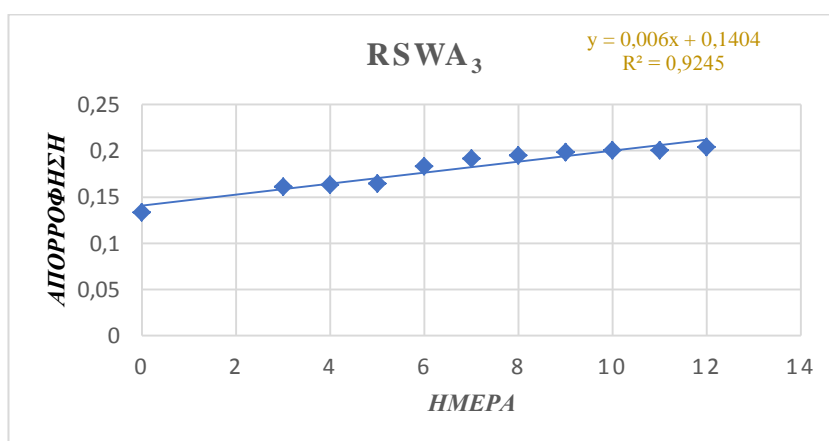
Παράρτημα 18: C_{νερόλης} (mg /L) των παραχθέντων οίνων.



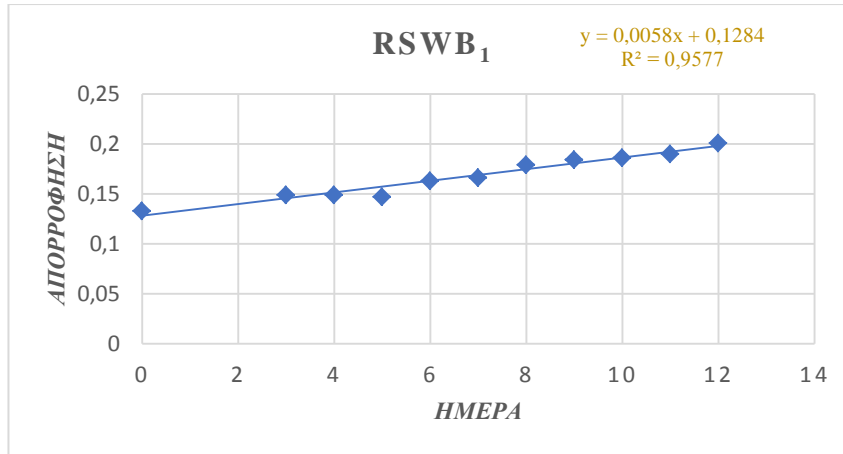
Παράρτημα 19: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWA₁.



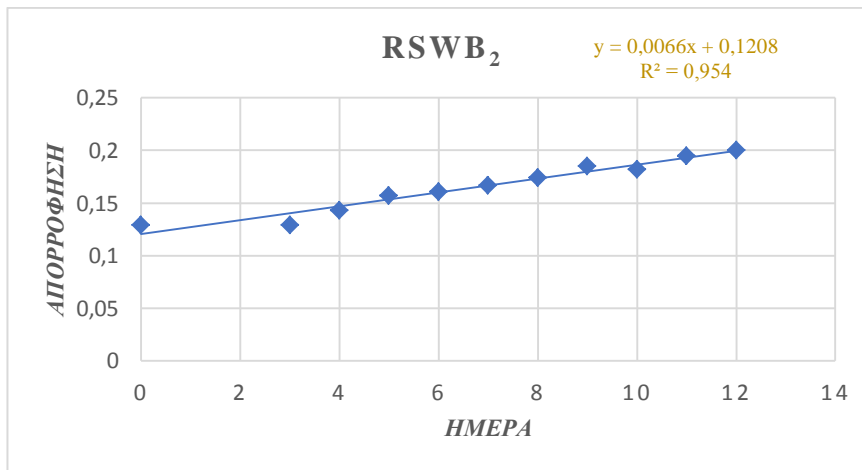
Παράρτημα 20: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWA₂.



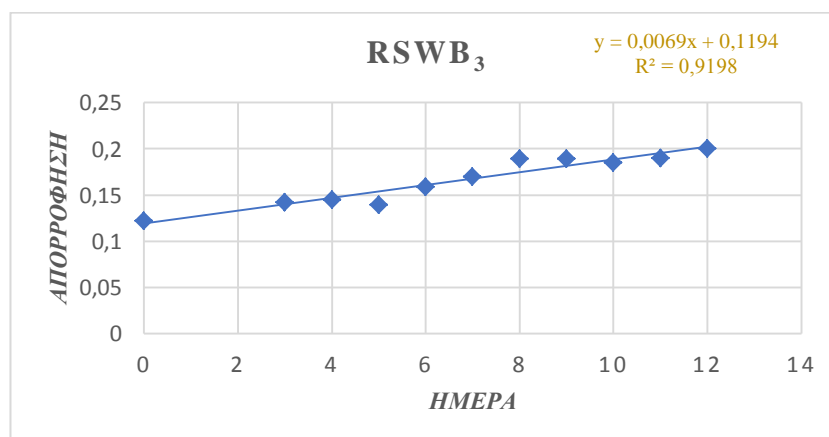
Παράρτημα 21: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWA₃.



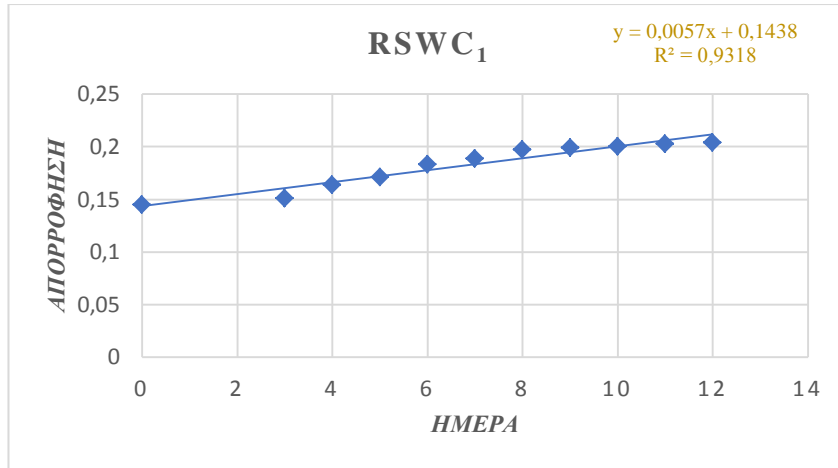
Παράρτημα 22: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWB₁.



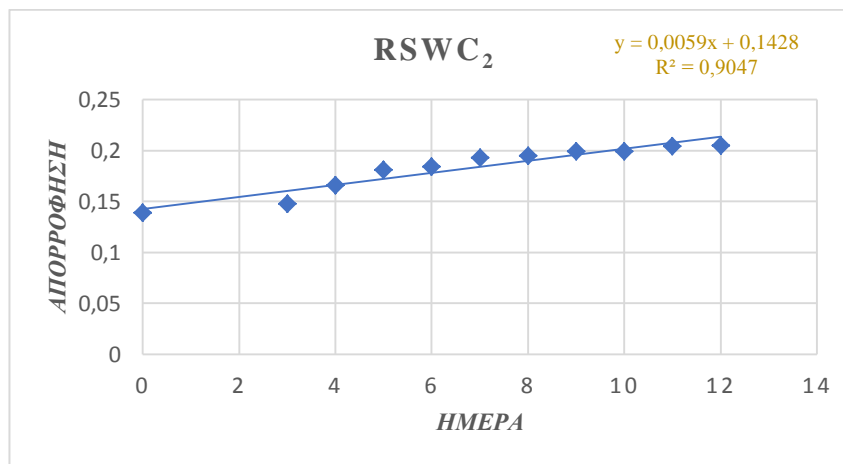
Παράρτημα 23: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWB₂.



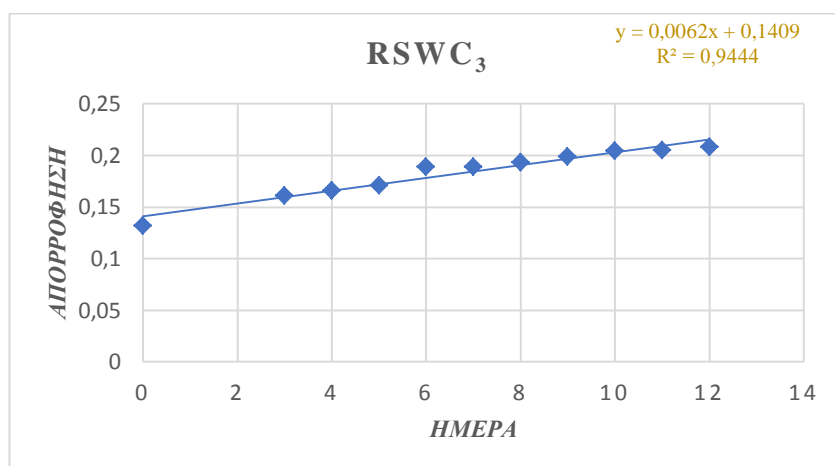
Παράρτημα 24: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWB₃.



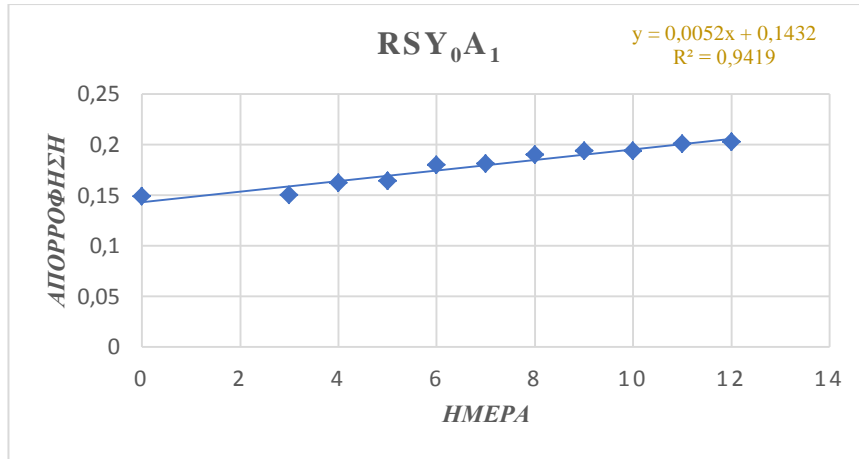
Παράρτημα 25: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWC₁.



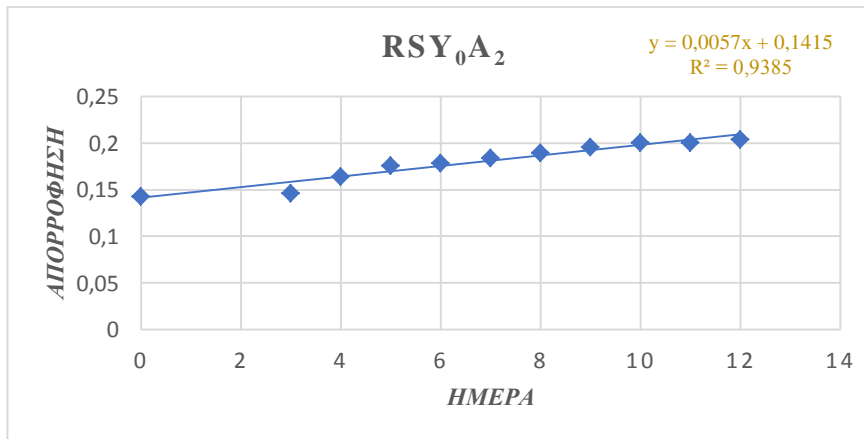
Παράρτημα 26: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWC₂.



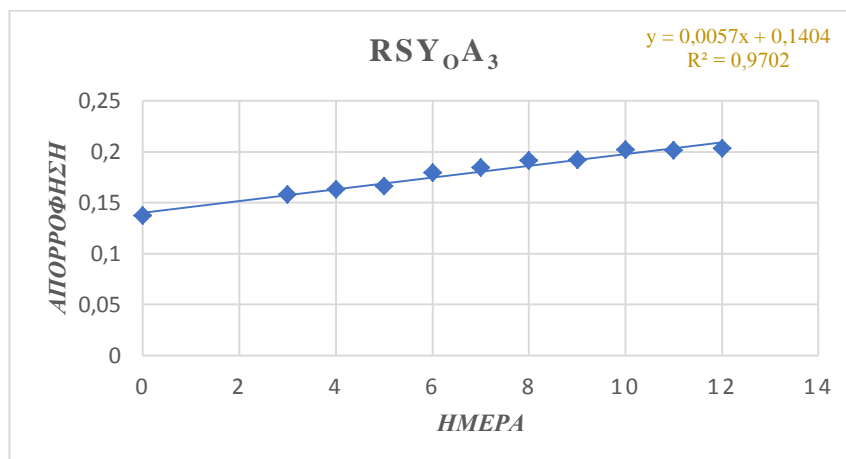
Παράρτημα 27: Διάγραμμα απορρόφησης του RSWC₃.



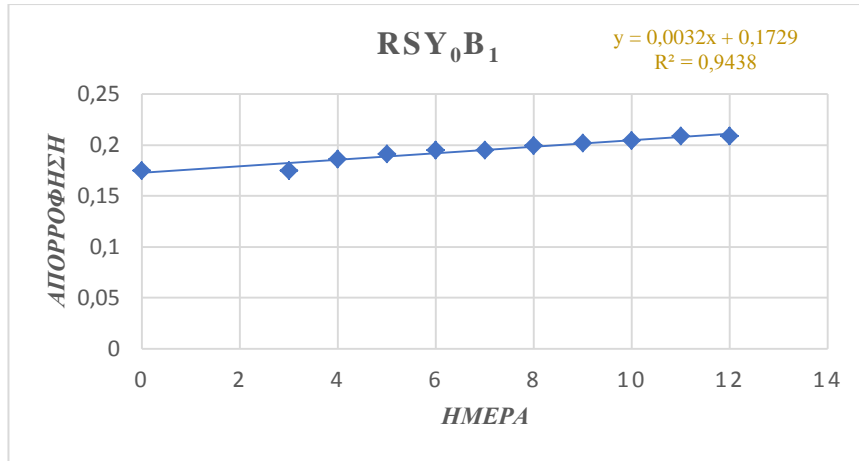
Παράρτημα 28: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY₀A₁.



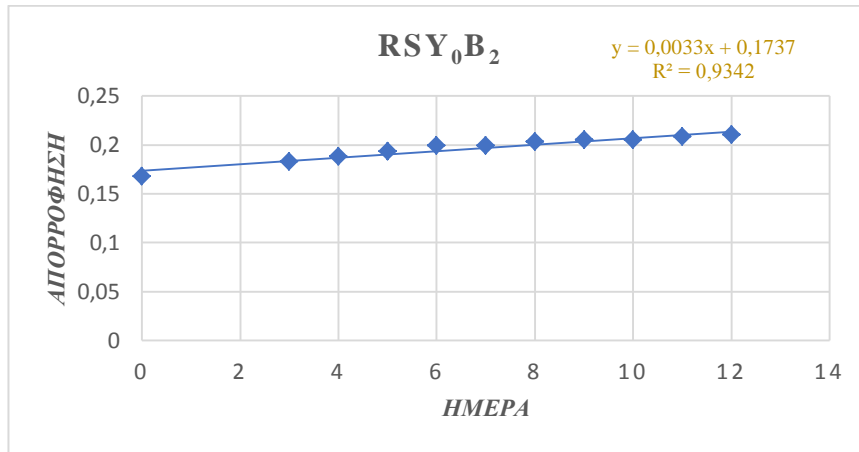
Παράρτημα 29: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY₀A₂.



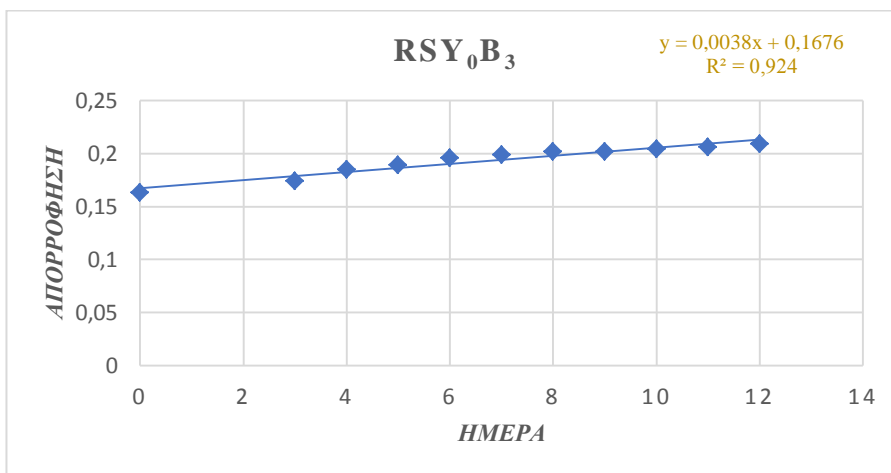
Παράρτημα 30: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY₀A₃.



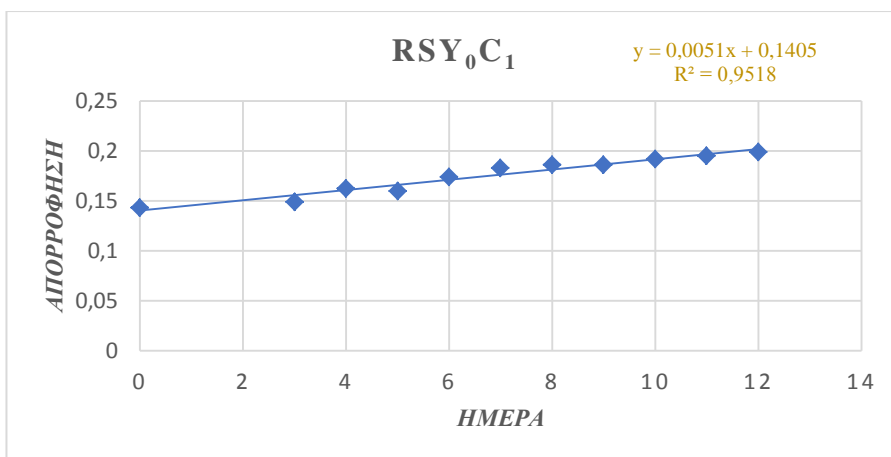
Παράρτημα 31: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY₀B₁.



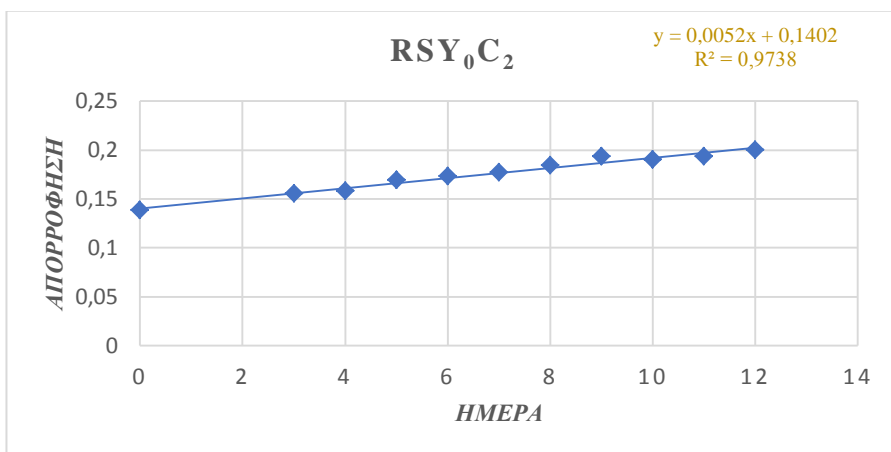
Παράρτημα 32: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY₀B₂.



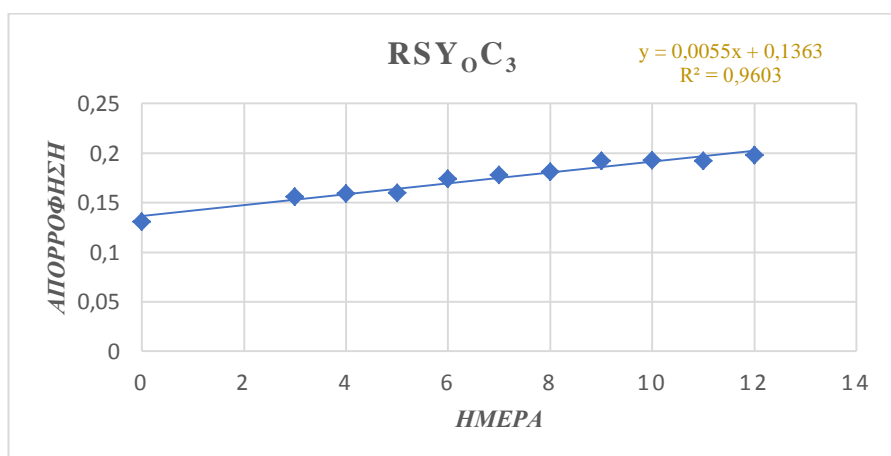
Παράρτημα 33: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY₀B₃.



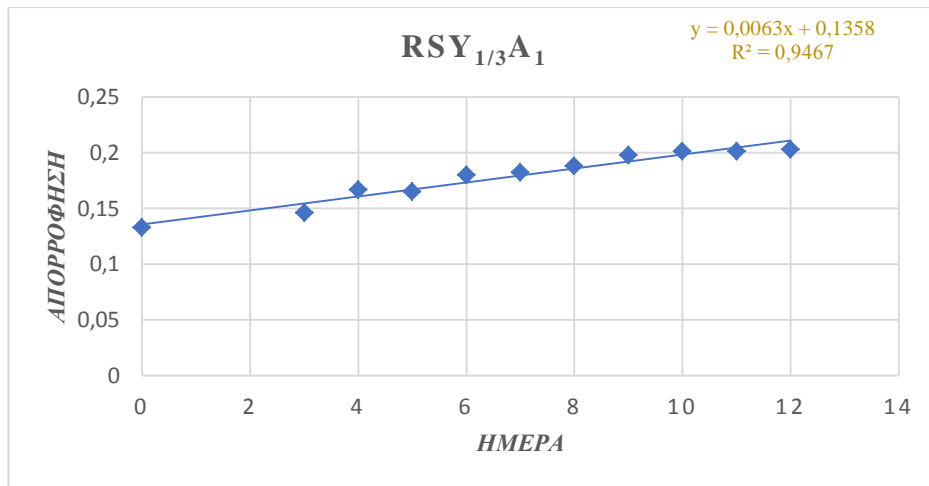
Παράρτημα 34: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY₀C₁.



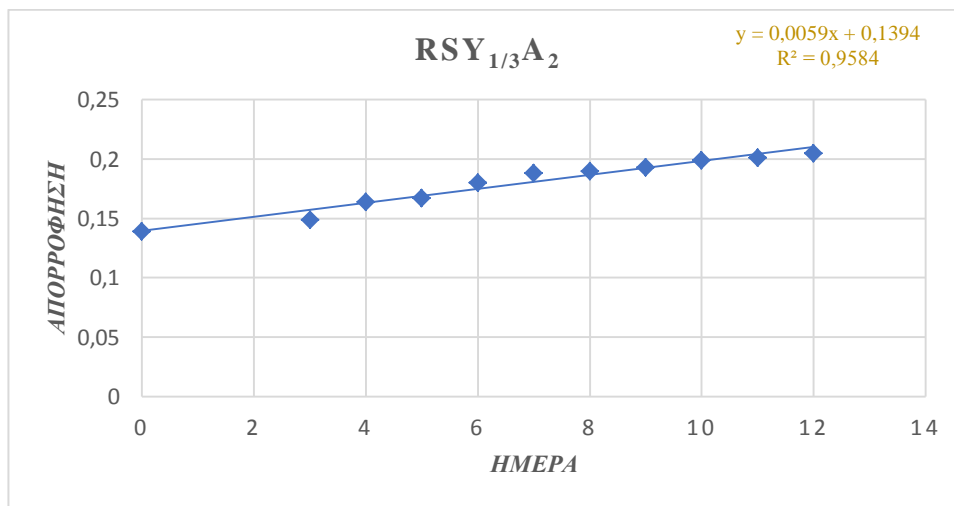
Παράρτημα 35: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY₀C₁.



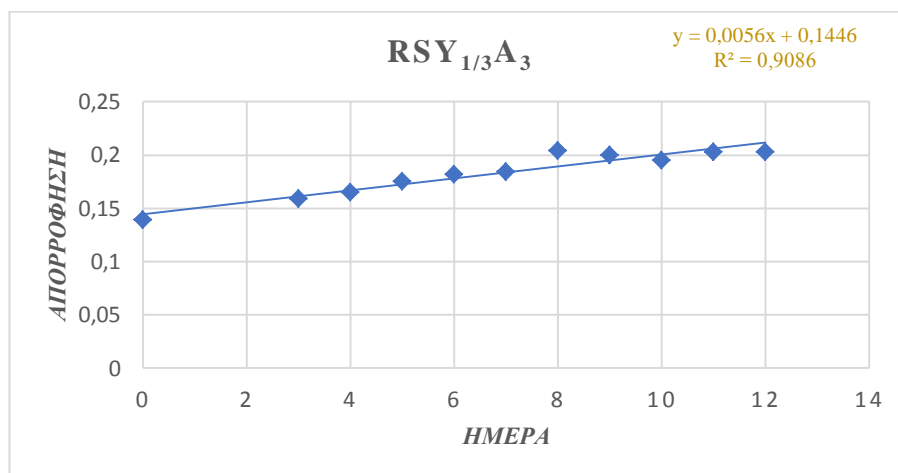
Παράρτημα 36: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY₀C₃.



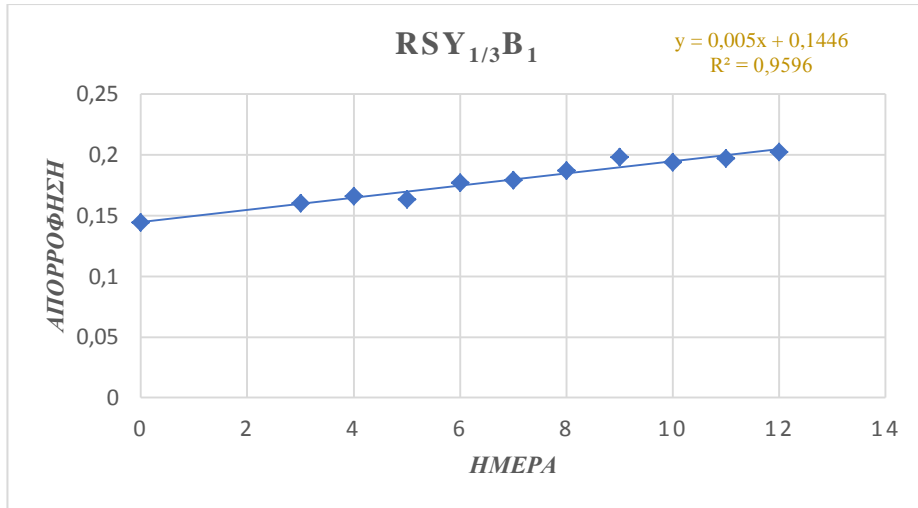
Παράρτημα 37: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{1/3}A₁.



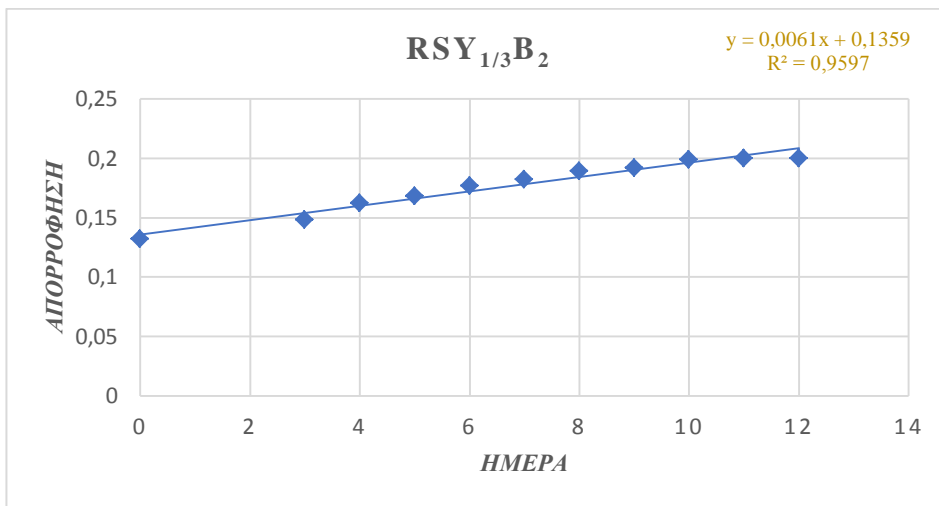
Παράρτημα 38: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{1/3}A₂.



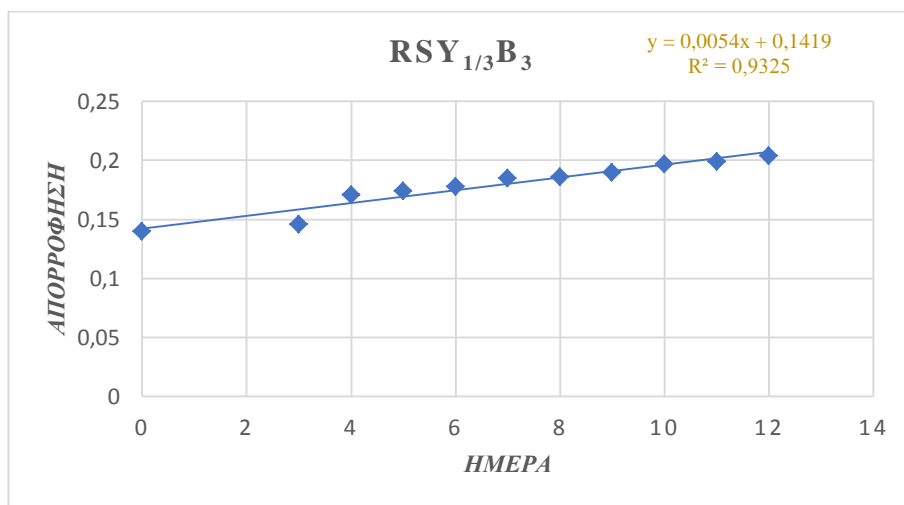
Παράρτημα 39: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{1/3}A₃.



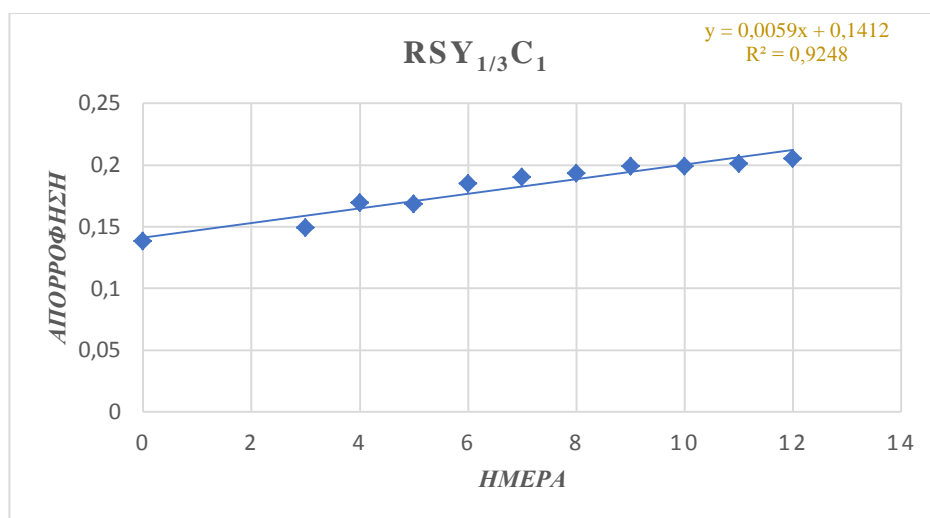
Παράρτημα 40: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{1/3}B₁.



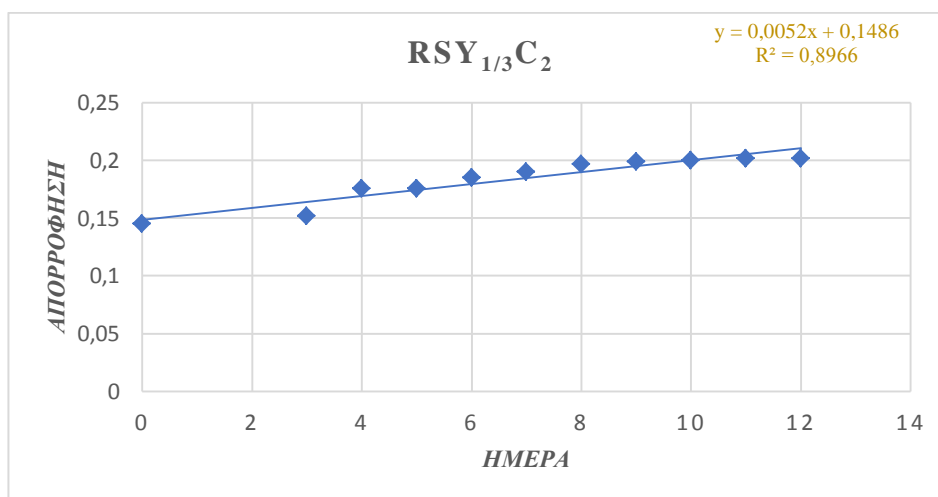
Παράρτημα 41: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{1/3}B₂.



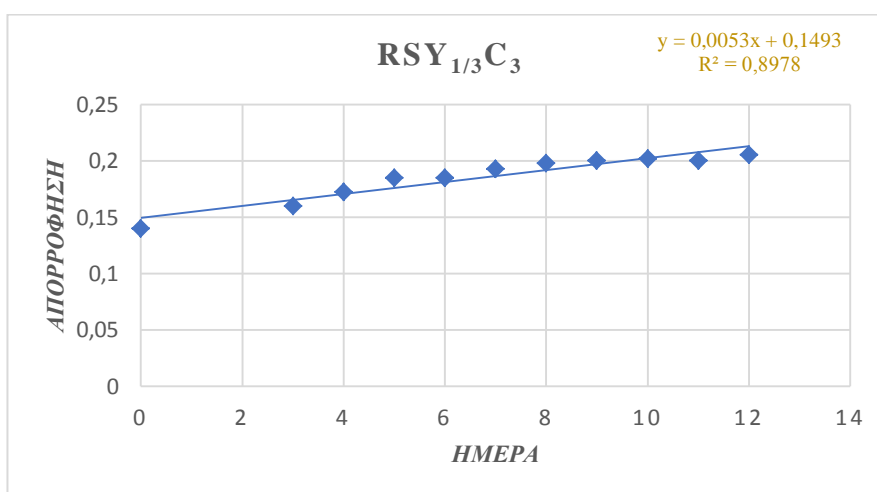
Παράρτημα 42: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{1/3}B₃.



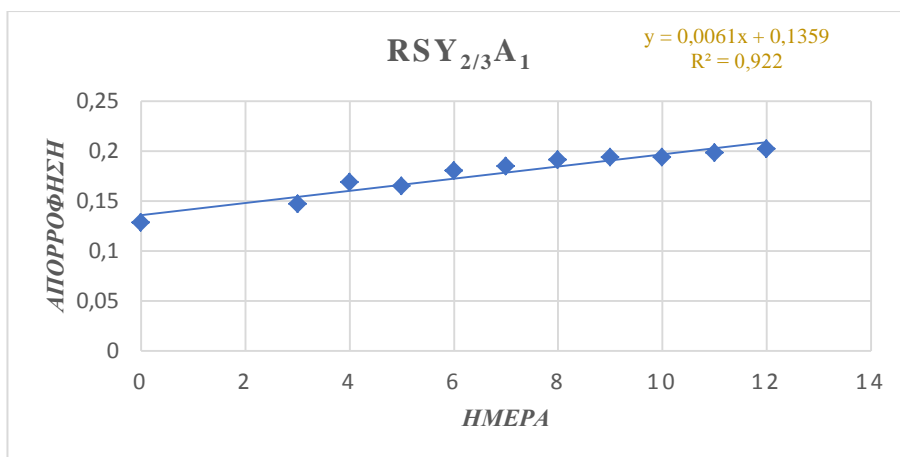
Παράρτημα 43: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{1/3}C₁.



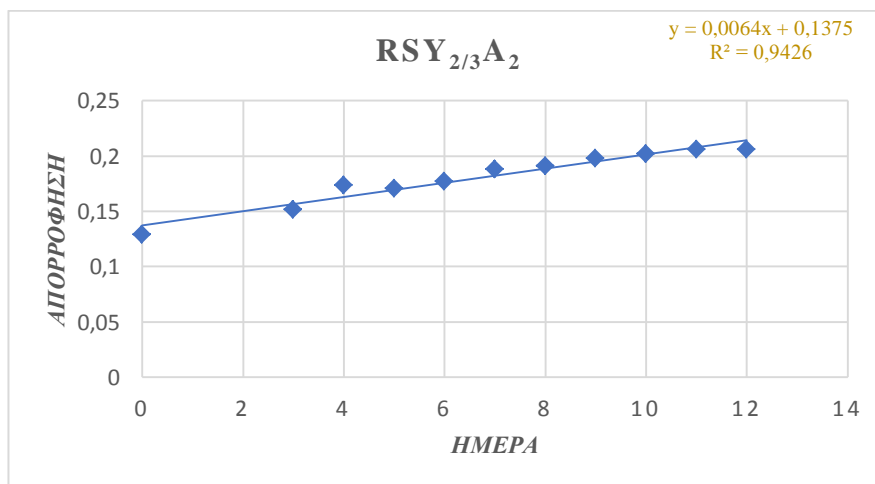
Παράρτημα 44: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{1/3}C₂.



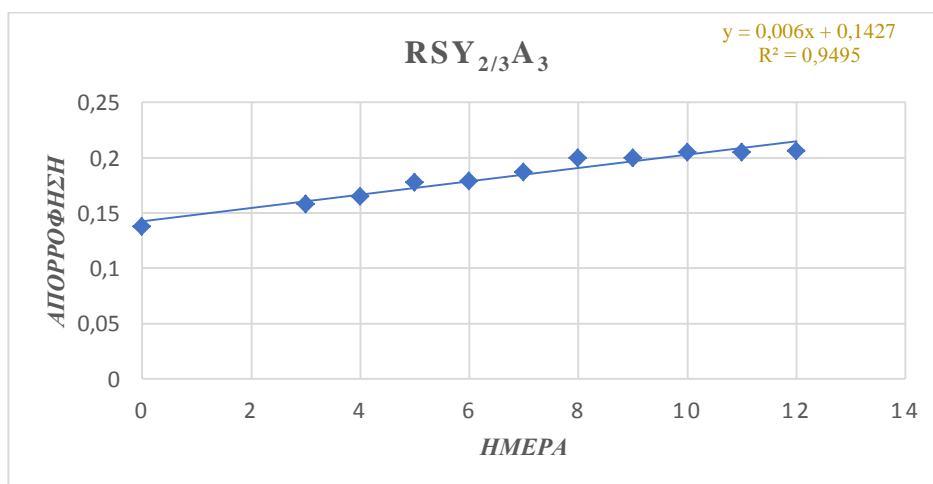
Παράρτημα 45: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{1/3}C₃.



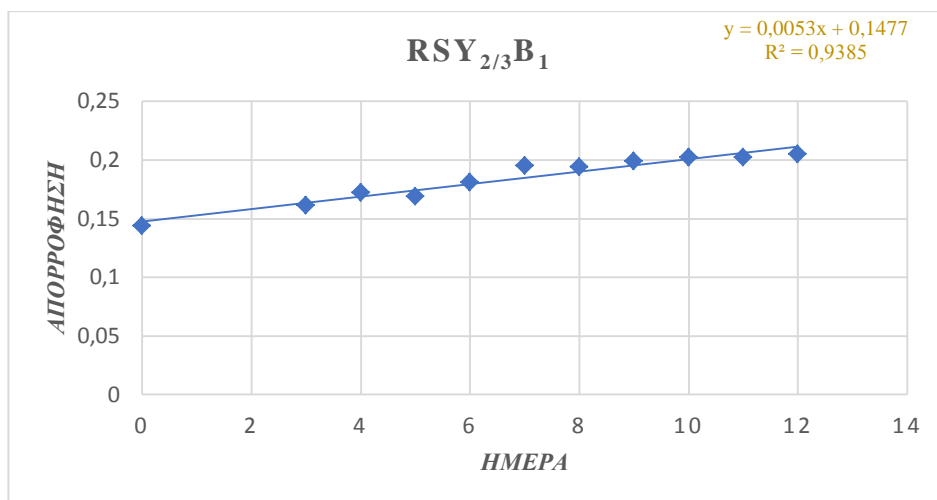
Παράρτημα 46: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{2/3}A₁.



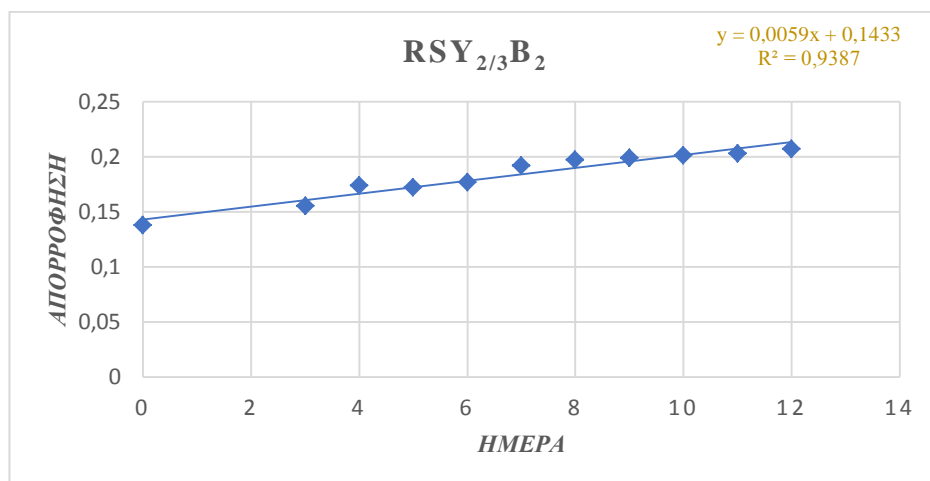
Παράρτημα 47: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{2/3}A₂.



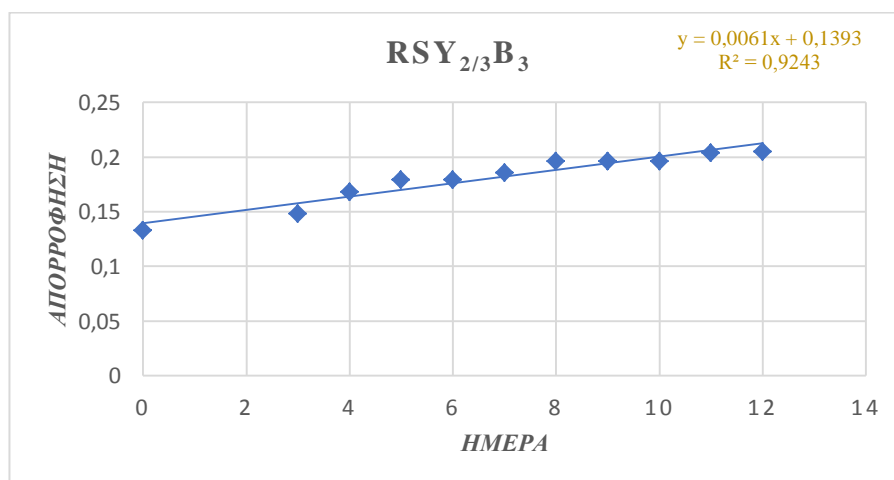
Παράρτημα 48: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{2/3}A₃.



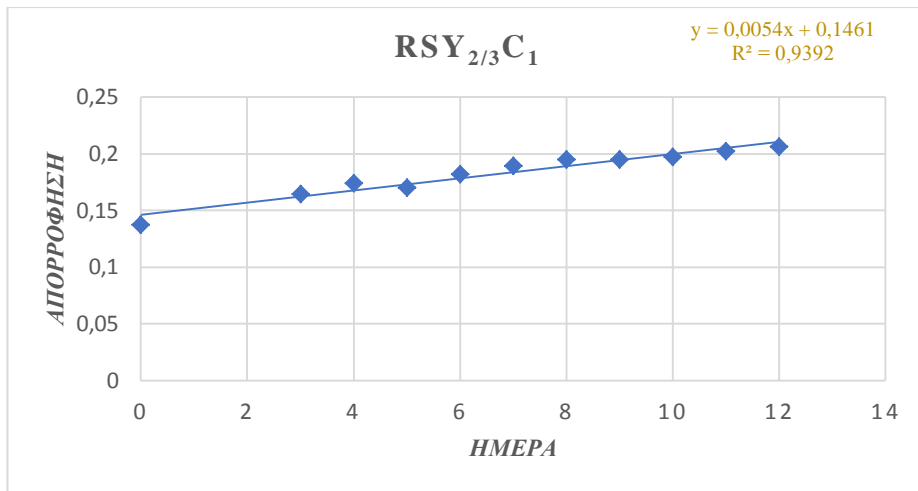
Παράρτημα 49: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{2/3}B₁.



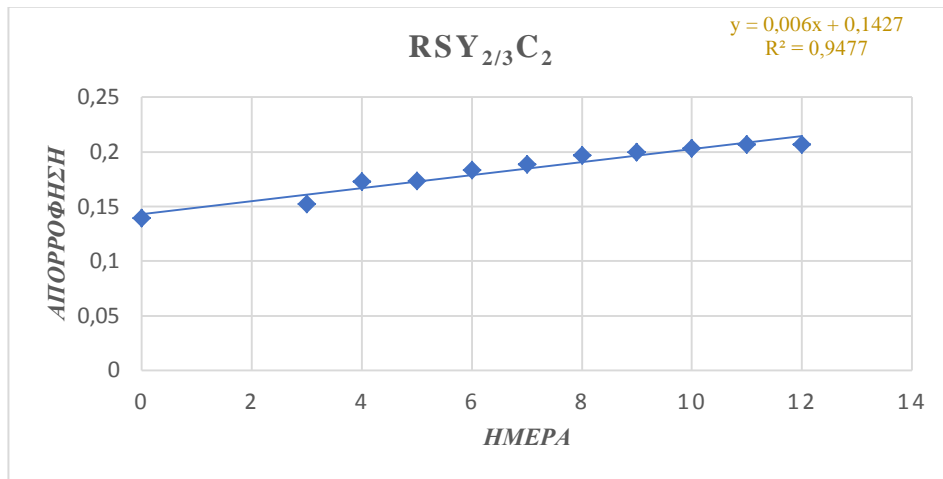
Παράρτημα 50: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{2/3}B₂.



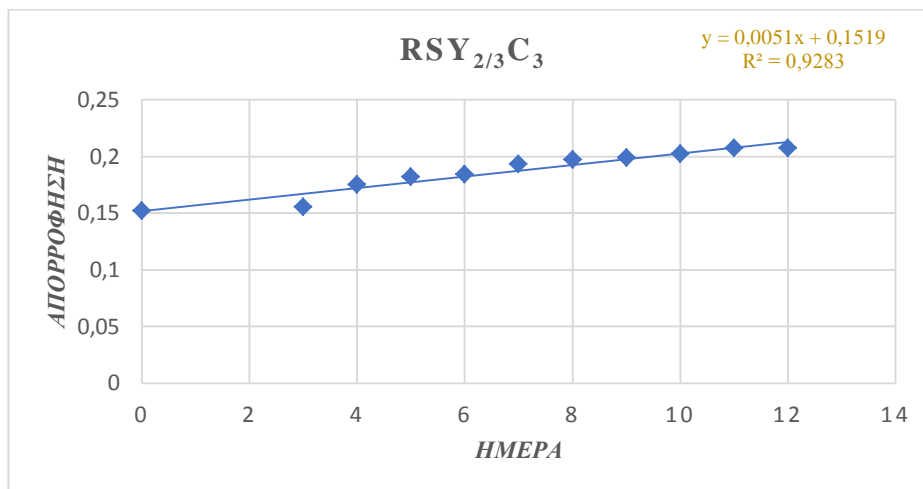
Παράρτημα 51: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{2/3}B₂.



Παράρτημα 52: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{2/3}B₃.



Παράρτημα 53: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{2/3}C₂.



Παράρτημα 54: Διάγραμμα απορρόφησης του RSY_{2/3}C₃.

Appendix I-1 Rank Totals Excluded for Significant Differences (5% Level)
Any rank total outside the given range is significant.

NUMBER OF JUDGES	NUMBER OF WINES											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
3				4-14	4-17	4-20	4-23	5-25	5-28	5-31	5-34	
4		5-11	5-15	6-18	6-22	7-25	7-29	8-32	8-36	8-39	9-43	
5		6-14	7-18	8-22	9-26	9-31	10-35	11-39	12-43	12-48	13-52	
6	7-11	8-16	9-21	10-26	11-31	12-36	13-41	14-46	15-51	17-55	18-60	
7	8-13	10-18	11-24	12-30	14-35	15-41	17-46	18-52	19-58	21-63	22-69	
8	9-15	11-21	13-27	15-33	17-39	18-46	20-52	22-58	24-64	25-71	27-77	
9	11-16	13-23	15-30	17-37	19-44	22-50	24-57	26-64	28-71	30-78	32-85	
10	12-18	14-26	17-33	20-40	22-48	25-55	27-63	30-70	32-78	35-85	37-93	
11	13-20	16-28	19-36	22-44	25-52	28-60	31-68	34-76	36-85	39-93	42-101	
12	15-21	18-30	21-39	24-47	28-56	31-65	34-74	38-82	41-91	44-100	47-109	
13	16-23	20-32	24-41	27-53	31-60	35-69	38-79	42-88	45-98	49-107	52-117	
14	17-25	22-34	26-44	30-54	34-64	38-74	42-84	46-94	50-104	54-114	57-125	
15	19-26	23-37	28-47	32-58	37-66	41-79	46-89	50-100	54-111	58-122	63-132	
16	20-28	25-39	30-50	35-61	40-72	45-83	49-95	54-106	59-117	63-129	68-140	
17	22-29	27-41	32-53	38-64	43-76	48-88	53-100	58-112	63-124	68-136	73-148	
18	23-31	29-43	34-56	40-68	46-80	52-92	57-105	61-115	68-130	73-143	79-155	
19	24-33	30-46	37-58	43-71	49-84	55-97	61-110	67-123	73-136	78-150	84-165	
20	26-34	32-48	39-61	45-75	52-88	58-102	65-115	71-129	77-143	83-157	90-170	

Appendix I-2 Rank Totals Excluded for Significant Differences (1% Level)
Any rank total outside the given range is significant.

NUMBER OF JUDGES	NUMBER OF WINES											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
3				5-19	5-21	5-27	6-30	6-34	4-29	4-32	4-35	
4		6-19	7-23	7-25	8-32	8-37	9-41	9-46	6-38	6-42	7-45	
5		7-17	8-22	9-27	9-33	10-38	11-43	12-48	13-53	13-59	14-64	
6		8-20	10-25	11-31	12-37	13-43	14-49	15-55	16-61	17-67	18-73	
7		9-15	10-22	11-29	13-35	14-42	16-48	17-55	19-61	20-68	21-75	
8		10-17	12-24	13-32	15-39	17-46	19-53	21-60	22-68	24-75	26-82	
9		11-19	13-27	15-35	18-42	20-50	22-58	24-66	26-74	28-82	30-90	
10		12-21	15-29	17-38	20-46	22-55	25-63	27-72	30-80	32-89	34-98	
11		14-22	17-31	19-41	22-50	25-59	28-68	31-77	33-87	36-96	39-105	
12		15-24	18-34	21-44	25-53	28-63	31-73	34-83	37-93	40-103	43-113	
13		16-26	20-36	24-46	27-57	31-67	34-78	38-88	41-98	45-109	48-120	
14		18-27	22-38	26-49	30-60	34-71	37-83	41-94	45-105	49-116	53-127	
15		19-29	23-41	28-52	32-64	36-76	41-87	45-99	49-111	53-123	57-135	
16		20-31	25-43	30-55	35-67	39-80	44-92	49-104	53-117	58-129	62-142	
17		22-32	27-45	32-58	37-71	42-84	47-97	52-110	57-123	62-136	67-149	
18		23-34	29-47	34-61	40-74	45-88	50-102	56-115	61-129	67-142	72-156	
19		24-36	30-50	36-64	42-78	48-92	54-106	60-120	65-135	71-149	77-163	
20												

SOURCE: adapted from tables compiled by A. Kramer and published in revised form in *Food Technology* 17(12), 124-125 (1963).

Παράρτημα 55: Πίνακες Rank Test με επίπεδο σημαντικότητας 5% & 1%.