



**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**

**Αντοχή στην οξείδωση οίνων από ποικιλία Ασύρτικο  
μετά από παραμονή σε βαρέλι και πιθάρι**

**Βασιλική Σ. Τζανετοπούλου Χρυσού**

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:

Σταματίνα Καλλίθρακα, Καθηγήτρια Οινολογίας ΓΠΑ

**ΑΘΗΝΑ, 2024**

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

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία**

Αντοχή στην οξείδωση οίνων από ποικιλία Ασύρτικο  
μετά από παραμονή σε βαρέλι και πιθάρι

“Resistance to the oxidation of wines from the Assyrtiko variety  
after remaining in barrel and pot”

**Βασιλική Σ. Τζανετοπούλου Χρυσού**

Εξεταστική Επιτροπή:

Καλλίθρακα Σταματίνα, Καθηγήτρια Οινολογίας ΓΠΑ (επιβλέπουσα)

Γαρδέλη Χρυσσαυγή, Επίκουρη Καθηγήτρια Χημείας & Ανάλυσης Τροφίμων ΓΠΑ

Ταραντίλης Πέτρος, Καθηγητής Χημείας, ΓΠΑ

**Αντοχή στην οξείδωση οίνων από ποικιλία Ασύρτικο μετά από παραμονή σε βαρέλι και πιθάρι**

*ΠΜΣ Σύγχρονη Τεχνολογία Τροφίμων. Ι) Γαλακτοκομία ΙΙ) Οινολογία  
Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου  
Εργαστήριο Οινολογίας & Αλκοολούχων ποτών*

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στην αντοχή στην οξείδωση των οίνων από την ποικιλία Ασύρτικο της Σαντορίνης, οι οποίοι ωρίμασαν σε βαρέλι και πιθάρι. Σκοπός της μελέτης ήταν η διερεύνηση της επίδρασης του οξυγόνου που διέρχεται από τους πόρους του ξύλου του βαρελιού και του πιθαριού στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων. Τα δείγματα περιλάμβαναν οίνους της ίδιας ποικιλίας, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με διαφορετική μέθοδο οινοποίησης και ωρίμασαν είτε σε βαρέλι είτε σε πιθάρι.

Για την ανάλυση των δειγμάτων εφαρμόστηκε κοινό πρωτόκολλο και κάθε δείγμα αναλύθηκε δύο φορές. Τα ολικά φαινολικά συστατικά των οίνων μετρήθηκαν με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu, η οποία βασίζεται στην οξείδωση των φαινολικών ενώσεων μέσω του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu. Παράλληλα, εξετάστηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα των οίνων για την αξιολόγηση της επίδρασης του χρόνου παλαίωσης σε βαρέλι και πιθάρι, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο DPPH. Με το τεστ ταχείας αμαύρωσης εκτιμήθηκαν τόσο το χρώμα των οίνων όσο και ο βαθμός οξείδωσης, δηλαδή η ταχύτητα μετάβασης σε καφέ αποχρώσεις. Επιπλέον, με την υγρή χρωματογραφία HPLC προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των ολιγομερών φαινολικών ενώσεων στους οίνους. Τέλος, πραγματοποιήθηκε γευσιγνωσία για την αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών κάθε δείγματος.

Από τα αποτελέσματα της μελέτης συμπεραίνεται ότι με την πάροδο του χρόνου οι οίνοι τείνουν να οξειδώνονται ταχύτερα, με τον ρυθμό οξείδωσης να είναι εντονότερος στους οίνους που ωρίμασαν σε πιθάρι. Ωστόσο, και στις δύο κατηγορίες ωρίμανσης, οι οίνοι παρουσιάζουν πλούσιο σώμα και διατηρούν την υψηλή οξύτητα που χαρακτηρίζει την ποικιλία Ασύρτικο.

**Επιστημονική περιοχή:** Οινολογία

**Λέξεις κλειδιά:** Ασύρτικο, λευκός οίνος, οξείδωση, βαρέλι, αμφορέας

## **Resistance to oxidation of wines from Assyrtiko variety after remaining in barrel and pot**

*MSc in Modern Food Science & Technology, I) Dairy II) Oenology*

*Department of Food Science & Human Nutrition*

*Laboratory of Oenology & Alcoholic Drinks*

### **ABSTRACT**

The present thesis focuses on the resistance to oxidation of wines from the Assyrtiko variety of Santorini that have matured in barrel and pot. The purpose of the study was to investigate the effect of oxygen passing through the pores of the wood of the barrel and the pot on the organoleptic characteristics of the wines. The samples included wines of the same variety, which were made by a different vinification method and matured in either barrel or vat.

A common protocol was applied for the analysis of the samples and each sample was analyzed twice. The total phenolic components of the wines were measured by the Folin-Ciocalteu method, which is based on the oxidation of phenolic compounds through the Folin-Ciocalteu reagent. At the same time, the antioxidant capacity of the wines was examined to evaluate the effect of aging time in barrel and jar, using the DPPH method. With the rapid darkening test, both the color of the wines and the degree of oxidation, i.e. the speed of transition to brown shades, were assessed. In addition, the concentrations of oligomeric phenolic compounds in the wines were determined by HPLC method. Finally, a tasting of the wines was carried out in order to evaluate the quality characteristics of each sample.

Considering the results of this study, it is concluded that over time the wines tend to oxidize faster, with the rate of oxidation being more intense in the wines aged in a barrel. However, in both maturation categories, the wines show a rich body and maintain the high acidity that characterizes the Assyrtiko variety.

**Scientific area:** Oenology

**Keywords:** Assyrtiko, white wine, oxidation, barrel, amphora

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Σταματίνα Καλλίθρακα για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος για τη μεταπτυχιακή μου εργασία αλλά και για την καθοδήγηση και τις συμβουλές της για την παρούσα μελέτη. Δεν γίνεται να μην ευχαριστήσω την κυρία Νίκη Προξενιά, μέλος του Εργαστηρίου Οινολογίας και Αλκοολούχων Ποτών του Γ.Π.Α., τόσο για την πολύτιμη βοήθεια της όσο και για τον χρόνο της, ώστε να ολοκληρωθεί η εργασία μου. Επιθυμώ να ευχαριστήσω και την κυρία Στεφανία Χριστοφή, Διδάκτωρ του Εργαστηρίου Οινολογίας και Αλκοολούχων Ποτών του Γ.Π.Α., για τη συμβολή της στις εργαστηριακές αναλύσεις για την εργασία μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον μέντορα μου Γιάννη Τσέλεπο, Οينوπαραγωγό και Ιδιοκτήτη του ομώνυμου οινοποιείου, για την χορηγία των οίνων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου για την στήριξη και την κατανόηση τους, με σκοπό να πραγματοποιήσω όχι μόνο τις μεταπτυχιακές σπουδές μου αλλά και μία υπόσχεση στον εαυτό μου.

---

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

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>6</b>
1.1. ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ .....	6
1.2. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ .....	7
1.3. ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΟΙΝΟΥ .....	9
1.4. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΟΙΝΟΥ.....	14
1.4.1. ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.....	14
1.4.1.1. ΦΛΑΒΑΝΟΝΕΣ .....	14
1.4.1.2. ΦΛΑΒΟΝΟΛΕΣ .....	15
1.4.1.3. ΦΛΑΒΑΝΟΛΕΣ .....	15
1.4.1.4. ΤΑΝΝΙΝΕΣ .....	15
1.4.1.5. ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ .....	16
1.4.2. ΜΗ ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ .....	17
1.4.2.1. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΟΞΕΑ.....	17
1.4.2.2. ΣΤΙΛΒΕΝΙΑ.....	18
1.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ .....	18
1.6. ΠΟΙΚΙΛΙΑ ΑΣΥΡΤΙΚΟ.....	19
1.7. ΓΕΥΣΙΓΝΩΣΙΑ .....	20
1.8. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ .....	21
<b>2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ</b> .....	<b>22</b>
2.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ – ΚΩΔΙΚΟΠΟΙΗΣΗ.....	22
2.2. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΟΙΝΩΝ .....	22
2.2.1. Θειώδης ανυδρίτης.....	22
2.2.2. Ολικά φαινολικά (Μέθοδος Folin- Ciocalteu) .....	23
2.2.3. Αντιοξειδωτική ικανότητα με τη μέθοδο DPPH .....	24
2.2.4. Τεστ ταχείας αμαύρωσης (Test Browning) .....	26
2.2.5. Προσδιορισμός των φαινολικών ενώσεων με HPLC.....	27
2.3. ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΟΙΝΩΝ .....	28
2.4. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	28
<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b> .....	<b>30</b>
3.1. ΘΕΙΩΔΗΣ ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ .....	30
3.2. ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ .....	31
3.3. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ.....	31
3.4. ΟΞΕΙΔΩΣΙΜΟΤΗΤΑ .....	32
3.5. ΕΠΙΠΕΔΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΣΩ HPLC .....	33
3.6. ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΟΙΝΩΝ .....	35
<b>4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>39</b>
<b>5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>40</b>
5.1. ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	40
5.2. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	45
5.3. ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ .....	45

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1. ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Η οξείδωση είναι ένα χημικό φαινόμενο που παρατηρείται με την αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου από ένα άτομο ή σύνολο ατόμων, το οποίο συχνά συμβαίνει μέσω προσθήκης οξυγόνου ή απώλειας υδρογόνου (Waterhouse et al., 2006). Στον λευκό οίνο, η παρουσία οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή του χρώματος (αμαύρωση), την αλλοίωση του αρώματος και την απώλεια του φρουτώδους αρωματικού χαρακτήρα του. Η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου στον οίνο εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία (Τσακίρης, 2014). Σε θερμοκρασία 20°C ο οίνος περιέχει περίπου 6-8 mg/L οξυγόνου. Η διαδικασία της οξείδωσης του οίνου οδηγεί στη δημιουργία ελεύθερων ριζών μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων, δηλαδή το οξυγόνο προκαλεί τη δημιουργία παραγώγων, όπως οι ρίζες υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Rougon et al., 2010, Shcherpinov, 2007). Στους οίνους, η οξείδωση διακρίνεται σε δύο είδη, την ενζυμική και την χημική οξείδωση.

### ➤ Ενζυμική οξείδωση:

Η ενζυμική οξείδωση των φαινολικών ενώσεων συμβαίνει κατά την σύνθλιψη των σταφυλιών και επηρεάζει εξίσου το χρώμα και τη γεύση του γλεύκους με την καταλυτική δράση των ενζύμων (Moutounet et al., 1990). Τα πιο σημαντικά ένζυμα είναι οι πολυφαινολοξειδάσες (PPO) που προκαλούν την εμφάνιση του καφέ χρώματος και σε αυτά ανήκουν η τυροσινάση και η λακκάση (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Από τα φαινολικά συστατικά, κυρίως τα υδροξυκιναμωμικά οξέα και οι εστέρες που προέρχονται από το τρυγικό οξύ, όπως το κουμαρικό οξύ και το καφταρικό οξύ, και τα μονομερή των φλαβαν-3-ολών οξειδώνονται σε κινόνες. Οι κινόνες είναι ηλεκτρόφιλες και μπορούν να ενώνονται με πυρηνόφιλα, όπως φαινόλες και σουλφυδρυλομάδες, δημιουργώντας μία οξειδώσιμη υδροκινόνη. Ειδικά, οι κινόνες αντιδρούν με τη γλουταθειόνη (GSH) και σχηματίζεται το 2-S-γλουταθειονυλοκαφταρικό οξύ (GRP), το οποίο εμποδίζει τον σχηματισμό καφέ χρωστικών. Αυτό συμβαίνει γιατί το S-γλουταθειονυλοκαφταρικό οξύ (GRP) δεν αποτελεί πια υπόστρωμα για την οξείδωση από το ένζυμο πολυφαινολοξειδάση (PPO) (Boulton et al., 2018). Επιπλέον, οι κινόνες που παράγονται μπορούν να πολυμεριστούν και να συμπυκνωθούν με διάφορες ενώσεις και να σχηματίσουν καφέ χρωστικές σε αυξημένο pH (Oliveira et al., 2011).

### ➤ Χημική οξείδωση:

Κατά την χημική οξείδωση των φαινολικών ενώσεων στον οίνο επικρατεί μία ισορροπία μεταξύ της φαινόλης και της φαινολικής μορφής ανιόντων. Στον οίνο, η πρωτονιωμένη μορφή ευνοείται σε όξινες συνθήκες, καθώς ισχύουν υψηλές τιμές pKa από 9-10. Επομένως, πάνω από αυτό το pH, ευνοείται η φαινολική μορφή ιόντων και η οξείδωση είναι πολύ πιο εύκολη σε σχέση με την πρωτονιωμένη μορφή (Singleton, 1987). Η οξείδωση των φαινολικών ιόντων με το οξυγόνο δεν προκαλεί άμεσα το καφέχρωμα του λευκού οίνου (Danilewicz, 2003, Waterhouse et al., 2006). Αυτό εξηγείται από τον ρόλο των κύριων αντιοξειδωτικών που δίνουν υδρογόνο και αποτελούνται από μονοϋδροξυ ή πολυϋδροξυ φαινολικές ενώσεις με διάφορες υποκαταστάσεις του δακτυλίου (Min et al., 2002). Η οξείδωση αυτών των φαινολών καταλύεται από ένα μέταλλο μετάπτωσης όπως τα ιόντα σιδήρου, σχηματίζοντας μία ελεύθερη ρίζα ημικιόννης, η οποία οξειδώνεται περαιτέρω στην αντίστοιχη κινόνη.

Σχετικά με την οξείδωση των φαινολικών ενώσεων θεωρείται ότι είτε καταλύεται από ιόντα μετάλλων σιδήρου ή χαλκού (Danilewicz, 2003) είτε είναι αυτοκαταλυτική (Singleton, 1987, Waterhouse et al., 2006).

Οι ρίζες υδροϋπεροξειδίου μπορούν να αφαιρούν πρωτόνια από ομάδες υδροξυλίου, καθώς τα φαινολικά συστατικά χαρακτηρίζονται ως δότες υδρογόνου. Συνεπώς, η ρίζα του υδροϋπεροξειδίου μετατρέπεται σε υπεροξείδιο του υδρογόνου μέσω της αποδοχής της ρίζας του υδρογόνου. Στη συνέχεια μπορεί να αναχθεί σε μία πολύ δραστική ρίζα υδροξυλίου μέσω της συμμετοχής ενός ιόντος μετάλλου μεταπτώσεως. Η ρίζα υδροξυλίου έχει μεγάλη σημασία στην οξείδωση του οίνου, επειδή συμβάλλει στον σχηματισμό διαφόρων αλδεϋδών και κετονών από αλκοόλες ή οργανικά οξέα. Για παράδειγμα, η ακεταλδεϋδη παράγεται με οξείδωση της αιθανόλης και συμβάλλει στη δομική τροποποίηση των φαινολικών ουσιών και του οξυγόνου του οίνου κατά την διάρκεια της παλαίωσης (Atanasova et al., 2002, Jones et al., 2004).

Στον λευκό οίνο δεν εντοπίζονται πολυμερισμένες φαινόλες, διότι οι ανθοκυάνες που συμπλέκονται με τις τανίνες δεν υφίστανται (Singleton et al., 1992). Για τον λόγο αυτό, η υψηλότερη συγκέντρωση πρωτεϊνών στον λευκό οίνο συμβάλλει στην προσρόφηση και την καθίζηση των πολυμερών. Έχει παρατηρηθεί ότι σε λευκούς οίνους υπό έντονες αερόβιες συνθήκες προκαλείται μεγάλη μείωση στις συνολικές φαινόλες και ο αριθμός των φλαβονοειδών παραμένει σταθερός, ενώ των μη φλαβονοειδών μειώνεται (Singleton et al., 1979). Το καφέτιασμα στον οίνο συσχετίζεται με ορισμένες φλαβανόλες, κυρίως την κατεχίνη και την επικατεχίνη (Fernandez-Zurbano et al., 1998, Sioumis et al., 2006). Οι αντιδράσεις οξείδωσης που περιλαμβάνουν κυρίως την κατεχίνη και ένα συστατικό προκυανιδίνης οδηγούν σε άχρωμες και κίτρινες χρωστικές. Η οξείδωση και ο πολυμερισμός της φλαβανόλης οδηγούν σε δύο τύπους κίτρινων χρωστικών, του άλατος ξανθυλίου και του αιθυλεστέρα αλάτων ξανθυλίου. Αυτές οι χρωστικές συμμετέχουν στο καφέτιασμα του λευκού οίνου κατά την παλαίωση (Es-Safi et al., 2000). Επίσης, κατά την αποθήκευση των οίνων επικρατούν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση των λευκών οίνων. Αυτοί είναι η θερμοκρασία, το οξυγόνο, το φως και το pH και δρουν συνολικά στον ρυθμό οξείδωσης του οίνου. Το υψηλό pH και η υψηλή θερμοκρασία αυξάνουν έντονα το καφέτιασμα. Ειδικά, η αύξηση του pH κάνει τη συγκέντρωση των φαινολικών ιόντων να αυξάνεται σε σχέση με τη μορφή της φαινόλης, αυξάνοντας έτσι τους ρυθμούς οξείδωσης μεταξύ του pH 3 και 4 (Singleton, 1987).

## **1.2. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ**

Στην διάρκεια της οινοποίησης το οξυγόνο αποτελεί ένας από τους σημαντικότερους εχθρούς, καθώς προκαλεί οξείδωση στον οίνο. Επομένως, ο οινολόγος χρησιμοποιεί κάποια αντιοξειδωτικά μέσα, όπως είναι ο θειώδης ανυδρίτης και το ασκορβικό οξύ, προκειμένου να αποφύγει πιθανές οξειδώσεις στον οίνο, να προστατέψει το φρουτώδες άρωμα των οίνων και να αναδειχθούν τα αρωματικά χαρακτηριστικά από την παλαίωση του οίνου στη φιάλη.

### ➤ Θειώδης ανυδρίτης:

Ο θειώδης ανυδρίτης SO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται ευρέως από την έκθλιψη μέχρι και την εμφιάλωση, ιδιαίτερα στους λευκούς οίνους που είναι επιρρεπείς στην οξείδωση.



Δεδομένου ότι τα γλεύκη μπορούν να οξειδωθούν εύκολα, πρέπει να θειώνονται σε σύντομο χρονικό διάστημα και σταδιακά. Είναι σημαντικό, πριν ξεκινήσει η αλκοολική ζύμωση, ο θειώδης ανυδρίτης να προστεθεί στο γλεύκος, όπου θα αποδεσμευθεί κατά την διάρκεια της ζύμωσης από τα ζυμούμενα σάκχαρα, προσδίδοντας τις προστατευτικές ιδιότητες του στον παραγόμενο οίνο (Σουφλερός, 2015). Σε αντίθετη περίπτωση, η ακεταλδεΐδη που παράγεται στην αλκοολική ζύμωση μπορεί να δεσμεύσει τον θειώδη ανυδρίτη και τελικά να μην επικρατήσει ο προστατευτικός ρόλος του (Σουφλερός, 2015). Απαιτείται προσοχή στη δοσολογία, καθώς πολύ υψηλές ποσότητες:

- καθυστερούν την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης,
- εμποδίζουν την μηλογαλακτική ζύμωση κυρίως στους ερυθρούς οίνους και
- σχηματίζουν θειϊκά άλατα προκαλώντας μία αίσθηση σκληρότητας στους λευκούς οίνους.

Επιπλέον, η σωστή δοσολογία του θειώδους ανυδρίτη στον οίνο αποτρέπει την εμφάνιση δυσάρεστων χαρακτηριστικών που αφορούν τα οργανοληπτικά γνωρίσματα του οίνου. Όταν το γλεύκος έχει pH μεταξύ 3,2-3,3 και τα σταφύλια είναι σε καλή κατάσταση με μέτρια ωρίμανση και υψηλή οξύτητα, η δόση του ολικού θειώδους ανυδρίτη κυμαίνεται από 3-5 g/hL στις εύκρατες περιοχές ενώ στις θερμές είναι 5-10 g/hL. Αν η οξύτητα είναι χαμηλή και τα σταφύλια είναι περισσότερο ώριμα, τότε η δόση είναι από 5-10 g/hL στις εύκρατες και 10-20 g/hL στις θερμές περιοχές (Σουφλερός, 2015).

Υπάρχουν συνήθως δύο μορφές του θειώδους ανυδρίτη  $SO_2$  στον οίνο, το ελεύθερο θειώδες, που αναφέρεται σε  $HSO_3^-$  και  $SO_2$ , και το δεσμευμένο θειώδες, όπου το διοξείδιο του θείου συνδέεται κυρίως με ακόρεστες ενώσεις. Το διοξείδιο του θείου δεν αντιδρά άμεσα με το οξυγόνο αλλά με τη μορφή του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στο pH του οίνου το μεγαλύτερο ποσοστό θειώδους ανυδρίτη υπάρχει στην ιοντική μορφή ως το όξινο θειώδες ιόν  $HSO_3^-$  και έτσι μόνο ένα μικρό ποσοστό αποτελεί το ελεύθερο  $SO_2$ . Για τους ξηρούς οίνους, οι απαιτούμενες δόσεις για τον ελεύθερο θειώδη κυμαίνονται από 20-30 mg/L (Σουφλερός, 2015).

Είναι γνωστό ότι ο θειώδης ανυδρίτης αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για τον οινολόγο λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζει. Συγκεκριμένα, η αντιοξειδωτική δράση του συμβάλλει στην προστασία του οίνου από το καφέτιασμα, καθώς ο θειώδης ανυδρίτης δεσμεύει το οξυγόνο και αδρανοποιεί τους ενζυματικούς καταλύτες της οξείδωσης που υπάρχουν στα συστατικά του οίνου. Άλλη σημαντική δράση του θειώδους ανυδρίτη είναι η αντιμικροβιακή, επειδή εμποδίζει την ανάπτυξη επιβλαβών ζυμών, όπως οι *Brettanomyces*, *Torulopsis* αλλά και των βακτηρίων στον οίνο. Ακόμη, ο θειώδης ανυδρίτης βοηθά στην εκχύλιση των χρωστικών και άλλων φαινολικών συστατικών λόγω της διαλυτικής του δράση να καταστρέφει τα κύτταρα του φλοιού των σταφυλιών.

Στο γλεύκος κυριαρχούν οι ενζυμικές οξειδώσεις σε σχέση με τις χημικές οξειδώσεις, επειδή είναι πιο γρήγορες. Αντιθέτως, στον οίνο πραγματοποιούνται κυρίως οι χημικές οξειδώσεις αφού δεν υπάρχουν πλέον τα οξειδωτικά ένζυμα, η τυροσινάση και η λακκάση (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Επομένως, ο θειώδης ανυδρίτης  $SO_2$  αντιδρά με το οξυγόνο για να προστατεύσει τον οίνο από πιθανή οξείδωση. Στον οίνο, το διοξείδιο του θείου μπορεί να συνδεθεί με πολλά μόρια, όπως ακεταλδεΐδη, ανθοκυανίνες, πυροσταφυλικό οξύ, γλυκόζη,

φαινολικές ενώσεις, και κυρίως με το καφεϊκό οξύ και το π-κουμαρικό οξύ. Έτσι, μπορεί να αναστείλει το σχηματισμό αλδεϋδών που προκύπτουν από το υπεροξείδιο του υδρογόνου (Elias et al., 2010).

➤ Ασκορβικό οξύ:

Το ασκορβικό οξύ ή βιταμίνη C βρίσκεται στο γλεύκος σε συγκέντρωση 50-100mg/L και καταναλώνεται κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (Σουφλερός, 2015). Ο ρόλος του είναι κυρίως προστατευτικός έναντι της οξειδωσης και έτσι εξασφαλίζεται η φρεσκάδα και το άρωμα του σταφυλιού, καθώς οξειδώνεται με γρήγορο ρυθμό. Επίσης, συμβάλλει στην προστασία του οίνου από τα θολώματα του σιδήρου, επειδή μπορεί να ανάγει τον τρισθενή σίδηρο  $Fe^{+3}$  σε δισθενή σίδηρο  $Fe^{+2}$  και έτσι δεν οξειδώνεται ο δισθενής σίδηρος σε τρισθενή (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Σε συνδυασμό με τον θειώδη ανυδρίτη το ασκορβικό οξύ προστίθεται σε δόσεις από 10-20 g/hL στο γλεύκος και στον οίνο σε δόσεις μέχρι 100 mg/L κατά την διαδικασία της εμφιάλωσης, ώστε να υπάρχει καλύτερη προστασία έναντι της οξειδωσης και καλύτερη διατήρηση του αρώματος του οίνου (Σουφλερός, 2015).

### 1.3. ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΟΙΝΟΥ

Ο οίνος που ωριμάζει χαρακτηρίζεται από την περίοδο που μεσολαβεί από την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης μέχρι την εμφιάλωση, ενώ στην παλαίωση ο οίνος παραμένει στη φιάλη για ορισμένο διάστημα στη φιάλη χωρίς να περνά οξυγόνο (Τσακίρης, 2014). Η ωρίμανση γίνεται γενικά είτε σε ουδέτερα δοχεία όπως ανοξείδωτες δεξαμενές, δοχεία με επένδυση από πηλό ή τσιμέντο, είτε σε βαρέλια. Σήμερα, η χρήση πήλινων αμφορέων αποτελεί μία τεχνική ωρίμανσης και επιλέγεται συχνά. Η επιλογή του τύπου του δοχείου κυρίως, καθώς και από την επαφή του οίνου με τις οινολάσπες, επηρεάζουν τη συνολική ποιότητα του οίνου.

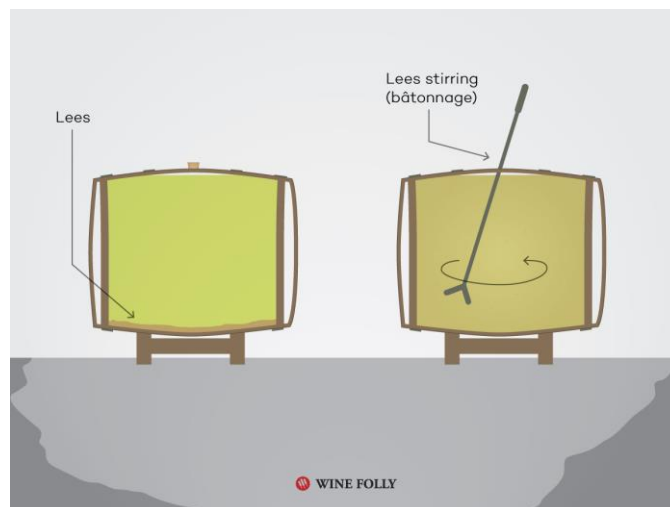


**Εικόνα 1:** Η διαδικασία ωρίμανσης του οίνου σε επαφή με τις οινολάσπες.

➤ Οινολάσπες:

Η ωρίμανση του λευκού οίνου σε επαφή με τις λεπτές οινολάσπες είναι μία γνωστή μέθοδος στην οινολογία. Συγκεκριμένα, οι οίνοι ζυμώνονται σε δρύινα βαρέλια μαζί με τις λεπτές οινολάσπες ή ζυμώνονται μερικώς σε ανοξείδωτες δεξαμενές και μετά αποζυμώνονται σε βαρέλια (Σουφλερός, 2015). Οι οίνοι αυτοί βρίσκονται σε επαφή με τις οινολάσπες τους και μερικά στερεά κομμάτια των σταφυλιών, καθώς οι οινολάσπες αποτελούν το ίζημα που διαμορφώνεται στον πυθμένα της δεξαμενής ή του βαρελιού μετά την αλκοολική ζύμωση. Η σύνθεση της οινολάσπης εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, τις περιοχές προέλευσης, την ποικιλία των σταφυλιών και τον χρόνο ωρίμανσης στα ξύλινα βαρέλια (Pérez- Bibbins et al., 2015). Οι οινολάσπες επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, οι οποίοι είναι (Pati et al., 2010):

- ο χρόνος επαφής,
- η θερμοκρασία επαφής,
- το στέλεχος της ζύμης,
- η θολερότητα του μέσου ζύμωσης,
- η επαναιώρηση της οινολάσπης με ανάδευση («bâtonnage»)
- η χρήση ακατέργαστων οίνων μετά την αλκοολική ζύμωση, για την απόρριψη των χονδρών λασπών και την παλαίωση του οίνου με λεπτές οινολάσπες.



**Εικόνα 2:** Η επαναιώρηση της οινολάσπης με ανάδευση, «bâtonnage».

Οι οινολάσπες χαρακτηρίζονται σημαντικές από οινολογική άποψη λόγω της πολύπλοκης σύνθεσης και των ιδιοτήτων τους, αφού οι μαννοπρωτεΐνες, τα λιπίδια, οι πτητικές ενώσεις και τα ένζυμα της οινολάσπης βελτιώνουν την ποιότητα του οίνου. Οι οίνοι που ωριμάζουν με την παρουσία των οινολασπών ενισχύουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους. Ειδικότερα, οι οίνοι εμφανίζουν λιγότερη στυπτικότητα με ελαφρώς μικρότερη ένταση χρώματος, εφόσον υφίσταται επαφή του οίνου με τις οινολάσπες. Στον λευκό οίνο, οι πολυσακχαρίτες που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της παλαίωσης με τις οινολάσπες

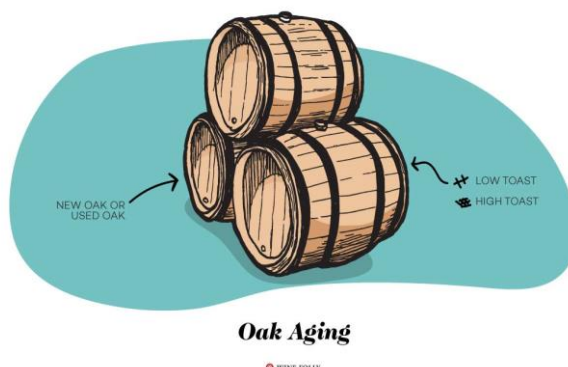
μπορούν να συνδυαστούν με τις φαινολικές ενώσεις (Chatonnet et al., 1992). Ο δείκτης των ολικών πολυφαινολών και το κίτρινο χρώμα μειώνονται κατά τη διάρκεια της παλαίωσης με τις οινολάσπες. Οι οίνοι που έχουν παλαιωθεί σε βαρέλι με οινολάσπες είναι λιγότερο κίτρινοι από τον ίδιο οίνο που παλαιώνεται με ψιλές οινολάσπες σε δεξαμενή. Δεδομένου ότι οι τανίνες του ξύλου και οι μαννοπρωτεΐνες από τις οινολάσπες συγκρατούνται στα κυτταρικά τοιχώματα των ζυμών, οι οινολάσπες μετριάζουν τη συγκέντρωση της ελλαγικής τανίνης που προέρχεται από την δρυ (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

➤ Βαρέλι:

Η παλαίωση των οίνων με τις οινολάσπες σε δρύινα βαρέλια πραγματοποιείται για την επεξεργασία των λευκών οίνων υψηλής ποιότητας. Συγκεκριμένα, το λευκό γλεύκος ζυμώνεται σε βαρέλι και στη συνέχεια ωριμάζει με τις οινολάσπες στο ίδιο βαρέλι για αρκετούς μήνες. Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ζυμών, του ξύλου και του οίνου. Οι ζυμομύκητες μπορούν να συγκρατηθούν και να συνεχίσουν να μετασχηματίζουν ορισμένες πτητικές ενώσεις καθώς απελευθερώνονται από το ξύλο. Ο ξυλώδης χαρακτήρας είναι λιγότερο έντονος και ενσωματώνεται καλύτερα στην περίπτωση που ο οίνος διατηρείται με τις οινολάσπες (Chatonnet et al., 1992). Κατά την παλαίωση των οίνων σε βαρέλια, το ξύλο επιτρέπει τη μικροοξυγόνωση του οίνου μέσω της μικρής διάχυσης του οξυγόνου μέσω των πόρων του, την απελευθέρωση φαινολικών ενώσεων και αρωματικών ουσιών στον οίνο και την απορρόφηση άλλων συστατικών (Baiano et al., 2014). Σημαντικές πρακτικές αποτελούν η ελαφριά προσθήκη του θειώδους ανυδρίτη και το κάψιμο ενός θειαφοκεριού στο εσωτερικό ενός άδειου βαρελιού, στο οποίο αργότερα μεταφέρεται ο οίνος. Έτσι, αποφεύγεται η εμφάνιση δυσάρεστων γευστικών χαρακτηριστικών στους οίνους που οφείλεται στην επίδραση της ακεταλδεϋδης σε αυτά, όταν οι ποσότητες του ελεύθερου θειώδους ανυδρίτη είναι ανεπαρκείς και η αιθυλική αλκοόλη οξειδώνεται (Σουφλερός, 2015).

Η διαύγαση και η θείωση του γλεύκους αποτελούν δύο σημαντικές παραμέτρους για τον οίνο που ωριμάζει στο βαρέλι, διότι επιτρέπουν την παρατεταμένη επαφή του οίνου με τις οινολάσπες και έτσι αποφεύγεται η εμφάνιση ελαττωμάτων στον οίνο. Ένας ξηρός λευκός οίνος που διαχωρίζεται από τις οινολάσπες του και ωριμάζει σε νέα βαρέλια, τα χαρακτηριστικά αρώματά του χάνονται γρήγορα και προκαλούνται οξειδωτικές οσμές (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Ωστόσο, η επαφή με τις οινολάσπες συμβάλλει στην εξέλιξη του λευκού οίνου στο βαρέλι, καθώς έχουν αναγωγικό ρόλο. Απελευθερώνουν δηλαδή ορισμένες αναγωγικές ουσίες στον οίνο, οι οποίες περιορίζουν τα οξειδωτικά φαινόμενα που προκαλούνται από το ξύλο και επιβραδύνουν την πρόωρη γήρανση των εμφιαλωμένων λευκών οίνων (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Επίσης, με το πέρασμα του χρόνου τα βαρέλια χάνουν κάποιες από τις οξειδωτικές τους ιδιότητες, επειδή οι ελλαγικές τανίνες του ξύλου, οι οποίες απελευθερώνονται σε μικρότερες ποσότητες καθώς φθείρεται το βαρέλι, συμβάλλουν στην οξειδωτική του ικανότητα. Συνεπώς, είναι σημαντική η περιοδική ανάδευση των οίνων με τις οινολάσπες, καθώς ομογενοποιεί το δυναμικό οξειδωσης. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως «bâtonnage» (Σουφλερός, 2015). Επιπλέον, η χρήση και τα χαρακτηριστικά του βαρελιού επηρεάζουν τα αρωματικά χαρακτηριστικά του οίνου. Συνήθως τα νέα βαρέλια δεν επιλέγονται για ξηρούς λευκούς οίνους που προορίζονται για άμεση κατανάλωση, καθώς το ξύλο καλύπτει το άρωμα του παραγόμενου οίνου. Οι κύριες

ενώσεις για το άρωμα του ξύλου στους οίνους που έχουν ωριμάσει σε βαρέλι είναι οι πτητικές φαινόλες, οι β-μεθυλ-γ-οκταλακτόνες και οι φαινολαλδεΐδες (Ribéreau-Gayon et al., 2006).



**Εικόνα 3:** Η ποσότητα και το είδος της γεύσης λαμβάνεται από το ξύλο ανάλογα με το μέγεθος, τον τύπο και το κάψιμο του βαρελιού.

Όταν η ζύμωση γίνεται στο βαρέλι, είναι σημαντικό να αφήνεται λίγος ελεύθερος χώρος, ώστε να μην υπερχειλίσει αφρός κατά την διάρκεια της ζύμωσης. Επιπλέον, οι ψιλές οινολάσπες και οι ζύμες πρέπει να προστίθενται προσεκτικά για να επιτευχθεί καλύτερη ομογενοποίηση. Στην αρχή της ζύμωσης, το βαρέλι είναι εκείνο που αντικαθιστά τον αερισμό κατά τη φάση πολλαπλασιασμού της ζύμης μέσω των πόρων του ξύλου. Αν τα βαρέλια γεμίσουν με γλεύκος πριν από τη ζύμωση, ο αερισμός γίνεται με την εισαγωγή οξυγόνου που είναι απαραίτητος κατά την έναρξη της ζύμωσης. Μόλις ολοκληρωθεί η ζύμωση, τα βαρέλια συμπληρώνονται με το ίδιο γλεύκος και αναδεύονται καθημερινά μέχρι να θειωθούν. Η ανάδευση και η συμπλήρωση τους πρέπει να γίνονται κάθε εβδομάδα και να διατηρούνται περίπου σε συγκέντρωση των 30 mg/L ελεύθερου θειώδους SO<sub>2</sub> (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

➤ Πιθάρι:

Η παραδοσιακή οινοποίηση σε πήλινα αγγεία που μοιάζουν με πιθάρι είναι μια από τις παλαιότερες γνωστές μεθόδους παραγωγής οίνου. Από την αρχαιότητα, από τους Χαναναίους έως τους Αιγύπτιους, τους Ασύριους, τους Έλληνες και τους Ρωμαίους, οινοποιούσαν σε πήλινα αγγεία (Egaña-Juricic et al., 2022). Σήμερα, η χρήση πήλινων αμφορέων στην οινοποίηση αποτελεί μία δημοφιλή πρακτική, με σκοπό η τυπικότητα μίας ποικιλίας να ενισχύεται και να αναδεικνύονται ιδιαίτερα χαρακτηριστικά στο οργανοληπτικό προφίλ των παραγόμενων οίνων αυξάνοντας την πολυπλοκότητά τους (Egaña-Juricic et al., 2022). Οι οίνοι που οινοποιούνται σε πιθάρια παρουσιάζουν διαφορετική δυναμική ζύμωσης και περιεκτικότητα σε πτητικές ενώσεις λόγω της διαφοράς τους ως προς την υψηλή πολυπλοκότητά τους συγκριτικά με τους οίνους που παρασκευάζονται σε ανοξείδωτες δεξαμενές.



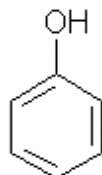
**Εικόνα 4:** Διαφορετικά πήλινα αγγεία που χρησιμοποιούσαν στην αρχαιότητα.

Η χρήση ενός πιθαριού έγκειται στην επιλογή του οινοποιού για το είδος του οίνου που θέλει να δημιουργήσει. Τα πιθάρια έχουν σχετικά μικρή χωρητικότητα και αυτό δίνει την δυνατότητα είτε για οινοποίηση σταφυλιών που προέρχονται από συγκεκριμένο αμπέλι είτε για παραγωγή οίνων υψηλής ποιότητας χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη υψηλής ποιότητας σταφύλια (Rubio-Bretón et al., 2018). Οι αμφορείς κατασκευάζονται από πορώδη υλικά που επιτρέπουν στο οξυγόνο να διαπερνά τα τοιχώματά τους, με αποτέλεσμα ο οίνος να οξυγονώνεται με αργό ρυθμό, παρόμοια με αυτόν που γίνεται στα βαρέλια (Egaña-Juricic et al., 2022). Για τον λόγο αυτό έχει σημασία το μέγεθος του πορώδους του πιθαριού, το οποίο διαφέρει ανάλογα τον κατασκευαστή. Η οξυγόνωση του οίνου στον αμφορέα είναι απαραίτητη για την πορεία της αλκοολικής ζύμωσης και για το οργανοληπτικό προφίλ του. Συνεπώς, η προσθήκη οξυγόνου στην εκθετική φάση ανάπτυξης του ζυμομύκητα έχει σημαντικό ρόλο γιατί αυξάνει τον ρυθμό της και ενισχύει τον φρουτώδη χαρακτήρα του οίνου. Σε αντίθετη περίπτωση, παράγονται οίνοι με περισσότερες πτητικές ενώσεις θείου και χαμηλότερη συγκέντρωση για τα προϊόντα της ζύμωσης (Egaña-Juricic et al., 2022). Επομένως, οι οίνοι που δημιουργούνται μέσω των αμφορέων εμφανίζουν πιο καθαρή γεύση και πιο έντονα χαρακτηριστικά ορυκτότητας και φρεσκάδας (Baiano et al., 2014).

Πριν την χρήση των πήλινων δοχείων, είναι απαραίτητη η προσθήκη υδατικού διαλύματος τρυγικού οξέος περίπου για 24 ώρες. Αρχικά, η διαδικασία της συγκομιδής ολοκληρώνεται και τα σταφύλια πιέζονται, με σκοπό να παραχθεί το γλεύκος. Στη συνέχεια, προστίθεται ο θειώδης ανυδρίτης για την προστασία του γλεύκους από πιθανή οξειδωση. Το γλεύκος εισέρχεται μετά σε ανοξείδωτες δεξαμενές για την πρώτη αφαίρεση των οινολασπών. Έπειτα, μοιράζεται στους αμφορείς αναλόγως την ποσότητα και την χωρητικότητα του αμφορέα. Για την παρακολούθηση της εξέλιξης της αλκοολικής ζύμωσης, χρησιμοποιείται ως δειγματολήπτης ένα σιφώνιο για την μέτρηση της πυκνότητας του γλεύκους και ένα θερμόμετρο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του γλεύκους. Η αλκοολική ζύμωση σε χαμηλή θερμοκρασία είναι μια κοινή πρακτική στην επεξεργασία λευκού οίνου, καθώς βελτιώνει το αρωματικό προφίλ του οίνου και διατηρεί τα αρώματα της πρώτης ύλης (Singleton et al., 1975).

## 1.4. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΟΙΝΟΥ

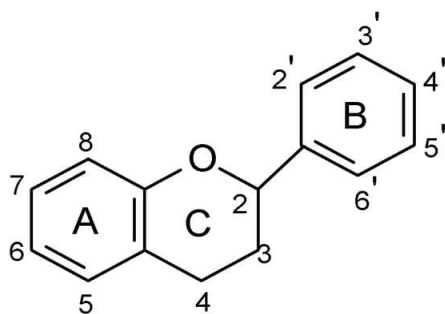
Τα φαινολικά συστατικά είναι ενώσεις που έχουν μία τυπική ομάδα φαινόλης και κατατάσσονται σε δύο ομάδες ανάλογα τη χημική τους σύσταση και τη δομή τους, τα φλαβονοειδή και τα μη φλαβονοειδή φαινολικά συστατικά. Στις ενώσεις αυτές οφείλονται όλες οι διαφορές μεταξύ των ερυθρών και των λευκών οίνων, ειδικά για το χρώμα και τη γεύση των ερυθρών οίνων (Ribéreau-Gayon et al., 2006).



Εικόνα 5: Τυπική ομάδα φαινόλης.

### 1.4.1. ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Τα φλαβονοειδή φαινολικά είναι πολυφαινολικές ενώσεις που έχουν δύο αρωματικούς δακτυλίους, τον Α και Β, συνδεδεμένους με έναν οξυγονωμένο ετεροκυκλικό δακτύλιο, τον C. Η δομή τους είναι C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, δηλαδή αποτελούνται από 15 άτομα άνθρακα (Gutiérrez-Escobar et al., 2021). Αποτελούν τις περισσότερες ενώσεις μεταξύ όλων των φαινολικών ενώσεων, καθώς από την οξειδωτική ικανότητα του C δακτυλίου προκύπτουν διαφορετικές χημικές ενώσεις. Οι κυριότερες από αυτές είναι οι φλαβανόνες, οι φλαβανόλες, οι φλαβονόλες, οι τανίνες και οι ανθοκυάνες. Στα σταφύλια αυτά τα μόρια υπάρχουν σε μορφή γλυκοζίτη και διαχωρίζονται με υποκατάσταση του πλευρικού δακτυλίου Β παράγοντας χρωστικές ουσίες, που ονομάζονται ανθοκυάνες (Ribéreau-Gayon et al., 2006).



Εικόνα 6: Βασική μορφή φλαβονοειδών φαινολικών συστατικών.

#### 1.4.1.1. ΦΛΑΒΑΝΟΝΕΣ

Οι φλαβανόνες έχουν μία αλυσίδα κορεσμένου άνθρακα μεταξύ των ατόμων C<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>, που συνήθως ονομάζονται διυδροφλαβόνες κατά αναλογία με τις φλαβόνες (Gutiérrez-Escobar et al., 2021). Η ναρριγετίνη είναι η κύρια ένωση του οίνου, καθώς στους ερυθρούς οίνους ανιχνεύεται στα 25 mg/kg, ενώ στους λευκούς οίνους βρίσκεται στα 7,7 mg/kg (Gutiérrez-Escobar et al., 2021). Οι φλαβανόνες συνθέτουν τα συστατικά του ξύλου λόγω της εκχύλισης

από την χρήση του βαρελιού και συνεπώς εντοπίζονται σε οίνους που έχουν παλαιώσει σε βαρέλια (Σουφλερός, 2015).

#### **1.4.1.2. ΦΛΑΒΟΝΟΛΕΣ**

Οι φλαβονόλες είναι κίτρινες χρωστικές και βρίσκονται στα γίγαρτα και στο φλοιό των σταφυλιών τόσο στις λευκές όσο και στις ερυθρές ποικιλίες. Χαρακτηρίζονται από έναν διπλό δεσμό μεταξύ του C<sub>2</sub> και του C<sub>3</sub> και από την προσθήκη ενός μορίου μονοσακχαρίτη, κυρίως γλυκόζης, ή ενός μορίου γλυκουρονικού οξέος στη θέση 3 του C δακτυλίου (Σουφλερός, 2015). Οι κύριες φλαβονόλες που εντοπίζονται στο σταφύλι και στον οίνο είναι η μυρισετίνη, η κερκετίνη, η καμπφερόλη και η συρικετίνη (Gutiérrez-Escobar *al.*, 2021). Στους ερυθρούς οίνους, η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται στα 100 mg/L, ενώ στους λευκούς οίνους είναι μεταξύ 1-3 mg/L (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Στους λευκούς οίνους, οι χρωστικές αυτής της κατηγορίας εντοπίζονται σε ίχνη, αν δεν έχει προηγηθεί επαφή του γλεύκους και των στεμφύλων (Σουφλερός, 2015). Ο ρόλος τους είναι σημαντικός, καθώς καθορίζουν την αίσθηση της στυπτικότητας και της πικρής γεύσης.

#### **1.4.1.3. ΦΛΑΒΑΝΟΛΕΣ**

Οι φλαβανόλες ή φλαβαν-3-όλες αποτελούν μία κατηγορία των φλαβονοειδών που χαρακτηρίζεται από την απουσία διπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα C<sub>2</sub> και C<sub>3</sub> στον C δακτύλιο και διαθέτουν μία ή περισσότερες ομάδες υδροξυλίου στο C<sub>3</sub> ή C<sub>4</sub>. Οι φλαβανόλες διακρίνονται για την μονομερή και την πολυμερή μορφή τους. Στη μονομερή μορφή τους ανήκουν η (+)-κατεχίνη και η (-)-επικατεχίνη, ενώ στην πολυμερή ανήκουν οι προανθοκυανιδίνες, οι οποίες συνιστούν τις συμπυκνωμένες τανίνες. Στον φλοιό και στα γίγαρτα των ερυθρών σταφυλιών υπάρχουν κυρίως η (+)-κατεχίνη, η (-)-επικατεχίνη, η επιγαλλοκατεχίνη και ο 3-γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης (Gutiérrez-Escobar *al.*, 2021). Η συγκέντρωση των φλαβανολών στον λευκό οίνο είναι μεταξύ 15-25 mg/L, ενώ στον ερυθρό οίνο κυμαίνεται από 4-120 mg/L (Gutiérrez-Escobar *al.*, 2021). Ο ρόλος των φλαβανολών συνίσταται στη σταθεροποίηση τόσο των χρωματικών όσο και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του παραγόμενου οίνου, ιδιαίτερα της στυπτικότητας και του πικρού.

#### **1.4.1.4. TANNINES**

Από χημική σημασία, οι ταννίνες χαρακτηρίζονται ως σχετικά μεγάλα μόρια πολυφαινολών, λόγω του πολυμερισμού των απλών φαινολών, και αυτή η διαμόρφωση επηρεάζει την δραστηριότητά τους. Η σύνδεση των ταννινών με τις πρωτεΐνες ή άλλα πολυμερή, όπως οι πολυσακχαρίτες οδηγεί στο σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων. Συνεπώς, η ιδιότητα αυτή επιτρέπει την καθίζηση των πρωτεϊνών και των γλυκοπρωτεϊνών που βρίσκονται στο σάλιο προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο την πικρή γεύση των οίνων και την στυπτικότητα (Σουφλερός, 2015). Οι ταννίνες σύμφωνα με τη δομή των μορίων κατατάσσονται σε υδρολύμενες και συμπυκνωμένες ταννίνες.

Οι υδρολύμενες ταννίνες σχηματίζονται από ένα μόριο γλυκόζης ή πολυσακχαρίτη. Στις υδρολύμενες ταννίνες περιλαμβάνονται οι γαλλοταννίνες και οι ελλαγιταννίνες που μετά την όξινη υδρόλυση απελευθερώνουν γαλλικό οξύ και ελλαγικό οξύ, αντίστοιχα. Η σύνθεση της ελλαγιταννίνης που εκχυλίζεται στον οίνο μέσω του βαρελιού εξαρτάται από το είδος της



βελανιδιάς, δηλαδή αν είναι ευρωπαϊκή ή αμερικανική βελανιδιά. Από το ξύλο του βαρελιού ανιχνεύονται τα δύο ισομερή ελλαγιταννίνης, η βεσκαλαγίνη και η κασταλαγίνη που ανήκουν στις υδρολυόμενες ταννίνες (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Η βεσκαλαγίνη και η κασταλαγίνη υδρολύονται μερικώς και παράγεται η βεσκαλίνη και η κασταλίνη αντίστοιχα. Αυτού του είδους ταννίνες παίζουν σημαντικό ρόλο στην παλαιώση των οίνων σε δρύινα βαρέλια, διότι προσδιορίζουν πόσο γρήγορα το οξυγόνο μπορεί να απορροφηθεί χωρίς να οξειδωθούν τα φαινολικά συστατικά και έτσι τα γευστικά χαρακτηριστικά τους δεν επηρεάζονται (Pocock et al., 1994).

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες ανιχνεύονται στα σταφύλια και στον οίνο και προέρχονται από τον πολυμερισμό της φλαβαν-3-όλης και της φλαβαν-3,4-διόλης ή προκυανιδίνης (Σουφλερός, 2015). Οι κυριότερες μονάδες τους αποτελούνται από την (+)-κατεχίνη και την (-)-επικατεχίνη (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Σε όξινο διάλυμα υπό συνθήκες θέρμανσης, οι κατεχίνες μετατρέπονται σε καστανόμαυρα προϊόντα, ενώ οι προκυανιδίνες μετατρέπονται στο μεγαλύτερο ποσοστό τους σε καστανόμαυρα προϊόντα και σε μικρότερη αναλογία σε κυανιδίνη που έχει ερυθρό χρώμα (Σουφλερός, 2015). Οι συγκεντρώσεις των συμπυκνωμένων ταννινών στον ερυθρό οίνο διαφέρουν ανάλογα με την ποικιλία των σταφυλιών και τις μεθόδους οινοποίησης και είναι μεταξύ 1,5-4 g/L (Σουφλερός, 2015). Στον ξηρό λευκό οίνο, η περιεκτικότητα των συμπυκνωμένων ταννινών καθορίζεται από τον τρόπο που θα γίνει η απολάσπωση. Στη περίπτωση που το γλεύκος απολασπωθεί σωστά η συγκέντρωση είναι περίπου στα 100 mg/L, έως 200-300 mg/L εφόσον η ζύμωση πραγματοποιείται με τις οινολάσπες (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Γενικά, από τις ταννίνες, οι συμπυκνωμένες ταννίνες διαμορφώνουν ορισμένα από τα χαρακτηριστικά του οργανοληπτικού προφίλ του οίνου. Η στυφή αίσθηση των οίνων οφείλεται κυρίως στις συμπυκνωμένες ταννίνες και αυξάνεται με το βαθμό πολυμερισμού, ενώ μειώνεται όταν τα πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους δεν μπορούν να διαλυθούν (Τσακίρης, 2014). Όσο παλαιώνει ένας οίνος, τόσο οι ταννίνες αυτές αυξάνονται εξασφαλίζοντας πιο γεμάτο σώμα στον οίνο. Ωστόσο, η περιεκτικότητα σε ταννίνες δεν αποτελεί μοναδικό κριτήριο για την γεύση του οίνου, αφού η δομή και η κολλοειδής κατάσταση επηρεάζουν την γεύση λόγω των ταννινών (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

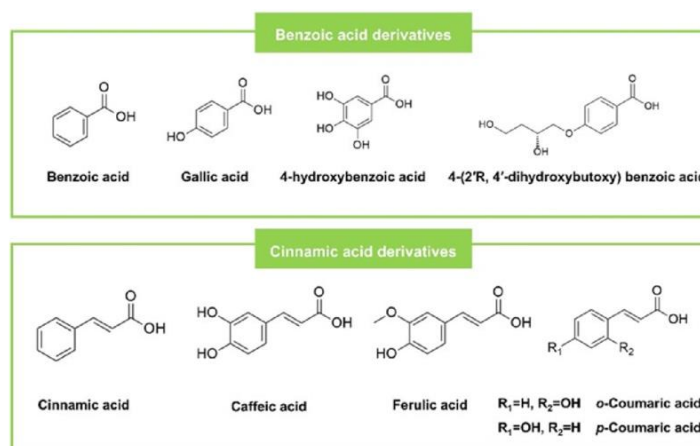
#### **1.4.1.5. ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ**

Οι ανθοκυάνες συνιστούν τις ερυθρές χρωστικές των σταφυλιών που βρίσκονται κυρίως στο φλοιό των ραγών αλλά και στη σάρκα. Οι χρωστικές που προέρχονται από τη φύση αποτελούν ενώσεις μεταξύ ανθοκυανιδινών και ενός ή δύο μορίων σακχάρου, συνήθως της γλυκόζης, παράγοντας έτσι ανθοκυάνες (Σουφλερός, 2015). Οι ανθοκυανιδίνες σχηματίζονται από το κατιόν φλαβυλίου περιέχοντας δύο βενζολικούς δακτυλίους, Α και Β, οι οποίοι ενώνονται με έναν ακόρεστο κατιονικό οξυγονωμένο ετεροκυκλικό δακτύλιο, που προέρχεται από τον πυρήνα φαινυλο-2 βενζοπυρυλίου (Ribéreau-Gayon et al., 2006, Σουφλερός, 2015). Συνεπώς, οι ανθοκυανιδίνες διακρίνονται μεταξύ τους λόγω της μορφής του πλευρικού δακτυλίου Β. Οι κυριότερες ανθοκυανιδίνες στα σταφύλια και στους οίνους είναι η μαλβιδίνη, η κυανιδίνη, η παιονιδίνη, η δελφινιδίνη και η πετουνιδίνη και εμφανίζονται περισσότερο σταθερές στη μορφή της ανθοκυάνης και λιγότερο της ανθοκυανιδίνης (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Το χρώμα των χρωστικών εξαρτάται από τις συνθήκες του pH, την δομή των ανθοκυανιδινών, τον ελεύθερο θειώδη ανυδρίτη, τα συστατικά του γλεύκους με την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης και το είδος του οίνου (Σουφλερός, 2015). Επομένως, εξηγείται γιατί κυρίως στις ερυθρές ποικιλίες σταφυλιού παρουσιάζονται κάποιες διαφορές στο χρώμα. Από τις ανθοκυανιδίνες ξεχωρίζει η μαλβιδίνη λόγω της αυξημένης ποσότητάς της στα ερυθρά σταφύλια (Ribéreau-Gayon et al., 2006), ενώ στις λευκές ποικιλίες εντοπίζονται ελάχιστα ή καθόλου. Όσον αφορά τους οίνους που παράγονται από τις ευρωπαϊκές ποικιλίες σταφυλιών του είδους *Vitis vinifera*, εμφανίζουν μονογλυκοζίτες των ανθοκυανών και των ακυλιωμένων μορφών με π-κουμαρικό, οξικό και καφεϊκό οξύ (Ribéreau-Gayon et al., 2006), ενώ στις αμερικάνικες ποικιλίες *Vitis riparia* και *Vitis rupestris* έχουν διγλυκοζιτική μορφή ανθοκυανών (Σουφλερός, 2015).

#### 1.4.2. ΜΗ ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Οι μη φλαβονοειδείς φαινόλες προκύπτουν κυρίως από το σταφύλι και συγκεκριμένα βρίσκονται στο φλοιό των ραγών και στη σάρκα αλλά και από το ξύλο του βαρελιού (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Περιλαμβάνουν τα φαινολικά οξέα και τα στυλβένια. Στα φαινολικά οξέα ανήκουν τα βενζοϊκά οξέα και τα κινναμωμικά οξέα και στα στυλβένια ανήκει η φαινολική ένωση trans- ρεσβερατρόλη (Σουφλερός, 2015).



Εικόνα 7: Τα βενζοϊκά οξέα και τα κινναμωμικά οξέα.

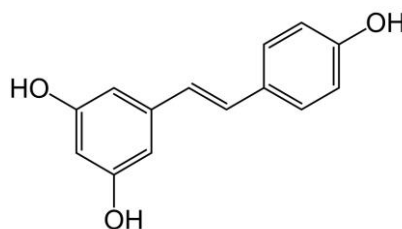
##### 1.4.2.1. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

Τα φαινολικά οξέα κατατάσσονται σε δύο ομάδες, τα βενζοϊκά οξέα και τα κινναμωμικά οξέα. Τα βενζοϊκά οξέα είναι επτά στα σταφύλια και στον οίνο και τα κινναμωμικά οξέα είναι τέσσερα. Από τα βενζοϊκά οξέα τα κυριότερα είναι το γαλλικό οξύ, βανιλλικό οξύ και το συριγγικό οξύ, ενώ από τα κινναμωμικά οξέα διακρίνονται το καφεϊκό οξύ, το π-κουμαρικό οξύ και το φερουλικό οξύ. Τα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος παρουσιάζονται με τη μορφή C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub> και στα σταφύλια που φαίνονται ως εστέρες με φλαβανόλες και με σάκχαρα. Το γαλλικό οξύ κυρίως ανιχνεύεται σε συγκέντρωση 100-230 mg/kg (Chira et al., 2008). Στον ερυθρό οίνο και κατά την παλαίωση του, τα βενζοϊκά οξέα εντοπίζονται σε ελεύθερη μορφή μετά την υδρόλυση των δεσμών που υπάρχουν στους εστέρες ή την αποικοδόμηση των ανθοκυανινών (Chira et al., 2009). Τα κινναμωμικά οξέα που παρουσιάζονται με τη μορφή C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> στα σταφύλια είναι εστεροποιημένες ενώσεις ιδίως με τρυγικό οξύ (Ribéreau-Gayon, 1963). Τα

οξέα που προκύπτουν μπορεί να είναι π-κουμαρυλοτρυγικό, καφεΐλοτρυγικό και φερουλοτρυγικό. Στον οίνο, τα κινναμωμικά οξέα έχουν υπολογιστεί σε μικρές ποσότητες στην ελεύθερη μορφή τους. Επίσης, τα κινναμωμικά οξέα συμμετέχουν στη δημιουργία ανθοκυανινών με εστεροποίηση καφεϊκών οξέων στο σάκχαρο της ανθοκυανίνης. Το καφταρικό οξύ βρίσκεται στα σταφύλια με περιεκτικότητα περίπου 200 mg/kg (Chira, 2009) και όταν οξειδώνεται συμμετέχει στη διαδικασία του καφετιάσματος των λευκών οίνων (Cheynier et al., 1989). Η συγκέντρωση αυτών των ενώσεων κυμαίνεται από 100-150 mg/L στον ερυθρό οίνο, ενώ στον λευκό οίνο είναι μεταξύ 10-15 mg/L (Σουφλερός, 2015).

#### 1.4.2.2. ΣΤΙΛΒΕΝΙΑ

Τα στιλβένια είναι μία ομάδα ενώσεων που περιέχονται στις μη φλαβονοειδείς φαινόλες. Τα σταφύλια και ο οίνος αποτελούν τις πιο σημαντικές πηγές αυτών των ενώσεων (Goldberg, 1995, Mattivi et al., 1995). Τα κύρια στιλβένια που βρίσκονται στα σταφύλια είναι η *cis*-ρεσβερατρόλη και η *trans*-ρεσβερατρόλη ή 3,5,4-τριυδροξυ-*trans*-στιλβένιο (Bavaresco et al., 2002). Η συγκέντρωση των στιλβενίων αυξάνεται μεταξύ των σταδίων του περκασμού και της ωρίμανσης του σταφυλιού και κυμαίνεται από 20-80 mg/L στον ερυθρό οίνο (Cabanis et al., 1998). Ακόμη, τα στιλβένια έχουν αντιοξειδωτικές και αντιβακτηριακές ιδιότητες στον οίνο και προστατευτική δράση για την καρδιά του ανθρώπου (Σουφλερός, 2015).



*Εικόνα 8: Η trans-ρεσβερατρόλη ή 3,5,4-τριυδροξυ-trans-στιλβένιο.*

### 1.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Η παρουσία του οξυγόνου σε όλα τα στάδια οινοποίησης έχει άμεση συσχέτιση με την ποιότητα των οίνων, καθώς συμμετέχει ενεργά σε ενζυμικές και μη ενζυμικές αντιδράσεις οξείδωσης. Η ταχύτητα αυτών των αντιδράσεων εξαρτάται από τη συγκέντρωση και τη δομή των φαινολικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν τα αρχικά υποστρώματα (Du Toit, et al., 2017). Ειδικότερα, οι λευκοί οίνοι είναι πιο ευαίσθητοι στην οξείδωση λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε φαινολικές ενώσεις σε σχέση με τους ερυθρούς οίνους (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Οι φαινολικές ενώσεις του γλεύκους σταδιακά πολυμερίζονται και στη συνέχεια σχηματίζονται κίτρινες και καφέ χρωστικές, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την αλλαγή του χρώματος στους φρέσκους οίνους. Σε υψηλές θερμοκρασίες και σε μεγάλη συγκέντρωση οξυγόνου, αναπτύσσεται το κίτρινο χρώμα λόγω της αποσύνθεσης των τανινών και των ανθοκυανών (Day et al., 2015). Ο σχηματισμός των καφέ χρωστικών ουσιών προκύπτει από

την σχέση των μορίων κατεχίνης και των διμερών που προκύπτουν από την οξείδωση του τρυγικού οξέος. Τα πιο σημαντικά ένζυμα που δρουν στην ενζυμική οξείδωση των φαινολικών ενώσεων στο γλεύκος είναι οι οξειδάσες της πολυφαινόλης, όπως είναι η λακκάση και η υπεροξειδάση. Η λακκάση καταλύει την οξείδωση των π-υδροκινονών σε π-βενζοκινόνες με τη χρήση υπεροξειδίων ως δέκτες ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα έναν οξειδωμένο δότη και νερό (Li et al., 2008, Oliveira et al., 2011). Η υπεροξειδάση είναι ένα ένζυμο που περιέχει σίδηρο και η δραστηριότητά του εξαρτάται από το διαθέσιμο υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), το οποίο είναι ικανό να οξειδώνει την αιθανόλη σε ακεταλδεΐδη.

## 1.6. ΠΟΙΚΙΛΙΑ ΑΣΥΡΤΙΚΟ

Η ποικιλία Ασύρτικο αποτελεί μία λευκή ποικιλία σταφυλιού και σχετικά ανθεκτική στις ασθένειες. Καλλιεργείται σε αρκετές περιοχές της Ελλάδας, κυρίως στη Σαντορίνη συναντάται σε πολύ μεγάλο ποσοστό επειδή είναι μία γηγενής ποικιλία. Επίσης, λόγω του ηφαιστειογενούς εδάφους, οι οίνοι που παράγονται ξεχωρίζουν για την ορυκτότητα και την υψηλή οξύτητα (Τσακίρης, 2010). Από την ποικιλία αυτή δίνεται η δυνατότητα παραγωγής διαφορετικών ειδών οίνων, όπως είναι λευκοί φρέσκοι και παλαιωμένοι οίνοι, γλυκοί οίνοι και αφρώδεις οίνοι, ανάλογα με τον βαθμό ωρίμανσης των σταφυλιών και την χρονική στιγμή συγκομιδής τους (Κουράκου, 2015).



*Εικόνα 9: Η ποικιλία Ασύρτικο.*

Στους οίνους που προέρχονται από αυτή την ποικιλία εντοπίζονται διαφορετικά αρώματα και γεύσεις ανάλογα με τον τρόπο οινοποίησης και ωρίμανσης, καθώς και την χρονική στιγμή κατανάλωσής τους. Στους φρέσκους οίνους κυριαρχούν συνήθως εσπεριδοειδή αρώματα και συγκεκριμένα λεμόνι, μοσχολέμονο, grapefruit και αρώματα από τροπικά φρούτα (Τσακίρης, 2010). Στην περίπτωση που οι οίνοι έχουν παραμείνει με τις οινολάσπες για ορισμένο χρονικό διάστημα μπορεί να παρουσιάσουν αρώματα ψωμιού και φρυγανισμένου ψωμιού, ενώ αρώματα μελιού και κερήθρας συναντώνται στους οίνους που έχουν ακολουθήσει την διαδικασία παλαίωσης (Jackson, 2009). Επιπλέον, αυτοί οι οίνοι μπορούν να εκδηλώσουν έναν αλμυρό και ορυκτό χαρακτήρα (Puckette et al., 2018).



**Εικόνα 10:** Τυπικά χαρακτηριστικά της ποικιλίας Ασύρτικο.

## 1.7. ΓΕΥΣΙΓΝΩΣΙΑ

Το φαινόμενο της οξείδωσης οδηγεί σε δυσάρεστα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με το οργανοληπτικό προφίλ του οίνου, το οποίο καθορίζει την ποιότητά του τελικού προϊόντος. Με την διαδικασία της γευσίγνωσης διακρίνονται τα χαρακτηριστικά του οίνου που αναφέρονται στο χρώμα και τη διαύγεια, το άρωμα, τη γεύση και την επίγευση.

### ➤ Χρώμα & διαύγεια:

Η ποικιλία του σταφυλιού, ο τρόπος οινοποίησης, ωρίμανσης και παλαίωσης, η σύσταση σε πολυφαινόλες καθορίζουν το χρώμα του παραγόμενου οίνου. Ο χρωματισμός του οίνου προκύπτει από τις φαινολικές ενώσεις, κυρίως τις ανθοκυάνες και τις τανίνες. Οι αποχρώσεις διαφοροποιούνται ανάλογα με την ηλικία του οίνου, δηλαδή ένας λευκός οίνος με ανοιχτό χρώμα με πρασινοκίτρινες αποχρώσεις δηλώνει έναν φρέσκο οίνο, ενώ ένας παλαιωμένος οίνος παρουσιάζει κίτρινο χρώμα καταλήγοντας σε καφετί αποχρώσεις (Τσακίρης, 2010). Στους λευκούς οίνους η μέτρηση των φαινολικών συστατικών στα 420nm εκφράζει τον βαθμό οξείδωσης. Σε συνδυασμό με το χρώμα, θετικό προσόν ενός οίνου αποτελεί η διαύγεια, η οποία διευκρινίζει πόσο καθαρός είναι ο οίνος χωρίς να παρουσιάζει θολερότητα. Η καθαρότητα του χρώματος εξαρτάται από τις ιδιότητες των χρωστικών να απορροφούν σε όλο το ορατό φάσμα, δηλαδή όσο ευρύτερο είναι το φάσμα, τόσο λιγότερο καθαρό είναι το αντιληπτό χρώμα (Jackson, 2009).

### ➤ Άρωμα:

Το άρωμα διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες: το πρωτογενές, το δευτερογενές και το τριτογενές. Το πρωτογενές άρωμα χαρακτηρίζεται από τα σταφύλια της ποικιλίας ή προκύπτει από την διαδικασία της ζύμωσης. Το αρωματικό δυναμικό των σταφυλιών αλλάζει κατά την οινοποίηση. Εκτός από τα αρώματα της ποικιλίας, στον οίνο βρίσκονται και άλλες κατηγορίες αρωματικών ενώσεων, οι οποίες έχουν μεγάλη σημασία για την αρωματική ποιότητα των οίνων (Bertrand et al., 1995). Αυτές αποτελούν το δευτερογενές άρωμα, καθώς

οι ενώσεις που σχηματίζονται προέρχονται από την ενζυμική δράση των σταφυλιών. Ακόμα, ως δευτερογενές άρωμα ορίζεται το άρωμα της ζύμωσης, που σχηματίζεται μέσω του μεταβολισμού της ζύμης κατά την αλκοολική ζύμωση του γλεύκους (Legras et al., 2003). Σε περίπτωση που πραγματοποιηθεί μηλογαλακτική ζύμωση προκύπτουν αρώματα βουτύρου, κρέμας. Στο τριτογενές άρωμα περιλαμβάνονται αρώματα που οφείλονται στην διαδικασία της παλαίωσης σε βαρέλια ή σε φιάλη. Τα πιο εμφανή είναι αρώματα που προέρχονται από τη δρυ, κυρίως ο καπνός και η βανίλια.

➤ Γεύση:

Το στυλ του ξηρού λευκού οίνου επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες που αναλύονται σε μία γεύση. Αυτοί είναι η οξύτητα, η πικρή γεύση, το σώμα, η επίγευση και στο τέλος η συνολική ποιότητα του οίνου. Η γλυκύτητα και η οξύτητα είναι οι πιο αναγνωρισμένες γευστικές αισθήσεις, επειδή η γλυκύτητα εντοπίζεται στην άκρη της γλώσσας, ενώ η οξύτητα δημιουργεί μία ξινή αίσθηση εκκρίνοντας σάλιο. Η πικρή γεύση ανιχνεύεται αργότερα και η αντίληψή της μπορεί να συμπίπτει με την πτώση της αντίληψης της γλυκύτητας, η οποία μπορεί να τονιστεί περισσότερο. Το σώμα χαρακτηρίζει την αίσθηση της αφής του οίνου παρά της γεύσης στο στόμα. Στον λευκό οίνο, το αντιληπτό ιξώδες συνεισφέρει στο σώμα του οίνου και έχει συσχετιστεί με τη συγκέντρωση φαινολικών ουσιών (Cejudo- Bastante et al., 2011) και το υψηλότερο pH του οίνου (Gawel et al., 2014). Σημαντικό στάδιο της δοκιμής ενός οίνου είναι η αξιολόγηση της επίγευσης, καθώς εκφράζει το τελικό αποτέλεσμα των αισθήσεων στον οίνο και σε συνδυασμό με την διάρκεια της επίγευσης αξιολογείται η γενική ποιότητα του οίνου.

## **1.8. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ**

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύγκριση της οξειδωσιμότητας λευκών οίνων από την ποικιλία Ασύρτικο, οι οποίοι έχουν υποστεί διαφορετική μέθοδο οινοποίησης και ωρίμασης, είτε σε βαρέλι είτε σε πιθάρι, καθώς και η διερεύνηση των διαφορών στο οργανοληπτικό τους προφίλ. Με αναλύσεις των φαινολικών συστατικών και της μεταβολής τους κατά την διάρκεια της παλαίωσης στη φιάλη, καθώς επίσης και της μέτρησης της αντιοξειδωτικής ικανότητας και οξειδωσιμότητας των οίνων, θα βγουν συμπεράσματα για το πως επηρεάζει τους οίνους ο διαφορετικός χειρισμός τους (βαρέλι ή πιθάρι).

## 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ – ΚΩΔΙΚΟΠΟΙΗΣΗ

Για τη συγκεκριμένη μελέτη οι οίνοι που χρησιμοποιήθηκαν χορηγήθηκαν από το οινοποιείο «Τσέλεπος-Κάναβα Χρυσού» από τον Πύργο Καλλίστης στη Σαντορίνη (εικόνα 11). Η κωδικοποίησή τους, σύμφωνα με την οποία θα αναφέρονται στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων, φαίνεται στον πίνακα 1.



*Εικόνα 11: Οι οίνοι που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική μελέτη.*

*Πίνακας 1: Κωδικοποίηση των οίνων για την πειραματική διαδικασία.*

Οίνος από βαρέλι (ASN)	Οίνος από πιθάρι (ASL)
2019: ASN19	2019: ASL19
2020: ASN20	2020: ASL20
2021: ASN21	2021: ASL21
2022: ASN22	2022: ASL22

### 2.2. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΟΙΝΩΝ

#### 2.2.1. ΘΕΙΩΔΗΣ ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ

Ο θειώδης ανυδρίτης έχει αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή και αντιοξειδασική ιδιότητα και είναι απαραίτητη η χρήση του στη λευκή οινοποίηση. Η μέτρηση του ολικού και ελεύθερου θειώδους ανυδρίτη έγινε με τη βοήθεια του αυτόματου αναλυτή τιτλοδότησης ENO20 (TDI, Spain). Επίσης, η προσθήκη του ασκορβικού οξέος κατά τη διάρκεια της εμφιάλωσης είναι η μόνη αποτελεσματική προληπτική θεραπεία για την αποφυγή δημιουργία θολώματος σιδήρου στον οίνο και με την προϋπόθεση ότι η ποσότητα του ελεύθερου θειώδους είναι

ικανοποιητική. Κατά την διάρκεια της ανάλυσης, η παρουσία του ασκορβικού οξέος προσδιορίστηκε και αφαιρέθηκε από την μέτρηση του θειώδη ανυδρίτη.

#### Ελεύθερος Θειώδης Ανυδρίτης

Για τη μέτρηση του ελεύθερου θειώδους ανυδρίτη χρησιμοποιήθηκε ο αυτόματος αναλυτής τιτλοδότησης. Στην αρχή, με σιφώνιο, μεταφέρονται 20mL δείγματος σε ποτήρι ζέσεως και στη συνέχεια προστίθενται 2mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/3, το οποίο είναι πυκνό διάλυμα και αραιωμένο κατά 1/3. Το ποτήρι ζέσεως μεταφέρεται στον κινητό δίσκο της βάσης τιτλοδότησης όπου το μίγμα αναδεύεται και μετά ακολουθεί η τιτλοδότηση. Η μέτρηση ολοκληρώνεται και καταγράφεται η ένδειξη της προχοΐδας. Η συγκέντρωση του ελεύθερου θειώδους ανυδρίτη αντιστοιχεί στον όγκο (mL) που καταναλώθηκε στην τιτλοδότηση εκφρασμένη σε χιλιοστογραμμάρια ελεύθερου θειώδους ανά λίτρο (mg/L).

#### Ολικός Θειώδης Ανυδρίτης

Ο υπολογισμός του θειώδους ανυδρίτη γίνεται με τη χρήση του αυτόματου αναλυτή τιτλοδότησης. Είναι απαραίτητο το pH του οίνου να μετατραπεί από όξινο σε ισχυρά αλκαλικό προσθέτοντας καυστικό νάτριο (NaOH) 5N, προκειμένου να αποδεσμευτεί ο θειώδης ανυδρίτης από τις ενώσεις του με την ακεταλδεΐδη (Κοτσερίδης & Προξενιά, 2015). Συγκεκριμένα, τοποθετούνται 20mL δείγματος με σιφώνιο σε ποτήρι ζέσεως και 2mL NaOH 5N. Το μίγμα αναδεύεται ήπια και αφήνεται σε ηρεμία για 10 λεπτά. Έπειτα, προστίθεται 4mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/3, το οποίο είναι πυκνό διάλυμα και αραιώνεται κατά 1/3. Αφού τοποθετηθεί το ποτήρι στον δίσκο της βάσης τιτλοδότησης, ακολουθεί η τιτλοδότηση στον αυτόματο αναλυτή και καταγράφεται η ένδειξη από την προχοΐδα. Η συγκέντρωση του ολικού θειώδους ανυδρίτη του δείγματος αντιστοιχεί στον όγκο (mL) που καταναλώθηκε στην τιτλοδότηση εκφρασμένη σε χιλιοστογραμμάρια ολικού θειώδους ανά λίτρο (mg/L).

#### Ασκορβικό οξύ

Αρχικά μεταφέρονται 20mL δείγματος με σιφώνιο σε ποτήρι ζέσεως και 2mL προπανάλης 10 g/L. Το μίγμα αναδεύεται ήπια και αφήνεται σε ηρεμία για 30 λεπτά, ώστε να σχηματιστεί χημικά σταθερό σύμπλοκο μεταξύ θειώδους και προπανάλης. Στη συνέχεια προστίθενται 2mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/3, το οποίο είναι πυκνό διάλυμα και αραιώνεται κατά 1/3, και τοποθετείται στον δίσκο της βάσης της τιτλοδότησης. Πραγματοποιείται η τιτλοδότηση και λαμβάνεται η ένδειξη από την προχοΐδα, η οποία αποτελεί τη συγκέντρωση του ολικού θειώδους σε mg SO<sub>2</sub>/L. Το τελικό αποτέλεσμα δηλώνει τη παρεμβολή του ασκορβικού οξέος και αν αφαιρεθεί από τη τιμή του ελεύθερου ή ολικού θειώδους προκύπτει η καθαρή συγκέντρωση του θειώδους.

### **2.2.2. ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ (ΜΕΘΟΔΟΣ FOLIN- CIOCALTEU)**

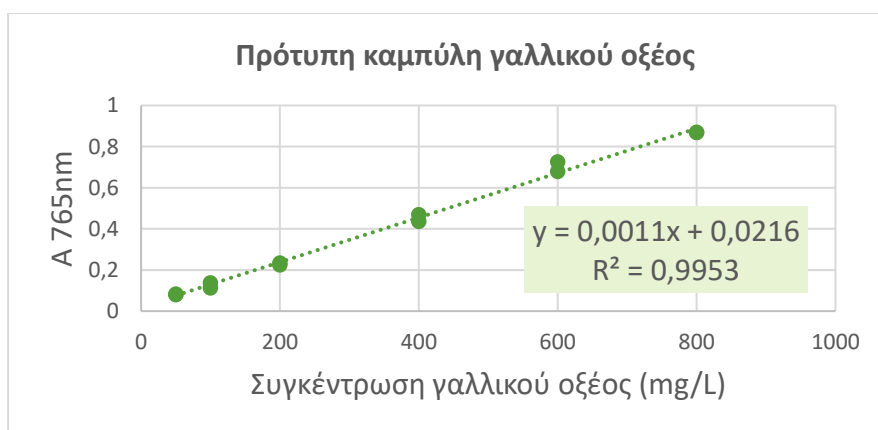
Με την μέθοδο Folin-Ciocalteu γίνεται μία εκτίμηση της περιεκτικότητας του οίνου σε φαινολικές ουσίες, χωρίς να διακρίνονται μονομερή, διμερή ή μεγαλύτερα φαινολικά συστατικά. Συγκεκριμένα, η αναγωγική ικανότητα ενός δείγματος υπολογίζεται με την φωτομετρική μέθοδο Folin-Ciocalteu (Prior et al., 2005). Η αντίδραση αυτή αποτελεί μία αντιοξειδωτική ανάλυση που βασίζεται στη μεταφορά ηλεκτρονίων. Χαρακτηρίζεται ως μία γρήγορη ανάλυση που έχει δυνατότητα επανάληψης και περιλαμβάνει όλα τα μόρια φαινόλης (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Η τιμή Folin-Ciocalteu (Ribéreau-Gayon, 1970) χρησιμοποιεί οξειδωτικά μέσα, υπερμαγγανικό κάλιο και το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu,



το οποίο αποτελείται από σύνθετα πολυμερή ιόντα από φωσφο-βολφραμικό οξύ ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) και φωσφο-μολυβδαινικό οξύ ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) που δρουν στις φαινόλες λόγω των αναγωγικών τους ιδιοτήτων (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Με την οξείδωση των φαινολών πραγματοποιείται αναγωγή του αντιδραστήριου Folin-Ciocalteu σε μίγμα κυανών οξειδίων του βολφραμίου ( $W_8O_{23}$ ) και του μολυβδαινίου ( $Mo_8O_{23}$ ) (Κοτσερίδης, Προξενιά, 2015). Το κυανό χρώμα που θα προκύψει έχει μέγιστη απορρόφηση στα 750nm και είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων. Η χρήση του  $Na_2CO_3$  είναι απαραίτητη για τη ρύθμιση της αλκαλικότητας. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιείται είναι το UV-1900 της εταιρείας SHIMADZU.

#### Πειραματική διαδικασία:

Για τη μέθοδο Folin-Ciocalteu χρειάζονται το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, το διάλυμα  $Na_2CO_3$  20% και το πρότυπο διάλυμα γαλλικού οξέος 1 g/L. Σε γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες μεταφέρονται 2 mL απιονισμένο νερό, 50  $\mu$ L δείγμα, 250  $\mu$ L Folin, 750  $\mu$ L  $Na_2CO_3$  20% και 1950  $\mu$ L απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, οι σωλήνες αναδεύονται στο vortex. Παράλληλα παρασκευάζεται ο μάρτυρας για τον μηδενισμό του φασματομέτρου, ο οποίος αντί για οίνο ως δείγμα χρησιμοποιείται νερό. Οι σωλήνες παραμένουν για 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να αναπτυχθεί το χρωμοφόρο, και μετά λαμβάνονται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων από το φασματοφωτόμετρο στα 765nm. Τα αποτελέσματα είναι εκφρασμένα σε mg/L γαλλικού οξέος (GAE) που δημιουργούνται από την πρότυπη καμπύλη αναφοράς του γαλλικού οξέος. Αν το δείγμα αραιωθεί, τότε λαμβάνεται υπόψη ο συντελεστής αραιώσης στο τελικό αποτέλεσμα. Στο σχήμα 1 φαίνεται η πρότυπη καμπύλη αναφοράς του γαλλικού οξέος με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων με τις απορροφήσεις.



**Σχήμα 1:** Πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος

### **2.2.3. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ DPPH**

Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας μιας ουσίας στηρίζεται στη δραστικότητα της ελεύθερης ρίζας DPPH ή 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλοϋδραζύλιο και δίνει τη δυνατότητα αξιολόγησης των καθαρών αντιοξειδωτικών ενώσεων. Στην κατηγορία αυτών των ενώσεων εντάσσονται οι φαινολικές ενώσεις (Sánchez-Moreno et al., 1998). Συγκεκριμένα, η μέθοδος

αυτή μετρά την ικανότητα ενός αντιοξειδωτικού να μειώνει τη χημική ρίζα DPPH° με μεταφορά υδρογόνου. Το DPPH°, το οποίο είναι αρχικά ιώδες, μετατρέπεται σε DPPH-H, που έχει ανοιχτό κίτρινο χρώμα. Η μείωση αυτή υπολογίζεται εύκολα στο φασματοφωτόμετρο στα 515nm, όπου είναι  $\lambda_{\max}$  DPPH°. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιείται είναι το UV-1900 της εταιρείας SHIMADZU. Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη φύση του αντιοξειδωτικού και η ποσότητα του DPPH-H που σχηματίζεται εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού. Ως αντιοξειδωτικό ορίζεται μια ουσία που ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση μπορεί είτε να αναστείλει είτε να καθυστερήσει τη διαδικασία της οξείδωσης.

#### Πειραματική διαδικασία:

Για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας εφαρμόστηκε το πρωτόκολλο των Arpous et al. (2001). Ως αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκε ένα διάλυμα DPPH, το οποίο περιέχει 10mg DPPH που διαλύονται σε 20mL μεθανόλης, και ακολουθεί αραιώση 2:50 προκειμένου να παρασκευαστεί το διάλυμα μέτρησης. Επίσης χρησιμοποιήθηκε ένα πρότυπο διάλυμα Trolox 2mM, το οποίο περιέχει 12,5 mg Trolox που διαλύθηκαν σε 25mL 96% EtOH. Σε πλαστικές κυβέτες φωτόμετρου τοποθετούνται 50  $\mu$ L αραιωμένου δείγματος οίνου ανάλογα με τη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών και 1950  $\mu$ L διαλύματος DPPH και κλείνονται με ειδικό πλαστικό πώμα. Στη συνέχεια, ανακινούνται 4-5 φορές και λαμβάνεται άμεσα η τιμή της απορρόφησης  $A_{515}$  (t=0) στα 515nm με μάρτυρα το νερό. Έπειτα από 30 λεπτά αναμονής μετريέται ξανά η απορρόφηση  $A_{515}$  (t=30). Τέλος, υπολογίζεται η επί τοις εκατό διαφορά %  $\Delta A_{515}$  των δύο απορροφήσεων σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\% \Delta A_{515} = [ ( A_{515} (t=0) - A_{515} (t=30) ) / A_{515} (t=0) ] * 100 ,$$

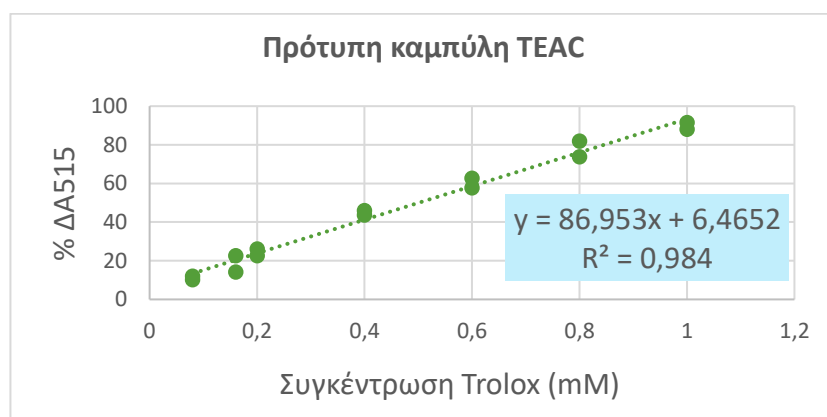
Όπου:

%  $\Delta A_{515}$ : η επί τις εκατό μεταβολή των δύο απορροφήσεων,

$A_{515}$  (t=0) : η απορρόφηση του δείγματος σε χρόνο t=0 min στα 515nm και

$A_{515}$  (t=30) : η απορρόφηση του δείγματος σε χρόνο t=30 min στα 515nm.

Από την ευθεία της πρότυπης καμπύλης που φαίνεται στο σχήμα 2 υπολογίζεται η αντιοξειδωτική ικανότητα του δείγματος εκφρασμένη σε ισοδύναμα trolox ή TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity). Σε περίπτωση αραιώσης του δείγματος, συνυπολογίζεται ο συντελεστής αραιώσης στο τελικό αποτέλεσμα.



**Σχήμα 2:** Πρότυπη καμπύλη συγκεντρώσεων σε Trolox (mM).

#### 2.2.4. ΤΕΣΤ ΤΑΧΕΙΑΣ ΑΜΑΥΡΩΣΗΣ (TEST BROWNING)

Η οξειδωση έχει αρνητικό αντίκτυπο στους λευκούς οίνους τόσο στο χρώμα όσο και στα αρωματικά χαρακτηριστικά του. Το οξυγόνο επιδρά στον λευκό οίνο εμφανίζοντας ένα καστανό χρώμα. Αυτή η μεταβολή υπολογίζεται μέσω της οπτικής πυκνότητας του οίνου. Η αύξηση της πυκνότητας υποδηλώνει έναν οξειδωμένο οίνο. Από τη μελέτη των Singleton και Kramling (1976) που αφορά τα φαινόμενα αμαύρωσης στους λευκούς οίνους προέκυψε ένα απλό και αξιόπιστο τεστ για την αξιολόγηση της πιθανότητας καφετιάσματος (Sioumis et al., 2005). Το χρώμα προσδιορίζεται από την απορρόφηση  $A_{420}$  στα 420nm. Με το τεστ ταχείας αμαύρωσης λαμβάνεται η ένδειξη για τον βαθμό οξειδωσης του οίνου. Δηλαδή, αν η απορρόφηση  $A_{420}$  είναι υψηλή σημαίνει ότι θα προκύψει ένας ευοξειδωτος λευκός οίνος. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το UV-1900 της εταιρείας SHIMADZU.

##### Πειραματική διαδικασία:

Στην αρχή το δείγμα φιλτράρεται με φίλτρο 0,45  $\mu\text{m}$  ή φυγοκεντρείται στις 5000 rpm για 15 λεπτά. Για κάθε δείγμα οίνου χρησιμοποιούνται 2 φιαλίδια με βιδωτό καπάκι συνολικής χωρητικότητας 45 mL. Ο όγκος του δείγματος πρέπει να είναι 30 mL και στη συνέχεια κλείνονται αεροστεγώς και μεταφέρονται σε υδατόλουτρο 55 °C  $\pm 0,2$  °C σε σκοτεινές συνθήκες. Κάθε ημέρα και την ίδια ώρα, τα φιαλίδια απομακρύνονται από το υδατόλουτρο και αφήνονται για 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου για εξισορρόπηση. Με μικρά πλαστικά πουάρ λαμβάνεται η απαραίτητη ποσότητα από τα φιαλίδια και μεταφέρεται σε κυψελίδα υάλου 1cm. Έπειτα μετρίεται η απορρόφηση  $A_{420}$  των δειγμάτων στα 420nm. Για τον μηδενισμό του φασματοφωτόμετρου χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό. Μετά την καταγραφή της μέτρησης το περιεχόμενο της κυψελίδας επιστρέφεται στα φιαλίδια από τα οποία λήφθηκε για την μέτρηση, ώστε να διατηρηθεί ο αρχικός όγκος του δείγματος. Τα φιαλίδια σφραγίζονται και τοποθετούνται πάλι στο υδατόλουτρο. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για 12 ημέρες.

Η επί τις εκατό μεταβολή του χρώματος  $\% \Delta A_{420}$  δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\% \Delta A_{420} = 100 * (A_{420}^{d12} - A_{420}^{d0}) / A_{420}^{d0}$$

Όπου:

$A_{420}^{d0}$ : η απορρόφηση την 0 ημέρα και  $A_{420}^{d12}$ : η απορρόφηση την 12<sup>η</sup> ημέρα μέτρησης.

Η οξειδωσιμότητα κάθε δείγματος για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα εκφράζεται μέσω του συντελεστή k. Ο συντελεστής k δηλώνει τον ρυθμό μεταβολής του χρώματος του δείγματος στα 420nm και υπολογίζεται από την καμπύλη μεταβολής της απορρόφησης στα 420nm όπου η γραμμική τάσης που δημιουργείται είναι της μορφής:

$$y = ax + \beta \text{ ή } A_{420} = A_{420}^0 + kt$$

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 στα 420nm και

t: το χρονικό διάστημα.

### 2.2.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ HPLC

Ο προσδιορισμός των φαινολικών ενώσεων έγινε με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης HPLC (High Performance Liquid Chromatography) που οδηγεί σε αποτελεσματική διάκριση των ενώσεων. Σε αυτή την τεχνική, ένα διάλυμα αντλείται μέσω μιας στήλης που περιέχει έναν αριθμό μικρών πορωδών σωματιδίων με μία δεύτερη φάση συνδεδεμένη στην επιφάνεια. Οι διαφορετικές διαλυτότητες των συστατικών του δείγματος στις δύο φάσεις αναγκάζουν τα συστατικά να κινούνται μέσω της στήλης με διαφορετικές μέσες ταχύτητες, δημιουργώντας έτσι έναν διαχωρισμό αυτών των συστατικών. Το αντλούμενο διάλυμα ονομάζεται κινητή φάση, ενώ η φάση στη στήλη ονομάζεται στατική φάση (Χατζηϊωάννου & Κουππάρη, 2015).

#### Πειραματική διαδικασία:

Αρχικά τα δείγματα οίνου φιλτράρονται με φίλτρο 0,45μm και έπειτα προσθέτουμε 10mL οίνου σε falcon. Στη συνέχεια μεταφέρονται 10 mL οξικού αιθυλεστέρα στο falcon και αναδεύεται για 30 sec στο vortex και φυγοκεντρείται στις 8000 rpm για 5 min, προκειμένου να διαχωριστούν οι φάσεις. Ως αποτέλεσμα, η οργανική φάση συγκεντρώνεται στην επάνω επιφάνεια. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται με άλλα 10 mL οξικού αιθυλεστέρα και η οργανική φάση συλλέγεται κι ενώνεται με την προηγούμενη. Το δείγμα συμπυκνώνεται με ροή αζώτου N<sub>2</sub> μέχρι ξηρού, διαλύεται εκ νέου σε 2mL MeOH και φιλτράρεται με φίλτρο 0,2μm. Τέλος, το δείγμα εισέρχεται στην HPLC.

Για την μέτρηση των φαινολικών ενώσεων με τη μέθοδο HPLC χρησιμοποιείται το σύστημα Waters Alliance 2996 και ο ανιχνευτής 2695 PDA υπό τον έλεγχο του ειδικού λογισμικού Empower pro. Ο διαχωρισμός των συστατικών πραγματοποιείται με τη στήλη Sveda C18+ 5μm 110A (Nanologica), έχοντας διαστάσεις 250\*4,6 μm. Στο πρόγραμμα έκλουσης της HPLC χρησιμοποιούνται δύο διαλύτες:

- Διαλύτης A: 1mL/L ορθοφωσφορικό οξύ σε H<sub>2</sub>O και
- Διαλύτης B: διαλύτης A/ ακετονιτρίλιο σε αναλογία 6:4 (v/v).

Εφαρμόζεται το παρακάτω πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης (gradient) (Kallithraka et al., 2005):

**Πίνακας 2:** Πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης (gradient).

Χρόνος	Διαλύτης A	Διαλύτης B
0	95	5
20	95	5
100	60	40
110	60	40
130	30	70
140	30	70
145	0	100
155	0	100
157	95	5
165	95	5

Τα συστατικά ανιχνεύονται και ολοκληρώνονται στα 280nm και στα 360nm. Τα φαινορικά συστατικά αναγνωρίζονται μέσω σύγκρισης των τιμών κατακράτησης των κορυφών που έχουν προσδιοριστεί με τις κορυφές των πρότυπων ουσιών στα 280nm για το γαλλικό οξύ, την κατεχίνη, την επικατεχίνη, B1, B2, C1 και γαλλικούς εστέρες και στα 360nm για τις φλαβονόλες. Με τις πρότυπες καμπύλες αναφοράς μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα των ουσιών.

### **2.3. ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΟΙΝΩΝ**

Η διαδικασία της οργανοληπτικής δοκιμής των οίνων πραγματοποιήθηκε στον ειδικό χώρο του εργαστηρίου Οινολογίας, όπου οι συνθήκες ήταν κατάλληλες. Ο φωτισμός ήταν επαρκής, η θερμοκρασία του χώρου ήταν 20° -22° C και δεν επικρατούσαν οσμές στην ατμόσφαιρα της αίθουσας. Στην αρχή, όλες οι φιάλες ανοίχτηκαν μισή ώρα πριν ξεκινήσει η δοκιμή των οίνων. Για τον οργανοληπτικό έλεγχο των οίνων χρησιμοποιήθηκαν ειδικά ποτήρια γευσιγνωσίας INOA σε σχήμα τουλίπα και μεταφέρθηκαν 30 mL από κάθε δείγμα οίνου. Αμέσως τοποθετήθηκαν τρυβλία petri πάνω σε κάθε ποτήρι, προκειμένου να μην διαφύγουν οι πτητικές ενώσεις. Σε κάθε δοκιμαστή προσφέρθηκε νερό για καθαρισμό του στόματος από το ένα δείγμα στο άλλο και ένα πτυελοδοχείο. Τα άτομα που συμμετείχαν στην διαδικασία ούτε είχαν καταναλώσει τροφή ή ποτό και ούτε είχαν καπνίσει για τουλάχιστον μία ώρα πριν. Η αξιολόγηση των οίνων έλαβε χώρα σε δύο συνεδρίες και περιλάμβανε οπτική, οσφρητική και γευστική εκτίμηση των οίνων. Ο αριθμός των δοκιμαστών ήταν 12 από την ομάδα του εργαστηρίου Οινολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών και αξιολόγησαν την ένταση του χρώματος, τα οσφρητικά χαρακτηριστικά και τους γευστικούς παράγοντες, όπως εμφανίζονται στο φύλλο γευσιγνωσίας του σχήματος 3 με κλίμακα βαθμολόγησης 1-5.

#### Πειραματική διαδικασία:

Με την πραγματοποίηση του οργανοληπτικού ελέγχου επιτυγχάνεται η αξιολόγηση των χαρακτηριστικών των οίνων προκειμένου να εκτιμηθεί η ποιότητα τους. Στην παρούσα μελέτη, αξιολογήθηκαν δύο τύποι οίνων της ίδιας ποικιλίας από τη Σαντορίνη τεσσάρων σοδειών, 2019-2022, με ωρίμανση σε βαρέλι και σε πιθάρι. Οι οίνοι που χαρακτηρίζονται με ASN προέρχονται από βαρέλι, ενώ εκείνοι με τον χαρακτηρισμό ASL είναι από πιθάρι. Οι οίνοι που εξετάστηκαν δόθηκαν με τυχαία σειρά στους δοκιμαστές αφού πρώτα κωδικοποιήθηκαν με τυχαίους τριψήφιους αριθμούς για κάθε δείγμα.

### **2.4. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ**

Οι μετρήσεις για όλες τις μεθόδους της συγκεκριμένης μελέτης αναλύθηκαν με μαθηματικό τρόπο. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό του Microsoft Excel για την δημιουργία των διαγραμμάτων. Στα αποτελέσματα που απεικονίζονται στα γραφήματα ως μπάρες φαίνονται οι μέσοι όροι από τις επαναλήψεις για το κάθε δείγμα, και ως αραχνόγραμμα για την οργανοληπτική αξιολόγηση των οίνων. Επίσης, υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση των επαναλήψεων για κάθε δείγμα. Έπειτα, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό JMP-11 για την στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων. Οι στατιστικές διαφορές που εμφανίστηκαν μεταξύ των δειγμάτων με επίπεδο σημαντικότητας  $p < 0,05$  υπολογίστηκαν μέσω της

εφαρμογής της ανάλυσης διακύμανσης με έναν παράγοντα, One-Way ANOVA, χρησιμοποιώντας το Tukey HSD test, ώστε να συγκριθούν οι μέσοι όροι και να βρεθούν τα συγκεκριμένα ζεύγη με τις στατιστικές διαφορές. Ο χαρακτηρισμός με τα γράμματα Α, Β, κλπ. απεικονίζει την στατιστική διαφορά που παρουσιάζουν τα δείγματα. Όσα δείγματα χαρακτηρίζονται με το ίδιο γράμμα, σημαίνει ότι δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους.

<b>Δείγματα</b>										
<b>Οπτική αξιολόγηση</b>										
Ένταση χρώματος (μικρή - μέτρια - υψηλή)										
<b>Οσφρητική αξιολόγηση</b>										
Ένταση αρώματος (άτονο-μέτριο-έντονο)										
Άνθη (λίγο-μέτριο-πολύ)										
Εσπεριδοειδή (λίγο-μέτριο-πολύ)										
Φρέσκα φρούτα (λίγο-μέτριο-πολύ)										
Ώριμα φρούτα (λίγο-μέτριο-πολύ)										
Ορυκτότητα (λίγο-μέτριο-πολύ)										
Μέλι (λίγο-μέτριο-πολύ)										
Ξηροί καρποί (λίγο-μέτριο-πολύ)										
Οξειδωση (λίγη-μέτρια-πολύ)										
Συνολική ποιότητα αρώματος										
<b>Γευστική αξιολόγηση</b>										
Οξύτητα (χαμηλή-μέτρια-υψηλή)										
Πικρή γεύση (χαμηλή-μέτρια-υψηλή)										
Σώμα (ελαφρύ-μέτριο-γεμάτο)										
Επίγευση (κοντή-μέτρια-μακρά)										
Συνολική ποιότητα (χαμηλή-μέτρια-υψηλή)										

**Σχήμα 3:** Το φύλλο γευσγνωσίας για την παρούσα μελέτη.

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα μελέτη αναλύθηκαν δύο διαφορετικοί οίνοι της ίδιας ποικιλίας Ασύρτικο σε τέσσερις διαφορετικές εσοδείες, 2019-2022. Η μεταξύ τους διαφορά έγκειται στον τρόπο και στο χρονικό διάστημα ωρίμανσης και παλαιώσής τους. Ο οίνος ASL προέρχεται από πιθάρι, ενώ ο ASN από βαρέλι. Όλες οι μετρήσεις εκτελέστηκαν εις διπλούν και παρουσιάζονται με την μέση τιμή των δύο επαναλήψεων και την αντίστοιχη τυπική απόκλιση.

#### 3.1. ΘΕΙΩΔΗΣ ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ

Ο ολικός θειώδης ανυδρίτης προκύπτει από τον ελεύθερο και το δεσμευμένο θειώδη ανυδρίτη. Στον οίνο ASL παρατηρείται ότι οι τιμές του θειώδους κυμαίνονται σε επιτρεπτά όρια για λευκό ξηρό οίνο και σε συνδυασμό με το ασκορβικό οξύ αποτρέπουν την οξείδωση των οίνων ASL και για τις τέσσερις εσοδείες (πίνακας 3). Πιο συγκεκριμένα, στον οίνο ASL19 ο ολικός θειώδης είναι 70mg/L και ο ελεύθερος είναι 21mg/L, ενώ στον πιο φρέσκο οίνο ASL22 είναι 112mg/L και 37mg/L αντίστοιχα. Οι τιμές του ασκορβικού οξέος για όλες τις χρονιές είναι μεταξύ 13-15mg/L.

**Πίνακας 3:** Μετρήσεις του θειώδους ανυδρίτη (mg/L) και του ασκορβικού οξέος (mg/L) στους οίνους σε πιθάρι ASL για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.

SAMPLE	TOTAL SO <sub>2</sub> (mg/L)	FREE SO <sub>2</sub> (mg/L)	ASCORBIC ACID (mg/L)
ASL19	70±2,1	21±0,7	13±0
ASL20	68±1,4	27±0,7	14±0
ASL21	81,5±10,6	24±4,2	15±0
ASL22	112±1,4	37±0	13±0

Στην περίπτωση του οίνου ASN από τις συγκεντρώσεις του ολικού θειώδους ανυδρίτη παρατηρείται μία μικρή διαφορά σε σύγκριση με τον οίνο ASL. Όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 4, στον οίνο ASN19 ο ολικός θειώδης είναι 59mg/L και ο ελεύθερος είναι 15mg/L, ενώ στον οίνο ASN22 μετρήθηκε 93mg/L και 42mg/L αντίστοιχα. Για το ασκορβικό οξύ οι τιμές κυμαίνονται από 7-13mg/L.

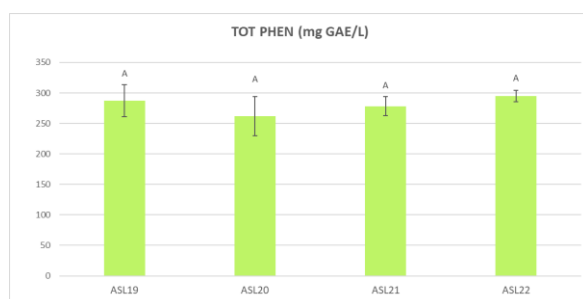
**Πίνακας 4:** Μετρήσεις του θειώδους ανυδρίτη (mg/L) και του ασκορβικού οξέος (mg/L) στους οίνους σε βαρέλι ASN για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.

SAMPLE	TOTAL SO <sub>2</sub> (mg/L)	FREE SO <sub>2</sub> (mg/L)	ASCORBIC ACID (mg/L)
ASN19	59±2,1	15±0	12±0
ASN20	83±9,9	22±0,7	12±0
ASN21	61±4,9	17±0,7	7±0

ASN22	93±1,4	42±3,5	13±0
-------	--------	--------	------

### 3.2. ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών συστατικών υπολογίστηκε με την μέθοδο Folin-Ciocalteu. Παρακάτω, στο σχήμα 4, παρουσιάζονται τα ολικά φαινολικά για τις τέσσερις εσοδείες 2019-2022 για τον οίνο ASL σε πιθάρι. Στον οίνο ASL22 η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών είναι η μεγαλύτερη συγκριτικά με τους υπόλοιπους οίνους και υπολογίζεται στα 295mg γαλλικού οξέος/L. Ο οίνος ASL20 έχει την μικρότερη ποσότητα ολικών φαινολικών ενώσεων με συγκέντρωση 262 mg γαλλικού οξέος/L. Κατόπιν της στατιστικής επεξεργασίας, κι έχοντας υπόψη ότι δείγματα με διαφορετικό εκθέτη δηλώνουν στατιστικές διαφορές με συντελεστή σημαντικότητας  $p < 0,05$ , στους οίνους ASL δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.



**Σχήμα 4:** Ολικά φαινολικά (mg GAE/L) στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



**Σχήμα 5:** Ολικά φαινολικά (mg GAE/L) στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.

Αντίστοιχα, στο σχήμα 5 εμφανίζονται τα ολικά φαινολικά για τον οίνο ASN σε βαρέλι. Συγκεκριμένα, στον οίνο ASN21 η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών είναι η μεγαλύτερη, στα 320 mg γαλλικού οξέος/L, ενώ στον οίνο ASN20 είναι η μικρότερη στα 298 mg γαλλικού οξέος/L. Οι οίνους ASN21 και ASN22 είναι στατιστικά λίγο ίδιοι με εκθέτη B, ενώ οι οίνους ASN19 και ASN20 διαφέρουν στατιστικά.

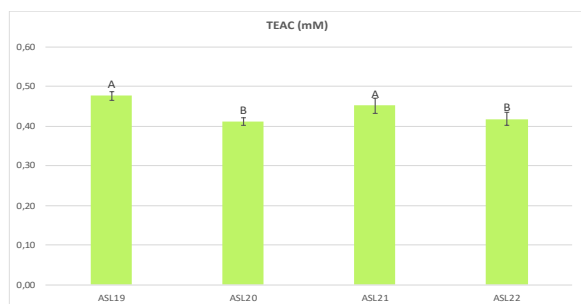
### 3.3. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Η αντιοξειδωτική ικανότητα προσδιορίστηκε με την μέθοδο DPPH, η οποία μετρά την ικανότητα ενός αντιοξειδωτικού, ιδίως φαινολικές ενώσεις, να περιορίζει την χημική ρίζα DPPH°. Εφαρμόστηκε για την συγκεκριμένη ανάλυση το πρωτόκολλο από τη μελέτη των Arpous et al. (2001). Στα παρακάτω σχήματα εμφανίζεται η αντιοξειδωτική ικανότητα για τους οίνους σε πιθάρι και βαρέλι για τις εσοδείες 2019-2022. Τα αποτελέσματα είναι εκφρασμένα σε mM Trolox (TEAC). Τα αποτελέσματα με διαφορετικό εκθέτη διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους σε επίπεδο σημαντικότητας  $p < 0,05$ .

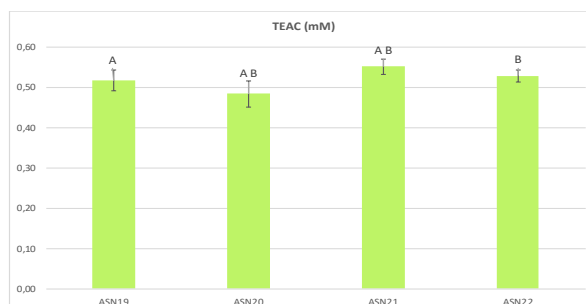
Στο σχήμα 6 παρατηρείται ότι οι οίνους σε πιθάρι ASL20 και ASL22 παρουσιάζουν την μικρότερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σχέση με τους οίνους ASL19 και ASL21 που βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα και μάλιστα με στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα ζεύγη. Ενδεικτικά η μέγιστη συγκέντρωση είναι 0,48 mM Trolox και η ελάχιστη 0,41 mM Trolox. Αντίστοιχα, στο σχήμα 7 φαίνεται η αντιοξειδωτική ικανότητα στους οίνους σε βαρέλι



ASN, όπου ο οίνος ASN21 έχει την μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα, 0,55mM Trolox, ενώ η αντιοξειδωτική ικανότητα είναι μικρότερη στον οίνο ASN20 και υπολογίζεται στα 0,48mM Trolox. Στατιστικά σημαντική διαφορά παρατηρήθηκε μόνο στους οίνους ASN19 και ASN22.



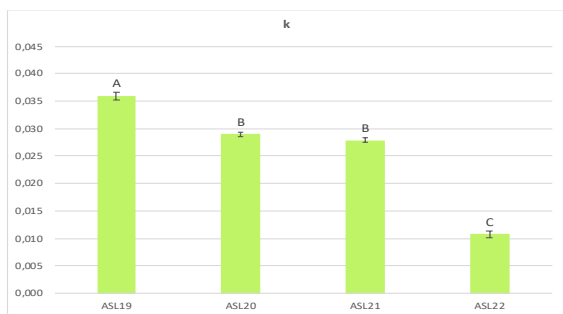
**Σχήμα 6:** Η αντιοξειδωτική ικανότητα (mM Trolox) στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



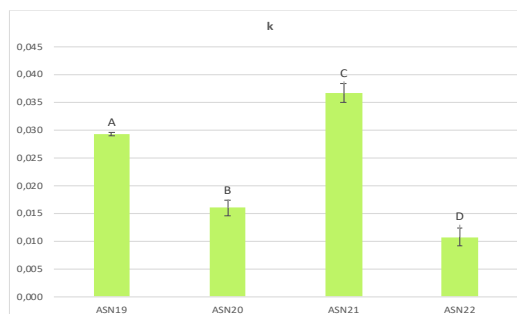
**Σχήμα 7:** Η αντιοξειδωτική ικανότητα (mM Trolox) στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.

### 3.4. ΟΞΕΙΔΩΣΙΜΟΤΗΤΑ

Ο υπολογισμός της οξειδωσιμότητας στον λευκό οίνο αποτελεί ένα κριτήριο για την εκτίμηση του βαθμού οξείδωσης σε αυτόν. Το πείραμα της επιταχυνόμενης οξείδωσης ελέγχει την οξειδωτική σταθερότητα στον λευκό οίνο. Στα παρακάτω σχήματα 8 και 9 εμφανίζεται ο συντελεστής k, ο οποίος χαρακτηρίζει την ταχύτητα μεταβολής του χρώματος στα 420nm για κάθε οίνο. Στον λευκό οίνο που εξετάζεται για τον βαθμό οξείδωσής του όσο μικρότερη είναι η τιμή του συντελεστή k, τόσο πιο αργά θα εμφανιστούν οι καφέ αποχρώσεις οξείδωσης του οίνου.



**Σχήμα 8:** Η οξειδωσιμότητα, συντελεστής k, στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.

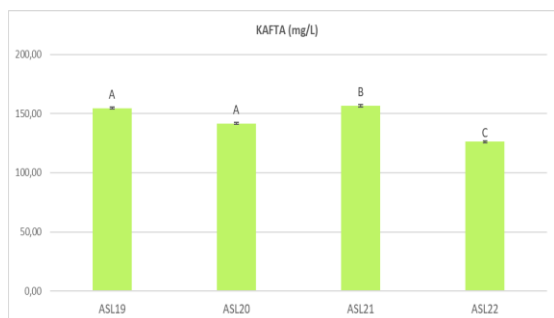


**Σχήμα 9:** Η οξειδωσιμότητα, συντελεστής k, στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.

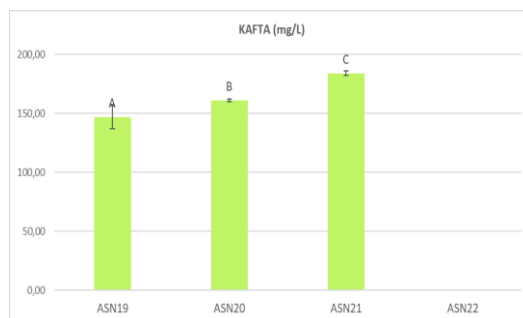
Σύμφωνα με τις τιμές του σχήματος 8, παρατηρείται ότι ο οίνος ASL22 έχει τον μικρότερο συντελεστή k, που είναι 0,011, ενώ ο συντελεστής k για τον οίνο ASL19 είναι 0,036. Εκτός από τους οίνους ASL20 και ASL21 που δεν εμφανίζουν στατιστική διαφορά, οι οίνοι διαφέρουν στατιστικά και μάλιστα όσο πιο φρέσκοι είναι τόσο πιο μικρό k έχουν, άρα τόσο πιο ανθεκτικοί στην οξείδωση είναι. Στο σχήμα 9 φαίνεται ο συντελεστής k για όλους τους οίνους σε βαρέλι. Ο μικρότερος συντελεστής εμφανίζεται στον οίνο ASN22 με τιμή 0,011. Συγκριτικά με όλους τους οίνους σε βαρέλι, ο οίνος ASN21 έχει τον υψηλότερο συντελεστή k και είναι 0,037. Όλοι οι οίνοι διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους έχοντας διαφορετικό εκθέτη.

### 3.5. ΕΠΙΠΕΔΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΣΩ HPLC

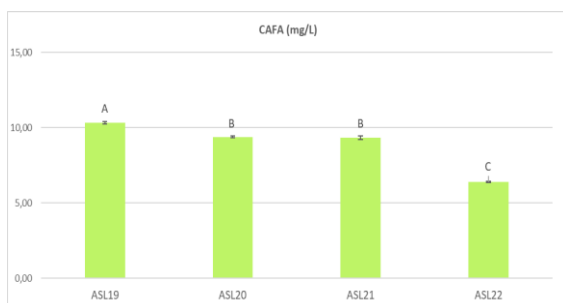
Με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας (HPLC) υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων σε όλους τους οίνους. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων που εντοπίστηκαν στους οίνους ASL σε πιθάρι και ASN σε βαρέλι με τη βοήθεια της υγρής χρωματογραφίας HPLC.



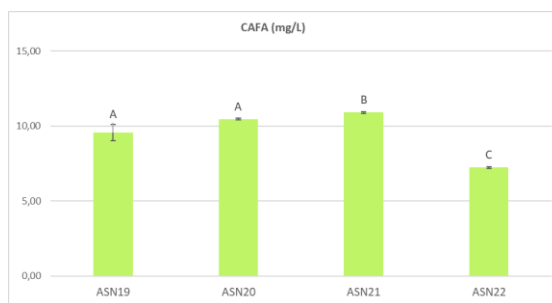
**Σχήμα 10:** Συγκέντρωση καφταρικού οξέος (mg/L) στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



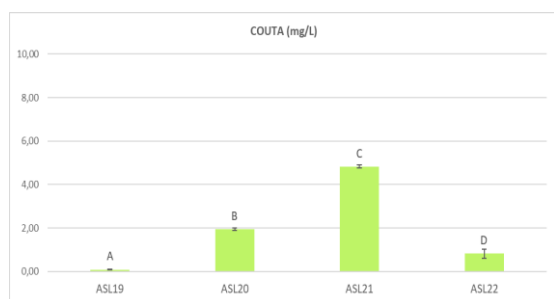
**Σχήμα 11:** Συγκέντρωση καφταρικού οξέος (mg/L) στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



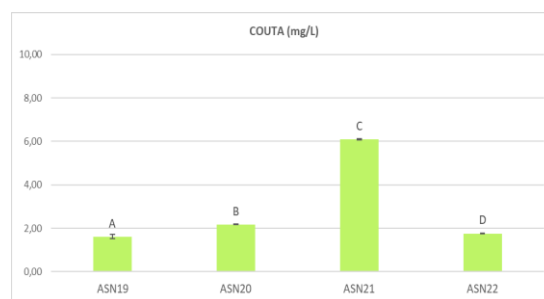
**Σχήμα 12:** Συγκέντρωση καφεϊκού οξέος (mg/L) στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



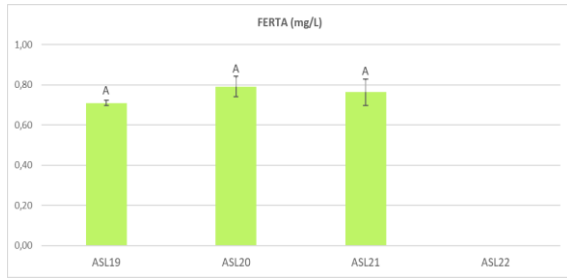
**Σχήμα 13:** Συγκέντρωση καφεϊκού οξέος (mg/L) στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



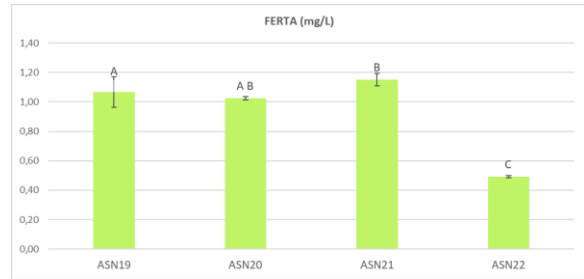
**Σχήμα 14:** Συγκέντρωση κουταρικού οξέος (mg/L) στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



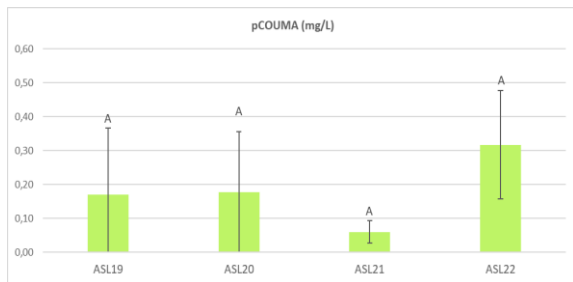
**Σχήμα 15:** Συγκέντρωση κουταρικού οξέος (mg/L) στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



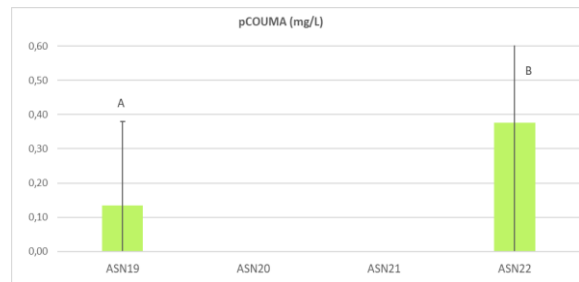
**Σχήμα 16:** Συγκέντρωση φερταρικού οξέος (mg/L) στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



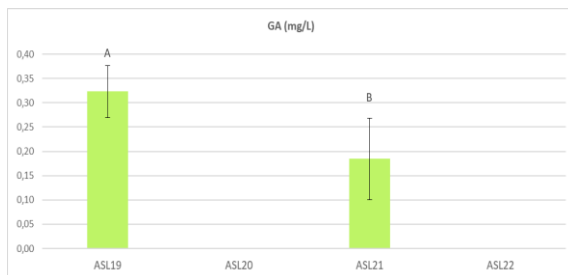
**Σχήμα 17:** Συγκέντρωση φερταρικού οξέος (mg/L) στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



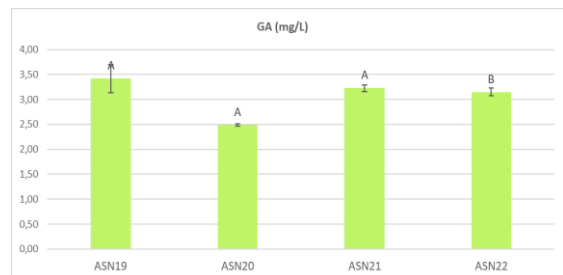
**Σχήμα 18:** Συγκέντρωση p-κουμαρικού οξέος (mg/L) στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



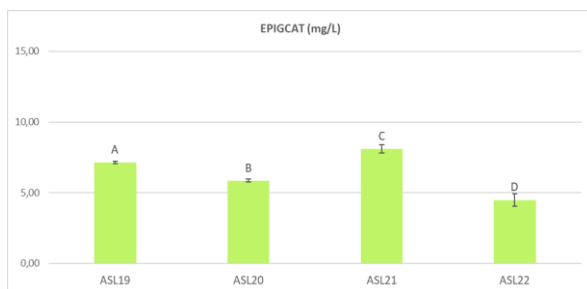
**Σχήμα 19:** Συγκέντρωση p-κουμαρικού οξέος (mg/L) στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



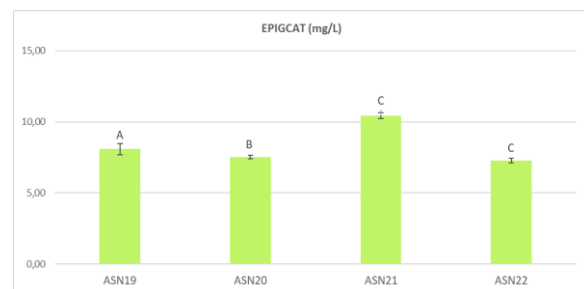
**Σχήμα 20:** Συγκέντρωση γαλλικού οξέος (mg/L) στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



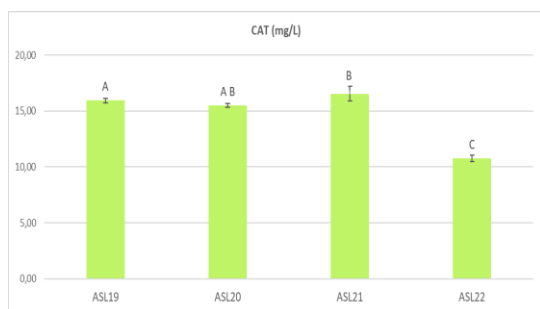
**Σχήμα 21:** Συγκέντρωση γαλλικού οξέος (mg/L) στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



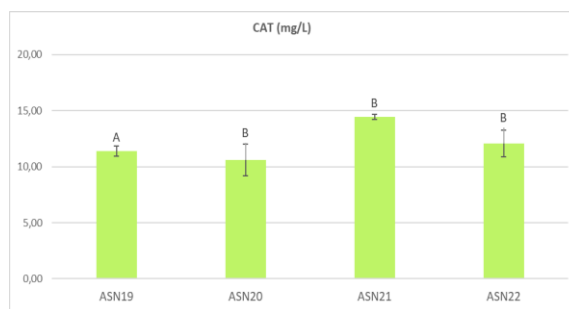
**Σχήμα 22:** Συγκέντρωση επιγαλλοκατεχίνης (mg/L) στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



**Σχήμα 23:** Συγκέντρωση επιγαλλοκατεχίνης (mg/L) στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



**Σχήμα 24:** Συγκέντρωση κατεχίνης (mg/L) στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.

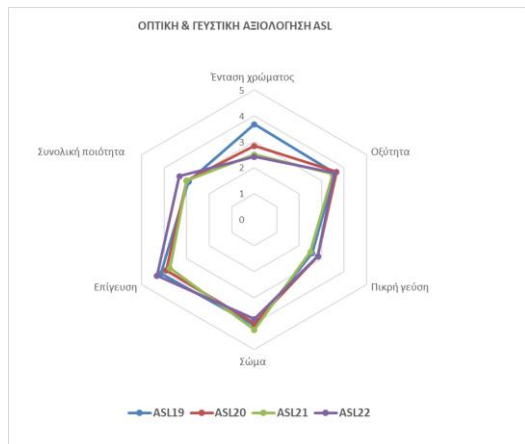


**Σχήμα 25:** Συγκέντρωση κατεχίνης (mg/L) στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.

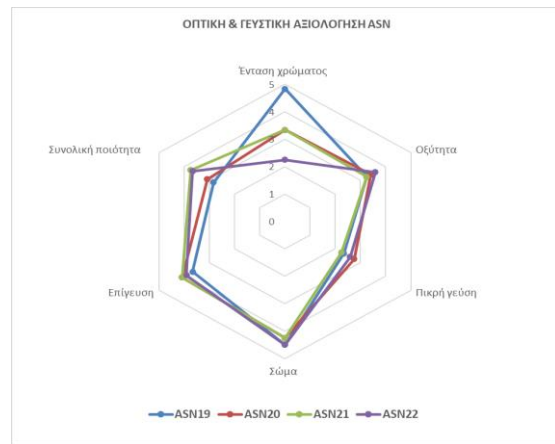
Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα μέσω της υγρής χρωματογραφίας, όπως παρουσιάζονται στα σχήματα 10-25, σε όλους τους οίνους παρατηρείται ότι από την κατηγορία των υδροξυκιναμμωμικών οξέων το καφταρικό οξύ έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση στους οίνους ASL21 και ASN21 που κυμαίνεται από 150-180mg/L. Ακολουθεί το καφεϊκό οξύ με συγκέντρωση 10mg/L στον οίνο ASL19 και πάνω από 10mg/L στον οίνο ASN21. Το κουταρικό οξύ ανιχνεύεται σε όλους τους οίνους, κυρίως στον οίνο ASL21 και ASN21 περίπου στην ίδια συγκέντρωση 5-6 mg/L. Το φερταρικό οξύ εντοπίζεται σε όλους τους οίνους σε πιθάρι πλην του ASL22 σε μέγιστη ποσότητα στον οίνο ASL20 και στους οίνους που έχουν ωριμάσει σε βαρέλι με μεγαλύτερη συγκέντρωση στον οίνο ASN21 και μικρότερη στον οίνο ASN22. Το p-κουμαρικό οξύ συναντάται με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στα 0,30 mg/L και 0,40 mg/L στους οίνους ASL22 και ASN22 αντίστοιχα και απουσιάζει εντελώς στους οίνους ASN20 και ASN21. Από τα βενζοϊκά οξέα ανιχνεύεται το γαλλικό οξύ και υπάρχει στον οίνο ASL19 και καθόλου στους ASL20 και ASL22, ενώ εμφανίζεται σε όλους τους οίνους σε βαρέλι, περισσότερο στον ASN19. Από τις φλαβονόλες η κατεχίνη παρουσιάζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση περίπου στα 15mg/L στους οίνους ASL21 και ASN21, ενώ η επιγαλλοκατεχίνη βρίσκεται σε μικρότερες ποσότητες σε όλους τους οίνους, έχοντας την μέγιστη ποσότητα οι οίνοι ASL21 και ASN21.

### 3.6. ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΟΙΝΩΝ

Η οργανοληπτική αξιολόγηση για τους οίνους ASL σε πιθάρι και ASN σε βαρέλι πραγματοποιήθηκε από τις εκτιμήσεις των δοκιμαστών συμπληρώνοντας ένα συγκεκριμένο ερωτηματολόγιο. Στα παρακάτω σχήματα 26 και 27 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα που απεικονίζουν την οπτική και γευστική αξιολόγηση σε αραχνογράμματα.



**Σχήμα 26:** Οπτική και γευστική αξιολόγηση στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.



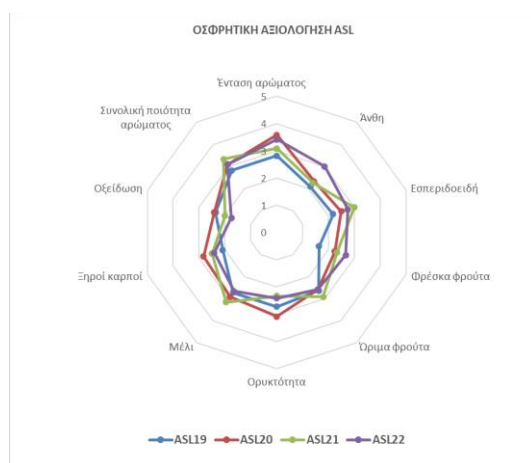
**Σχήμα 27:** Οπτική και γευστική αξιολόγηση στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.

Με βάση τα αποτελέσματα της οργανοληπτικής αξιολόγησης του σχήματος 26 για τους οίνους που έχουν ωριμάσει σε πιθάρι, ο οίνος ASL19 παρουσιάζει την μεγαλύτερη χρωματική ένταση και την μικρότερη έχουν οι οίνους ASL21 και ASL22. Η οξύτητα βρίσκεται στα ίδια επίπεδα, ομοίως και το σώμα είναι πλούσιο σε όλους τους οίνους σε πιθάρι. Η πικρή γεύση είναι πιο εμφανή στους οίνους ASL20 και ASL22, ενώ πιο διακριτική είναι στους οίνους ASL19 και ASL21. Η πιο μακρά επίγευση διακρίνεται στον οίνο ASL22 και ακολουθεί ο οίνος ASL19, ενώ η πιο κοντή επίγευση σημειώνεται στον οίνο ASL21. Ως συνολική ποιότητα χαρακτηρίζεται καλύτερη για τον οίνο ASL22 και έπειτα για τους υπόλοιπους οίνους στα ίδια επίπεδα.

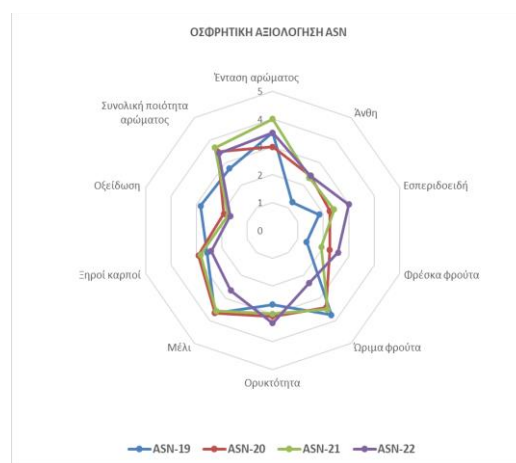
Επίσης, το σχήμα 27 αναφέρεται στους οίνους που ωρίμασαν σε βαρέλι. Ο οίνος ASN19 είναι περισσότερο έντονος χρωματικά, δηλαδή εμφανίζει καφέ αποχρώσεις, και ακολουθούν οι οίνους ASN20 και ASN21 με την μικρότερη ένταση να κατέχει ο οίνος ASN22. Η οξύτητα φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στον οίνο ASN22 και ASN20 και σε μικρότερο ποσοστό είναι ίδια για τους οίνους ASN19 και ASN21. Το σώμα εμφανίζεται πλούσιο σε όλους τους οίνους σε βαρέλι. Η πικρή γεύση γίνεται περισσότερο αντιληπτή στον οίνο ASN20 και ακολούθως ο οίνος ASN22. Οι οίνους ASN19 και ASN21 έχουν την λιγότερη πικρή γεύση. Η επίγευση εντοπίζεται μακρά για όλους τους οίνους ASN, εκτός του ASN19 που φαίνεται σε μικρότερο επίπεδο. Οι οίνους ASN22 και ASN21 χαρακτηρίζονται για την καλύτερη συνολική ποιότητα.

Ακολουθούν τα σχήματα 28 και 29 που αφορούν την οσφρητική αξιολόγηση για τους οίνους που έχουν ωριμάσει σε πιθάρι και σε βαρέλι αντίστοιχα. Το σχήμα 28, όπου παρουσιάζονται οι αξιολογήσεις από τους οίνους σε πιθάρι (ASL), δείχνει ότι το άρωμα διακρίνεται πιο έντονα στους οίνους ASL20 και ASL22, ενώ λιγότερο έντονο είναι στον οίνο ASL19. Όσο πιο νέος είναι ο οίνος τόσο πιο φρέσκα είναι τα αρώματα, δηλαδή παρουσιάζουν νότες από εσπεριδοειδή, φρέσκα φρούτα και άνθη. Αντίθετα, τα αρώματα που σχετίζονται με την παλαιώση χαρακτηρίζονται από νότες ώριμων φρούτων, μελιού και ξηρών καρπών. Παρατηρείται ότι η ορυκτότητα βρίσκεται σε υψηλότερα επίπεδα στον οίνο ASL20 και ακολουθεί ο οίνος ASL19, ενώ οι οίνους ASL21 και ASL22 εμφανίζουν λιγότερη ορυκτότητα. Με το πέρασμα του χρόνου, οι οίνους οξειδώνονται περισσότερο σε σχέση με τους πιο νέους. Συνεπώς, οι οίνους ASL19 και ASL20 φαίνονται να οξειδώνονται πρώτα και ακολουθούν οι οίνους ASL21 και ASL22. Να σημειωθεί ότι από τους οίνους σε πιθάρι που μελετήθηκαν η οξείδωση δεν βρίσκεται σε

μεγάλα επίπεδα. Η συνολική ποιότητα του αρώματος είναι υψηλή για τον οίνο ASL21 και ακολουθούν οι οίνοι ASL20, ASL22 με την χαμηλότερη να παρουσιάζει ο οίνος ASL19.



**Σχήμα 28:** Οσφρητική αξιολόγηση στον οίνο ASL σε πιθάρι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.

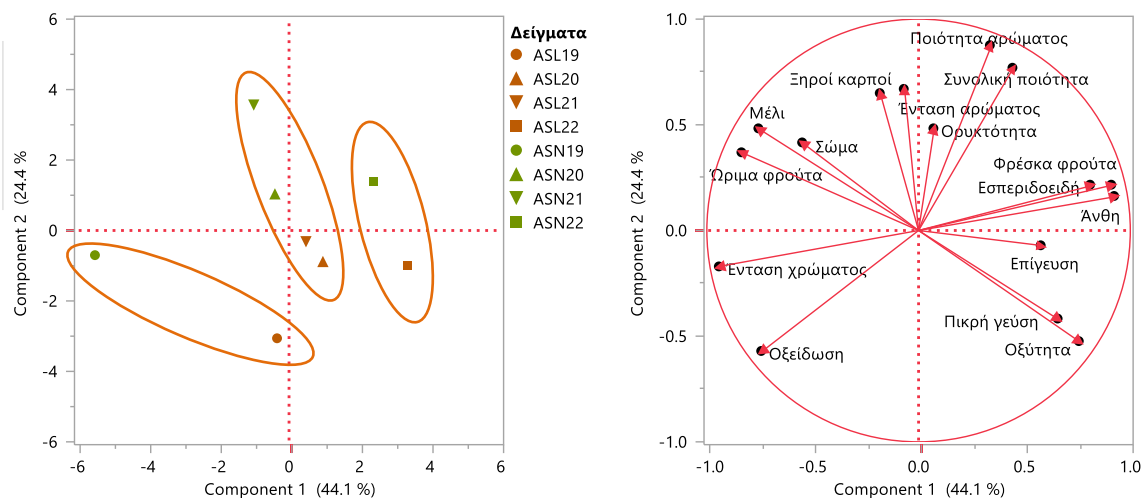


**Σχήμα 29:** Οσφρητική αξιολόγηση στον οίνο ASN σε βαρέλι για τέσσερις εσοδείες 2019-2022.

Το σχήμα 29 παρουσιάζει τα αποτελέσματα από την οσφρητική αξιολόγηση για τους οίνους σε βαρέλι. Η μεγαλύτερη ένταση στο άρωμα φαίνεται στο ASN21 και ακολουθούν οι υπόλοιποι οίνοι ASN με την μικρότερη να έχει ο οίνος ASN20. Σε αυτή την περίπτωση, οι νότες ανθών εντοπίζονται σε μικρά επίπεδα για τους οίνους σε βαρέλι με τον οίνο ASN22 να εμφανίζει περισσότερο ανθικά αρώματα και ο ASN19 τα λιγότερα αρώματα σε άνθη. Τα εσπεριδοειδή αρώματα είναι πιο εμφανή στον οίνο ASN22 και ακολουθούν με την σειρά οι υπόλοιποι οι οίνοι, έχοντας ο οίνος ASN19 την ελάχιστη συγκέντρωση αυτών των αρωμάτων. Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 29, τα ώριμα φρούτα υπερισχύουν σε σύγκριση με τα φρέσκα φρούτα. Ειδικά, στους οίνους ASN21, ASN20 και ASN19 διακρίνονται τα ώριμα φρούτα, ενώ στον οίνο ASN22 εντοπίζονται αρώματα φρέσκων φρούτων. Η ορυκτότητα φαίνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στον οίνο ASN22 και στη συνέχεια ακολουθούν οι οίνοι ASN20 και ASN21. Η παραμονή του οίνου σε βαρέλι προκαλεί αρώματα μελιού και ξηρών καρπών έπειτα από ορισμένο χρονικό διάστημα. Όπως φαίνεται στο σχήμα, όλοι οι οίνοι ASN εμφανίζουν τέτοια αρώματα εκτός από τον οίνο ASN22. Η οξειδωση διακρίνεται περισσότερο στον οίνο ASN19 και σε μικρότερο επίπεδο στον οίνο ASN22. Ο οίνος ASN21 διακρίθηκε ως προς την καλύτερη συνολική ποιότητα στο άρωμα και την λιγότερη ο οίνος ASN19.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, και με την βοήθεια της Πολυπαραγοντικής Ανάλυσης και της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών, δημιουργήθηκε το σχήμα 30 όπου διακρίνονται συγκεντρωτικά όλα τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που αφορούν τους οίνους της παρούσας μελέτης. Το αριστερό σχεδιάγραμμα αντιστοιχεί στους οίνους με τα σύμβολα που φαίνονται στη μέση του σχήματος. Με διαφορετικό χρώμα φαίνονται οι οίνοι από πιθάρι (καφέ) ή βαρέλι (λαδί) ενώ με διαφορετικό δείκτη φαίνονται οι εσοδείες των οίνων. Στο δεξιό σχεδιάγραμμα καταγράφονται τα χαρακτηριστικά από το οργανοληπτικό τους προφίλ στα οποία αξιολογήθηκαν. Δεδομένου ότι οι κύριες συνιστώσες Component 1 και Component 2 των δύο σχεδιαγραμμάτων συμπίπτουν, μπορούμε να πούμε ότι και οι δύο

τρόποι συντήρησης (βαρέλι ή πιθάρι) ομαδοποιούνται κατά ένα μεγάλο ποσοστό, ενώ παράλληλα υπάρχει και ομαδοποίηση ως προς την εξέλιξη των οίνων στο χρόνο (ελλείψεις)



**Σχήμα 30:** Συνολική εικόνα της οργανοληπτικής αξιολόγησης για τους οίνους σε βαρέλι και σε πιθάρι.

Από το σχεδιάγραμμα που βρίσκεται αριστερά, και ξεκινώντας από τα δεξιά προς τα αριστερά, παρατηρείται ότι στους οίνους που έχουν ωριμάσει σε βαρέλι υπάρχει μία εξέλιξη του αρωματικού προφίλ τους. Δηλαδή, οι πιο νέοι οίνοι έχουν αρώματα φρέσκων φρούτων, στη συνέχεια εκχυλίζονται συστατικά του ξύλου, όπως ξηροί καρποί, μέλι και ώριμα φρούτα. Επίσης, τα στοιχεία του βαρελιού προσδίδουν σώμα στον οίνο καλύπτοντας την οξύτητα, σε αντίθεση με τους οίνους σε πιθάρι. Στους οίνους σε πιθάρι η οξύτητα είναι πιο εμφανής. Κυρίως οι φρέσκοι οίνοι σε βαρέλι και σε πιθάρι διατηρούν περισσότερο τα φρέσκα φρούτα, ενώ οι παλιοί οίνοι εμφανίζουν ιδιότητες που σχετίζονται με το φαινόμενο της οξείδωσης, το οποίο υποδηλώνει μία εξέλιξη του οίνου με το πέρασμα του χρόνου στο βαρέλι και στο πιθάρι λόγω της μικροοξυγόνωσης μέσω των πόρων του κάθε υλικού. Παρατηρείται μεγαλύτερη οξείδωση στους οίνους σε πιθάρι σε σχέση με τους οίνους σε βαρέλι. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της οξυγόνωσης του οίνου μέσω των πόρων του πιθαριού, ενώ το βαρέλι εκχυλίζει συστατικά του ξύλου που επιδρούν στο άρωμα και τη γεύση του οίνου και αυξάνει την χρωματική ένταση του οίνου λόγω της επαφής του με το ξύλο.

## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης συμπεραίνεται ότι οι οίνοι που έχουν παλαιώσει σε πιθάρι είναι πιο ευαίσθητοι σε σύγκριση με τους οίνους που έχουν ωριμάσει σε βαρέλι. Συγκεκριμένα, το καφέ χρώμα που οφείλεται στην οξειδωση εμφανίζεται πιο έντονα στον οίνο ASL19 με συντελεστή μεταβολής του χρώματος  $k=0,036$ . Επίσης, ο οίνος ASL19 έχει την μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σύγκριση με τους υπόλοιπους οίνους σε πιθάρι. Όμως, σύμφωνα με την μελέτη του Sioumis et al. (2005) δεν μπορεί να συμβαίνει αυτό, γιατί η αύξηση της απορρόφησης στα 420nm, δηλαδή του καφέ χρώματος, σημαίνει ότι οι πολυφαινόλες οξειδώνονται και επομένως ελαχιστοποιείται ή χάνεται η αντιοξειδωτική ικανότητα του οίνου. Ομοίως, παρατηρείται και στον οίνο ASN21 που παρουσιάζει την μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα και τον μεγαλύτερο συντελεστή μεταβολής του χρώματος με  $k=0,037$ .

Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών συστατικών είναι μεγαλύτερη στους οίνους ASL22 και ASN21 και με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας βρέθηκαν οι συγκεντρώσεις ορισμένων φαινολικών συστατικών στους οίνους σε πιθάρι και σε βαρέλι. Τα περισσότερα υδροξυκιναμμωμικά οξέα εντοπίστηκαν κυρίως στον οίνο ASN21. Επιπλέον, από τις φλαβανόλες, η κατεχίνη και η επιγαλλοκατεχίνη υπάρχουν σε μεγάλη συγκέντρωση στον οίνο ASN21. Συνεπώς, ο οίνος ASN21 δεν εμφανίζει μεγάλη αντοχή στην οξείδωση. Σχετικά με τους οίνους σε πιθάρι, τα υδροξυκιναμμωμικά οξέα υπερισχύουν κυρίως σε παλαιές σοδειές και μόνο το *p*-κουμαρικό εντοπίζεται περισσότερο στον πιο νέο οίνο ASL22. Οι φλαβανόλες βρέθηκαν περισσότερο στον οίνο ASL21.

Τέλος, δεδομένου των ποσοτήτων του θειώδους ανυδρίτη σε συνδυασμό με το ασκορβικό οξύ εξασφαλίστηκε το πρωτογενές άρωμα των νέων οίνων ASL22 και ASN22 και αποφεύχθηκε πιθανή οξείδωσή τους. Αυτό γίνεται αντιληπτό και μέσω της γευσιγνωσίας, καθώς προέκυψε ότι με το πέρασμα του χρόνου για τους οίνους σε πιθάρι η χρωματική ένταση αυξάνεται λόγω της οξείδωσης των πολυφαινολών, η πικρή γεύση μειώνεται σταδιακά, ενώ όλοι οι οίνοι έχουν πλούσιο σώμα και υψηλή οξύτητα. Επίσης, η ένταση του αρώματος ελαττώνεται και τα αρώματα φρέσκων φρούτων, ανθών και εσπεριδοειδών μειώνονται στους πιο παλιούς οίνους, οι οποίοι αποκτούν αρώματα πιο ώριμων φρούτων, μελιού και ξηρών καρπών.

Η ορυκτότητα και η οξείδωση διακρίνεται περισσότερο στους παλιότερους οίνους σε πιθάρι, ASL20, ASL19. Σχεδόν παρόμοια συμβαίνουν και στους οίνους που έχουν ωριμάσει σε βαρέλι όσον αφορά την χρωματική ένταση, την πικρή γεύση, το σώμα, την αρωματική ένταση, τα είδη των αρωμάτων και τον βαθμό οξείδωσης. Όμως, η αίσθηση της οξύτητας δεν είναι μεγάλη για όλους τους οίνους, παρά μόνο για τους ASN22 και ASN20, ενώ μικρότερη και στο ίδιο επίπεδο για τους ASN19 και ASN21. Ακόμη, η ορυκτότητα μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου με τον οίνο ASN22 να έχει την υψηλότερη.

Οι δύο τύποι διατήρησης του οίνου, είτε σε βαρέλι είτε σε πιθάρι, καθορίζουν το προφίλ του οίνου που προκύπτει και το πώς μεταβάλλεται το προφίλ του οίνου με τον χρόνο. Στη παρούσα μελέτη, οι φρέσκοι οίνοι και στους δύο τύπους διατήρησης εμφανίζουν περισσότερο φρέσκο χαρακτήρα, ενώ οι παλιοί οίνοι που έχουν εξελιχθεί με τον χρόνο έχουν παρουσιάσει σε μεγαλύτερο βαθμό το φαινόμενο της οξείδωσης. Παρόλα αυτά θα ήταν σημαντικό η περαιτέρω μελέτη για οίνους που ωριμάζουν σε πιθάρι, καθώς δεν υπάρχουν ακόμα επαρκή στοιχεία για την ωρίμανση τους προκειμένου να συνάγουμε ασφαλή συμπεράσματα.



## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### 5.1. ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Arnous, A., Makris, D. P. & Kefalas, P. (2001). Effect of principal polyphenolic components in relation to antioxidant characteristics of aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (12): 5736-5742.

Atanasova, V., Fulcrand, H., Cheynier, V. & Moutounet, M. (2002). Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. *Analytica Chimica Acta*. 458: 15-27.

Baiano, A., Varva, G., De Gianni, A., Viggiani, I., Terracone, C. & Del Nobile, M. A. (2014). Influence of type of amphora on physico- chemical properties and antioxidant capacity of “Falanghina” white wines. *Food Chem.*, 146: 226-233.

Bavaresco, L., Fregoni, M., Trevisan, M., Mattivi, F., Vrhovsek, U. & Falchetti, R. (2002). The occurrence of the stilbene piceatannol in grapes. *Vitis- Geilweilerhof*, 41: 133-136.

Bekker M.Z., Day M.P., Holt H., Wilkes E., Smith P.A. (2016). Effect of oxygen exposure during fermentation on volatile sulfur compounds in Shiraz wine and a comparison of strategies for remediation of reductive character. *Aust. J. Grape Wine Res.*, 22: 24-35.

Bertrand, A., Anocibar Beloqui, A., Guedes de Pinho, P., Kotseridis, Y. (1995). In *Arômes variétaux et de fermentation*, OIV Uruguay, 80 : 63-94.

Black C. A., Parker M., Siebert T. E., Capone D. L., Francis I. L. (2015). Terpenoids and their role in wine flavour: recent advances. *Aust. J. Grape Wine Res.*, 21: 582-600.

Brouillard, R. & Delaporte, B. (1977). Chemistry of anthocyanin pigments. 2. Kinetic and thermodynamic study of proton transfer, hydration, and tautomeric reactions of malvidin 3-glucoside. *J. Am. Chem. Soc.*, 99.

Cabanis, J. C., Cabanis, M. T., Cheynier, V. & Teissedre, P. L. (1998). Tables de Composition. In *Œnologie - Fondements Scientifiques et Technologiques*, 315-336.

Castillo- Muñoz, N., Gómez -Alonso, S., García- Romero, E., Hermosín- Gutiérrez, I. (2007). Flavonol profiles of *Vitis vinifera* red grapes and their single-cultivar wines. *J. Agric. Food Chem.*, 55.

Cejudo-Bastante, M.J., Castro-Vázquez, L., Hermosín-Gutiérrez, I. and Pérez-Coello, M.S. (2011). Combined effects of prefermentative skin maceration and oxygen addition of must on color-related phenolics, volatile composition, and sensory characteristics of Airén white wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59: 12171-12182.

Chatonnet, P., Dubourdie, D., Boidron, J. N. & Pons, M. (1992). *Sci. Aliments* 12(4): 666-685.

Cheynier, V., Rigaud, J., Souquet, J.-M., Duprat, F. and Moutounet, M. (1990). Must browning in relation to the behavior of phenolic compounds during oxidation. *American Journal of Enology and Viticulture*. 41: 346-349.

Cheynier, V., Basire, N. & Rigaud, J. (1989). Mechanism of trans-caffeoyltartaric acid and catechin oxidation in model solutions containing grape polyphenoloxidase. *J. Agric. Food Chem.* 37: 1069-1071.

Chira, K., Schmauch, G., Saucier, C., Fabre, S. & Teissedre, P. L. (2009). Grape Variety Effect on Proanthocyanidin Composition and Sensory Perception of Skin and Seed Tannin Extracts from Bordeaux Wine Grapes (Cabernet Sauvignon and Merlot) for Two Consecutive Vintages (2006 and 2007). *J. Agric. Food Chem.* 57 :545-553.

Chira, K. (2009). Structures moléculaire et perception tannique des raisins et des vins (Cabernet-Sauvignon, Merlot) du Bordelais. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 2, France.

Chira, K., Suh, J. H., Saucier, C. & Teissedre, P. L. (2008). Les polyphénols du raisin. *Phytothérapie* 6 :75-82.

Cilliers, J. J. L. & Singleton, V. L. (1990). Nonenzymic autoxidative reactions of caffeic acid in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*. 41 :84-86.

Danilewicz, J. C. (2003). Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper. *American Journal of Enology and Viticulture*, vol. 54. 73-85.

Day M. P., Schmidt S. A., Smith P. A. & Wilkes E. N. (2015). Use and impact of oxygen during winemaking. *Aust. J. Grape Wine Res.*, 21: 693-704.

Del Álamo- Sanza M., Nevares I. (2018). Oak wine barrel as an active vessel: A critical review of past and current knowledge. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 58: 2711-2726.

Del Álamo- Sanza, M., Laurie, V. F., Nevares, I. (2015). Wine evolution and spatial distribution of oxygen during storage in high-density polyethylene tanks. *J. Sci. Food Agric.*, 95: 1313-1320.

Díaz, C., Molina, A. M., Nähring, J., Fischer, R. (2013b). Characterization and dynamic behavior of wild yeast during spontaneous wine fermentation in steel tanks and amphorae. *BioMed Res.Int.*, 540465.

Du Toit, W. J., Marais, J., Pretorius, I. S. & Du Toit, M. (2017). Oxygen in must and wine: A review. *South African Journal of Enology & Viticulture*, vol. 27, no. 1, 76-94.

Es-Safi, N. E. Guernevé, C., Fulcrand, H., Cheynier, V. & Moutounet, M. (2000). Xanthylum salts formation involved in wine colour changes. *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 35, no. 1. 63-74.

Ferreira, V., Escudero, A., Fernández, P. & Cacho, J. F. (1997). Changes in the profile of volatile compounds in wines stored under oxygen and their relationship with the browning process. *Zeitschrift fuer Lebensmittel- Untersuchung und- Forschung A| Food Research and Technology*, 205 (5): 392-396.

Fernandez-Zurbano, P., Ferreira, V., Escudero, A. & Cacho, J. (1998). Role of hydroxycinnamic acids and flavanols in the oxidation and browning of white wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 46: 4937-4944.

Friedman, M. (1996). Food browning and its prevention: An overview. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 44: 631-653.

Fulcrand, H., Doco, T., Es-Safi, N.-E., Cheyrier, V. & Moutounet, M. (1996). Study of the acetaldehyde induced polymerisation of flavan-3-ols by liquid chromatography-ion spray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 752: 85-91.

Gawel, R., Day, M., Van Sluyter, S. C., Holt, H., Waters, E. J. and Smith, P.A. (2014). White wine taste and mouthfeel as affected by juice extraction and processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62: 10008-10014.

Gil i Cortiella, M., Ubeda, C., Covarrubias, J. I., Laurie, V. F., Peña- Neira, Á. (2021). Chemical and physical implications of the use of alternative vessels to oak barrels during the production of white wines. *Molecules*, 26: 554.

Gil i Cortiella, M. G., Úbeda, C., Covarrubias, J. I., Peña- Neira, Á. (2020). Chemical, physical, and sensory attributes of Sauvignon blanc wine fermented in different kinds of vessels. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 66: 102521.

Goldberg, D.M. (1995). Does wine work? *Clin. Chem.*41, 14-16.

Houtman A. C., Marais J., Du Plessis C. S., (1980). 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*, 19: 37-54.

Jackson, R. S., (2009). *Wine Tasting: A Professional Handbook*, 2<sup>nd</sup> edition. Food Scien. & Techn., International Series. Academic Press. Elsevier.

Jones, P. R., Kwiatkowski, M., Skouroumounis, G., Francis, I. L., Lattey, K., Waters, E., Pretorius, I. S. & Hoj, P. B. (2004). Exposure of red wine to oxygen post-fermentation. *Wine Industry Journal*. 19:17-24.

Legras, J.L., Karst, F. (2003). Optimisation of interdelta analysis for *Saccharomyces cerevisiae* strain characterisation, *FEMS Microbiol Lett.*, 221(2):249-55.

Li, H., Guo, A. & Wang, H. (2008). Mechanisms of oxidative browning of wine. *Food Chemistry*, vol. 108, no.1. 1-13.

- Lisjak, K. (2007). The Role of Oxygen in New Vinification Technologies of White and Red Wines, University of Ljubljana.
- Martinez, M. V. & Whitaker, J. R. (1995). The biochemistry and control of enzymatic browning. *Trends in Food Science & Technology*. 6:195-200.
- Mattivi, F., Reniero, F. & Korhammer, S. (1995). Isolation, Characterization, and Evolution in Red Wine Vinification of Resveratrol Monomers. *J. Agric. Food Chem.* 43: 1820-1823.
- Min, D. B. & Boff, J. M. (2002). Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 1: 58-72.
- Montalvo F. F., García- Alcaraz J. L., Cámara E. M., Jiménez- Macías E., Blanco- Fernández J. (2021). Environmental impact of wine fermentation in steel and concrete tanks. *J. Clean. Prod.*, 278: 123602.
- Montalvo, F. F., García-Alcaraz, J. L., Cámara, E. M., Jiménez- Macías, E., Blanco- Fernández, J. (2018). Environmental impact of wine fermentation in steel and concrete tanks. *J. Clean. Prod.*, 278.
- Nevarés I., del Álamo- Sanza M., (2021). Characterization of the oxygen transmission rate of new-ancient natural materials for wine maturation containers. *Foods*, 10: 140.
- Nevarés, I., del Álamo-Sanza, M. (2018). New Materials for the Aging of Wines and Beverages: Evaluation and Comparison. In *Food Packaging and Preservation*, Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 375-407.
- Nikolantonaki, M., Chichuc, I., Teissedre P. L. & Darriet, P. (2010). Reactivity of volatile thiols with polyphenols in a wine-model medium: impact of oxygen, iron, and sulfur dioxide. *Analytica Chimica Acta*, vol. 660, no. 1-2. 102-109.
- Oliveira, C. M., Ferreira, A. C. S., De Freitas, V. & Silva, A. M. S. (2011). Oxidation mechanisms occurring in wines. *Food Research International*, vol. 44, no.5. 1115-1126.
- Pati, S., Liberatore, M. T., Lamacchia, C., La Notte, E. (2010). Influence of ageing on lees on polysaccharide glycosyl-residue composition of Chardonnay wine. *Carbohydr. Polym.* 80:332-336.
- Pérez- Serradilla, J. A., De Castro, M. D. L. (2008). Role of lees in wine production: A review. *Food Chem.* 111 :447-456.
- Pocock K. F., Seftlon M. A. & Williams P. J. (1994). Taste Thresholds of Phenolic Extracts of French and American Oakwood: The Influence of Oak Phenols on Wine Flavor. *Am. J. Enol. Viticult.* 4:45, 429.
- Prior, R. L., Wu, X. & Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53(10): 4290–4302.

- Puckette, M. & Hammack, J. (2018). *Wine Folly: Magnum Edition*. UK: Penguin Books. 77.
- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B. & Lonvaud, A. (2006). *The Microbiology of Wine and Vinifications*. Handbook of Enology volume 1, 2<sup>nd</sup> edition. West Sussex-UK: John Wiley & Sons Ltd. 397-441.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. & Dubourdieu, D. (2006). *The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments*. Handbook of Enology volume 2, 2<sup>nd</sup> edition. West Sussex-UK: John Wiley & Sons Ltd. 141-204.
- Ribéreau-Gayon, P. (1994). *Le vin. Que sais-je ?* 2<sup>ème</sup> édition. Presses Universitaires de France.
- Ribéreau-Gayon P. (1970). *Chimie Anal.* 52: 627.
- Ribéreau-Gayon, P. (1963). Les acides phénols de *Vitis vinifera*. C R Académie Sci., 4108-4111.
- Rubio-Bretón, P., Garde-Cerdán, T., Martínez, J., Gonzalo-Diago, A., Pérez-Álvarez, E.P., Bordiga, M. (2018). Wine Aging and Spoilage. In *Post-Fermentation and -Distillation Technology*, Taylor & Francis: Abingdon-on-Thames, UK, 113-158.
- Sánchez-Moreno, C., Larrauri, J. A. & Saura-Calixto, F. (1998). A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *J. Sci. Food Agric.* 76:270-276.
- Saucier, C., Guerra, C., Pianet, I., Laguerre, M. & Glories, Y. (1997). (+)- catechin-acetaldehyde condensation products in relation to wine-ageing. *Phytochemistry.* 46:229-234.
- Singleton, V. L. & Trousdale, E. K. (1992). Anthocyanin-tannin interactions explaining differences in polymeric phenols between white and red wines. *American Journal of Enology and Viticulture.* 43: 63-70.
- Singleton, V. L. (1987). Oxygen with Phenols and Related Reactions in Musts, Wines, and Model Systems: Observations and Practical Implications. *Am. J. Enol. Vitic.* 38: 69-77.
- Singleton, V. L., Trousdale, E. K. & Zaya, J. (1979). Oxidation of wines. I. Young white wines periodically exposed to air. *American Journal of Enology and Viticulture.* 30:49-54.
- Singleton, V. L. & Kramlinga, T. E. (1976). Browning of white wines and an accelerated test for browning capacity. *American Journal of Enology and Viticulture* 27: 157-160.
- Sioumis, N., Kallithraka, S., Makris, D. P. & Kefalas, P. (2006). Kinetics of browning onset in white wines: Influence of principal redox-active polyphenols and impact on the reducing capacity. *Food Chemistry.* 94:98-104.
- Sioumis, N., Kallithraka, S., Tsoutsouras, E., Makris, D. & Kefalas, P. (2005). Browning development in white wines: dependence on compositional parameters and impact on antioxidant characteristics. *Eur Food Res Technol.* 220: 326-330.

Skouroumounis, G. K., Kwiatkowski, M., Sefton, M. A., Gawel, R. & Waters, E. J. (2003). In situ measurement of white wine absorbance in clear and in coloured bottles using a modified laboratory spectrophotometer. *Aust J. Grape Wine Res.* 9: 138-148.

Vitrac, X., Bornet, A., Vanderlinde, R., Valls, J., Richard, T., Delaunay, J.-C., Mérillon, J.- M. & Teissédre, P.-L. (2005). Determination of Stilbenes ( $\delta$ -viniferin, trans- astringin, trans- piceid, cis- and trans-resveratrol,  $\epsilon$ -viniferin) in Brazilian Wines. *J. Agric. Food Chem.* 53: 5664-5669.

Waterhouse, A. L. (2002). Wine phenolics. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 957.

Waterhouse, A. L. & Laurie, V. F. (2006). Oxidation of wine phenolics: A critical evaluation and hypotheses. *American Journal of Enology and Viticulture.* 57: 306-313.

Zafrilla, P., Morillas, J., Mulero, J., Cayuela, J. M., Martínez- Cachá, A., Pardo, F. & López Nicolás, J. M. (2003). Changes during storage in conventional and ecological wine: Phenolic content and antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.*, 51.

## 5.2. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κοτσερίδης, Γ. & Προξενιά, Ν. (2015). Εργαστηριακές ασκήσεις: Οινολογία Ι, Πανεπιστημιακές σημειώσεις Εργαστηρίου Οινολογίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

Κουράκου, Σ. (2015). «Σαντορίνη Ιστορικό Οινοπέδιο». Αθήνα: Εκδόσεις του Φοίνικα. 97-99.

Σουφλερός, ΗΡ. Ε. (2015). «ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ: Επιστήμη & Τεχνολογία». Θεσσαλονίκη: ΤΣΙΑΡΤΣΙΑΝΗΣ ΑΘ. & ΣΙΑ Ο.Ε. 166-167, 202-203, 224-227, 466-468.

Τσακίρης, Α. (2014). «Οινολογία: από το σταφύλι στο κρασί». Αθήνα: Εκδόσεις ΨΥΧΑΛΟΥ. 252-253, 287-290.

Τσακίρης, Α. (2010). Ελληνική οινογνωσία. Αθήνα: ΨΥΧΑΛΟΥ. 306-309, 366-369.

Χατζηϊωάννου, Θ. Π. & Κουμπάρης, Μ. Α. (2015). «Ενόργανη Ανάλυση», Αθήνα: Εκδόσεις ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ. 468-470, 479-484.

## 5.3. ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

<https://gr.pinterest.com/pin/558305685047854027/>

<https://winefolly.com/deep-dive/what-are-wine-lees-sur-lie-explained/>

<https://winefolly.com/grapes/chardonnay/>

<https://winefolly.com/lifestyle/ancient-amphora-winemaking-alive-oregon/>

<https://winetuned.com/%CE%B1%CF%83%CF%8D%CF%81%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%B F/>

<https://winefolly.com/tips/tasting-challenge-greek-assyrtiko/>