



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ & ΠΟΤΩΝ

Πτυχιακή εργασία

Τίτλος εργασίας:

«Μελέτη αρωματικού χαρακτήρα οίνων, της ποικιλίας Βιδιανό»

Όνοματεπώνυμο φοιτήτριας:

Αγγελική Γκολφινόπουλου

Αριθμός μητρώου: 18685085

Όνοματεπώνυμο επιβλέπουσας καθηγήτριας:

Ευθαλία Ντουρτόγλου

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Τμήμα Επιστημών Οίνου, Αμπέλου & Ποτών

ΑΘΗΝΑ, 2022



UNIVERSITY OF WEST ATTICA
SCHOOL OF FOOD SCIENCE
DEPARTMENT OF WINE, VINE AND BEVERAGE SCIENCES

BACHELOR THESIS

Title:

« Study of Vidiano variety wines' aromatic compounds »

Student name & surname: Angeliki Gkolfinopoulou

Registration number: 18685085

Supervisor name & surname: Efthalia Ntourtoglou

Assistant Professor in Department of Wine, Vine & Beverage Sciences

ATHENS, 2022



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ & ΠΟΤΩΝ

Δήλωση Εξεταστικής Επιτροπής

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη πτυχιακή εργασία με τίτλο: «Μελέτη του αρωματικού χαρακτήρα οίνων, της ποικιλίας Βιδιανό» και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή. Η τριμελής επιτροπή αξιολόγησης:

ΝΤΟΥΡΤΟΓΛΟΥ ΕΥΘΑΛΙΑ Αναπληρώτρια Καθηγήτρια	ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ	
ΧΑΤΖΗΛΑΖΑΡΟΥ ΑΡΧΟΝΤΟΥΛΑ Καθηγήτρια	ΜΕΛΟΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ	
ΚΟΥΣΙΣΗ ΕΛΙΣΑΒΕΤ Επίκουρος Καθηγήτρια	ΜΕΛΟΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ	

Δήλωση Συγγραφέα Πτυχιακής Εργασίας

Η κάτωθι υπογεγραμμένη, Αγγελική Γκολφινόπουλου του Γεωργίου με αριθμό μητρώο 18685085, φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολο τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η Δηλούσα

Αγγελική Γκολφινόπουλου



Ευχαριστίες

Με την παρούσα πτυχιακή εργασία ολοκληρώνεται ο τετραετής κύκλος των σπουδών για τη λήψη του πρώτου πτυχίου μου. Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια Δρ. Ευθαλία Ντουρτόγλου για την πολύτιμη βοήθεια (επιλύοντας εγκαίρως δυσκολίες που προέκυπταν), την καθοδήγηση καθώς και τη μεταλαμπάδευση των γνώσεων της προκειμένου να διεκπεραιωθεί επιτυχώς η ερευνητική εργασία. Επίσης, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά την κα Ελιάννα Τσάπου και τον κο Γεώργιο Ντουρτόγλου, υποψήφιους διδάκτορες του τμήματος, για τις επεξηγήσεις τους τόσο στην πειραματική διαδικασία όσο και στο στάδιο των αναλύσεων. Η καθημερινή στήριξη και ο ζήλος τους για τον τομέα της Οινολογίας συνέβαλαν σημαντικά στην ολοκλήρωση της μελέτης μου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ επίσης, στο Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής και συγκεκριμένα στο τμήμα Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών, που παραχώρησε το πλήρως εξοπλισμένο εργαστήριο για την εκπόνηση της πτυχιακής.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την οικογένεια μου, για τη στήριξη της στις σπουδές μου και την επιτυχή υλοποίηση των στόχων μου. Οι συμβουλές, η πίστη της στις δυνατότητες μου και η αισιοδοξία της στάθηκαν κινητήριες δυνάμεις. Κλείνοντας, η πολυαγαπημένη και παιδική φίλη μου, Ελένη με την αγάπη και την ψυχολογική υποστήριξη της συνέβαλε με τον δικό της ξεχωριστό τρόπο στην παρούσα εργασία.

Σας ευχαριστώ πολύ!

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εξεταζόμενη ποικιλία Βιδιανό συγκαταλέγεται μεταξύ των παλαιών γηγενών ποικιλιών και η καλλιέργεια της έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, σημειώνοντας συνεχώς ανοδική πορεία. Αποτελεί ποικιλία που ακόμα ερευνάται τόσο σε επίπεδο αμπελιού όσο και σε οινοποίησης με απώτερο σκοπό να συμπεριληφθεί μεταξύ των σημαντικότερων λευκών Ελληνικών ποικιλιών σε διεθνές επίπεδο. Οι οινολόγοι προσπαθούν να αποδώσουν πλήρως το πολυσύνθετο αρωματικό δυναμικό που κρύβει το Βιδιανό. Χρησιμεύει για παραγωγή λευκών ξηρών οίνων, που αποδίδουν φρουτώδη αρώματα και στη συντριπτική πλειοψηφία τους ωριμάζουν σε βαρέλι.

Ο σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας ήταν η μελέτη του αρωματικού προφίλ της προαναφερόμενης ποικιλίας, δηλαδή η ανίχνευση των υπεύθυνων ενώσεων που προέρχονται είτε από την πρώτη ύλη (το σταφύλι) είτε από την αλκοολική ζύμωση. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν έξι εμπορικά δείγματα οίνου συνολικά. Οι ενώσεις απομονώθηκαν με την τεχνική της υγρής-υγρής εκχύλισης (LLE) και προσδιορίστηκαν ποιοτικά και ποσοτικά με αερια χρωματογραφία- φασματομετρία μάζας (GC/MS).

Ύστερα από την ολοκλήρωση των παραπάνω ακολούθησε κατάταξη των ενώσεων σε ευρύτερες ομάδες για παράδειγμα: τερπένια, εστέρες, ανώτερες αλκοόλες κ.λπ. και η επακόλουθη σημείωση του αρώματος τους. Η πτυχιακή ολοκληρώθηκε με τα συμπεράσματα, που εξήχθησαν αφενός από τον συγκεντρωτικό πίνακα αποτελεσμάτων και αφετέρου από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων. Από τα αποτελέσματα, διαπιστώθηκε μέσω της συγκεκριμένης μελέτης πως πρόκειται για μια ενδιαφέρουσα αρωματικά ποικιλία με δυνατότητα ακόμα μεγαλύτερης εξέλιξης.

Λέξεις κλειδιά: Βιδιανό, φρουτώδη αρώματα, υγρή-υγρή εκχύλιση, αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας, χρωματογραφήματα.

ABSTRACT

The examined variety among Vidiano is one of the old native varieties and greatly increased of last years, constantly increasing. It is a variety that is still being researched both at the level of the vineyard and in winemaking with the ultimate goal of being included among the important white Greek varieties at an international level. Oenologists try to fully render the complex aromatic potential that Vidiano hides. It is used for the production of dry white wines, which yield fruity aromas and the vast majority of them are matured in a barrel.

The purpose of this research work was to study the aromatic profile of the aforementioned variety, i.e. to detect the responsible compounds that come either from the raw material (the grape) or from the alcoholic fermentation. Six commercial wine samples were used for the analysis. The compounds were isolated by liquid-liquid extraction (LLE) technique and qualitatively and quantitatively determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS).

After completing the above, the compounds were classified into groups, for example: terpenes, esters, higher alcohols, etc. and the subsequent notation of their aroma. The thesis was completed with the conclusions, which were extracted on the one hand from the table of results and on the other hand from the comparison between the different samples. In conclusion, it was established through this specific study that this is an interesting aromatic variety with the potential for even greater development.

Keywords: Vidiano, fruity aromas, liquid-liquid extraction, gas chromatography-mass spectrometry, chromatograms

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Δήλωση Συγγραφέα Πτυχιακής Εργασίας	4
Ευχαριστίες	5
Περίληψη.....	6
Abstract	7
Εισαγωγή.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	12
Η ποικιλία Βιδιανό	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΡΩΜΑΤΑ ΟΙΝΟΥ.....	14
2.1. Γενικά στοιχεία	14
2.2. Ταξινόμηση αρωμάτων	15
2.3. Αρωματικές ενώσεις – διαμόρφωση αρωματικού προφίλ του οίνου.....	16
2.3.1. Αιθανόλη	16
2.3.2. Ανώτερες αλκοόλες.....	16
2.3.3. Εστέρες.....	18
2.3.4. Τερπένια	20
2.3.5. Λακτόνες	21
2.3.6. Πτητικά οξέα ή λιπαρά οξέα	22
2.3.7. Θειούχες ενώσεις.....	23
2.3.8. Αλδεΐδες	23
2.3.9. Πυραζίνες	24
2.3.10. Πτητικές φαινόλες και φουρανικά παράγωγα.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	26
Παράμετροι που επιδρούν στα αρώματα του οίνου	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	28
Μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος	28
4.1. Εκχύλιση υγρού-υγρού.....	28
4.2. Αέρια χρωματογραφία.....	30
4.2.1. Γενική περιγραφή της χρωματογραφίας	30
4.2.2. Αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας.....	30
4.2.3. Εφαρμογές της GC/MS	30
4.2.4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της GC/MS	31

4.2.5. Τμήματα του αέριου χρωματογράφου	32
Τροφοδοσία φέροντος αερίου	32
Σύστημα έγχυσης δείγματος.....	33
Ανιχνευτής.....	34
Υπολογιστής.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	37
5.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	37
5.1.1. Αντιδραστήρια:	37
5.1.2. Εξοπλισμός:.....	37
5.2. Στάδια πειραματικής πορείας.....	38
5.2.1. Προετοιμασία των δειγμάτων	38
5.2.2. Φυγοκέντρωση.....	38
5.2.3. Διαχωρισμός υδατικής και οργανικής φάσης.....	39
5.2.4. Εκχύλιση	39
5.2.5. Αφύγρανση.....	39
5.2.6. Συμπύκνωση.....	40
5.2.7. Μετάγχιση σε vials και αποθήκευση	40
5.2.8. Ανάλυση.....	40
5.2.9. Τύπος και χαρακτηριστικά αέριου χρωματογράφου του πειράματος.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	41
Συνοπτικός πίνακας ενώσεων	42
Αποτελέσματα – Συμπεράσματα.....	44
Παράρτημα Ι: Πίνακας ενώσεων από ανάλυση σε GC/MS.....	48
Παράρτημα ΙΙ: Χρωματογραφήματα	51
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	54
Ελληνική Βιβλιογραφία:	54
Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία:.....	54
Ιστότοποι:.....	63

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Ποικιλία Βιδιανό, Δημήτριος Ευστ. Σταύρακας Αμπελογραφία 2 ^η έκδοση, 2010. Εκδόσεις Ζήτη	13
Εικόνα 2: Απεικόνιση των τερπενικών ενώσεων του πίνακα 3 (Pascual et al., 2017)	20
Εικόνα 3: Εκχύλιση υγρού-υγρού (Klemz et al., 2021)	29
Εικόνα 4: Απεικόνιση του αέριου χρωματογράφου (Stauffer et al., 2008)	32
Εικόνα 5: Συγκριτικός πίνακας των χαρακτηριστικών για τις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις φέροντος αερίου (Soria et al., 2014)	32
Εικόνα 6: Τμήματα του αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή μάζας (Kolarikar, 2018)	35
Εικόνα 7: Χρωματογράφημα δείγματος Α.....	51
Εικόνα 8: Χρωματογράφημα δείγματος Β.....	51
Εικόνα 9: Χρωματογράφημα δείγματος Γ	52
Εικόνα 10: Χρωματογράφημα δείγματος Δ.....	52
Εικόνα 11: Χρωματογράφημα δείγματος Ε.....	53
Εικόνα 12: Χρωματογράφημα δείγματος Ζ.....	53

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ανώτερες αλκοόλες, το αντίστοιχο άρωμα και το όριο ανίχνευσης τους (Belda et al., 2017; Selli et al., 2008; Escudero et al., 2007; Peinado et al., 2004).....	17
Πίνακας 2: Εστέρες 1ης κατηγορίας (Du Plessis et al., 2017).....	19
Πίνακας 3: Τερπενικές ενώσεις (Mahattanatawee et al., 2005; Wang et al., 2016; Selli et al., 2008; Williams & Buica, 2020; Perestrelo et al., 2016)	20
Πίνακας 4: Οι λακτόνες και το αντίστοιχο ανιχνεύσιμο άρωμα τους (Pérez-Olivero et al., 2014; Cooke et al., 2009; Pons et al., 2018; Qian et al., 2020).....	22
Πίνακας 5: Πυραζίνες (Roujou de Boubée et al., 2002; Ferreira et al., 2000; Reynolds, 2010)...	25
Πίνακας 6: Πτητικές φαινόλες, το αντίστοιχο άρωμα και το κατώφλι αντίληψης τους (Waterhouse et al., 2016)	26
Πίνακας 7: Συνοπτικός πίνακας με ομαδοποιημένες ενώσεις των έξι δειγμάτων.....	42

ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΟΡΩΝ

GC/MS: Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας

LLE: Τεχνική εκχύλισης υγρού-υγρού

EI: Πηγή ηλεκτρονίων

CI: Χημικοί ιονιστές

m/z: Λόγος μάζας προς φορτίο

ΠΟΠ: Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης, ΠΓΕ: Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα εργασία στηρίζεται στη μελέτη του αρωματικού προφίλ της Κρητικής ποικιλίας Βιδιανό. Το ενδιαφέρον για τη διερεύνηση της προξένησε αφενός μεν η Ελληνική προέλευση της, αφού αποτελεί γηγενή ποικιλία και αφετέρου, η περιορισμένη έρευνα για τις ενώσεις που διαμορφώνουν το αρωματικό προφίλ της.

Ο στόχος της ερευνητικής εργασίας έγκειται στην ανίχνευση όσο το δυνατόν περισσότερων αρωματικών ενώσεων μέσω της επιμελούς και προσεκτικής επεξεργασίας των χρωματογραφημάτων. Πρόσθετο στόχο, αποτελεί η επιμέρους έρευνα μη προσδοκούμενων ενώσεων και η αναζήτηση παραγόντων, που οδήγησαν στο σχηματισμό τους.

Όσον αφορά τη μεθοδολογία, ακολουθήθηκε πιστά το πρωτόκολλο που αναφέρεται στο αντίστοιχο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους και επισημαίνεται η προσοχή στα αντίστοιχα κρίσιμα σημεία, που εγκυμονεί η πιθανότητα σφάλματος. Η απομόνωση των πτητικών αρωματικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με εκχύλιση υγρού-υγρού και στη συνέχεια οι ενώσεις ταυτοποιήθηκαν με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή μάζας.

Παρακάτω με σειρά προτεραιότητας και ιεράρχησης των κεφαλαίων παρουσιάζονται, αρχικά η μελετώμενη ποικιλία Βιδιανό και οι αντίστοιχες πληροφορίες σχετικά με τις περιοχές καλλιέργειας της βάσει νομοθεσίας, τα συστήματα διαμόρφωσης, η στρεμματική και η αρωματική απόδοση της. Έπονται γενικά στοιχεία για τα αρώματα των οίνων και τις συγκεκριμένες ομάδες αρωματικών ενώσεων που ανιχνεύτηκαν. Στη συνέχεια, καταγράφονται εκτενώς οι παράγοντες, οι οποίοι επιδρούν στην αρωματική διαμόρφωση του οίνου με σημαντικότερη παράμετρο το terroir. Ακολουθεί η πειραματική πορεία, που αποτέλεσε το σημαντικότερο κεφάλαιο της μελέτης συνδυαστικά με τις τεχνικές που στηρίχθηκε και τα αποτελέσματα, συμπεράσματα και παρατηρήσεις από την ανάλυση των χρωματογραφημάτων.

Τέλος, παρατίθενται συγκεντρωτικά οι βιβλιογραφικές παραπομπές στις οποίες βασίζεται η παρούσα εργασία και αναφέρονται στα σχετικά κεφάλαια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Η ΠΟΙΚΙΛΙΑ ΒΙΔΙΑΝΟ

Η ποικιλία Βιδιανό συγκαταλέγεται στις αξιόλογες και κυριότερες λευκές ποικιλίες, που καλλιεργούνται στην Κρήτη και πιο συγκεκριμένα στο νομό Ρεθύμνου (ειδικότερα στο Μυλοπόταμο). Στην τοπική κοινότητα, η ποικιλία του Βιδιανού είναι γνωστή και ως Αβιδιανό ή Αβυδιανό, που χρησιμοποιούνται ως συνώνυμα. Η εκτιμώμενη καλλιεργούμενη έκταση στους Κρητικούς αμπελώνες ανέρχεται περίπου στα 970 στρέμματα με διαρκή άνοδο. Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, η καλλιέργεια της ποικιλίας συνίσταται στο αμπελουργικό διαμέρισμα της Κρήτης όπως προαναφέρθηκε και επιτρέπεται σ' αυτά της Μακεδονίας, της Πελοποννήσου και του Βόρειου Αιγαίου (Σταύρακας, 2010; Φύλλο της Εφημερίδας της κυβερνήσεως- ΦΕΚ, 2017). Όσον αφορά τα αμπελογραφικά χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης ποικιλίας διαμορφώνονται ως εξής:

- Φύλλο: Μέσου μεγέθους, πεντάλοβο με κλειστό μισχικό κόλπο σχήματος U και μικρές οδοντώσεις που παρουσιάζουν ανομοιομορφία μεταξύ τους.
- Σταφυλή: Μέσου προς μεγάλου μεγέθους (περίπου 350 gr) με μέση πυκνότητα προς πυκνή στην παραγωγή, κωνικού σχήματος ή σπανιότερα πτερυγωτή με μίσχο κοντό, που έχει υποστεί ξυλοποίηση στη βάση του.
- Ράγα: Μικρού προς μέσου μεγέθους, σφαιρική προς ωσειδής με σκληρό, παχύ φλοιό χαρακτηριστικού πρασινοκίτρινου χρώματος, μαλακή σάρκα που αποδίδει γλυκιά γεύση εξισορροπώντας τη στυφότητα του φλοιού.
- Γίγαρτα: Κατά μέσο όρο εντοπίζονται δύο, ικανοποιητικού μεγέθους, σε καθεμία ράγα.
- Κληματίδα: Εμφάνιση ερυθρό-καστανών αποχρώσεων.

(Σταύρακας, 2010; Σταυρακάκης & Σταυρακάκη, 2017; Robinson et al., 2012)

Το Βιδιανό χαρακτηρίζεται ως ζωηρή και συνάμα παραγωγική ποικιλία, με την τεχνολογική ωριμότητα του να σημειώνεται στο πρώτο 10ήμερο του Σεπτεμβρίου. Χαρακτηρίζεται από πολυσύνθετα φρουτώδη αρώματα με νύξεις αρωματικών βοτάνων και ορυκτότητας. Διαμορφώνεται σε σχήμα κυπελλοειδές και γραμμοειδές Royal, συνδυαστικά με βραχύ κλάδεμα καρποφορίας. Η ποικιλία Βιδιανό συμμετέχει στον οίνο ΠΓΕ (Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη) «Ηρακλειώτικος» συνεργατικά με τις ποικιλίες: Αθήρι, Βηλάνα, Δαφνί, Θραψαθήρι, Μοσχάτο λευκό, Πλυτό, Chardonnay, Sauvignon Blanc, Sylvaner καθώς και στους οίνους ΠΟΠ (Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης) Malvasia Χάνδρακας-Candia συνεργατικά με τις ποικιλίες: Ασύρτικο, Αθήρι, Θραψαθήρι, Λιάτικο (με λευκή οινοποίηση), Μοσχάτο λευκό (Μοσχάτο Σπίνας), Malvasia di Candia aromatic και ΠΟΠ Χάνδρακας-Candia, που η συμμετοχή του είναι προαιρετική (Τεχνικός φάκελος, 2007; Τσακίρης, 2009; Υπουργείο αργοτικής ανάπτυξης και τροφίμων - Νομοθεσία οίνων ΠΟΠ & ΠΓΕ; Kladou et al., 2020).

Ωστόσο, με την εξάπλωση της φυλλοξήρας απαιτείται εμβολιασμός του Βιδιανού με αμερικάνικα υποκείμενα, τα οποία εμφανίζουν συμβατότητα με την ποικιλία, ώστε να είναι επιτυχής ο εμβολιασμός και τα πρέμνα να ευδοκιμήσουν. Το Βιδιανό εμφανίζει ανθεκτικότητα σε ξηροθερμικές συνθήκες, διαφυλάσσοντας το αρωματικό του δυναμικό αναλλοίωτο και σημειώνει αποδοτικότητα σε εδάφη με μέτρια γονιμότητα και υψηλή αποστραγγιστική ικανότητα, που επιτυγχάνεται σε εδάφη με υψηλό ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου. Επίσης, το ανθρακικό ασβέστιο συμβάλλει, ώστε το pH του εδάφους να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 7,3 με 8, όπου δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες προκειμένου τα πρέμνα να αντλήσουν από το έδαφος μεγάλο μέρος θρεπτικών και ιχνοστοιχείων (Σταυρακάκης & Σταυρακάκη, 2017). Τα παραπάνω χαρακτηριστικά πληρούν κατά κύριο λόγο τα εδάφη του Κρητικού αμπελώνα, στοιχείο που τεκμηριώνει την καλλιέργεια του Βιδιανού ως γηγενή ποικιλία της Κρήτης. Η ποικιλία αποδίδει οίνους με υψηλή αλκοολοπεριεκτικότητα και οξύτητα, έντονα αρώματα που παραπέμπουν σε λευκόσαρκα πυρηνόκαρπα φρούτα και δε σημειώνεται απώλεια του αρωματικού προφίλ ακόμα και αν κριθεί απαραίτητη η παραμονή του στο βαρέλι (Lazarakis, 2005).



Εικόνα 1: Ποικιλία Βιδιανό, Δημήτριος Ευστ. Σταύρακας Αμπελογραφία 2^η έκδοση, 2010. Εκδόσεις Ζήτη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΡΩΜΑΤΑ ΟΙΝΟΥ

2.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ο οίνος αποτελείται από πληθώρα πτητικών ή μη πτητικών ενώσεων, που επηρεάζουν αισθητά το αρωματικό προφίλ του (Panighel & Flamini, 2014). Οι συγκεντρώσεις αυτών των ενώσεων λαμβάνουν τιμές από ng/L έως mg/L (Noguerol-Pato et al., 2009). Το τρίπτυχο, το οποίο ασκεί τη μεγαλύτερη επίδραση στο σχηματισμό του αρώματος είναι: η ποικιλία της αμπέλου, οι καλλιεργητικές φροντίδες καθώς και οι τεχνικές οινοποίησης (Darriet et al., 2012; Swiegers et al., 2005).

Το άρωμα του οίνου κατηγοριοποιείται σε πρωτογενές, που προέρχεται από αρωματικές ενώσεις, οι οποίες περιέχονται στο ίδιο το σταφύλι, σε δευτερογενές, που εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ταυτόχρονα με τη μετατροπή των περιεχόμενων σακχάρων του γλεύκους σε αιθανόλη, με επακόλουθη δημιουργία πληθώρας αρωματικών ενώσεων και σε τριτογενές συνδυαστικά με το μπουκέτο (Τσακίρης, 2017; Liu et al., 2017; Visan et al., 2018). Τα δύο τελευταία αναπτύσσονται αργότερα κατά την ωρίμανση και παλαίωση του οίνου εξαιτίας των χημικών αντιδράσεων, της οξείδωσης και της υδρόλυσης (Tomašević et al., 2016). Το μπουκέτο αποδίδεται είτε σε ενώσεις, οι οποίες παραμένουν αυτούσιες από τον καρπό μέχρι το τελικό προϊόν είτε από αρωματικούς προδρόμους στη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Ωστόσο, οι ενώσεις είναι αντιπροσωπευτικές της εκάστοτε ποικιλίας και στις δύο προαναφερόμενες περιπτώσεις (Marais, 1983).

Συμπληρωματικά των παραπάνω, το πρωτογενές άρωμα είναι καθοριστικής σημασίας όπως και η πρώτη ύλη λόγω των πτητικών και των πρόδρομων αρωματικών ενώσεων, που προέρχονται από αυτήν (Gamero, 2011; Loscos et al., 2007). Αυτές οι ενώσεις, πιθανόν σχηματίζονται με την βοήθεια των υπάρχοντων ενζύμων κατά την ζύμωση μέσω βιοχημικής οδού (Ugliano et al., 2006). Αναφορικά με το δευτερογενές άρωμα του οίνου αξίζει να σημειωθεί ότι σχηματίζεται μέσω χημικών, ενζυμικών, θερμικών αντιδράσεων στο χυμό των σταφυλιών και επηρεάζεται άμεσα από το στέλεχος των χρησιμοποιούμενων ζυμών. Με την αξιοποίηση μόνο των γηγενών χωρίς προσθήκη εξωγενών, προσδίδεται μεγαλύτερη αρωματική πολυπλοκότητα στον παραγόμενο οίνο (Englezos et al., 2018; Fleet, 2003; Rapp, 1998).

2.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΡΩΜΑΤΩΝ

Τα αρώματα του οίνου μπορούν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες, που διαμορφώνονται ως εξής:

- Αρώματα λουλουδιών, τα οποία χαρακτηρίζουν τους νέους οίνους. Σημαντικότερο παράγοντα αποτελεί η θερμοκρασία της ζύμωσης για την εμφάνιση και την ένταση του συγκεκριμένου τύπου αρωμάτων. Ειδικότερα, σε θερμοκρασία κάτω των 20°C παράγονται πιο πλούσιοι αρωματικά λευκοί οίνοι στους οποίους επικρατούν αρώματα άσπρων και κίτρινων λουλουδιών της περιοχής καλλιέργειας των αμπελώνων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το άρωμα της βιολέτας, του αγριολούλουδου, της ακακίας, του τριαντάφυλλου και του γερανιού.
- Αρώματα φρέσκων φρούτων, κυρίως του μήλου αποτελούν βασικό χαρακτηριστικό πολυάριθμων λευκών οίνων. Το άρωμα του λεμονιού ανιχνεύεται σε οίνους αυξημένης οξύτητας, ενώ αυτό της ώριμης μπανάνας εντοπίζεται σε οίνους των οποίων η ζύμωση εξελίχθηκε σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα.
- Αρώματα ξηρών φρούτων και ξηρών καρπών σε αντίθεση με την προηγούμενη κατηγορία, εντοπίζονται σε οίνους που έχουν υποστεί παλαίωση. Έτσι, ορισμένοι οίνοι ωριμάζοντας αποκτούν αρώματα κομπόστας ή μαρμελάδας. Επιπλέον, κυρίως σε ώριμους λευκούς οίνους ανιχνεύονται αρώματα ξηρών καρπών, όπως του φουντουκιού και του καβουρδισμένου αμυγδάλου.
- Αρώματα χόρτου και φυλλωμάτων αποδίδουν δυσάρεστο χαρακτήρα και παραπέμπουν σε χορτώδη οσμή. Η εξανόλη και τα παράγωγα της αποτελούν το χημικό υπόβαθρο τους. Συγκαταλέγονται στα μη επιθυμητά αρώματα με εξαίρεση το άρωμα μέντας και τη μυρωδιά του φρεσκοκομμένου σανού, που προσδίδουν νότα πρωτοτυπίας στο παραγόμενο προϊόν όταν ανιχνεύονται σε μικρές συγκεντρώσεις.
- Αρώματα καβουρδισμένου και καπνού, τέτοιο είναι το άρωμα της καραμέλας που η μυρωδιά της οφείλεται στη φουρφουράλη. Πρόκειται για μέτριο ποιοτικό άρωμα, το οποίο είναι επακόλουθο της πρώιμης ωρίμανσης και παραμένει στους οίνους όταν χάσουν όλο το αρωματικό δυναμικό τους. Το άρωμα του καπνού ανιχνεύεται σε οίνους που παρέμειναν στο βαρέλι.
- Αρώματα μπαχαρικών και βοτάνων, συντροφεύει τους λευκούς οίνους ολοκληρώνοντας το αρωματικό τους προφίλ. Το άρωμα βοτάνων με ευχάριστους χαρακτήρες, όπως ο βασιλικός, το φασκόμηλο και το τσάι, συγκαταλέγεται στα αρωματικά συστατικά των λευκών οίνων.
- Βαλσάμικα αρώματα με κυριότερο αυτό της ρετσίνας, που χαρακτηρίζεται ως ευχάριστο όταν είναι ελαφρύ. Συνήθως συνοδεύει λευκούς οίνους φτωχούς αρωματικά.
- Ζωικά αρώματα, που η εμφάνιση τους δεν κρίνεται απαραίτητα αρνητική.
- Διάφορα αρώματα, που δε μπορούν να ενταχθούν σε κάποια από τις προαναφερόμενες κατηγορίες (Τσακίρης, 2009; ; Ronald, 2009; WSET).

2.3. ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ – ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ

2.3.1. Αιθανόλη

Η αιθανόλη ή αιθυλική αλκοόλη αποτελεί το κύριο προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης, η οσμή της είναι χαρακτηριστική και δριμεία. Όσο πιο μικρό είναι το μόριο μιας οσμής ένωσης τόσο πιο δεικτική είναι οσφρητικά και επηρεάζει την αντίληψη του αρώματος των υπόλοιπων ενώσεων εξαιτίας της αυξημένης πτητικότητας της (Guth & Seis, 2002; Muñoz-González et al., 2011). Συνάμα, το φρουτώδες του οίνου σημειώνει μείωση, με την αύξηση της συγκέντρωσης της περιεχόμενης αιθανόλης (Cretin et al., 2018).

2.3.2. Ανώτερες αλκοόλες

Οι αλκοόλες, που έχουν στη δομή τους περισσότερα των δύο ατόμων άνθρακα ονομάζονται ανώτερες αλκοόλες και κατέχουν πρωταρχική θέση συνεργατικά με τους εστέρες τους για την απόδοση του αρωματικού προφίλ των οίνων. Κύριο υπόστρωμα για το σχηματισμό των ανώτερων αλκοολών αποτελούν τα περιεχόμενα σάκχαρα του χυμού σταφυλιών, με σύνθεση των αντίστοιχων α-κετονοξέων, τα οποία ακολούθως αποκαρβοξυλιώνονται και ανάγονται προς αλκοόλες. Επίσης, τα αμινοξέα ύστερα από απαμίνωση και αποκαρβοξυλίωση, αποτελούν εναλλακτική επιλογή σχηματισμού ανώτερων αλκοολών (Τσακίρης, 2017; Jackson, 2008; Ribereau-Gayon et al., 2006). Στην περίπτωση που η ολική περιεκτικότητα τους ξεπεράσει το όριο των 400 mg/L οι οίνοι εμφανίζουν βαριά/δριμεία οσμή (Visan et al., 2018). Η συγκέντρωση των ανώτερων αλκοολών εξαρτάται αφενός από την πρώτη ύλη, το στάδιο της ωριμότητας της και το στέλεχος των ζυμομυκήτων, αφετέρου από τις συνθήκες οινοποίησης που επικρατούν. Συγκεκριμένα εξαρτάται από την τιμή του pH, τη συγκέντρωση σακχάρων και του αζώτου σε μορφή αμινοξέων, την εισροή ή όχι οξυγόνου (Ancín et al., 1996; Houtman et al., 1980; Schulthess & Ettlinger, 1978).

Όσον αφορά το στέλεχος του ζυμομύκητα όπως προαναφέρθηκε, μέσω πειράματος που διεξήχθη, διαπιστώθηκε ότι ο *Saccharomyces bayanus* παράγει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανώτερων αλκοολών συγκριτικά με ζύμες του είδους *Saccharomyces cerevisiae* (Antonelli et al., 1999). Ωστόσο, το είδος *Saccharomyces cerevisiae* υπερισχύει στην αλκοολική ζύμωση, επειδή εμφανίζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα τόσο στην αιθανόλη όσο και στην υψηλή σακχαροπεριεκτικότητα (Querol et al., 1990). Στις λευκές ποικιλίες έχουν προσδιοριστεί χαμηλότερες συγκεντρώσεις ανώτερων αλκοολών συγκριτικά με τις ερυθρές (Lambrechts & Pretorius, 2019).

Πίνακας 1: Ανώτερες αλκοόλες, το αντίστοιχο άρωμα και το όριο ανίχνευσης τους (Belda et al., 2017; Selli et al., 2008; Escudero et al., 2007; Peinado et al., 2004)

ΑΝΩΤΕΡΕΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ	ΑΡΩΜΑ	ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ (mg L ⁻¹)
1-προπανόλη	Αλκοόλη, άρωμα ζυμών, ελαφρώς γλυκιά φρουτώδης απόχρωση μήλου και αχλαδιού	306
2-μεθυλο-1-βουτανόλη	Οσμή ζυμελαίων, αλκοολική, κρασιού	60
3-μεθυλο-1-βουτανόλη	Οσμή ζυμελαίων, αλκοολική, φρουτώδης, μπανάνας	60
Εξανόλη	Πράσινο, φρουτώδες, θυμίζει φλούδα μήλου	1,1
Z-3-εξενόλη	Φρέσκο, πράσινο κομμένο γρασίδι, έντονο φυλλώδες	1
Ισοβουτανόλη (2-μεθυλο-1 προπανόλη)	Αλκοόλης, διαλύτη	75
Φαινυλ-2-αιθανόλη	Γλυκό, λουλουδάτο, τριαντάφυλλο	200
Τυροσόλη	Μέλι	0,1

Στον πίνακα 1 το όριο ανίχνευσης αναφέρεται σε διάλυμα αιθανόλης 10% v/v με ρυθμισμένη τιμή pH=3,5.

Οι ενώσεις του πίνακα κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, η φαινυλ-2-αιθανόλη και η τυροσόλη ανήκουν στις αρωματικές αλκοόλες, ενώ οι υπόλοιπες ενώσεις συμπεριλαμβάνονται στην κατηγορία των αλειφατικών αλκοολών (Swiegers et al., 2005). Η 2-μεθυλο-1-βουτανόλη και η 3-μεθυλο-1-βουτανόλη είναι ευρέως γνωστές ως αμυλικές αλκοόλες. Σχετικά με την 3-μεθυλο-1-βουτανόλη υπάρχουν δύο διαφορετικές απόψεις, σύμφωνα με την πρώτη παραπέμπει σε φρουτώδη αρώματα όπως μπανάνας, ενώ βάσει της δεύτερης επικρατούν αρώματα βοτανικού χαρακτήρα. Η εν λόγω ένωση επιδρά δυσμενώς στην ποιότητα του οίνου όταν υπερβεί κάποια συγκεκριμένη συγκέντρωση (Molina et al., 2009). Από τις ανώτερες αλκοόλες του πίνακα 1 μόνο η 1-εξανόλη και η Z-3-εξενόλη προϋπάρχουν από το σταφύλι, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες που σχηματίζονται κατά την αλκοολική ζύμωση (Gürbüz et al., 2006).

Σύμφωνα με μελέτη, που πραγματοποιήθηκε μεταξύ λευκών αλλά και ερυθρών οίνων (Karabagias, Sykalia, Mannu και Badeka) διαπιστώθηκε ότι από τις ενώσεις του πίνακα 1 η 2-

μεθυλ-1-προπανόλη, η 3-μεθυλ-1-βουτανόλη και η 2-μεθυλ-1-βουτανόλη ανιχνεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ξηρούς ερυθρούς οίνους και σε χαμηλότερες στους λευκούς. Επιπλέον, στη διαμόρφωση του αρωματικού προφίλ συμβάλλει και η εξανόλη, η οποία εντοπίζεται σε οίνους που έχουν παλαιώσει για χρονικό διάστημα 12 μηνών σε δρύινα βαρέλια. Η φαινυλ-2-αιθανόλη ανιχνεύεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο Βιδιανό, που αποτελεί την πρὸς μελέτη ποικιλία στη παρούσα εργασία.

Στην τελευταία κατά σειρά στήλη του πίνακα σημειώνεται το κατώφλι αντίληψης, που ορίζεται για τις αρωματικές ουσίες ως το κατώτερο όριο αντίληψης, δηλαδή η ελάχιστη συγκέντρωση της εκάστοτε πτητικής ουσίας που ανιχνεύεται μέσω της όσφρησης χωρίς, όμως, να γίνεται αντιληπτή η φύση της (Ferreira, 2010; Jeleń et al., 2012). Συμπληρωματικά, η ανίχνευση του κατωφλιού αντίληψης εξαρτάται από την ευαισθησία του δοκιμαστή (Τσακίρης, 2009). Ωστόσο, ουσίες με πολύ χαμηλό όριο ανίχνευσης επηρεάζουν τα όρια άλλων αρωματικών ενώσεων, είτε αυξάνοντας είτε μειώνοντας τα, στην περίπτωση μείγματος (Ryan et al., 2008).

2.3.3. Εστέρες

Οι εστέρες συνεισφέρουν σε μεγαλύτερο βαθμό συγκριτικά με τις ανώτερες αλκοόλες στη διαμόρφωση του αρωματικού προφίλ του οίνου, προσδίδοντας φρουτώδη χάρακτρα στους οίνους που εντοπίζονται (Dzialo et al., 2017). Έχουν εντοπιστεί και ταυτοποιηθεί περίπου 160 διαφορετικοί εστέρες σε οίνους σύμφωνα με τα πιο πρόσφατα δεδομένα (Carpena et al., 2021).

Οι εστέρες δεν προέρχονται από την πρώτη ύλη, απεναντίας σχηματίζονται μέσω εστεροποίησης, είτε ενζυμικά κατά την αλκοολική ζύμωση είτε χημικά κατά την παλαίωση του οίνου (Mina & Tsaltas, 2017). Εμφανίζονται στους οίνους σε συγκεντρώσεις mg/L και η συγκέντρωσή τους μειώνεται κατά την ωρίμανση του τελικού προϊόντος λόγω υδρόλυσης. Η παραγωγή τους ευνοείται από τη χαμηλή θερμοκρασία, την απουσία στερεών αιωρημάτων κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, το είδος των χρησιμοποιούμενων ζυμομυκήτων στην εκάστοτε περίπτωση και γενικά από κάθε παράγοντα, ο οποίος μειώνει την ταχύτητα της ζύμωσης. Οι εστέρες υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις σε οίνους με ευχάριστο φρουτώδες άρωμα, με εξαίρεση τον οξικό αιθυλεστέρα, ο οποίος σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 180mg/L εμφανίζει δριμεία και ανεπιθύμητη οσμή. Ωστόσο, σε υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις απογυμνώνουν τον οίνο από τα ποικιλιακά αρώματα του (Carpena et al., 2020). Ειδιάλλως, σε μικρότερες συγκεντρώσεις βελτιώνουν την ποιότητα του οίνου.

Οι εστέρες ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, στην πρώτη ανήκουν οι εστέρες των οξέων με αιθανόλη. Οι εστέρες του πίνακα 2, αποδίδουν επιθυμητά ανθικά και φρουτώδη αρώματα (Carpena et al., 2020). Στη δεύτερη κατηγορία συγκαταλέγονται οι εστέρες των ανώτερων αλκοολών με το οξικό οξύ, όπως οξικός ισοαμυλεστέρας με χαρακτηριστικό άρωμα μπανάνας,

οξικός οκτυλεστέρας, οξικός εξυλεστέρας, οξικός επτυλεστέρας και οξικός-2-φαινυλαιθυλεστέρας. Με τους τρεις τελευταίους εστέρες να συνεισφέρουν στην ποιότητα των νέων οίνων, ενισχύοντας το φρουτώδη χαρακτήρα τους (Corison, 1979; Guo Cheng et al., 2015). Συμπληρωματικά, οι οξικοί εστέρες επιδρούν και συνεισφέρουν περισσότερο στο αρωματικό προφίλ σε σχέση με τους αιθυλεστέρες (Dzialo et al., 2017).

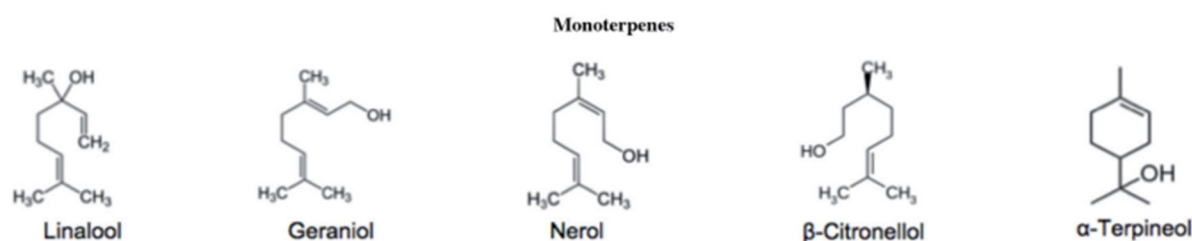
Πίνακας 2: Εστέρες 1ης κατηγορίας (Du Plessis et al., 2017; ChemSpider)

ΕΣΤΕΡΕΣ	ΑΡΩΜΑ	ΚΑΤΩΦΛΙ ΑΝΤΙΛΗΨΗΣ (mg/L)
Προπανοϊκός αιθυλεστέρας	Φρουτώδες άρωμα	1,8
Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	Φρουτώδες άρωμα, μήλο, φράουλα	0,4
Εξανοϊκός αιθυλεστέρας (Καπρονικός αιθυλεστέρας)	Γλυκό, φρουτώδες, ανανά, κηρώδες, λιπαρό	0,08
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας (Καπρυλικός αιθυλεστέρας)	Γλυκό φρουτώδες, κονιάκ, μήλο, βερίκοκο	0,58
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας (Καπρινικός αιθυλεστέρας)	Γλυκό, ελαφρώς λιπαρό, κηρώδες, θυμίζει μπράντυ	0,5
Δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας (Λαουρικός αιθυλεστέρας)	Γλυκό, κηρώδες, σαπουνιού θυμίζει ρούμι	1,5

Από τον πίνακα 2, οι τρεις αιθυλεστέρες εξανοϊκός, οκτανοϊκός και δεκανοϊκός εντοπίζονται σε νέους οίνους αποδίδοντας φρουτώδη αρώματα (Wang et al., 2022). Το Βιδιανό, συγκριτικά με άλλους λευκούς καθώς και ερυθρούς οίνους, εμφανίζει σε υψηλή συγκέντρωση τον εξανοϊκό και οκτανοϊκό αιθυλεστέρα (Karabagias et al., 2020). Η εμφάνιση του δεκανοϊκού αιθυλεστέρα είναι συνήθης στους οίνους ανεξαρτήτως χρώματος.

2.3.4. Τερπένια

Στην κατηγορία των τερπενίων ανήκουν ενώσεις, που έχουν εντοπιστεί στον οίνο και το μόριο τους δομείται από 10-20 άτομα άνθρακα (Wedler et al., 2015). Πρόκειται για ενώσεις με ευχάριστο αρωματικό χαρακτήρα, κυρίως ανθικό, που ασκούν σημαντική οργανοληπτική επίδραση και προέρχονται από το ίδιο το σταφύλι, ειδικότερα σχηματίζονται στο στάδιο της ωρίμανσης του καρπού (Guth 1997; He et al., 2016; Pascual et al., 2017). Οι ζυμομύκητες κατά την εξέλιξη της αλκοολικής ζύμωσης δεν επηρεάζουν τα τερπένια, τα οποία αποτελούν κατευθυντήριο άξονα της ποικιλίας, ωστόσο στην περίπτωση βοτρυτιωμένων σταφυλιών ο *Botrytis cinerea* μειώνει την περιεκτικότητα των τερπενικών ενώσεων και κατ' επέκταση σημειώνεται απώλεια ποικιλιακών αρωμάτων (Begala et al., 2002; Jackson, 2008). Στον οίνο οι τερπενικές ενώσεις εντοπίζονται με δύο διαφορετικές μορφές, ελεύθερες ή ενωμένες με σάκχαρα (Dziadas & Jeleń, 2010).



Εικόνα 2: Απεικόνιση των τερπενικών ενώσεων του πίνακα 3 (Pascual et al., 2017)

Πίνακας 3: Τερπενικές ενώσεις (Mahattanatawee et al., 2005; Wang et al., 2016; Selli et al., 2008; Williams & Buica, 2020; Perestrelo et al., 2016)

ΤΕΡΠΕΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΑΡΩΜΑ	ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ (mg L ⁻¹)
α-Τερπινεόλη	Πεύκο, ξυλώδες και ανθικό, λιλά	250
Λιναλοόλη	Ανθικό, περγαμόντο	6
Γερανιόλη	Ανθικό, γεράνι	40
Νερόλη	Ανθικό, πορτοκάλι, λεμονόχορτο	290
β-κιτρονελλόλη	Ανθικό, ρόδινο, γλυκό, εσπεριδοειδές	30

Η γερανιόλη και η λιναλοόλη συγκαταλέγονται στις τερπενικές ενώσεις με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στους λευκούς νεαρούς οίνους, ενώ σημειώνεται σημαντική μείωση τους όσο παλαιώνουν στη φιάλη (Darriet et al., 2012). Η λιναλοόλη και η β-κιτρονελλόλη ευνοούν σημαντικά το αρωματικό προφίλ των οίνων (Javelot et al., 1991), ενώ η α-τερπινεόλη εντοπίζεται σε λευκούς οίνους, που έχουν παλαιώσει (Lukić et al., 2015). Ωστόσο, εάν η σταφυλή είναι προσβεβλημένη από βοτρυτή επηρεάζει τη λιναλοόλη, η οποία οξειδώνεται και σχηματίζεται η 8-υδροξυλιναλοόλη (Bock et al., 1986). Επίσης, στην κατηγορία των τερπενίων ανήκει και η βιτισπιράνη που ανιχνεύτηκε στην πρόσ εξέταση ποικιλία Βιδιανό. Έχει ένα άρωμα που περιγράφεται ως ανθικό, φρουτώδες, ξυλώδες, θεωρείται δε ότι έχει περιορισμένη συμβολή στο άρωμα του οίνου, καθώς οι συγκεντρώσεις της είναι συνήθως πολύ χαμηλότερες από αυτές του ορίου αντίληψης της.

2.3.5. Λακτόνες

Είναι κυκλικοί εστέρες που προκύπτουν από μία εσωτερική εστεροποίηση μεταξύ της καρβοξυλομάδος και του υδροξυλίου ενός αλειφατικού υδροξυοξέως. Αυτή η αντίδραση παράγει ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο οξυγόνου. Ανάλογα με την θέση του υδροξυλίου που συμμετέχει στην εστεροποίηση, ονομάζονται γ-λακτόνες και δ-λακτόνες (Ribéreau-Gayon P. 2006).

Από την κατηγορία των λακτονών, οι γ-λακτόνες, οι δ-λακτόνες και οι whiskey-λακτόνες ασκούν τη μεγαλύτερη επίδραση στο άρωμα των οίνων και εντοπίζονται στους οίνους σε συγκεντρώσεις της τάξεως των mg/L^{-1} μέχρι και κάποια ng/L^{-1} (Dziadas & Jeleή, 2010). Στην κατηγορία των whiskey-λακτονών συμπεριλαμβάνονται τα παράγωγα από τον ισομερισμό της 3-μεθυλ-γ-οκταλακτόνης και η κατηγορία αυτή είναι άμεσα συνδεδεμένη με την οσμή καρύδας και ξύλου βελανιδιάς των οίνων που έχουν υποστεί παλαίωση (Darriet et al., 2013; Ribereau-Gayon et al., 2006). Οι λακτόνες απαντώνται κυρίως σε οίνους, οι οποίοι έχουν παραμείνει για ορισμένο χρονικό διάστημα σε δρύινα βαρέλια είτε κατά τη ζύμωση είτε κατά την ωρίμανση τους (Brown et al., 2006; Piggott et al., 1995).

Πίνακας 4: Οι λακτόνες και το αντίστοιχο ανιχνεύσιμο άρωμα τους (Pérez-Olivero et al., 2014; Cooke et al., 2009; Pons et al., 2018; Qian et al., 2020; PubChem)

ΛΑΚΤΟΝΕΣ	ΑΡΩΜΑ
γ-εξαλακτόνη	Φρουτώδες άρωμα, άρωμα καρύδας
γ-οκταλακτόνη	Γλυκό, κρεμώδες, καρύδας
γ-δεκαλακτόνη	Ροδάκινο, οσμή που παραπέμπει σε γαλακτοκομικά
γ-εντεκαλακτόνη	Φρουτώδες ροδάκινο, κρεμώδες λιπαρό
γ-δωδεκαλακτόνη	Φρουτώδες άρωμα, λιπαρό κρεμώδες, ροδάκινο
δ-οκταλακτόνη	Γλυκό, κρεμώδες, καρύδας
δ-νοναλακτόνη	Παραπέμπει σε γαλακτοκομικά
δ-δεκαλακτόνη	Καρύδα, ροδάκινο
δ-δωδεκαλακτόνη	Λιπαρό, γλυκό, κρεμώδες γαλακτοκομικών, με φρουτώδη απόχρωση

2.3.6. Πτητικά οξέα ή λιπαρά οξέα

Βασικότερα πτητικά οξέα στο κρασί είναι τα κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα που αποτελούνται από 2 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Αποτελούν συστατικά του δευτερογενούς αρώματος των οίνων και σχηματίζονται από τη δράση των ζυμομυκήτων στο γλεύκος. Τα μικρής αλυσίδας οξέα (1-6 άτομα άνθρακα), είναι αρκετά πτητικά και μπορούν να συμβάλλουν στο άρωμα του οίνου. Με εξαίρεση το οξικό οξύ (οσμή ξυδιού), που συνδέεται κυρίως με ελαττώματα στον οίνο, οι συγκεντρώσεις αυτών των οξέων βρίσκονται συνήθως κάτω από τα όρια αντίληψης τους.

Το βουτυρικό και το ισοβαλερικό οξύ αποδίδουν οσμή τυριού, ενώ τα λιπαρά οξέα με 6 έως 12 άτομα άνθρακα (οσμή κατσικίσιου τυριού, ταγκή, φυτικού ελαίου), δίνουν ευχάριστους αρωματικά εστέρες. Πρόσθετα, το λινελαϊκό και το λινολενικό οξύ αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για το σχηματισμό της εξανόλης και της εξανάλης αντίστοιχα, οι οποίες προσδίδουν οσμή βοτανικού χαρακτήρα σε οίνους από άγουρα σταφύλια (Τσακίρης, 2017).

Παρόλο, που η πλειοψηφία των προαναφερόμενων οξέων δίνει ανεπιθύμητα αρώματα, η παρουσία τους στον οίνο κρίνεται απαραίτητη, διότι μαζί με τους εστέρες τους συνδράμουν στην αρωματική ισορροπία και στην εξασφάλιση της πολυκλοκότητας του οίνου με χαρακτηριστικά παραδείγματα το ισοβουτυρικό οξύ και το δεκανοϊκό οξύ (Τσακίρης, 2017; Shinohara, 1985). Το δεκανοϊκό οξύ μαζί με το εξανοϊκό και το οκτανοϊκό αποτελούν τα βασικότερα λιπαρά οξέα, τα οποία παράγονται σε υψηλές συγκεντρώσεις από τον *Saccharomyces cerevisiae*. Παράλληλα, τα λιπαρά οξέα αποτρέπουν την υδρόλυση των εστέρων, που είναι η κυρίαρχη κατηγορία για τη διαμόρφωση του αρωματικού προφίλ του οίνου όπως επισημάνθηκε και παραπάνω (Avram et al., 2015).

2.3.7. Θειούχες ενώσεις

Ο σχηματισμός ενώσεων θείου κατά την παραγωγή κρασιού συνδέεται στενά με το μεταβολισμό των ζυμών. Οι θειούχες ενώσεις των οίνων, με εξαίρεση το υδρόθειο, ανήκουν σε ομάδες όπως θειόλες (μερκαπτάνες), θειοέστερες, σουλφίδια. Είναι εξαιρετικής σημασίας για το άρωμα του κρασιού γιατί οι περισσότερες από αυτές έχουν χαμηλά όρια αντίληψης. Το υδρόθειο και οι θειόλες, προσδίδουν οσμή κλούβιου αυγού στους οίνους που ανιχνεύονται και έχουν πολύ χαμηλό όριο ανίχνευσης (Mestres et al., 2000). Στους οίνους που δεν εμφανίζουν οργανοληπτικό ελάττωμα, θειούχες ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος, όπως οι μερκαπτάνες και το υδρόθειο εντοπίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, δηλαδή κάτω από το κατώφλι αντίληψης τους.

Ωστόσο, η παρουσία υδρόθειου σε μικρές συγκεντρώσεις κρίνεται απαραίτητη για τους ζυμομύκητες. Επιτρέπει την παραγωγή θειούχων ενώσεων, όπως η θειαμίνη, η κυστεΐνη, η μεθειονίνη, οι οποίες συμβάλλουν στην ανάπτυξη των ζυμών και είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με το μεταβολισμό του αζώτου. Το υδρόθειο σχηματίζεται είτε μέσω της αναγωγής ανόργανων ενώσεων του θείου που υπάρχουν στο γλεύκος (αποτέλεσμα της θείωσης των σταφυλιών ή του γλεύκους), είτε από την αποικοδόμηση πρωτεϊνών από τις ζύμες σε περιβάλλον απουσίας αφομοιώσιμου αζώτου. Μια ακόμη θειούχα ένωση με μικρό μοριακό βάρος, είναι το διμεθυλοσουλφίδιο. Η ένωση αυτή, η οποία οσφρητικά προσομοιάζει με μελάσα και καλαμπόκι, είναι ανεπιθύμητη σε λευκούς οίνους (Fracassetti & Vigentini, 2018).

2.3.8. Αλδεΐδες

Η κυριότερη αλδεΐδη των οίνων είναι η αιθανάλη ή ακεταλδεΐδη (αποτελεί περίπου το 90% της συνολικής περιεκτικότητας σε αλδεΐδες στο κρασί), με χαρακτηριστική φρουτώδη οσμή που θυμίζει φρέσκο μήλο, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις παραπέμπει σε ανεπιθύμητη οσμή σάπιων μήλων (Liu S-Q & Piloni, 2000; Styger et al., 2011). Οι υπόλοιπες βρίσκονται σε ίχνη ή σε πολύ

μικρές ποσότητες. Αλδεΐδες μπορεί να υπάρχουν και στα σταφύλια, στις συνθήκες της οινοποίησης όμως θα αναχθούν σε μεγάλο βαθμό στις αντίστοιχες αλκοόλες.

Η ακεταλδεΐδη σχηματίζεται από την οξείδωση της αιθανόλης, επομένως η εμφάνιση της στους λευκούς οίνους υποδηλώνει την οξείδωση τους και η συγκέντρωση της σημειώνει διακύμανση από 40-80 mg/L στους λευκούς οίνους. Στο σημείο αυτό, αξίζει να επισημανθεί η επίδραση του SO₂ στην ακεταλδεΐδη, πιο συγκεκριμένα ενώνεται η ακεταλδεΐδη με το SO₂ μη αντιστρέψιμα με επακόλουθη μείωση της αντιμικροβιακής δράσης του θειώδους (Patrizia et al., 2022).

Σημαντική είναι και η συνεισφορά της φαινυλακεταλδεΐδης, η οποία προκύπτει κατά την αλκοολική ζύμωση από την οξείδωση της αντίστοιχης αλκοόλης, η οποία προέρχεται από το αμινοξύ φαινυλαλανίνη. Εκτός από την ακεταλδεΐδη και τη φαινυλακεταλδεΐδη, εντοπίστηκαν στους οίνους οι ακόλουθες αλδεΐδες, οι οποίες ανιχνεύτηκαν σε υπερβολικά μικρές συγκεντρώσεις/ίχνη ή ακόμα ήταν αδύνατη η ποσοτικοποίηση τους και ήταν οι εξής: προπανάλη, βουτανάλη, μεθύλ-2-προπανάλη, πεντανάλη, εξεν-2-άλη, επτανάλη, οκτανάλη, δεκανάλη, δωδεκανάλη και βενζαλδεΐδη (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Οι αλκοόλες μαζί με τις αλδεΐδες σχηματίζουν στο κρασί διάφορες ακετάλες, από τις οποίες μόνο λίγες έχουν ανιχνευθεί. Πρόκειται κυρίως για ακετάλες της αιθανάλης σε συνδυασμό με αλκοόλες που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο κρασί.

2.3.9. Πυραζίνες

Οι πυραζίνες εντοπίζονται στα πράσινα μέρη του φυτού και ο σχηματισμός τους είναι άμεσα συνδεδεμένος με τα αμινοξέα. Οι βασικότερες πυραζίνες που έχουν εντοπιστεί στο κρασί είναι τρεις μεθοξυπυραζίνες. Είναι ενώσεις ποικιλιακού αρώματος και θεωρούνται καθοριστικοί παράγοντες των πράσινων γεύσεων στα κρασιά Cabernet Sauvignon και Sauvignon blanc. Η 3-ισοπροπυλο-2-μεθοξυπυραζίνη, που απαντάται συχνά με τη συντομογραφία IPMP έχει χαρακτηριστική οσμή πατάτας, πράσινης πιπεριάς και χαμηλό κατώφλι αντίληψης, που σημειώνεται στα 2 ng/L (Franc et al., 2009). Η εμφάνιση της σε συγκεντρώσεις μέχρι το κατώφλι αντίληψης προσδίδει φρεσκάδα, ενώ σε μεγαλύτερες των 10 ng/L αποδίδει ανεπιθύμητη οσμή. Μια ακόμη σημαντική ανιχνεύσιμη μεθοξυπυραζίνη στους οίνους είναι η 3-ισοβουτυλο-2-μεθοξυπυραζίνη, ευρέως διαδεδομένη ως IBMP, με χαρακτηριστική οσμή πράσινης πιπεριάς. Εντοπίζεται στα υψηλότερα επίπεδα δύο εβδομάδες προτού λάβει χώρα το στάδιο του περκασμού, δηλαδή της μεταβολής του χρώματος του φλοιού των σταφυλιών, ενώ ελαττώνεται διαρκώς μέχρι και το στάδιο της ωρίμανσης (Helwi et al., 2015). Ωστόσο, η σημείωση υψηλών συγκεντρώσεων των δύο αυτών πυραζινών, IBMP και IPMP, σχετίζεται με ύπαρξη προβλήματος κατά την ωρίμανση.

Η ακεταλδεΐδη λειτουργεί σαν αναστολέας της έντονης πράσινης οσμής που προσδίδει η IPMP, ενώ για την IBMP δεν έχει γίνει σχετική αναφορά (Arias-Pérez et al., 2021). Η περιεκτικότητα των ενώσεων του πίνακα 5 εξαρτάται σημαντικά από τις κλιματικές συνθήκες καθώς και την άρδευση, που εφαρμόζεται. Στόχο αποτελεί η ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης τους στους λευκούς οίνους.

Πίνακας 5: Πυραζίνες (Roujou de Boubee et al., 2002; Ferreira et al., 2000; Reynolds, 2010)

ΠΥΡΑΖΙΝΕΣ	ΑΡΩΜΑ	ΚΑΤΩΦΛΙ ΑΝΤΙΛΗΨΗΣ (ng/L)
3-ισοπροπυλο-2-μεθοξυπυραζίνη (IPMP)	Γαιώδης, πράσινη πιπεριά, πατάτα	2
3-ισοβουτυλο-2-μεθοξυπυραζίνη (IBMP)	Πράσινη πιπεριά, μπιζέλι	10

2.3.10. Πτητικές φαινόλες και φουρανικά παράγωγα

Τα ευχάριστα αρώματα της συγκεκριμένης ομάδας αποδίδονται στο στάδιο της ωρίμανσης του οίνου στο βαρέλι με την αρωγή ενζύμων, όπως οι β-γλυκοζιδάσες, οι πρωτεάσες, οι εστεράσες και οι αποκαρβοξυλάσες φαινολικού οξέος, με κυριότερες πτητικές ενώσεις την γουαϊκόλη, την 4-μεθυλγουαϊκόλη, την 4-αιθυλογουαϊκόλη, τη φαινόλη, την ο-κρεσόλη, τη βανιλίνη και μη πτητικές το καφεϊκό, το φερουλικό και το π-κουμαρικό οξύ (Carpene et al., 2021; Metafa & Economidou, 2013; Schreier & Jennings, 1979). Οι πτητικές φαινόλες και οι φαινολικές αλδεΐδες προκύπτουν από τη θερμική αποικοδόμηση της λιγνίνης και εξαρτώνται από παραμέτρους όπως ο χρόνος παραμονής στο βαρέλι, η ηλικία του, η προέλευση της δρυός και η περιεκτικότητα του οίνου σε αλκοόλη (Waterhouse et al., 2016).

Το ξύλο δρυός αποδίδει πολλές πτητικές φαινόλες στους οίνους, αλλά σε πολύ μικρή ποσότητα (μg/L έως mg/L). Η μόνη πτητική φαινόλη σε αξιοσημείωτη συγκέντρωση είναι η ευγενόλη. Η ευγενόλη είναι υπεύθυνη για το άρωμα γαρίφαλου και μπαχαρικών. Από τις φαινολικές αλδεΐδες πιο σημαντική είναι η βανιλίνη, η οποία προσδίδει άρωμα βανίλιας και καραμέλας στα κρασιά που παλαιώνουν σε δρύινα βαρέλια.

Οι ακόλουθες ενώσεις του πίνακα 6, δίνουν ευχάριστες νότες στον οίνο εφόσον ανιχνεύονται στις κατάλληλες συγκεντρώσεις, ωστόσο μετατρέπονται σε ανεπιθύμητες (π.χ. φαρμακευτικές οσμές και τέφρα) εάν τα αμπελοτεμάχια μολυνθούν από καπνό δασικών πυρκαγιών (Ristic et al., 2015).

Πίνακας 6: Πτητικές φαινόλες, το αντίστοιχο άρωμα και το κατώφλι αντίληψής τους (Waterhouse et al., 2016)

ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΦΑΙΝΟΛΕΣ	ΑΡΩΜΑ	ΚΑΤΩΦΛΙ ΑΝΤΙΛΗΨΗΣ (μg/L)
Γουαϊακόλη (2-μεθοξυφαινόλη)	Οσμή καπνού, γλυκιά μυρωδιά	23
4-μεθυλγουαϊκόλη (2-μεθοξυ-4-μεθυλ-φαινόλη)	Οσμή καπνού & στάχτης	21
4-αιθυλγουαϊακόλη	Πικάντικο	33
Φαινόλη	Χημικό, οσμή καπνού	30
Βανιλίνη (4-υδροξυ-3-μεθοξυβενζαλδεΐδη)	Βανίλια, καραμέλα	200
π-κρεσόλη	Φαινολικό, Οσμή δέρματος	20

Οι φουρανόνες παίζουν επίσης πολύ σημαντικό ρόλο στο άρωμα του κρασιού και μπορούν να προέρχονται τόσο από το βαρέλι όσο και από το ίδιο το σταφύλι. Τα παράγωγα φουρανίου, όπως η φουρφουράλη και η 5-μεθυλοφουρφουράλη, σχηματίζονται από την πυρόλυση υδατανθράκων κατά το κάψιμο των δρύινων βαρελιών. Στη συνέχεια εκχυλίζονται στο κρασί είτε από την παλαίωση στα βαρέλια, είτε από αντιδράσεις Maillard κατά την θέρμανση σταφυλιών και κρασιού. Οι φουρφουράλες δίνουν στο κρασί το άρωμα ψημένου αμύγδαλου και της καραμέλας, κάτι που ενισχύει την αίσθηση του αρώματος του βαρελιού. Η συγκέντρωση των ενώσεων αυτών εξαρτάται από το βαθμό του καψίματος καθώς και την επιφάνεια του δρύινου βαρελιού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΑ ΑΡΩΜΑΤΑ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες, που επηρεάζουν τα αρώματα είναι το terroir και σημαντικότερη παράμετρος του είναι ο τύπος του εδάφους. Ειδικότερα, τα εδάφη με αργιλώδη σύσταση δίνουν αρωματικούς οίνους. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι η επέμβαση στους αμπελώνες, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τις καλλιεργητικές τεχνικές, τη διαμόρφωση του προσανατολισμού των σειρών, τη διαχείριση του φυλλώματος, την άρδευση

καθώς και τη λίπανση (Koundouras et al., 2006). Όσον αφορά το έδαφος διαπιστώθηκε ότι από εδάφη καλά εφοδιασμένα με κάλιο, παράγονται οίνοι με υψηλότερες συγκεντρώσεις σε βιονόνη και οξικούς εστέρες. Επίσης, από εδάφη με καλή αποστραγγιστική ικανότητα προέρχονται καρποί με μειωμένη συγκέντρωση πυραζινών. Ύστερα από έρευνα, διεξήχθη το συμπέρασμα ότι οίνοι οι οποίοι παράγονται από αμπελοτεμάχια με αργιλώδη τύπο εδάφους, χαρακτηρίζονται από ανθικά και φρουτώδη αρώματα, ενώ σε εκείνους που προέρχονται από αμμώδη εδάφη υπερισχύουν οι βοτανικές νότες και τα γήινα αρώματα (González-Barreiro et al., 2014).

Συμπληρωματικά των παραπάνω, η έκθεση στον ήλιο ασκεί σημαντική επίδραση στα αρώματα της καλλιεργούμενης ποικιλίας. Η ακτινοβολία προσπίπτει στο φύλλωμα, που είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με το φαινόμενο της φωτοσύνθεσης και κατ'επέκταση με το ρυθμό εξέλιξης του, επηρεάζοντας έτσι την ανάπτυξη του καρπού και μετέπειτα το σχηματισμό των πτητικών ενώσεων (Bureau et al., 2000). Πιο συγκεκριμένα, τα τερπένια ανέρχονται σε υψηλά επίπεδα στα υπερώριμα σταφύλια και όσο περισσότερο εκτίθεται ο εκάστοτε αμπελώνας στην ηλιακή ακτινοβολία, τόσο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τερπενίων παράγονται. Οι προαναφερόμενες παράμετροι διαφοροποιούνται μεταξύ των ετών, με αποτέλεσμα να αποκλίνει και το αρωματικό προφίλ (Pereira et al., 2020). Όσον αφορά τη διαχείριση του φυλλώματος, όταν αφαιρούνται φύλλα από το αναπτυσσόμενο φυτό, επιτυγχάνεται βελτίωση της έκθεσης του στον ήλιο, με επακόλουθο τις αυξημένες περιεκτικότητες της γλυκόζης και των ολικών χωρίς φαινόλη γλυκοζιτών, που συμπεριλαμβάνονται στις ενώσεις με σημαντική επίδραση στο άρωμα (Hernandez-Orte et al., 2014). Οι οίνοι, οι οποίοι προέρχονται από αμπελοτόπια στα οποία έχει εφαρμοστεί ξεφύλλισμα ως τεχνική διαχείρισης του φυλλώματος, σημειώνουν έντονο φρουτώδες άρωμα (Mozzon et al., 2016).

Ένας άλλος παράγοντας, που επίσης επηρεάζει τη σύνθεση των πτητικών ενώσεων είναι η άρδευση. Πιο αναλυτικά, η μερικώς αρδευτική έλλειψη ευνοεί την ανάπτυξη αρωματικών οίνων, διότι το φυτό βρίσκεται σε κατάσταση υδατικού stress, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται σημαντικά ο μηχανισμός της μεταγραφής, οι συγκεντρώσεις των μεταβολιτών να αυξάνονται και ενώσεις όπως καροτενοειδή, αμινοξέα και λιπαρά οξέα να μεταβολίζονται πιο γρήγορα (Deluc et al., 2009). Σε έρευνα που διεξήχθη στη λευκή ποικιλία Riesling διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των τερπενίων μειώνονται στην περίπτωση που ο αμπελουργός προβεί σε άρδευση στο στάδιο της ωρίμανσης (Mc Carthy & Coombe, 1985).

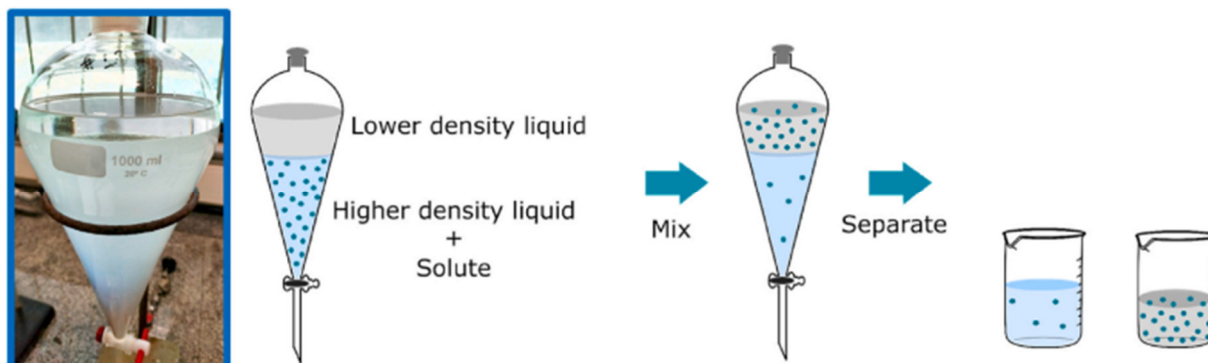
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. Εκχύλιση υγρού-υγρού

Βασικές τεχνικές εκχύλισης των πτητικών ενώσεων είναι οι εξής: η εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE), η εκχύλιση στερεάς φάσης, η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης, η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης λεπτής μεμβράνης και η προσροφητική εκχύλιση με ράβδο ανάδευσης (Marín-San Román et al., 2020). Στην παρούσα εργασία εφαρμόζεται η εκχύλιση υγρού-υγρού, η οποία είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη στον τομέα της αναλυτικής χημείας και μία από τις παλαιότερες τεχνικές για την προετοιμασία του δείγματος. Παρόλο που υπάρχουν πιο σύγχρονες τεχνικές εκχύλισης, δεν αποτελούν υποκατάστατα της εκχύλισης υγρού-υγρού, διότι εκχυλίζει αναλυτές, οι οποίοι διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την πτητικότητα, την πολικότητα και την ικανότητα τους να ιονιστούν (Yang et al., 2018). Μέσω αυτής της τεχνικής επιτυγχάνεται εκχύλιση των πτητικών ενώσεων του οίνου ανεξαρτήτως του βαθμού πτητικότητας τους με τη βοήθεια διαλύτη, που συμβάλλει αφενός στην υψηλή ικανότητα διαχωρισμού στην οργανική φάση και αφετέρου στην εξάτμιση (Andujar-Ortiz et al., 2009). Ωστόσο, υπάρχει πιθανότητα απώλειας ορισμένων συστατικών ή και δημιουργίας νέων ενώσεων, οι οποίες δεν εμφανίζονται στο αρχικό δείγμα οίνου.

Η εκχύλιση υγρού-υγρού στηρίζεται στο νόμο κατανομής, βάσει του οποίου μια ένωση η οποία διαλύεται σε δύο μη αναμείξιμους διαλύτες κατανέμεται σε αυτούς σύμφωνα με το συντελεστή κατανομής, που συμβολίζεται ως K_D και ισούται με το λόγο της διαλυτότητας στους δύο διαφορετικούς διαλύτες, με την προϋπόθεση ότι η εκάστοτε ένωση εντοπίζεται στην ίδια μορφή. Ο συντελεστής κατανομής είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με τη θερμοκρασία. Η εικόνα 3 αναπαριστά τον διαχωρισμό των δύο φάσεων σε διαχωριστική χοάνη, όπου η φάση με τη χαμηλότερη πυκνότητα συγκεντρώνεται στην άνω στοιβάδα ενώ αυτή με την υψηλότερη στην κάτω.



Εικόνα 3: Εκχύλιση υγρού-υγρού, διαχωριστική χοάνη (Klemz et al., 2021)

Οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι οργανικοί διαλύτες για υγρή εκχύλιση είναι οι ακόλουθοι: διχλωρομεθάνιο, πεντάνιο, εξάνιο, διαιθυλαιθέρας, τριχλωροφθορομεθάνιο είτε ανάμειξη ποσοτήτων τους (Hernanz et al., 2008).

Η εκχύλιση υγρού-υγρού ουσιαστικά στηρίζεται στο διαφορετικό βαθμό διαλυτότητας της εξεταζόμενης ή των εξεταζόμενων ενώσεων μεταξύ του υδατικού δείγματος και του οργανικού διαλύτη, με την προϋπόθεση ότι ο διαλύτης δεν αναμειγνύεται με την υδατική φάση. Έτσι, σχηματίζεται διφασικό σύστημα και οι δύο φάσεις είναι ελάχιστα αναμειγνύμενες μεταξύ τους και ευδιάκριτος ο διαχωρισμός τους (Pena-Pereira et al., 2009). Ως μέθοδος υπερτερεί λόγω της εκχύλισης ουσιών με διαφορετική πτητικότητα και πολικότητα (Costa Freitas et al., 2012).

Η εκχύλιση υγρού-υγρού εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία, επειδή ανιχνεύει ενώσεις που εντοπίζονται σε συγκεντρώσεις της τάξεως των μερικών $\mu\text{g L}^{-1}$. Επιπλέον, με τη μέθοδο αυτή η οργανική φάση υποβάλλεται σε ποσοτικοποίηση και ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο χωρίς να χρειάζεται η απορρόφηση της αναλυόμενης ουσίας από τη φάση εκχύλισης (Cantwell, 2002). Ωστόσο, αποτελεί χρονοβόρα διαδικασία και με υψηλή κατανάλωση διαλυτών (Barrionuevo & Lanças, 2002; Marín-San Roman et al., 2020; Sánchez-Palomo et al., 2009).

Η μέθοδος υστερεί όταν χρησιμοποιείται διχλωρομεθάνιο ως οργανικός διαλύτης, διότι εμφανίζει τοξικότητα. Γι' αυτό η εκχύλιση στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται αφενός σε χαμηλή θερμοκρασία και αφετέρου σε πωματισμένα σκεύη, ώστε να περιοριστεί τυχόν διαφυγή του διαλύτη (Ortega-Heras et al., 2001). Ο συνδυασμός των προαναφερόμενων, δηλαδή της απουσίας οξυγόνου και της χαμηλής θερμοκρασίας, μειώνει τις πιθανότητες εμφάνισης χημικών ή οξειδωτικών αντιδράσεων με τις αναλυόμενες ουσίες (Ortega-Heras et al., 2002). Επιπλέον, οι τοξικοί διαλύτες αποτελούν απειλή τόσο για το περιβάλλον όσο και για την ανθρώπινη υγεία (Urkuide et al., 2019).

4.2. Αέρια χρωματογραφία

4.2.1. Γενική περιγραφή της χρωματογραφίας

Ο όρος χρωματογραφία αποδίδεται σε μια σημαντική ομάδα μεθόδων, οι οποίες βοηθούν στο διαχωρισμό ουσιών με παραπλήσιες χημικές ιδιότητες από σύνθετα μείγματα. Σε όλους τους τύπους χρωματογραφικών διαχωρισμών το δείγμα διαλύεται σε μία κινητή φάση, η οποία είναι ένα αέριο, ένα υγρό ή ένα υπερκρίσιμο ρευστό.

Στη συνέχεια, η κινητή φάση εξαναγκάζεται να διέλθει μέσω μίας στατικής φάσης, η οποία βρίσκεται σε στήλη ή στέρεα επιφάνεια (Meyer, 2005). Η επιλογή των δύο φάσεων πραγματοποιείται με κριτήριο την διαφορετική κατανομή των συστατικών του δείγματος μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης (Spreight, 2017).

Τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται ισχυρότερα από τη στατική φάση, κινούνται αργά κατά τη ροή της κινητής φάσης, σε αντίθεση με τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται ασθενέστερα από τη στατική φάση και κινούνται ταχύτερα. Ως αποτέλεσμα αυτών των διαφορών, τα συστατικά του δείγματος διαχωρίζονται και στη συνέχεια υπάρχει δυνατότητα ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού τους (Skoog et al., 2007).

4.2.2. Αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας

Ο συνδυασμός αέριας χρωματογραφίας (GC) και φασματομετρίας μάζας (MS) είναι ευρέως γνωστός ως GC/MS. Ο συνδυασμός των δύο αυτών μεθόδων συνέβαλλε, αφενός στο διαχωρισμό του διαλύματος στα επιμέρους συστατικά του μέσω της αέριας χρωματογραφίας και αφετέρου πέρα του διαχωρισμού, στην ταυτοποίηση των συστατικών καθώς και στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων τους μέσω της φασματομετρίας μάζας (Sparkman et al., 2011). Επίσης, η φασματομετρία μάζας παρέχει τη δυνατότητα της γεωμετρικής απεικόνισης των μορίων και πλεονεκτεί έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης λόγω της ικανότητας για αναγνώριση συστατικών μείγματος, που έχουν προκύψει από ατελείς διαχωρισμούς (Obeidat, 2021; Skoog et al., 2007).

4.2.3. Εφαρμογές της GC/MS

Η GC/MS υπερτερεί συγκριτικά με άλλες χρωματογραφικές μεθόδους ανάλυσης λόγω, τόσο της υψηλής ευαισθησίας που εξασφαλίζεται μέσω της δυνατότητας χρήσης διαφορετικών τύπων στηλών και ανιχνευτών (Kumar et al., 2015). Γι' αυτό η τεχνική GC/MS βρίσκει εφαρμογή στην ταυτοποίηση συστατικών σε φυσικά και βιολογικά συστήματα, πιο συγκεκριμένα στο χαρακτηρισμό του αρώματος συστατικών τροφίμων και ποτών, στην ταυτοποίηση ρύπων σε

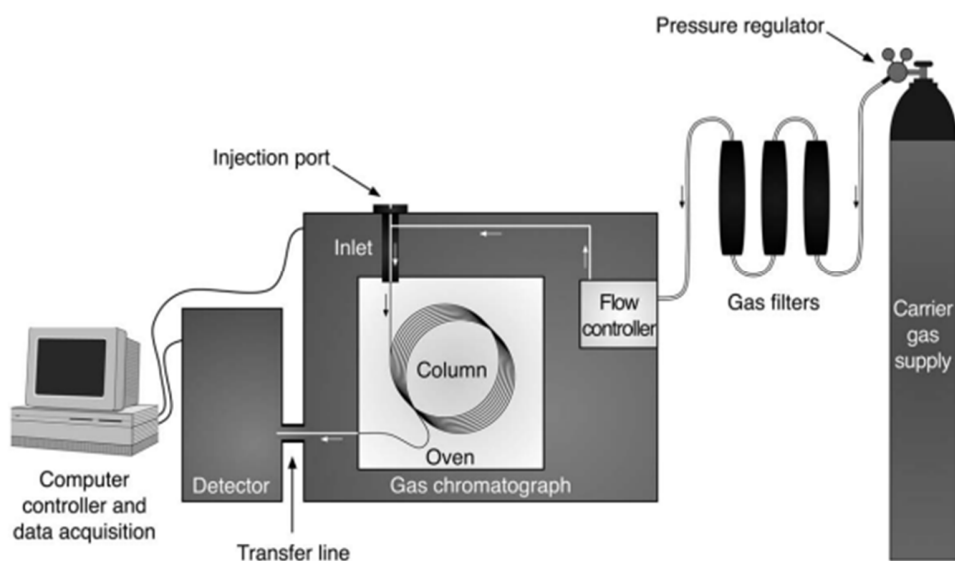
νερά, στη διαγνωστική ιατρική που βασίζεται σε ταυτοποίηση συστατικών της εκπνοής και σε μελέτες μεταβολικών φαρμάκων (Chauhan, 2014; Skoog et al., 2007). Επιπλέον, χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο στην εγκληματολογία και στο τομέα της βιολογίας για μελέτη πεπτιδίων (Medeiros, 2018). Εφαρμογή βρίσκει και στο τομέα της γεωργίας για τη μελέτη των μεταβολικών και του φυτικού ιστού με σκοπό την ανίχνευση ασθενειών, τροφοπενιών καθώς και επίδρασης περιβαλλοντικών παραγόντων στο, προς μελέτη, φυτό (Gilbert et al., 2013). Τέλος, σημαντική είναι η συμβολή της, προς ανάλυση, τεχνικής και στον κλάδο της αρχαιολογίας (Charrié-Duhaut et al., 2009).

4.2.4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της GC/MS

Αρχικά, η GC/MS συγκαταλέγεται στις μεθόδους υψηλής ανάλυσης και κρίνεται ιδανική για την κατηγορία των μειγμάτων και των υδρόφοβων ενώσεων λόγω, αφενός της ανάλυσης πολυάριθμων πτητικών ή μη πτητικών ενώσεων και αφετέρου της δυνατότητας ανάλυσης ενώσεων με μικρό μοριακό βάρος όπως οι εστέρες, τα λιπαρά οξέα (Kařizna-Czarlińska, 2011). Οι πτητικές ενώσεις λόγω της φύσης τους αναλύονται ταχύτατα. Ωστόσο, η GC-MS καθίσταται ακατάλληλη σε περιπτώσεις θερμικά ασταθών ενώσεων καθώς και ενώσεων με υψηλά σημεία βρασμού (Ernst et al., 2014). Επίσης, η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί χαμηλό κόστος, συγκριτικά με άλλες τεχνικές ανάλυσης, για την απόκτηση τόσο του απαραίτητου εξοπλισμού όσο και της συντήρησης του (Deda et al., 2019).

Συνάμα, υπερτερεί λόγω της βάσης δεδομένων για ταυτοποίηση ενώσεων, συγκριτικά με άλλες τεχνικές και διαθέτει υψηλή ευαισθησία, παρέχοντας τη δυνατότητα εντοπισμού νανομορίων και εμφανίζοντας χαμηλό όριο ανίχνευσης (Amigo et al., 2008; Motttram & Elmore, 2003). Η ευαισθησία της τεχνικής ενισχύεται με την εφαρμογή του κενού στον ανιχνευτή μάζας, με αποτέλεσμα τον καλύτερο διαχωρισμό (Turner, 2022). Ωστόσο, εγκυμονεί κίνδυνο οξείδωσης ορισμένων προς ανάλυση ενώσεων, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τα λιπαρά οξέα (Wei & Zeng, 2011). Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί η προσεκτική τοποθέτηση του δείγματος, ειδάλλως προκαλούνται σπασίματα που καθιστούν δυσανάγνωστο το χρωματογράφημα (Villiers & Loots, 2014). Όσον αφορά το χρόνο επεξεργασίας, δηλαδή την ταχύτητα για παραλαβή των τελικών αποτελεσμάτων μειονεκτεί ως τεχνική, επειδή χρειάζεται κατά μέσο όρο περίπου μισή ώρα (30min), ενώ άλλες μέθοδοι χρειάζονται μέχρι και 1min. Τέλος, τα δείγματα υπόκεινται σε χημική τροποποίηση προτού προβούν για ανάλυση, που έπεται από ιονισμό, στοιχείο μη επιθυμητό που υποβαθμίζει τη συγκεκριμένη τεχνική (Want et al., 2005).

4.2.5. Τμήματα του αέριου χρωματογράφου



Εικόνα 4: Απεικόνιση του αέριου χρωματογράφου (Stauffer et al., 2008)

Τροφοδοσία φέροντος αερίου

Το αέριο της κινητής φάσης στην αέρια χρωματογραφία καλείται φέρον αέριο και είναι χημικά αδρανές, δηλαδή δεν αλληλοεπιδρά με τα μόρια του αναλυτή. Συνήθως χρησιμοποιείται αέριο Ήλιο, το οποίο μπορεί να αντικατασταθεί από τα αέρια Υδρογόνο και Άζωτο (Stauffer et al., 2008). Στον ακόλουθο πίνακα επισημαίνονται τα βασικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τριών αερίων.

Characteristics	Nitrogen	Helium	Hydrogen
Safety	High	High	Low
Cost	Low	High	Low
Optimum velocity (cm/s)	12–20	25–30	35–40

Εικόνα 5: Συγκριτικός πίνακας των χαρακτηριστικών για τις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις φέροντος αερίου (Soria et al., 2014)

Τα προαναφερόμενα αέρια διατίθενται πεπιεσμένα σε οβίδες και η ταχύτητα ροής τους ρυθμίζεται μέσω ειδικά σχεδιασμένων ρυθμιστών, συμπληρωματικά διαθέτουν μετρητές πίεσης. Η μέτρηση των ταχυτήτων ροής επιτυγχάνεται με τη χρήση ροόμετρου στην κεφαλή της στήλης. Τα συστήματα του φέροντος αερίου, στην πλειοψηφία τους περιλαμβάνουν μοριακά φίλτρα προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες και υγρασία όπως διαφαίνεται χαρακτηριστικά στην εικόνα 4. Ο ρόλος του φέροντος αερίου συνοψίζεται στην έκλυση των συστατικών του δείγματος και στη δρομολόγηση τους στον ανιχνευτή. Το φέρον αέριο και τα εκλούόμενα συστατικά αποτελούν την κινητή φάση (Nič et al., 2009). Η ταχύτητα του φέροντος αερίου εξαρτάται άμεσα από χαρακτηριστικά των στηλών, όπως η διάμετρος και το ύψος τους (Kyle, 2017).

Σύστημα έγχυσης δείγματος

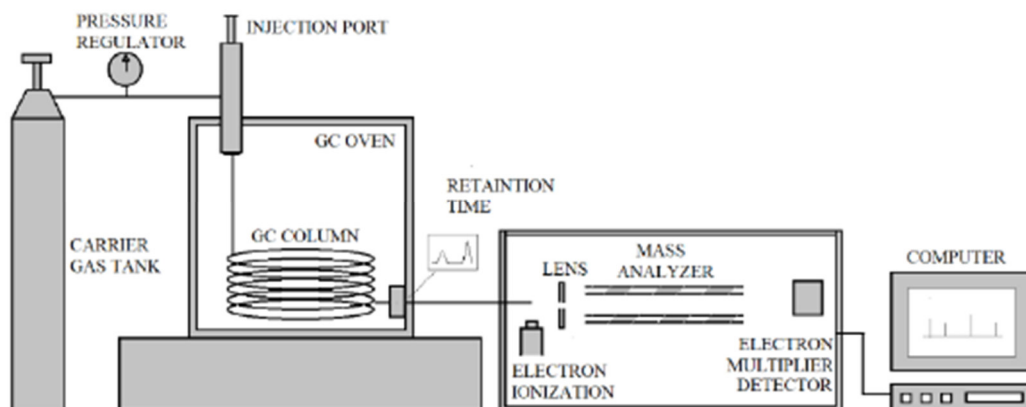
Για επιτυχή διαχωρισμό και ποιοτικά αποτελέσματα από την ανάλυση απαιτείται η εισαγωγή αντιπροσωπευτικού δείγματος στην πηγή ιόντων με ελάχιστη απώλεια κενού. Το κενό εφαρμόζεται προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν διαρροές/απώλειες και να εξασφαλιστεί ευαισθησία στις αναλύσεις (Turner, 2022). Τα πιο σύγχρονα φασματοφωτόμετρα μαζών είναι εφοδιασμένα με ποικίλα συστήματα εισαγωγής, ώστε να δέχονται διαφορετικούς τύπους δειγμάτων. Μεταξύ αυτών συμπεριλαμβάνονται συστήματα μεμονωμένης εισαγωγής και άμεσης εισαγωγής με δειγματολήπτη, συστήματα απευθείας εισαγωγής των εκλουσμάτων χρωματογραφικών στηλών και τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται κατά την έγχυση του δείγματος, επειδή η εισαγωγή με καθυστέρηση ή η υπερβολική ποσότητα δείγματος συνεπάγεται με διεύρυνση των ζωνών και μη επιθυμητό διαχωρισμό. Γι'αυτό χρησιμοποιούνται βαθμολογημένες μικροσύριγγες για την εισαγωγή των υγρών δειγμάτων ποσότητας 0.1–1 μL, μέσω διαφράγματος στην κεφαλή της στήλης (Soria et al., 2014). Στην περίπτωση εισαγωγής μεγαλύτερης ποσότητας δείγματος χρησιμοποιείται διαμοιραστής, ο οποίος διαχωρίζει την ποσότητα του εισαχθέντος δείγματος σε κλάσματα, που διαμορφώνονται από 10:1 - 100:1 και το υπόλοιπο απορρίπτεται στα απόβλητα (Geiger & McElmurry, 2020). Το στόμιο εισόδου του δείγματος βρίσκεται συνήθως σε θερμοκρασία 50°C πάνω από το σημείο βρασμού του λιγότερο πτητικού συστατικού του δείγματος, με πιο σύνηθες θερμοκρασιακό εύρος 250°C–300°C (Medeiros, 2018).

Στήλες

Η πλειοψηφία των προσδιορισμών πραγματοποιούνται με πληρωμένες στήλες μέχρι πρότινος. Ωστόσο, αντικαταστάθηκαν ταχύτατα από τις αποτελεσματικότερες τριχοειδείς στήλες, οι οποίες διαθέτουν εισόδους δείγματος πάνω στη στήλη με αποτέλεσμα όλη η ποσότητα του, προς ανάλυση, δείγματος να εισάγεται στη στήλη ως υγρή φάση, η οποία στη συνέχεια εξατμίζεται με τη ρύθμιση της θερμοκρασίας της στήλης. Η θερμοκρασία της στήλης είναι η πιο σημαντική παράμετρος για την ορθή ανάλυση και εξασφαλίζεται με τη διατήρηση της σε θερμοστατούμενο φούρνο, γι' αυτό το λόγο οι στήλες έχουν συνήθως τη μορφή σπειράματος, ώστε να είναι δυνατή η εισαγωγή τους στο φούρνο. Η βέλτιστη θερμοκρασία είναι συνυφασμένη τόσο με το σημείο βρασμού του δείγματος όσο και με τον απαιτούμενο βαθμό διαχωρισμού. Θερμοκρασία ίση ή ελαφρώς μεγαλύτερη από το μέσο σημείο βρασμού του δείγματος έχει ως αποτέλεσμα αναμενόμενους χρόνους έκλουσης (Sutherland, 2018). Η ταχύτητα μεταφοράς των ενώσεων στο εσωτερικό των στηλών ακολουθεί αύξοντα ρυθμό με την άνοδο της τιμής του σημείου βρασμού των εκάστοτε ενώσεων (Leary et al., 2019). Σε περίπτωση που το δείγμα αποτελείται από συστατικά με πληθώρα σημείων βρασμού, εφαρμόζεται προγραμματισμός θερμοκρασίας με σταδιακή αύξηση της κατά το διαχωρισμό. Αναλυτές περιορισμένης πτητικότητας προσδιορίζονται αφότου σχηματιστούν πτητικά παράγωγά τους, τα οποία ενισχύουν αφενός την ανιχνευσιμότητα του αναλυτή και αφετέρου την απόδοση της χρωματογραφικής μεθόδου (Skoog et al., 2007).

Ανιχνευτής

Τα συστήματα ανίχνευσης, τα οποία προορίζονται για τον αέριο χρωματογράφο ποικίλουν, στοιχείο που καθιστά το συγκεκριμένο όργανο ανάλυσης ανώτερο των υπολοίπων και τη χρήση του διαδεδομένη. Ειδικότερα, ορισμένοι ενδεικτικοί τύποι ανιχνευτών είναι οι εξής: α) ανιχνευτής ιονισμού φλόγας, β) θερμικής αγωγιμότητας, γ) σύλληψης ηλεκτρονίων, δ) θερμοϊοντικός, ε) ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας, ζ) φωτοϊντισμού, η) ατομικής εκπομπής, θ) φασματογραφίας μαζών (Skoog et al., 2007). Από όλους τους προαναφερόμενους ανιχνευτές, ο τελευταίος τύπος θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω. Ωστόσο, για να θεωρηθεί ένας ανιχνευτής ικανός να δώσει ορθές αναλύσεις οφείλει να φέρει τα εξής χαρακτηριστικά: α) ευαισθησία της τάξεως $10^{-8} - 10^{-15}$ g ένωσης/s, ώστε να είναι ιδανικός για όλες τις εφαρμογές, β) επαναληψιμότητα στα αποτελέσματα των αναλύσεων, γ) ευχρηστία, δ) άριστη λειτουργία μεταξύ των θερμοκρασιών που εμφανίζουν διακύμανση από 25°C-380°C, ε) γρήγορη ανίχνευση ενώσεων χωρίς μεγάλη αναμονή, ζ) σεβασμό στον αναλυτή κατά την ανίχνευση του, δηλαδή να μην τον καταστρέφει.



Εικόνα 6: Τμήματα, του αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή μάζας (Kolarikar, 2018)

Την εικόνα 4, που αναλύθηκε παραπάνω συμπληρώνει η απλουστευμένη αναπαράσταση του σχήματος της εικόνας 6 όπου παρουσιάζονται τα βασικά τμήματα, που απαρτίζουν το φασματοφωτόμετρο μάζας, του οποίου τα όρια ανιχνευσιμότητας κυμαίνονται από 0,25-100pg. Πιο αναλυτικά, η χρησιμότητα του συστήματος εισαγωγής έγκειται στο ότι επιτρέπει μία μικρή ποσότητα αλλά αντιπροσωπευτική, του προς εξέταση δείγματος, της τάξεως του ενός μικρογραμμομορίου ή λιγότερο, να εισέλθει στο φασματοφωτόμετρο μάζας όπου τα συστατικά μετατρέπονται σε ιόντα σε αεριώδη κατάσταση με τη συμβολή της πηγής ιόντων. Συνήθως το σύστημα εισαγωγής και η πηγή ιόντων συνδυάζονται σε ενιαία μονάδα. Ως κυριότερη πηγή ιόντων έχει αναγνωριστεί η πηγή ηλεκτρονίων-EI, διότι από ιστορικής άποψης τα ιόντα για αναλύσεις μάζας παράγονται ύστερα από πρόσκρουση των μορίων με ηλεκτρόνια και εξυπηρετεί μεγάλο εύρος εφαρμογών (Wang, 2017). Βασικό γνώρισμα της πηγής ηλεκτρονίων είναι ο εντοπισμός συνεχώς νέων ενώσεων, που για την ταυτοποίηση τους συμβάλλει η βιβλιοθήκη του αέριου-χρωματογράφου. Ωστόσο, αυτό το είδος πηγής ιόντων υστερεί λόγω της έλλειψης ευαισθησίας για ανάλυση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων ενώσεων στα δείγματα και επιλύεται με την αντικατάσταση του από χημικούς ιοντιστές-CI (Santos & Galceran, 2003).

Η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει σημαντικά, με επακόλουθο την εξαέρωση και τον ιοντισμό τους μέσω βομβαρδισμό με μία δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας (Mani et al., 2017). Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου ή ρηνίου και επιταχύνονται με τάση της τάξεως των 70V (Lorenzo & Pico, 2017; Rockwood et al., 2018). Το πρωταρχικό προϊόν είναι μονοφορτισμένα θετικά ιόντα των οποίων η δημιουργία αποδίδεται στην απόσπαση ηλεκτρονίων εξαιτίας ηλεκτροστατικής άπωσης από τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Σε κάθε περίπτωση έπεται εκροή ρεύματος θετικών ιόντων στην πλειοψηφία τους, τα οποία επιταχύνονται προς τον αναλυτή μαζών λόγω εφαρμογής υψηλών τάσεων (10^3 - 10^4 V) στα όργανα μαγνητικού τομέα. Η διασπορά βασίζεται στο λόγο μάζα προς φορτίο (m/z) των ιόντων της ουσίας, γνωστά ως θραύσματα (Medeiros, 2018). Ο ιδανικός αναλυτής μαζών

διαχωρίζει μάζες, οι οποίες διαφέρουν ελάχιστα μεταξύ τους και επιτρέπει τη διέλευση τέτοιου αριθμού ιόντων προκειμένου να παραχθεί ένα άμεσα μετρήσιμο ρεύμα ιόντων (Skoog et al., 2007).

Το φασματοφωτόμετρο περιλαμβάνει, επίσης, ένα μεταλλάκτη που μετατρέπει την δέσμη των ιόντων σε ηλεκτρικό σήμα. Το σήμα αυτό στη συνέχεια υποβάλλεται σε επεξεργασία και αποθηκεύεται στον υπολογιστή. Συνάμα για την άρτια λειτουργία του οργάνου απαιτείται η λειτουργία ενός συστήματος κενού, ώστε να διατηρείται η πίεση σε χαμηλά επίπεδα (10^{-4} - 10^{-8} torr) σε όλα τα τμήματα του οργάνου, με εξαίρεση τον επεξεργαστή του σήματος και το όργανο παρουσίασης των ενδείξεων (Thomas, 2019). Οι συνθήκες υψηλού κενού καθίστανται απαραίτητες, αφενός λόγω της σπανιότητας συγκρούσεων με ατμοσφαιρικά συστατικά και αφετέρου λόγω της παραγωγής και της διαχείρισης ελεύθερων ηλεκτρονίων και ιόντων.

Υπολογιστής

Ο υπολογιστής αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι των εξελιγμένων φασματοφωτομέτρων. Στην τεχνική GC/MS το φασματόμετρο μαζών σαρώνει συνεχώς τις μάζες κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να αναλυθούν με διαφορετικούς τρόπους, με πιο διαδεδομένο το άθροισμα της αφθονίας των ιόντων σε κάθε φάσμα εν συναρτήσεως του χρόνου και κατ'επέκταση τη λήψη του χρωματογραφήματος συνολικών ιόντων. Εναλλακτικός τρόπος είναι η παρουσίαση του φάσματος μαζών σε ορισμένη χρονική στιγμή και η ταυτοποίηση της ουσίας, που εκλύεται τη δεδομένη στιγμή. Ως τελευταίος τρόπος αναφέρεται η παρακολούθηση επιλεγμένου ιόντος. Συμπληρωματικά των παραπάνω, ένα φάσμα μαζών παρέχει πληθώρα δομικών πληροφοριών, με πιο χαρακτηριστική τον προσδιορισμό των υψών και των τιμών m/z για κάθε κορυφή. Συνήθως, τα εμβαδά των κορυφών είναι ευθέως ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των συστατικών. Λόγω του μεγάλου όγκου πληροφοριών, κρίνεται απαραίτητη η ταχεία επεξεργασία και αποθήκευση των δεδομένων μέσω της χρήσης υπολογιστή. Επιπλέον, για την ορθή χρήση των φασμάτων μαζών απαιτείται κατά τη συλλογή των δεδομένων προσεκτικός έλεγχος των οργανολογικών παραμέτρων. Η σύνδεση μεταξύ φασματομέτρου μαζών και υπολογιστή παρέχει τη δυνατότητα οργανολογικού ελέγχου με σημαντικότερες παραμέτρους τη θερμοκρασία της πηγής, την τάση επιτάχυνσης, την ταχύτητα σάρωσης και την ένταση του μαγνητικού πεδίου. Ο υπολογιστής, επίσης, διαθέτει ηλεκτρονικές βιβλιοθήκες με πολυάριθμα καταγεγραμμένα φάσματα μαζών, δίνοντας τη δυνατότητα ταχείας αναζήτησης και ανεύρεσης φασμάτων, που ταιριάζουν με το φάσμα του αναλυτή. Κάθε φάσμα αντιστοιχεί σε μια και μοναδική ένωση (Sneddon et al., 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1.1. Αντιδραστήρια:

- Απιονισμένο νερό
- Πεντάνιο 95% (Συντακτικός τύπος: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)
- Διαιθυλαιθέρας ή διαιθυλοξείδιο 95% (Συντακτικός τύπος: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
- Άνυδρο θειικό νάτριο (Na_2SO_4)
- Πρότυπο διάλυμα n-undecane 2500 ppm
- Έξι εμπορικά δείγματα μονοποικιλιακού οίνου, της εξεταζόμενης ποικιλίας Βιδιανό

5.1.2. Εξοπλισμός:

- Ογκομετρικοί κύλινδροι 50 mL και 25 mL
- Απιοειδής φιάλη 50 mL με πλαστικό ή γυάλινο πώμα & πλαστικό ποτήρι για βοήθεια κατά τη ζύγιση
- Ποτήρια ζέσεως των 100 mL και 50 mL
- Σιφόνιο 20 mL, κατά προτίμηση σταθερού όγκου και πουάρ
- Γυάλινο χωνί με απόληξη 8 mm
- Υδροβολέας
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Διαχωριστική χοάνη 100 mL με πλαστική στρόφιγγα, πώμα & στατώ με δακτύλιο για τη στήριξη της
- Κωνικά σωληνάρια φυγοκέντρου, τύπου Falcon 50 mL με βιδωτό πώμα & στατώ
- Πιπέτες Pasteur
- Μικροπιπέτα μεταβλητού όγκου, ρυθμισμένη στα 10 μL & κατάλληλος τύπος ρυγχών μίας χρήσης
- Διηθητικό χαρτί
- Vials με βιδωτό πώμα
- Εργαστηριακός αναλυτικός ζυγός
- Φυγόκεντρος έξι θέσεων ρυθμισμένη στις 3500 rpm

- Υδατόλουτρο ρυθμισμένο στους 53°C
- Στήλες Vigreux με εσμύρισμα και σύνδεσμοι στήριξης για τη στήλη στο στατώ
- Αέριος χρωματογράφος σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας, GC/MS
- Φιάλη αέριου αζώτου με ακροφύσιο
- Απαγωγός εργαστηρίου

5.2. Στάδια πειραματικής πορείας

5.2.1. Προετοιμασία των δειγμάτων

Από κάθε δείγμα οίνου λαμβάνονται 100 mL και στη συνέχεια διαχωρίζονται σε δύο ποτήρια ζέσεως, όπου τοποθετήθηκαν 50 mL οίνου στο καθένα και 50mL διαλύτη συνολικά για κάθε δείγμα (25mL πεντανίου και 25mL διαιθυλαιθέρα). Η ποσότητα των διαλυτών ελήφθη με ογκομετρικό κύλινδρο και όλη η διαδικασία έγινε στον απαγωγό, με χρήση γαντιών και προστατευτικής μάσκας. Έτσι κάθε δείγμα οίνου επαναλήφθηκε δύο φορές, ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα και μείωση της απόκλισης.

Στη συνέχεια στο ποτήρι ζέσεως που περιείχε το δείγμα του οίνου και τα 50 mL διαλύτη, προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης και ακολούθησε ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα. Η ανάδευση ρυθμίστηκε στη σωστή ταχύτητα στροφών για 10 min. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για το άλλο δείγμα ίσου όγκου.

5.2.2. Φυγοκέντρηση

Ύστερα από το πέρας του χρόνου της ανάδευσης, αφαιρέθηκε το μαγνητάκι από το ποτήρι ζέσεως και το περιεχόμενο του μεταγγίστηκε σε δύο κωνικά σωληνάρια/φιαλίδια φυγοκέντρου τύπου falcon χωρητικότητας 50 mL το καθένα. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην ισοστάθμιση των δύο φάσεων, υδατικής και οργανικής στα δύο φιαλίδια γι' αυτό και η μετάγγιση πραγματοποιήθηκε εναλλάξ. Με την ισοστάθμιση των φάσεων στα δύο φιαλίδια εξασφαλίστηκε η αποφυγή σφάλματος στη φυγόκεντρο και η λειτουργία της στη βέλτιστη απόδοση. Τα γεμισμένα πλέον falcon πωματίστηκαν με βιδωτό πώμα και τοποθετήθηκαν αντιδιαμετρικά στη φυγόκεντρο, η οποία ρυθμίστηκε στις 3500 rpm για 15 min.

5.2.3. Διαχωρισμός υδατικής και οργανικής φάσης

Μετά από 15 min παραλήφθηκαν τα δείγματα από τη φυγόκεντρο και με σιφώνιο σταθερού όγκου συλλέχθηκε η υδατική φάση. Το σιφώνιο σταδιακά τοποθετήθηκε μέχρι τον πυθμένα του φιαλιδίου, ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος υπερχειλίσης και απώλειας του προς εξέταση δείγματος. Εφόσον είχε ολοκληρωθεί η συλλογή της υδατικής φάσης, μεταγγίστηκε στο αρχικό ποτήρι ζέσεως και ακολούθως συλλέχθηκε η οργανική σε ένα μικρότερο ποτήρι ζέσεως των 50 mL. Επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία και για το άλλο δείγμα στο falcon και η οργανική φάση συλλέχθηκε στο ίδιο ποτήρι ζέσεως με προηγουμένως όπως αντίστοιχα και η υδατική, αφού επρόκειτο για το ίδιο αρχικό δείγμα οίνου. Απαραίτητη κρίθηκε η χρήση διαφορετικού σιφωνίου για τα δύο δείγματα. Ύστερα από τη συλλογή της συνολικής υδατικής φάσης στο αρχικό ποτήρι ζέσεως, επαναλήφθηκε η παραπάνω διαδικασία. Μετά από το στάδιο της φυγοκέντρου, ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε ώστε στην υδατική φάση να μη σημειωθεί υπολειμματικότητα οργανικής φάσης. Οι οργανικές φάσεις συλλέχθηκαν στο ίδιο ποτήρι ζέσεως με προηγουμένως, αντίστοιχα για κάθε δείγμα.

5.2.4. Εκχύλιση

Η οργανική φάση που συλλέχθηκε μεταγγίστηκε ποσοτικά σε διαχωριστική χοάνη και ακολούθησε έκπλυση με απιονισμένο νερό. Η διαχωριστική χοάνη πωματίστηκε και ακολούθησε ανάδευση και εκτόνωση. Έπειτα από αναμονή 10 min, ώστε να γίνει ευδιάκριτος διαχωρισμός των δύο φάσεων, παραλήφθηκε η οργανική φάση σε ποτήρι ζέσεως. Η υδατική φάση συλλέχθηκε και απορρίφθηκε.

5.2.5. Αφύγρανση

Προστέθηκε σε ποτήρι ζέσεως, ικανή ποσότητα άνυδρου θειϊκού νατρίου, υπό ήπια ανάδευση στο μαγνητικό αναδευτήρα, ώστε να πραγματοποιηθεί ξήρανση του δείγματος. Ακολούθησε διήθηση και συλλογή σε απιοειδή φιάλη με εσμύρισμα. Κατά τη μετάγγιση δεν αφαιρέθηκε το μαγνητάκι ανάδευσης και όσον αφορά την απιοειδή φιάλη είχε προηγηθεί ζύγιση με το αντίστοιχο πώμα της σε αναλυτικό ζυγό (σημείωση μετρήσεων).

Όλη η παραπάνω διαδικασία ακολουθήθηκε ακριβώς και για το δεύτερο τμήμα του αρχικού δείγματος οίνου.

5.2.6. Συμπύκνωση

Στις δύο απιοειδείς φιάλες προστέθηκε με μικροπιπέτα πρότυπο διάλυμα n-undecane, σε ποσότητα ίση με 10 μL . Σε κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό ρύγχος, που απορρίφθηκε ύστερα από μία χρήση. Ετοιμάσθηκε ένα υδατόλουτρο που ρυθμίστηκε σε σταθερή θερμοκρασία (περίπου 53°C) και σε δύο στατώ σταθεροποιήθηκαν οι στήλες Vigreux για να πραγματοποιηθεί η συμπύκνωση. Συνδέσαμε τις απιοειδείς φιάλες με τις στήλες Vigreux και στην συνέχεια τις τοποθετήσαμε στο υδατόλουτρο, ελέγχοντας παράλληλα την θερμοκρασία να είναι σταθερή. Η συμπύκνωση πρέπει να γίνει αργά χωρίς έντονο βρασμό του δείγματος. Η όλη διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε απαγωγό. Μετά το πέρας της συμπύκνωσης (περίπου 50 min), σημειώθηκε σημαντική μείωση στους περιεχόμενους όγκους των απιοειδών, οι οποίες απομακρύνθηκαν από το υδατόλουτρο όταν οπτικά ο όγκος εκτιμήθηκε ως 1- 2 mL. Οι απιοειδείς με τα στατώ τοποθετήθηκαν σε δροσερό μέρος, αφού πρώτα οι στήλες Vigreux πωματίστηκαν και παρέμειναν για χρονικό διάστημα 15-20 min, ώστε να υγροποιηθεί όλη η περιεχόμενη ποσότητα του εσωτερικού των στηλών και να συλλεχθεί στις απιοειδείς. Οι απιοειδείς ζυγίστηκαν εκ νέου.

Η χρήση του υδατόλουτρο αποσκοπεί στη συμπύκνωση των πτητικών ενώσεων, οι οποίες ανιχνεύονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο προς ανάλυση δείγμα.

5.2.7. Μετάγγιση σε vials και αποθήκευση

Στα vials με τη βοήθεια πιπέτας pasteur μεταφέρθηκε το περιεχόμενο των απιοειδών προσεκτικά, ώστε να μη σημειωθεί απώλεια δείγματος. Τα vials πωματίστηκαν όχι πολύ σφιχτά, ώστε να μην αντιδράσει το δείγμα με το εσωτερικό του πώματος. Τα πώματα τους ενισχύθηκαν με Teflon και αποθηκεύτηκαν στην κατάψυξη μέχρι την ανάλυση τους σε σύστημα GC/MS.

5.2.8. Ανάλυση

Κατόπιν έγινε περαιτέρω συμπύκνωση του δείγματος εφόσον κρίθηκε απαραίτητη, με αέριο άζωτο υπό ροή, μέχρι βάρους 100 mg και με τη βοήθεια ειδικής σύριγγας έγχυση στον χρωματογράφο (GC/MS). Τελευταίο στάδιο αποτέλεσε η ανάλυση των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία τους, βάσει των δεδομένων της βιβλιοθήκης NIRST του υπολογιστή. Η προαναφερόμενη διαδικασία επαναλήφθηκε αυτούσια για τα υπόλοιπα πέντε, προς ανάλυση, δείγματα οίνου εις διπλούν.

5.2.9. Τύπος και χαρακτηριστικά αέριου χρωματογράφου του πειράματος

Τα δείγματα της πειραματικής πορείας αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο Agilent 6890 (Agilent Technologies, USA) σε συνδυασμό με ανιχνευτή φασματοσκοπίας μαζών Agilent 5975C VL MSD (Agilent Technologies, USA) λειτουργίας EI (Electron Impact). Η BGB MG-HT-1-025-025-30 τριχοειδής στήλη πυριτίου (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις όλων των δειγμάτων. Πραγματοποιήθηκε ένεση 1.0 μL του εκχυλίσματος σε split mode 100:1. Η θερμοκρασία του θερμοθαλάμου όπου έγινε η ένεση ρυθμίστηκε στους 180°C. Το ήλιο χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο με ρυθμό ροής 1.0 mL/min. Η ανάλυση διεξάχθηκε σύμφωνα με το παρακάτω θερμοκρασιακό πρόγραμμα: παραμονή στους 50°C για 2.5 min, αύξηση στους 180°C με ρυθμό 2.5°C/min και από τους 180°C στους 230°C με ρυθμό 2°C/min και αύξηση στους 250°C με ρυθμό 6°C/min. Παρέμεινε στους 250°C για 5 min και τέλος σημειώθηκε αύξηση στους 270°C με 5°C/min και παρέμεινε για 2 min στους 270°C. Η θερμοκρασία του θαλάμου μεταφοράς ρυθμίστηκε στους 280°C. Η φασματοσκοπία μαζών λειτούργησε στη ρύθμιση ιονισμού (EI) με τάση ιονισμού 70 eV σε εύρος μάζας 40-550 amu και σε θερμοκρασία 270°C. Τα φάσματα μάζας αναλύθηκαν και οι επιθυμητές ενώσεις ταυτοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τη βιβλιοθήκη δεδομένων φασματοφωτομετρικών μαζών (NIST 2000). Η ποσοτικοποίηση πραγματοποιήθηκε σε κλίμακα mg/L.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Στο κεφάλαιο 6, περιέχονται συγκεντρωτικά κατά σειρά, ένας ομαδοποιημένος πίνακας με τις κατηγορίες ενώσεων που ανιχνεύονται σε όλα τα δείγματα, τα συμπεράσματα από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, ο πίνακας με τις ενώσεις από την ανάλυση GC/MS και τα χρωματογραφήματα όλων των δειγμάτων της ποικιλίας Βιδιανό που αναλύθηκαν.

ΣΥΝΟΠΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΝΩΣΕΩΝ

Πίνακας 7: Συνοπτικός πίνακας με ομαδοποιημένες ενώσεις των έξι δειγμάτων

ΟΝΟΜΑ ΕΝΩΣΗΣ	ΔΕΙΓΜΑ Α	ΔΕΙΓΜΑ Β	ΔΕΙΓΜΑ Γ	ΔΕΙΓΜΑ Δ	ΔΕΙΓΜΑ Ε	ΔΕΙΓΜΑ ΣΤ
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-	4,63	-	-	-	-	0,34
1,3-Dioxane, 2-methyl-	0,34	-	-	2,725	-	-
1-Butanol, 3-methyl- (Isoamyl alcohol)	21,73	9,74	-	6,27	4,11	7,69
1-Butanol, 2-methyl-, (S)-	0,615	4,73	1,295	9,46	0,995	2,035
1-Butanol, 2-ethyl-	0,03	-	-	0,16	0,08	0,02
1-Pentanol	0,49	14,55	10,2	25,79	14,62	4,29
1-Hexanol	0,48	0,37	0,205	0,26	0,185	0,09
3-Hexen-1-ol, (Z)-	0,149	0,05	0,13	0,174	0,068	0,11
3-Methyl-1-pentanol	0,02	-	0,015	0,04	0,03	0,013
Benzyl alcohol	0,05	0,52	0,27	0,14	0,43	0,34
Phenylethyl Alcohol	14,49	18,23	4,64	0,06	7,67	7,18
Benzeneethanol, 4-hydroxy (tyrosol)	0,43	0,68	0,1	2,63	2,44	0,57
2,3-Butanediol	-	-	0,14	0,4	0,09	0,04
1,3-Butanediol	-	-	-	0,14	0,1	0,04
1,2,3-Butanetriol	0,024	0,06	0,01	0,053	0,04	0,03
Tryptophol	0,42	0,12	0,08	0,48	0,135	0,42
1-Butanol, 3-methyl-, acetate)	0,43	0,49	0,92	0,6	0,65	0,275
1-Butanol, 2-methyl-, acetate	0,04	0,03	0,09	0,06	0,06	0,01
Butanoic acid	0,03	0,04	0,06	0,66	0,608	0,57
Butanoic acid, ethyl ester	0,55	0,155	0,13	0,74	0,33	0,08
Butanoic acid, 3-hydroxy-, ethyl ester	0,11	0,02	0,14	0,07	0,04	0,02
Butanoic acid, 3-methyl- (Isovaleric acid)	0,4	0,21	0,03	0,2	0,183	0,075
Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	0,02	0,06	0,06	0,04	0,07	0,08
Butanoic acid, 2-methyl-	0,14	-	0,05	0,115	0,07	0,16
Butanoic acid, 2-hydroxy-2-methyl-, methyl ester	11,04	-	-	-	-	-
Pentanoic acid, 3-methyl-	-	-	-	0,14	0,108	-
Hexanoic acid	1,105	0,95	0,49	0,86	0,935	0,58
Hexanoic acid, ethyl ester	0,68	-	0,4	2,42	0,765	0,27
Octanoic acid	2,8	2,12	0,87	4,67	1,82	1,4

Octanoic acid, ethyl ester	3,65	4,45	1,99	6,18	6125	2,11
n-Decanoic acid	0,28	1,35	0,71	0,64	0,905	0,82
Decanoic acid, ethyl ester	0,25	0,28	0,24	1,39	0,265	0,22
Butanedioic acid, monoethyl ester	10,62	1,85	1,58	6,64	1,16	2,84
Butanedioic acid, diethyl ester	1,94	1,41	0,3	21,44	1,22	0,82
Butanedioic acid, hydroxy, diethyl ester,	0,83	0,3	0,26	-	0,45	0,37
Succinic acid, 2-hydroxy-3-methyl-, diethyl ester	0,13	0,15	0,11	5,92	0,17	0,07
n-Hexadecanoic acid	1,2	1,48	0,46	2,58	1,035	0,52
Hexadecanoic acid, ethyl ester	0,14	0,5	0,45	0,25	0,47	0,18
Isopropyl palmitate	0,05	-	-	-	-	-
Octadecanoic acid	1,16	1,17	0,25	3,29	2,53	1,75
Octadecanoic acid, ethyl ester	0,19	0,01	0,009	0,07	0,12	0,05
Acetic acid, hexyl ester	0,03	0,05	0,03	0,78	0,095	0,87
Acetic acid, 2-phenylethyl ester	-	0,25	0,29	-	0,05	-
3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid	0,01	0,03	0,009	-	0,01	-
4-Acetoxybenzoic acid	0,14	0,06	0,19	0,03	0,22	0,09
4-Hydroxybenzoic acid	-	-	0,09	0,88	0,33	0,71
p-Hydroxybenzoic acid, ethyl ester	0,64	0,05	0,06	3,51	0,05	1,42
Methylal	0,165	-	0,06	0,09	0,07	0,06
Propane, 1,1-diethoxy-	0,277	-	-	0,32	-	-
Pentane, 1-(1-ethoxyethoxy)	0,04	-	-	0,07	-	-
Disulfide, 1-methylethyl propyl	-	0,04	0,01	-	0,03	-
3-methylthiopropanol	0,04	0,05	-	0,07	0,043	0,06
2-Isobutylthiazole	0,07	-	-	0,83	-	-
Pentanethioic acid, S-propyl ester	0,09	-	-	-	0,06	0,04
2-Propenoic acid, 3-(phenylthio)-, ethyl ester	1,08	1,27	0,92	0,74	1,46	1,31
Furfural	0,03	-	0,007	0,16	0,07	0,12
3-Furaldehyde	0,072	0,025	0,1	0,04	0,06	0,01
3-Furancarboxylic acid	-	0,32	0,24	0,45	0,408	-
2-Furancarboxylic acid, ethyl ester	-	0,004	0,01	0,03	-	0,02
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	-	-	0,01	0,04	0,02	-
p-Coumaric acid	-	-	0,09	0,88	0,33	0,71
Ethanone, 1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)	0,002	0,004	-	-	0,007	-
2H-Pyran-2,6(3H)-dione	-	-	-	-	0,05	0,12
2, 3-dihydrobenzofuran (Dihydrocoumarone)	-	-	-	-	-	0,67

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως παρατηρείται στον συνοπτικό πίνακα 7, που προέκυψε από την ομαδοποίηση των ενώσεων, ανιχνεύτηκαν σε όλα τα δείγματα αρκετές αλκοόλες.

Η ισοαμυλική αλκοόλη (3-μεθύλ- 1-βουτανόλη), ανιχνεύεται και στα έξι δείγματα. Ανήκει στην κατηγορία των ανώτερων αλκοολών, έχει φρουτώδες άρωμα, κυρίως μπανάνας. Είναι μια ένωση που εντοπίζεται πολύ συχνά στο κρασί και σε υψηλές συγκεντρώσεις, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα. Σε όλα τα δείγματα ταυτοποιήθηκαν επίσης η 2-μεθύλ- 1-βουτανόλη (οσμή ζυμελαίων, αλκοολική, κρασιού) και η 2-αιθύλ- 1-βουτανόλη.

Μία άλλη αλκοόλη που εντοπίστηκε σε όλα τα δείγματα και σε υψηλές συγκεντρώσεις ήταν η 1-πεντανόλη. Η 1-πεντανόλη είναι μία αμυλική αλκοόλη, ένας μεταβολίτης που βρίσκεται ή παράγεται από τον *Saccharomyces cerevisiae*. Έχει χαρακτηριστική δριμεία οσμή ζυμελαίων, μαγιάς αλκοολική, κρασιού και διαλύτη. Επίσης, η 3-μεθύλ- 1-πεντανόλη, μια ένωση με χαρακτηριστική οσμή ζυμελαίων, αλκοολικό χαρακτήρα και με πράσινες φρουτώδεις αποχρώσεις. Ανιχνεύεται συχνά στο κρασί καθώς και σε ποτά που προέρχονται από ζύμωση όπως ούισκι, μπράντι και κονιάκ. Την προσδιορίσαμε σε πέντε από τα έξι δείγματα.

Δύο αλκοόλες που επίσης ανιχνεύτηκαν σε όλα τα δείγματα είναι η 1-εξανόλη και η βενζυλική αλκοόλη. Η πρώτη έχει γλυκό άρωμα φρούτων με κυριότερο του πράσινου μήλου και δίνει την αίσθηση αλκοολούχου ποτού. Είναι μια ένωση που εντοπίζεται συχνά στο κρασί, στο ρούμι, σε σταφύλια και σε φρούτα. Η βενζυλική αλκοόλη είναι μια ανώτερη αλκοόλη που ομοίως ανιχνεύεται συχνά σε κρασί και σε σταφύλια. Με βάση την βιβλιογραφία έχει άρωμα γλυκό, φρουτώδες, θυμίζει τσέρι και αμύγδαλο.

Η 2- φαινυλαιθανόλη, η οποία εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις (τις υψηλότερες μετά την ισοαμυλική αλκοόλη), έχει άρωμα λουλουδιών, τριαντάφυλλου και μελιού και εντοπίζεται πολύ συχνά στο κρασί αλλά και στην μπύρα. Επίσης σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα ανιχνεύτηκε η τυροσόλη (άρωμα μελιού), η οποία βρίσκεται αρκετά συχνά σε αλκοολούχα ποτά ζύμωσης καθώς επίσης και σε οξειδωμένα κρασιά όπως παραδείγματος χάρη στα Sherry.

Η 3-μεθυλθειο-προπανόλη είναι μια πτητική ένωση που βρίσκεται στους οίνους και παράγεται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Έχει ένα ρόλο ως μεταβολίτης του *Saccharomyces cerevisiae*. Η οσμή της είναι θειώδης, κρεμμυδιού, με ελαφριά νότα μαγειρεμένων λαχανικών. Εντοπίστηκε σε όλα τα δείγματα του Βιδιανού.

Η τρυπτοφόλη, βρίσκεται στο κρασί και στην μπύρα ως δευτερεύον προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης, (ένα προϊόν επίσης γνωστό ως μεταβολίτης του *Saccharomyces cerevisiae*) και μπορεί

να βρεθεί σε συγκέντρωση 0,2 έως 0,8 mg/l στο κρασί. Ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν σε ανάλογες συγκεντρώσεις.

Η 2,3-βουτανοδιόλη, προϊόν μεταβολισμού των μυκήτων, προσδιορίστηκε σε τέσσερα από τα δείγματα. Χαρακτηρίζεται από μέτρια αρωματική ένταση, φρουτώδη χαρακτήρα και ελαφρύ άρωμα βουτύρου. Ανιχνεύεται συχνά στα οξειδωμένα κρασιά και είναι πολύ κοινή ένωση και στους οίνους Sherry καθώς και σε ποτά που προέρχονται από ζύμωση όπως ουίσκι, μπράντι και κονιάκ. Τέλος στην ανάλυση και των έξι δειγμάτων ταυτοποιήθηκε η 3-εξεν-1-όλη, μία ακόρεστη αλκοόλη (ισχυρή νότα πράσινου, φρέσκου, γρασιδιού και φύλλων που θυμίζει φρεσκοκομμένο γρασίδι).

Σε όλα τα δείγματά που αναλύθηκαν, εντοπίστηκαν αρκετά οξέα. Τα οξέα τα τελευταία χρόνια μελετώνται αρκετά όχι μόνο για τις οργανοληπτικές τους ιδιότητες, αλλά και διότι ορισμένα από αυτά αποτελούν και δείκτη ποιότητας στα κρασιά που ανιχνεύονται. Παίζουν, επίσης, σημαντικό ρόλο κατά την παλαίωση των οίνων, αφού συμμετέχουν σε μια σειρά από χημικές αντιδράσεις που επηρεάζουν σημαντικά των οργανοληπτικό χαρακτήρα των οίνων, όπως η εστεροποίηση. Το εξανοϊκό οξύ, το οκτανοϊκό και το δεκανοϊκό οξύ είναι τρία οξέα που ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα. Την υψηλότερη συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα την είχε το οκτανοϊκό οξύ. Το οκτανοϊκό οξύ ανιχνεύεται συχνά στο κρασί και έχει φρουτώδη χαρακτήρα και οσμή λιπαρή, κηρώδη και ελαφρώς ταγγή.

Τρία άλλα οξέα που εντοπίστηκαν σε όλα τα δείγματα σε χαμηλές όμως συγκεντρώσεις, ήταν το βουτυρικό οξύ, το 2-μεθυλοβουτυρικό και το 3-μεθυλοβουτυρικό οξύ. Το βουτυρικό οξύ ανιχνεύεται πολύ συχνά σε αλκοολούχα ποτά όπως η μπύρα, το ουίσκι το μπράντι αλλά και σε φρούτα. Δίνει άρωμα λιπαρό και σε υψηλές συγκεντρώσεις όξινο, δριμύ, τυριού. Το 3-μεθυλοβουτυρικό οξύ έχει οσμή τυριού, όξινη, λιπαρή, δριμεία. Τέλος, το δεκαεξανοϊκό οξύ (παλμιτικό) με οσμή λιπαρή που θυμίζει ελαφρώς κερι, ανιχνεύτηκε και στα έξι δείγματα σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση.

Στα δείγματα που αναλύθηκαν διαπιστώνεται η ύπαρξη μεγάλου αριθμού εστέρων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι εστέρες αποτελούν καθοριστικές ενώσεις για τη διαμόρφωση του αρώματος των νέων οίνων. Οι πιο σημαντικοί εστέρες που συναντάμε στους οίνους είναι οι αιθυλεστέρες οι οποίοι δημιουργούνται κατά την αλκοολική ζύμωση. Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν με GC/MS ανιχνεύτηκαν ο βουτυρικός αιθυλεστέρας, ο 3-μεθυλοβουτυρικός αιθυλεστέρας, όπως και οι αιθυλεστέρες του εξανοϊκού, οκτανοϊκού και δεκανοϊκού οξέως. Επίσης σε δύο από τα δείγματα ανιχνεύτηκε και ο πεντανοϊκός μεθυλεστέρας.

Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανίχνευση στα δείγματα των υδροξυοξέων και των εστέρων τους. Οι συγκεκριμένες ενώσεις έχουν μελετηθεί τα τελευταία χρόνια για την συνεισφορά τους στο αρωματικό προφίλ των οίνων. Οι ερευνητές πιστεύουν ότι ενισχύουν το φρουτώδη χαρακτήρα των κρασιών που ανιχνεύονται.

Ο αιθυλεστέρας του 3-υδροξυβουτυρικού οξέος, δίνει αρώματα φρουτώδη όπως βατόμουρου και φράουλας. Είναι ένας εστέρας που τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να μελετάται και θεωρείται ότι δημιουργείται κατά την παλαίωση των οίνων. Όσον αφορά το άρωμα του δεν είναι κυρίαρχο, αλλά λειτουργεί υποστηρικτικά στα υπόλοιπα αρώματα. Ο αιθυλεστέρας του 2-υδροξυπροπανοϊκού οξέος δίνει φρουτώδες άρωμα και θεωρείται ότι προέρχεται από μηλογαλακτικά βακτήρια. Είναι ένας εστέρας που έχει μελετηθεί για την παρουσία του κυρίως σε ερυθρούς οίνους.

Επίσης σε όλα τα δείγματα ανιχνεύθηκαν ο μονοαιθυλεστέρας και ο διαιθυλεστέρας του βουτανοδιϊκού οξέος. Οι συγκεντρώσεις τους όπως διαφαίνεται στο πίνακα, είναι αρκετά υψηλές σε όλα τα κρασιά συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις των υπολοίπων εστέρων. Ο διαιθυλεστέρας του βουτανοδιϊκού οξέος δίνει αρώματα φρουτώδη και καραμέλας.

Ακόμη προσδιορίστηκαν και οι διαιθυλεστέρες του μηλικού οξέος και του 3-μεθυλομηλικού οξέος, αλλά σε μικρότερες συγκεντρώσεις από τους δύο προηγούμενους. Ο τελευταίος έχει άρωμα σταφυλιού και ανιχνεύεται πολύ συχνά στα σταφύλια και στο μούστο.

Εκτός από τους αιθυλεστέρες που αναφέρθηκαν παραπάνω, στα δείγματα ανιχνεύτηκαν και οξικοί εστέρες ανώτερων αλκοολών και πιο συγκεκριμένα ο οξικός ισοαμυλεστέρας (άρωμα μπανάνας), ο οξικός εστέρας της 2-μεθυλοβουτανόλης και ο οξικός φαινυλαιθυλεστέρας.

Σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκαν επίσης και κάποιες φουρανικές ενώσεις, σε μικρές όμως συγκεντρώσεις. Οι κυριότερες ήταν η φουρφουράλη, η 5 μεθυλοφουρφουράλη, η 3-φουραλδεΐδη, το 3-φουρανοκαρβοξυλικό οξύ, ο αιθυλεστέρας του 2-φουρανοκαρβοξυλικού οξέος. Η φουρφουράλη ανιχνεύτηκε σε όλα τα δείγματα και εκχυλίζεται στο κρασί κατά την παλαίωση του σε δρύινα βαρέλια. Δίνει αρώματα ψημένου και καραμέλας με ελαφρά φαινολική απόχρωση. Το 2-φουρανοκαρβοξυλικό οξύ εντοπίστηκε σε πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση. Είναι ένας μεταβολίτης του σακχαρομύκητα *Saccharomyces cerevisiae*, έχει οσμή γλυκιά, λιπαρή, πώδη. Επίσης, βρίσκουμε την 5 μεθυλοφουρφουράλη (άρωμα γλυκό, καραμέλας, ψωμιού).

Ακόμα, ταυτοποιήθηκαν σε μικρή συγκέντρωση και κάποιες φαινολικές ενώσεις, όπως ο αιθυλεστέρας του κουμαρικού οξέος, το ισοβανιλικό οξύ (άρωμα γλυκό, κρεμώδες, φαινολικό, με αποχρώσεις βανίλιας) και το 4-ακετοκινναμικό οξύ.

Επίσης, προσδιορίστηκαν σε κάποια δείγματα κάποιες θειούχες ενώσεις, σε πολύ χαμηλή όμως συγκέντρωση με κυριότερη την μεθειονόλη (οσμή θειώδης, κρεμμυδιού, σούπας λαχανικών).

Τέλος ανιχνεύθηκαν και κάποιες ακετάλες όπως η διμεθυλακετάλη της φορμαλδεΐδης η προπιοναλδεΐδη διαιθυλακετάλη και η αιθυλ, αμυλ ακετάλη της ακεταλδεΐδης. Οι τελευταίες ανιχνεύονται εκτός από το κρασί και σε άλλα αλκοολούχα ποτά όπως ουίσκι, μπράντυ, ρούμι.

Συμπερασματικά, από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι σε όλα τα δείγματα Βιδιανού που αναλύθηκαν ανιχνεύθηκαν σχεδόν οι ίδιες ενώσεις, που αποτελούν και ταυτότητα αυτών καθώς προέρχονται από την ίδια γεωγραφική ζώνη και από την ίδια ποικιλία. Θα μπορούσε επίσης να θεωρηθεί ότι οι μικρές διαφορές στις συγκεντρώσεις οφείλονται στη διαφορετική καλλιεργητική φροντίδα, αλλά και στον τρόπο οινοποίησης που υφίστανται τα συγκεκριμένα κρασιά.

Οι βασικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν ήταν αλκοόλες και οξέα με τους αντίστοιχους εστέρες. Στα δείγματα που αναλύθηκαν παρατηρείται η ύπαρξη μεγάλου αριθμού εστέρων. Οι εστέρες αποτελούν καθοριστικές ενώσεις για τη διαμόρφωση του αρώματος των οίνων και σε αυτούς οφείλεται ο φρουτώδης χαρακτήρας που παρουσιάζουν τα δείγματα της ποικιλίας Βιδιανό.

Ταυτόχρονα η παρουσία ανώτερων αλκοολών, όπως η ισοαμυλική αλκοόλη και η 1-πεντανόλη, αλλά και αρωματικών αλκοολών όπως η 2-φαινυλαιθανόλη, η τυροσόλη και η βενζυλική αλκοόλη σε σημαντικές συγκεντρώσεις, ενισχύει τον φρουτώδη χαρακτήρα αλλά και αποδίδει αρώματα ανθέων και βοτανικά στους οίνους αυτής της ποικιλίας.

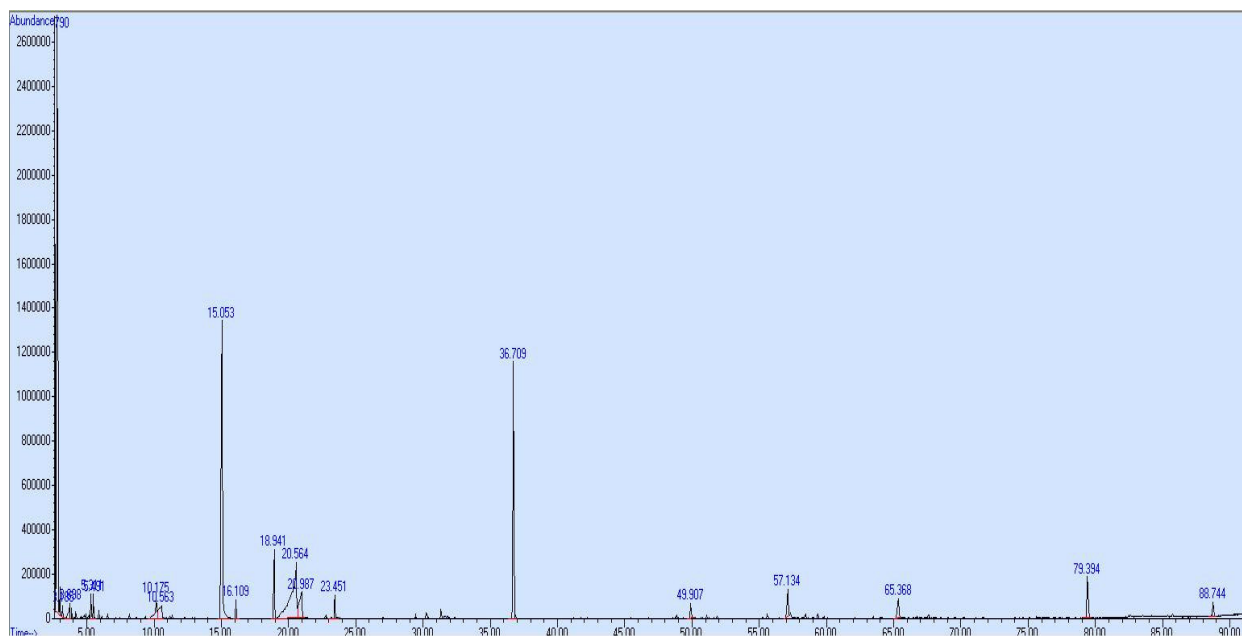
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΕ GC/MS

ΟΝΟΜΑ ΕΝΩΣΗΣ	ΔΕΙΓΜΑ Α	ΔΕΙΓΜΑ Β	ΔΕΙΓΜΑ Γ	ΔΕΙΓΜΑ Δ	ΔΕΙΓΜΑ Ε	ΔΕΙΓΜΑ ΣΤ
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-	4,63	-	-	-	-	0,34
1-Butanol, 3-methyl- (Isoamyl alcohol)	21,73	9,74	-	6,27	4,11	7,69
1-Butanol, 2-methyl-, (S)-	0,615	4,73	1,295	9,46	0,995	2,035
1,3-Dioxane, 2-methyl-	0,34	-	-	2725	-	-
Butanoic acid, 3-hydroxy-, ethyl ester	0,11	0,02	0,14	0,07	0,04	0,02
Methylal	0,165	-	0,06	0,09	0,07	0,06
Furan, 2,5-diethoxytetrahydro-	0,075	-	-	-	-	-
1-Hexanol	0,48	0,37	0,205	0,26	0,185	0,09
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	0,43	0,49	0,92	0,6	0,65	0,275
Propane, 1,1-diethoxy	0,227	-	-	0,32	-	-
Pentanethioic acid, S-propyl ester	0,09	-	-	-	0,06	0,04
1-Propanol, 3-(methylthio)-	0,04	0,05	-	0,07	0,043	0,06
Pentane, 1-(1-ethoxyethoxy)-	0,04	-	-	0,07	-	-
Hexanoic acid	1,105	0,95	0,49	0,86	0,935	0,58
Hexanoic acid, ethyl ester	0,68	-	0,4	2,42	0,765	0,27
Acetic acid, hexyl ester	0,03	0,05	0,03	0,78	0,095	0,87
Disulfide, bis(1-methylethyl)	0,005	-	-	-	-	-
Benzyl alcohol	0,05	0,52	0,27	0,14	0,43	0,34
2-Isobutylthiazole	0,07	-	-	0,83	-	-
Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	0,02	0,06	0,06	0,04	0,07	0,08
Phenylethyl Alcohol	14,49	18,23	4,64	0,06	7,67	7,18
Butanedioic acid, diethyl ester	1,94	1,41	0,3	21,44	1,22	0,82
Butanedioic acid, monoethyl ester	10,62	1,85	1,58	6,64	1,16	2,84
Octanoic acid	2,8	2,12	0,87	4,67	1,82	1,4
Butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester, (±)-	0,83	0,3	0,26	-	0,45	0,37
Succinic acid, 2-hydroxy-3-methyl-, diethyl ester	0,13	0,15	0,11	5,92	0,17	0,07
n-Decanoic acid	0,28	1,35	0,71	0,64	0,905	0,82
Decanoic acid, ethyl ester	0,25	0,28	0,24	1,39	0,265	0,22
1-Carbobenzyloxy-3-hydroxyproline amide	0,06	-	-	0,36	-	-
Butylated Hydroxytoluene	8,9	7,13	3,44	2,46	0,93	0,72

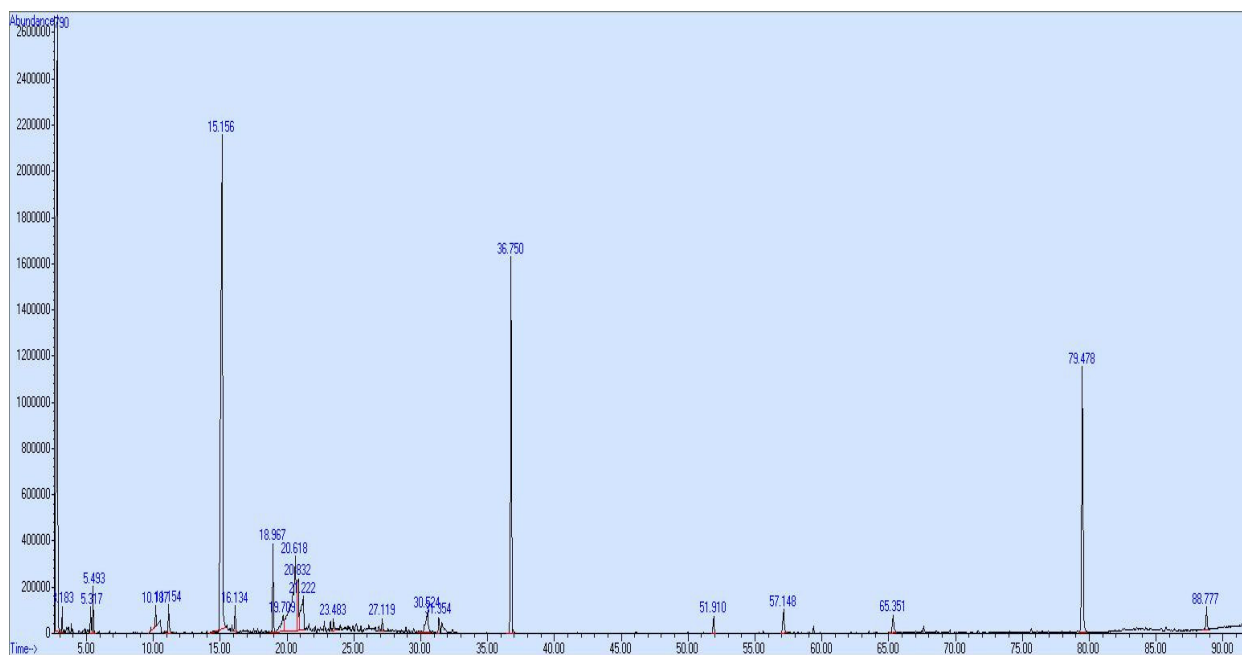
p-Hydroxycinnamic acid, ethyl ester	0,64	0,05	0,06	3,51	0,05	1,42
n-Hexadecanoic acid	1,2	1,48	0,46	2,58	1035	0,52
Hexadecanoic acid, ethyl ester	0,14	0,5	0,45	0,25	0,47	0,18
Isopropyl palmitate	0,05	-	-	-	-	-
(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester	1,21	-	-	-	-	-
Octadecanoic acid, ethyl ester	0,1	-	-	-	0,08	-
2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	0,07	-	-	-	-	-
Squalene	1,005	0,56	-	0,74	0,43	0,058
Di-n-decylsulfone	1,005	-	-	-	-	-
Butanoic acid, 2-hydroxy-2-methyl-, methyl ester	11,04	-	-	-	-	-
1-Pentanol	0,49	14,55	10,2	25,79	14,62	4,29
1,3-Dioxane, 2-methyl-	0,34	-	-	-	-	-
1,3-Dioxane, 2,4-dimethyl-	0,02	-	-	-	-	-
Butanoic acid, ethyl ester	0,55	0,155	0,13	0,74	0,33	0,08
Furfural	0,03	-	0,007	0,16	0,07	0,12
1-Butanol, 2-ethyl-	0,03	-	-	0,16	0,08	0,02
Butanoic acid, 3-methyl-	0,4	0,21	0,03	0,2	0,183	0,075
3-Hexen-1-ol, (Z)-	0,149	0,05	0,13	0,174	0,068	0,11
3-Methyl-1-pentanol	0,02	-	0,015	0,04	0,03	0,013
Butanoic acid, 2-methyl-	0,14	-	0,05	0,115	0,07	0,16
Thiomorpholine	0,03	-	-	-	-	-
1-Butanol, 2-methyl-, acetate	0,04	0,03	0,09	0,06	0,06	0,01
Methyl ethyl disulfide	-	0,004	-	-	-	-
1-Propanol, 3-ethoxy-	0,17	0,05	0,04	0,34	0,03	0,02
Mesitylene	-	0,235	-	-	0,04	0,08
2-Butenoic acid, 3,7-dimethyl-6-octenyl ester	-	0,03	-	-	-	0,05
Octanoic acid, ethyl ester	3,65	4,45	1,99	6,18	6125	2,11
Acetic acid, 2-phenylethyl ester	-	0,25	0,29	-	0,05	-
2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-	-	0,396	-	-	-	-
Benzeneethanol, 4-hydroxy	0,43	0,68	0,1	2,63	2,44	0,57
1-Butanamine, N-nitro-	-	0,13	-	0,11	0,18	-
Tryptophol	0,42	0,12	0,08	0,48	0,135	0,42
Tetradecanoic acid	-	0,1	-	-	-	-
2,3-Butanediol	-	-	0,14	0,4	0,09	0,04
Butanoic acid	0,03	0,04	0,06	0,66	0,608	0,57

Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	-	-	0,03	-	-	-
4-Hydroxycinnamic acid (p-Coumaric acid)	-	-	0,09	0,88	0,33	0,71
Hydroxylamine, O-decyl-	-	-	0,35	-	-	-
Pentanoic acid, 3-methyl-	-	-	-	0,14	0,108	-
2-Butanol	-	-	-	0,002	0,004	-
3-Furaldehyde	0,072	0,025	0,1	0,04	0,06	0,01
1,3-Butanediol, (S)-	-	-	-	0,14	0,1	0,04
Octadecanoic acid	1,16	1,17	0,25	3,29	2,53	1,75
Sorbic Acid	-	-	-	0,64	0,62	-
Pentyl acetoacetate	-	-	-	0,06	0,008	-
2-Propanamine, N-ethyl-	-	-	-	0,01	-	-
3-Furancarboxylic acid	-	0,32	0,24	0,45	0,408	-
2-Furancarboxylic acid, ethyl ester	-	0,004	0,01	0,03	-	0,02
2-Propenoic acid, 3-(3,4-dihydroxyphenyl), ethyl ester	-	-	-	5,21	0,23	0,3
Hydrazine, (2-methylpropyl)-	-	-	-	0,0036	-	-
Pentanoic acid, 2-hydroxy-4-methyl-, ethyl ester	-	-	-	0,04	0,002	0,06
3(2H)-Thiophenone, dihydro-2-methyl-	-	-	-	0,03	-	-
Disulfide, 1-methylethyl propyl	-	0,04	0,01	-	0,03	-
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	-	-	0,01	0,04	0,02	-
2H-Pyran-2,6(3H)-dione	-	-	-	-	0,05	0,12
Ethanone, 1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-	0,002	0,004	-	-	0,007	-
3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid	0,01	0,03	0,009	-	0,01	-
4-Acetoxy-cinnamic acid	0,14	0,06	0,19	0,03	0,22	0,09
2-Propenoic acid, 3-(phenylthio)-, ethyl ester	1,08	1,27	0,92	0,74	1,46	1,31
1,2,3-Butanetriol	0,024	0,06	0,01	0,053	0,04	0,03
3-Phenylpropanol, 2'-hydroxy-3,3,3',4'-tetramethyl	0,19	0,07	0,26	0,03	0,08	0,11
3-Methyl-2-(2-oxopropyl)furan	-	-	-	-	-	0,01
2, 3-dihydrobenzofuran (Dihydrocoumarone)	-	-	-	-	-	0,67
2-t-Butyl-5-propyl-[1,3]dioxolan-4-one	-	-	-	-	-	0,27

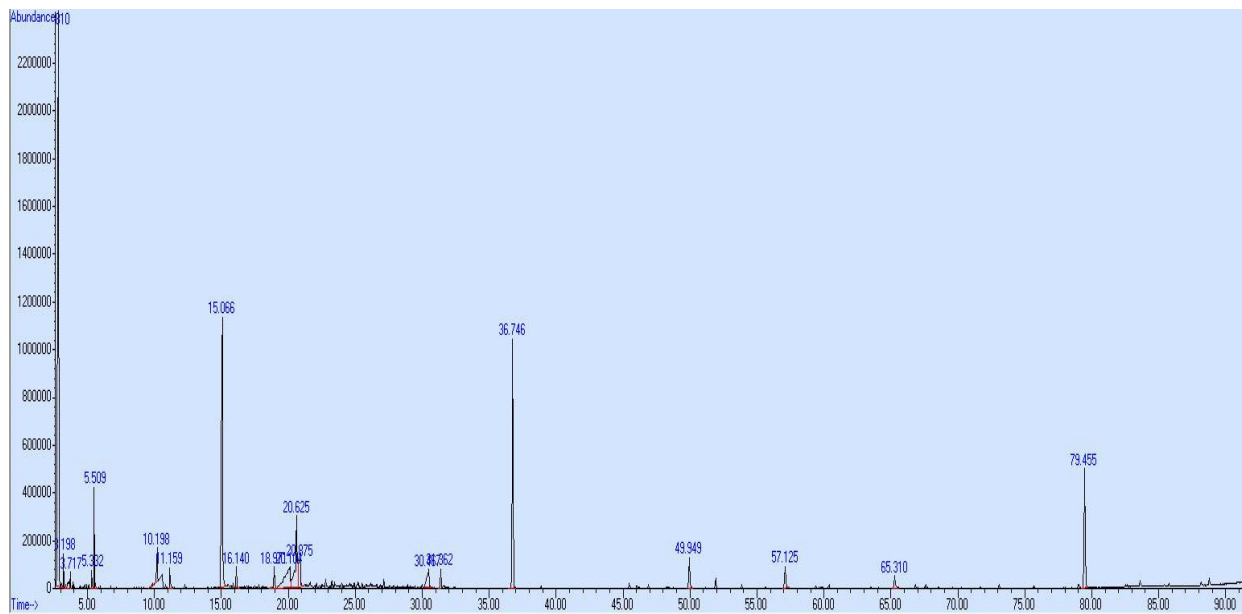
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ



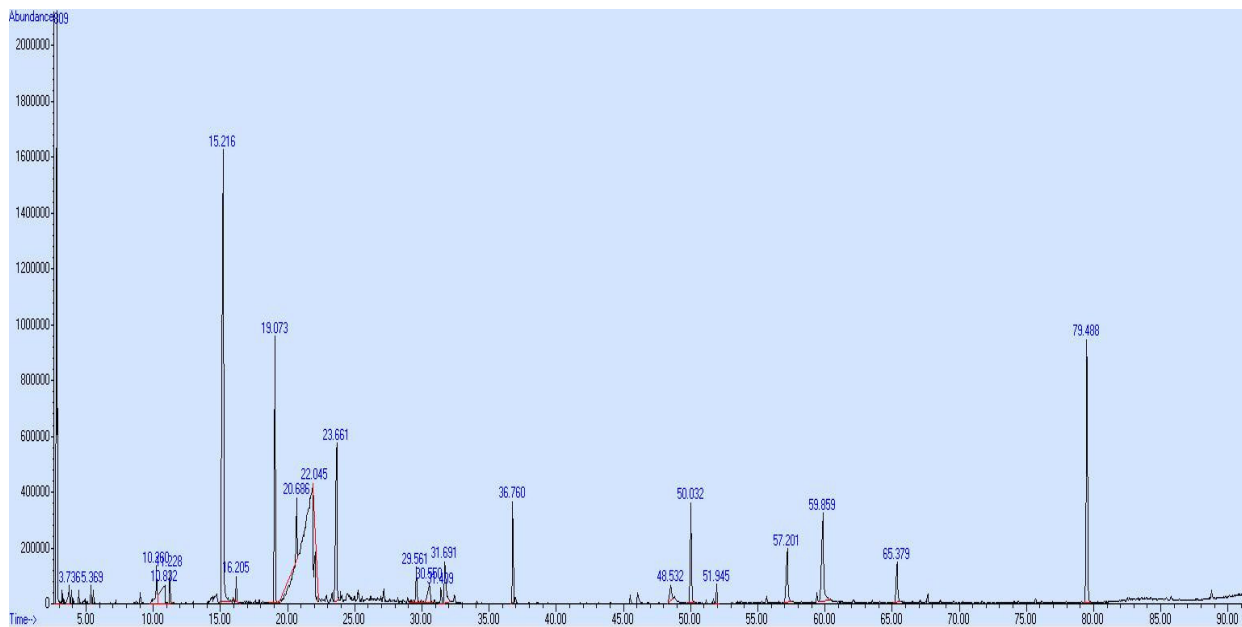
Εικόνα 7: Χρωματογράφημα δείγματος Α



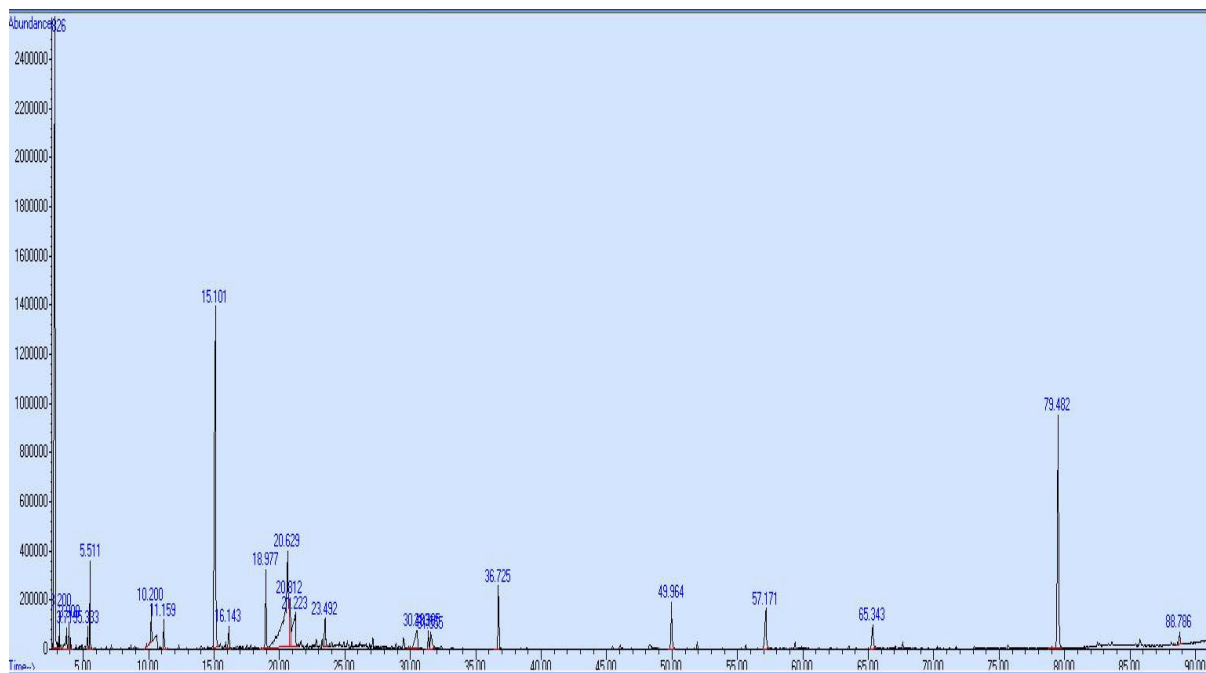
Εικόνα 8: Χρωματογράφημα δείγματος Β



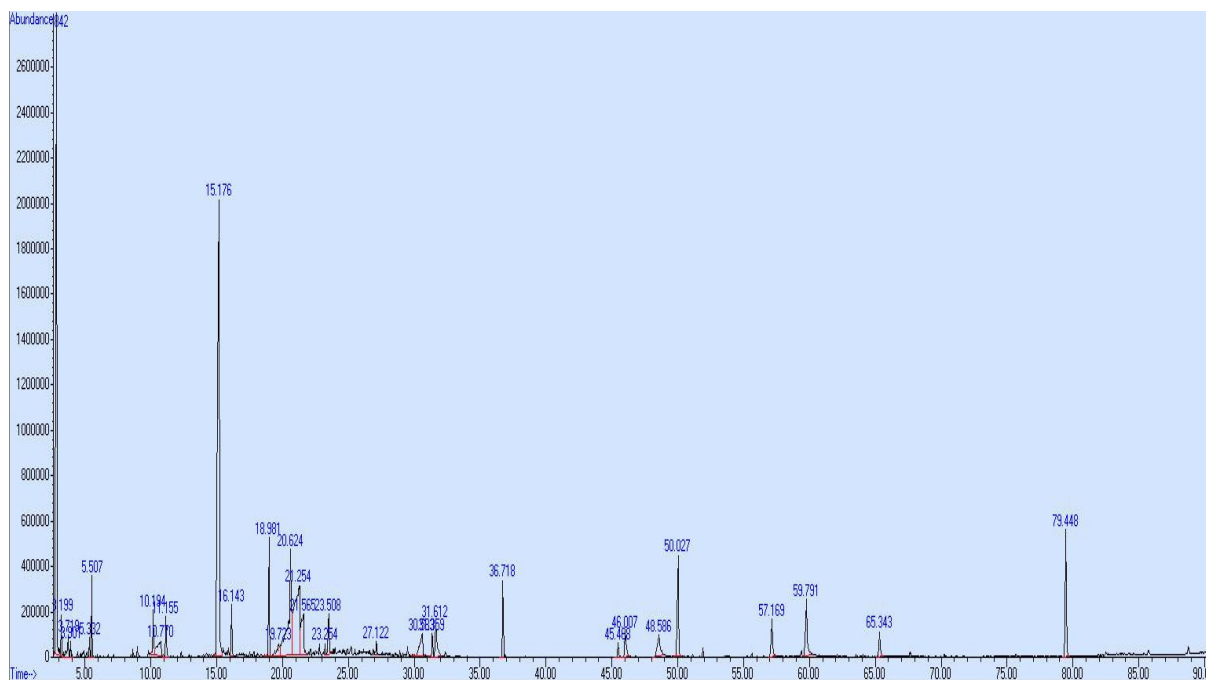
Εικόνα 9: Χρωματογράφημα δείγματος Γ



Εικόνα 10: Χρωματογράφημα δείγματος Δ



Εικόνα 11: Χρωματογράφημα δείγματος Ε



Εικόνα 12: Χρωματογράφημα δείγματος ΣΤ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία:

1. Σταυρακάκης Μ., Σταυρακάκη Μ., 2017. The Cretan Grapes, Εκδόσεις Τροπή
2. Σταύρακας Δ., Ομότιμος Καθηγητής Α.Π.Θ., 2010. Αμπελογραφία 2η έκδοση, Εκδόσεις Ζήτη.
3. Τεχνικός Φάκελος βάσει του άρθρου 118ιθ του Καν (ΕΚ) 1234/2007, Λίστα ΠΟΠ οίνων.
4. Τσακίρης Α., 4η Έκδοση, 2017. Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί, Εκδόσεις Ψυχάλου. Κεφάλαιο: η τέχνη της δοκιμασίας του κρασιού, σελίδα: 456.
5. Τσακίρης Α., 2009. Ελληνική οιογνωσία, κεφάλαια: χαρακτηριστικά Ελληνικά κρασιά & η οργανοληπτική δοκιμασία των κρασιών, σελίδες 437-440, Εκδόσεις Ψυχάλου.
6. Υπουργείο Αργοτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων- Νομοθεσία στους Οίνους ΠΟΠ-ΠΓΕ-Οίνοι ΠΟΠ- Τεχνικοί Φάκελοι με αριθμό πρωτοκόλλου: PDO-GR-A1617.
7. Φύλλο της Εφημερίδας της Κυβερνήσεως (ΦΕΚ) της Ελληνικής Δημοκρατίας, Τεύχος Β' 3276/18.09.2017. Παράρτημα Ι Οινοποιήσιμες ποικιλίες Αμπέλου ανά αμπελουργικό διαμέρισμα.

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία:

1. Amigo, J. M., Skov, T., Bro, R., Coello, J., MasPOCH, S., 2008. Solving GC-MS problems with PARAFAC2. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(8), 714–725, doi: 10.1016/j.trac.2008.05.011.
2. Ancín, C., Ayestarán, B., Corroza, M., Garrido, J., González, A., 1996. Influence of prefermentation clarification on the higher alcohol contents of wines. *Food Chemistry*, 55(3), 241–249, doi: 10.1016/0308-8146(95)00125-5.
3. Andujar-Ortiz, I., Moreno-Arribas, M. V., Martín-Álvarez, P. J., Pozo-Bayón, M. A., 2009. Analytical performance of three commonly used extraction methods for the gas chromatography–mass spectrometry analysis of wine volatile compounds. *Journal of Chromatography A*, 1216(43), 7351–7357, doi: 10.1016/j.chroma.2009.08.055.
4. Antonelli, A., Castellari, L., Zambonelli, C., Carnacini, A., 1999. Yeast Influence on Volatile Composition of Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(3), 1139–1144, doi: 10.1021/jf9807317.
5. Arias-Pérez, I., Sáenz-Navajas, M. P., de-la-Fuente-Blanco, A., Ferreira, V., Escudero, A., 2021. Insights on the role of acetaldehyde and other aldehydes in the odour and tactile nasal perception of red wine. *Food Chemistry*, 361, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.130081.
6. Avram, V., Floare, C. G., Hosu, A., Cimpoiu, C., Măruțoiu, C., Moldovan, Z., 2015. Characterization of Romanian Wines by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Analytical Letters*, 48(7), 1099–1116, doi: 10.1080/00032719.2014.974054.
7. Barrionuevo, W. R., Lanças, F. M., 2002. Comparison of Liquid-Liquid Extraction (LLE), Solid-Phase Extraction (SPE) and Solid-Phase Microextraction (SPME) for Pyrethroid Pesticides Analysis from Enriched River Water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(1), pp. 123–128, doi: 10.1007/s00128-002-0018-5.
8. Begala, M., Corda, L., Podda, G., Fedrigo, M.A., Traldi, P., 2002. Headspace Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography/Mass Spectrometry in the Analysis of the Aroma

- Constituents of “Cannonau of Jerzu” Wine. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16(11), 1086–1091.
9. Belda, I., Ruiz, J., Esteban-Fernández, A., Navascués, E., Marquina, D., Santos, A., Moreno-Arribas, M., 2017. Microbial Contribution to Wine Aroma and Its Intended Use for Wine Quality Improvement. *Molecules*, 22(2), 189, doi: 10.3390/molecules22020189.
 10. Bock, G., Benda, I., Schreier, P., 1986. Biotransformation of Linalool by *Botrytis cinerea*. *Journal of Food Science*, 51(3), 659–662, doi: 10.1111/j.1365-2621.1986.tb13904.x.
 11. Brown, R. C., Sefton, M. A., Taylor, D. K., Elsey, G. M., 2006. An odour detection threshold determination of all four possible stereoisomers of oak lactone in a white and a red wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 12(2), 115–118, doi: 10.1111/j.1755-0238.2006.tb00050.x.
 12. Bureau, S. M., Razungles, A. J., Baumes, R. L., 2000. The aroma of Muscat of Frontignan grapes: Effect of the light environment of vine or bunch on volatiles and glycoconjugates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. *Sci Food Agric* 2000; 80(14):2012-2020.
 13. Cantwell, F.F., & Losier, M., 2002. Chapter 11 Liquid—liquid extraction. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 297–340, doi: 10.1016/s0166-526x(02)80048-4.
 14. Carpena, M., Fraga-Corral, M., Otero, P., Nogueira, R. A., Garcia-Oliveira, P., Prieto, M. A., Simal-Gandara, J., 2020. Secondary Aroma: Influence of Wine Microorganisms in Their Aroma Profile. *Foods*, 10(1), 51, doi: 10.3390/foods10010051.
 15. Charrié-Duhaut, A., Burger, P., Maurer, J., Connan, J., Albrecht, P., 2009. Molecular and isotopic archaeology: Top grade tools to investigate organic archaeological materials. *Comptes Rendus Chimie*, 12(10-11), 1140–1153, doi: 10.1016/j.crci.2009.01.001.
 16. Chauhan, A., 2014. GC-MS Technique and its Analytical Applications in Science and Technology. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 5(6), doi: 10.4172/2155-9872.1000222.
 17. Cheng, G., Liu, Y., Yue, T-X., Zhang, Z-W., 2015. Comparison between aroma compounds in wines from four *Vitis vinifera* grape varieties grown in different shoot positions. *Food Science and Technology (Campinas)* 35 (2). <https://doi.org/10.1590/1678-457X.6438>.
 18. Cooke (née Brown), R. C., van Leeuwen, K. A., Capone, D. L., Gawel, R., Elsey, G. M., & Sefton, M. A., 2009. Odor Detection Thresholds and Enantiomeric Distributions of Several 4-Alkyl Substituted γ -Lactones in Australian Red Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(6), 2462–2467, doi: 10.1021/jf802866f.
 19. Corison, C. O., 1979. Must acetic acid and ethyl acetate as mold and rot indicators in grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, 30(2), 130-134.
 20. Costa Freitas, A. M., Gomes da Silva, M. D. R., Cabrita, M. J., 2012. Sampling Techniques for the Determination of Volatile Components in Grape Juice, Wine and Alcoholic Beverages. *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, 27–41, doi: 10.1016/b978-0-12-381373-2.00126-5.
 21. Cretin, B. N., Dubourdieu, D., Marchal, A., 2018. Influence of ethanol content on sweetness and bitterness perception in dry wines. *LWT - Food Science and Technology*, 87, 61–66, doi: 10.1016/j.lwt.2017.08.075.
 22. Darriet, P., Nikolantonaki, M., Schüttler, A., Rauhut, D., 2013. From compounds to sensory perception: what effects complexity and uniqueness of wine aromas. 15th Australian Wine Industry Technical Conference.
 23. Darriet, P., Thibon, C., Dubourdieu, D., 2012. Aroma and Aroma Precursors in Grape Berry. *The Biochemistry of the Grape Berry*, 2012, 111-136.

24. Deda, O., Gika, H., Raikos, N., Theodoridis, G., 2019. GC-MS-Based Metabolic Phenotyping. *The Handbook of Metabolic Phenotyping*, 137–169, doi: 10.1016/b978-0-12-812293-8.00004-9.
25. Deluc, L. G., Quilici, D. R., Decendit, A., Grimplet, J., Wheatley, M. D., Schlauch, K. A., Cramer, G. R., 2009. Water deficit alters differentially metabolic pathways affecting important flavor and quality traits in grape berries of Cabernet Sauvignon and Chardonnay. *BMC Genomics*, 10(1), 212, doi: 10.1186/1471-2164-10-212.
26. Du Plessis, H., du Toit, M., Nieuwoudt, H., van der Rijst, M., Kidd, M., Jolly, N., 2017. Effect of *Saccharomyces*, Non-*Saccharomyces* Yeasts and Malolactic Fermentation Strategies on Fermentation Kinetics and Flavor of Shiraz Wines. *Fermentation*, 3(4), 64, doi: 10.3390/fermentation3040064.
27. Dziadas, M., Jeleń, H. H., 2010. Analysis of terpenes in white wines using SPE–SPME–GC/MS approach. *Analytica Chimica Acta*, 677(1), 43–49, doi: 10.1016/j.aca.2010.06.035.
28. Dzialo, M. C., Park, R., Steensels, J., Lievens, B., Verstrepen, K.J., 2017. Physiology, ecology and industrial applications of aroma formation in yeast. *FEMS Microbiology Reviews*, 41, pp. S95-S128, fux031.
29. Englezos, V., Rantsiou, K., Cravero, F., Torchio, F., Pollon, M., Fracassetti, D., Cocolin, L., 2018. Volatile profile of white wines fermented with sequential inoculation of *Starmerella bacillaris* and *Saccharomyces cerevisiae*. *Food Chemistry*, 257, 350–360, doi: 10.1016/j.foodchem.2018.03.018.
30. Ernst, M., Silva, D. B., Silva, R. R., Vêncio, R. Z. N., Lopes, N. P., 2014. Mass spectrometry in plant metabolomics strategies: from analytical platforms to data acquisition and processing. *Natural Product Reports*, 31(6), 784, doi: 10.1039/c3np70086k.
31. Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., Ferreira, V., 2007. Analytical Characterization of the Aroma of Five Premium Red Wines. Insights into the Role of Odor Families and the Concept of Fruitiness of Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(11), 4501–4510, doi: 10.1021/jf0636418.
32. Ferreira, V., 2010. Volatile aroma compounds and wine sensory attributes. *Managing Wine Quality*, 3–28, doi: 10.1533/9781845699284.1.3.
33. Ferreira, V., López, R., Cacho, J. F., 2000. Quantitative determination of the odorants of young red wine from different grape varieties. *J. Sci. Food Agric.* 80, 1659–1667
34. Fleet, G., 2003. Yeast interactions and wine flavour. *International Journal of Food Microbiology*, 86(1-2), 11–22, doi: 10.1016/s0168-1605(03)00245-9.
35. Fracassetti, D., Vigentini, I., 2018. Occurrence and Analysis of Sulfur Compounds in Wine. *Grapes and Wines - Advances in Production, Processing, Analysis and Valorization*, doi: 10.5772/intechopen.72823.
36. Franc, C., David, F., de Revel, G., 2009. Multi-residue off-flavour profiling in wine using stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(15), 3318–3327, doi: 10.1016/j.chroma.2009.01.103.
37. Gamero, A., 2011. Study of the production and release of aromas during winemaking carried out by different *Saccharomyces* species and hybrids.
38. Geiger, W. M., & McElmurry, B. A., 2020. Gas chromatography. *Sample Introduction Systems in ICPMS and ICPOES*, 255–298, doi: 10.1016/b978-0-444-59482-2.00005-1.
39. Gilbert, J. R., McCaskill, D., Fishman, V. N., Brzak, K., Markham, D., Bartels, M. J., Lewer, P., 2013. Industrial Applications of High-Resolution GC/MS. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 403–429, doi: 10.1016/b978-0-444-62623-3.00017-4.

40. González-Barreiro, C., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J., 2014. Wine Aroma Compounds in Grapes: A Critical Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(2), 202–218, doi: 10.1080/10408398.2011.650336.
41. Gürbüz, O., Rouseff, J. M., Rouseff, R. L., 2006. Comparison of Aroma Volatiles in Commercial Merlot and Cabernet Sauvignon Wines Using Gas Chromatography–Olfactometry and Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(11), 3990–3996, doi: 10.1021/jf053278p.
42. Guth, H., 1997. Identification of Character Impact Odorants of Different White Wine Varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(8), 3022–3026.
43. Guth, H & Sies, A., 2002. Flavour of wines: Towards an understanding by reconstitution experiments and an analysis of ethanol's effect on odour activity of key compounds. *Winetitles*, Adelaide, Australia.
44. He, Y.-N., Ning, P.-F., Yue, T.-X., Zhang, Z.-W., 2016. Volatile profiles of Cabernet Gernischt wine under rain-shelter cultivation and open-field cultivation using solid-phase micro-extraction–gas chromatography/mass spectrometry. *International Journal of Food Properties*, 20(10), 2181–2196, doi: 10.1080/10942912.2016.1174711.
45. Helwi, P., Habran, A., Guillaumie, S., Thibon, C., Hilbert, G., Gomes, E., van Leeuwen, C., 2015. Vine Nitrogen Status Does Not Have a Direct Impact on 2-Methoxy-3-isobutylpyrazine in Grape Berries and Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(44), 9789–9802, doi: 10.1021/acs.jafc.5b03838.
46. Hernandez-Orte, P., Concejero, B., Astrain, J., Lacau, B., Cacho, J., Ferreira, V., 2014. Influence of viticulture practices on grape aroma precursors and their relation with wine aroma. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(4), 688–701, doi: 10.1002/jsfa.6748.
47. Hernanz, D., Gallo, V., Recamales, A., Melendezmartinez, A., Heredia, F., 2008. Comparison of the effectiveness of solid-phase and ultrasound-mediated liquid–liquid extractions to determine the volatile compounds of wine. *Talanta*, 76(4), pp. 929–935, doi: 10.1016/j.talanta.2008.04.049.
48. 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 1. Grape maturity, sugar, inoculum concentration, aeration, juice turbidity and ergosterol. *Vitis* 19, 37–5.
49. Jackson, R. S., 2008. Chemical Constituents of Grapes and Wine. *Wine Science*, 270–331, doi: 10.1016/b978-012373646-8.50009-3.
50. Javelot, C., Girard, P., Colonna-Ceccaldi, B., Vladescu, B., 1991. Introduction of terpene-producing ability in a wine strain of *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Biotechnology*, 21(3), 239–251, doi: 10.1016/0168-1656(91)90045-w.
51. Jeleń, H. H., Majcher, M., Dziadas, M., 2012. Sample Preparation for Food Flavor Analysis (Flavors/Off-Flavors). *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, 119–145, doi: 10.1016/b978-0-12-381373-2.00130-7.
52. Jiang, B., & Zhang, Z.-W., 2018. A Preliminary Study of Aroma Composition and Impact Odorants of Cabernet Franc Wines under Different Terrain Conditions of the Loess Plateau Region (China). *Molecules*, 23(5), 1096, doi: 10.3390/molecules23051096
53. Kałużna-Czaplińska, J., 2011. Current medical research with the application of coupled techniques with mass spectrometry. *Medical Science Monitor*.

54. Karabagias, I. K., Sykalia, D., Mannu, A., Badeka, A. V., 2020. Physico-chemical parameters complemented with aroma compounds fired up the varietal discrimination of wine using statistics. *European Food Research and Technology* 246, pages 2233–2248.
55. Kladou, S., Psimouli, M., Kapareliotis, I., 2020. The role of brand architecture and brand heritage for family-owned wineries: the case of Crete, Greece. Boğaziçi University, Hisar Campus, Bebek, Istanbul. *Int. J. Entrepreneurship and Small Business*, Vol. 41, No. 3, the American College of Greece.
56. Klemz, A. C., Weschenfelder, S. E., Lima de Carvalho Neto, S., Pascoal Damas, M. S., Toledo Viviani, J. C., Mazur, L. P., Guelli U. de Souza, S. M. A., 2021. Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 199, 108282, doi: 10.1016/j.petrol.2020.108282.
57. Koundouras, S., Marinos, V., Gkoulioti, A., Kotseridis, Y., van Leeuwen, C., 2006. Influence of Vineyard Location and Vine Water Status on Fruit Maturation of Nonirrigated Cv. Agiorgitiko (*Vitis vinifera* L.). Effects on Wine Phenolic and Aroma Components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(14), 5077–5086, doi: 10.1021/jf0605446.
58. Kumar, D., Singh, B., Baudh, K., Korstad, J., 2015. Bio-oil and Biodiesel as Biofuels Derived from Microalgal Oil and Their Characterization by Using Instrumental Techniques. *Algae and Environmental Sustainability*, 87–95, doi: 10.1007/978-81-322-2641-3_7.
59. Kyle, P. B., 2017. Toxicology: GCMS. *Mass Spectrometry for the Clinical Laboratory*, 131–163, doi: 10.1016/b978-0-12-800871-3.00007-9.
60. Lambrechts, M. G., Pretorius, I. S., 2019. Yeast and its Importance to Wine Aroma - A Review. *South African Journal of Enology & Viticulture*, 21(1), doi: 10.21548/21-1-3560.
61. Lazarakis, K., 2005. *The Wines of Greece*, Mitchell Beazley.
62. Leary, P. E., Kammrath, B. W., Lattman, K. J., Beals, G. L., 2019. Express: Deploying Portable Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS) to Military Users for the Identification of Toxic Chemical Agents in Theater. *Applied Spectroscopy*, doi: 10.1177/0003702819849499.
63. Liu, J., Zhu, X.-L., Ullah, N., Tao, Y.-S., 2017. *Journal of Food Science* Vol. 82, Nr. 2.
64. Liu, S-Q., & Pilone, G., 2000. An overview of formation and roles of acetaldehyde in winemaking with emphasis on microbiological implications. *International Journal of Food Science & Technology* 35:49–61.
65. Lorenzo, M., & Pico, Y., 2017. Gas Chromatography and Mass Spectroscopy Techniques for the Detection of Chemical Contaminants and Residues in Foods. *Chemical Contaminants and Residues in Food*, 15–50, doi: 10.1016/b978-0-08-100674-0.00002-3.
66. Loscos, N., Hernández-Orte, P., Cacho, J., Ferreira, V., 2007. Release and formation of varietal aroma compounds during alcoholic fermentation from nonfloral grape odorless flavor precursors fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(16), 6674–84.
67. Lukić, I., Jedrejčić, N., Kovačević Ganić, K., Staver, M., Peršurić, Đ., 2015. Phenol and Aroma Composition of White Wines Produced by Prolonged Fermentative Maceration and Maturation in Wooden Barrels. *Food Technology and Biotechnology*, doi: 10.17113/ftb.53.04.15.4144.
68. Mahattanatawee, K., Rouseff, R., Valim, M. F., Naim, M., 2005. Identification and Aroma Impact of Norisoprenoids in Orange Juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(2), 393–397, doi: 10.1021/jf049012k.
69. Mani, D., Kalpana, M.S., Patil, D. J., Dayal, A. M., 2017. Organic Matter in Gas Shales. *Shale Gas*, 25–54, doi: 10.1016/b978-0-12-809573-7.00003-2.

70. Marais, J., 1983. Terpenes in the Aroma of Grapes and Wines: A Review. Viticultural and Oenological Research Institute.
71. Marín-San Román, S., Rubio-Bretón, P., Pérez-Álvarez, E. P., Garde-Cerdán, T., 2020. Advancement in analytical techniques for the extraction of grape and wine volatile compounds. *Food Research International*, 137, 109712.
72. Mc Carthy, M., & Coombe, B., 1985. Water status and wine grape quality. *Acta Horticulturae*. 171:447-456
73. Medeiros, P., 2018. Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS). *Encyclopedia of Geochemistry*, pp 530-535.
74. Mestres, M., Busto, O., Guasch, J., 2000. Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. *Journal of Chromatography A*, 881(1-2), 569–581, doi: 10.1016/s0021-9673(00)00220-x.
75. Metafa, M., & Economou, A., 2013. Chemometrical development and comprehensive validation of a solid phase microextraction/gas chromatography–mass spectrometry methodology for the determination of important free and bound primary aromatics in Greek wines. *Journal of Chromatography A*, 1305, 244–258, doi: 10.1016/j.chroma.2013.07.005.
76. Meyer, V. R., 2005. Chromatography Overview. *Encyclopedia of Analytical Science*, 89–98, doi: 10.1016/b0-12-369397-7/00090-x.
77. Mina, M., & Tsaltas, D., 2017. Contribution of Yeast in Wine Aroma and Flavour. *Yeast - Industrial Applications*, doi: 10.5772/intechopen.70656.
78. Molina, A. M., Guadalupe, V., Varela, C., Swiegers, J. H., Pretorius, I. S., Agosin, E., 2009. Differential synthesis of fermentative aroma compounds of two related commercial wine yeast strains. *Food Chemistry*, 117(2), 189–195, doi: 10.1016/j.foodchem.2009.03.11.
79. Mottram, D. S., & Elmore, J. S., 2003. Sensory Evaluation| Aroma. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 5174–5180, doi: 10.1016/b0-12-227055-x/01068-3.
80. Mozzon, M., Savini, S., Boselli, E., Thorngate, J. H., 2016. The herbaceous character of wines. *Italian Journal of Food Science*, 28(2):190-207.
81. Muñoz-González, C., Rodríguez-Bencomo, J. J., Moreno-Arribas, M. V., Pozo-Bayón, M. Á., 2011. Beyond the characterization of wine aroma compounds: looking for analytical approaches in trying to understand aroma perception during wine consumption. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(5), 1497–1512, doi: 10.1007/s00216-011-5078-0.
82. Nič, M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A., McNaught, A., 2009. IUPAC Compendium of Chemical Terminology, doi: 10.1351/goldbook.
83. Noguerol-Pato, R., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J., 2009. Quantitative determination and characterisation of the main odourants of Mencía monovarietal red wines. *Food Chemistry*, 117(3), 473–484, doi: 10.1016/j.foodchem.2009.04.014.
84. Obeidat, Y., 2021. The Most Common Methods for Breath Acetone Concentration Detection: A Review. *IEEE Sensors Journal*, 1–1, doi: 10.1109/jsen.2021.3074610.
85. Ortega-Heras, M., González-SanJosé, M. ., Beltrán, S., 2002. Aroma composition of wine studied by different extraction methods. *Analytica Chimica Acta*, 458(1), 85–93, doi: 10.1016/s0003-2670(01)01526-4
86. Panighel, A., & Flamini, R., 2014. Applications of Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (SPME-GC/MS) in the Study of Grape and Wine Volatile Compounds. *Molecules*, 19(12), 21291–21309.

87. Park, H.-J., Lee, S., Song, S., & Kim, Y.-S., 2013. Characterization of Volatile Components in Makgeolli, a Traditional Korean Rice Wine, with or without Pasteurization, During Storage. *Molecules*, 18(5), 5317–5325.
88. Pascual, G. A., Serra, I., Calderón-Orellana, A., Laurie, V. F., López, M. D., 2017. Changes in concentration of volatile compounds in response to defoliation of Muscat of Alexandria grapevines grown under a traditional farming system. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 77(4), 373–381, doi: 10.4067/s0718-58392017000400373.
89. Peinado, R. A., Moreno, J., Bueno, J. E., Moreno, J. A., Mauricio, J. C., 2004. Comparative study of aromatic compounds in two young white wines subjected to pre-fermentative cryomaceration. *Food Chemistry*, 84(4), 585–590, doi: 10.1016/s0308-8146(03)00282-6.
90. Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C., 2009. Miniaturized preconcentration methods based on liquid–liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(1), 1–15.
91. Pereira, A., Fraga, M., Paula Garcia-Oliveira, Carpena, M., Cecilia Jimenez-Lopez, Catarina Lourenço-Lopes, Barros L., Isabel C. F. R. Ferreira, Miguel Angel Prieto, Jesus Simal-Gandara, 2020. Management of Wine Aroma Compounds: Principal Basis and Future Perspectives. *Chemistry and Biochemistry of Winemaking, Wine Stabilization and Aging*, Edited by Fernanda Cosme, Fernando M. Nunes and Luís Filipe-Ribeiro.
92. Perestrelo, R., Silva, C., Pereira, J., Câmara, J. S., 2016. Wines: Madeira, Port and Sherry Fortified Wines – The Sui Generis and Notable Peculiarities. Major Differences and Chemical Patterns. *Encyclopedia of Food and Health*, 534–555, doi: 10.1016/b978-0-12-384947-2.00758-3.
93. Pérez-Oliviero, S. J., Pérez-Pont, M. L., Conde, J. E., Pérez-Trujillo, J. P., 2014. Determination of Lactones in Wines by Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2014, 1–10, doi: 10.1155/2014/863019.
94. Piggott, J. R., Conner, J. M., Melvin, J. L., 1995. The contribution of oak lactone to the aroma of wood-aged wine. *Developments in Food Science*, 1695–1702, doi: 10.1016/s0167-4501(06)80258-x.
95. Pons, A., Mouakka, N., Deliere, L., Crachereau, J. C., Davidou, L., Sauris, P., Darriet, P., 2018. Impact of *Plasmopara viticola* infection of Merlot and Cabernet Sauvignon grapes on wine composition and flavor. *Food Chemistry*, 239, 102–110, doi: 10.1016/j.foodchem.2017.06.08.
96. Qian, X., Lan, Y., Han, S., Liang, N., Zhu, B., Shi, Y., Duan, C., 2020. Comprehensive investigation of lactones and furanones in icewines and dry wines using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. *Food Research International*, 109650, doi: 10.1016/j.foodres.2020.109650.
97. Querol, A., Jimenez, M., Huerta, T., 1990. Microbiological and Enological Parameters during Fermentation of Musts from Poor and Normal Grape-Harvests in the Region of Alicante (Spain). *Journal of Food Science*, 55(6), 1603–1606, doi: 10.1111/j.1365-2621.1990.tb03580.x.
98. Rapp, A., 1998. Volatile flavour of wine: correlation between instrumental analysis and sensory perception. *Nahrung* 42, 351–363.
99. Reynolds, A. G., 2010. Viticultural and vineyard management practices and their effects on grape and wine quality. *Managing Wine Quality*, 365–444, doi: 10.1533/9781845699284.3.365.

100. Ribereau-Gayon, P., Glories Y., Dubourdieu, D., Maujean, A., 2006. Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine - Stabilization and Treatments, 2nd Edition.
101. Ristic, R., Boss, P., Wilkinson, K., 2015. Influence of Fruit Maturity at Harvest on the Intensity of Smoke Taint in Wine. *Molecules*, 20(5), 8913–8927, doi: 10.3390/molecules20058913.
102. Robinson, J., Harding, J., Vouillamoz, J., 2012. Wine Grapes: A Complete Guide to 1,368 Vine Varieties, including their Origins and Flavours.
103. Rockwood, A. L., Kushnir, M. M., Clarke, N. J., 2018. Mass Spectrometry. Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry, 33–65. doi:10.1016/b978-0-12-816063-3.00002-5.
104. Romano, P., Braschi, G., Siesto, G., Patrignani, F., Lanciotti, R., 2022. Role of Yeasts on the Sensory Component of Wines. *Foods*.
105. Ronald, S. J., 2009. Wine tasting: A professional handbook, second edition. Food Science and technology, International series. Chapter 1: Introduction, pp 10.
106. Roujou de Boubée, D., Cumsille, A. M., Pons, M., and Dubourdieu, D., 2002. Location of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine in Cabernet Sauvignon grape bunches and its extractability during vinification. *Am. J. Enol. Vitic.* 53, 1–5.
107. Ryan, D., Prenzler, P. D., Saliba, A. J., Scollary, G. R., 2008. The significance of low impact odorants in global odour perception. *Trends in Food Science & Technology*, 19(7), 383–389, doi: 10.1016/j.tifs.2008.01.007.
108. Sánchez-Palomo, E., Alañón, M. E., Díaz-Maroto, M. C., González-Viñas, M. A., Pérez-Coello, M. S., 2009. Comparison of extraction methods for volatile compounds of Muscat grape juice. *Talanta*, 79(3), 871–876, doi: 10.1016/j.talanta.2009.05.019.
109. Santos, F. J. & Galceran, M. T., 2003. Modern developments in gas chromatography–mass spectrometry-based environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1000(1-2), 125–151, doi: 10.1016/s0021-9673(03)00305-4.
110. Schreier, P., & Jennings, W. G., 1979. Flavor composition of wines: A review. *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 12(1), 59–111, doi: 10.1080/10408397909527273.
111. Schulthess, D., & Ettliger, L., 1978. Influence of the concentration of branched chain amino acids on the formation of fusel alcohols. *Journal of the Institute of Brewing*, 84(4), 240–243, doi: 10.1002/j.2050-0416.1978.tb03881.x.
112. Selli, S., Canbas, A., Varlet, V., Kelebek, H., Prost, C., Serot, T., 2008. Characterization of the Most Odor-Active Volatiles of Orange Wine Made from a Turkish cv. Kozan (*Citrus sinensis* L. Osbeck). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(1), 227–234, doi: 10.1021/jf072231w.
113. Shinohara, T., 1985. Gas chromatographic analysis of volatile fatty acids in wines. *Agricultural and Biological Chemistry*, 49(7), 2211-2212, <http://dx.doi.org/10.1271/bbb1961.49.2211>.
114. Shreyas S. Kolapkar, Michigan Technological University, 2018. Pyrolysis of Fiber-Plastic Waste Blends.
115. Skoog, D.A., Holler, F. J., Crouch, S. R., 2007. Μετάφραση, Επιστημονική Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης: Μιλτιάδης Ι. Καραγιάννης, Κωνσταντίνος Ηλ. Ευσταθίου. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης 6η Έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη. Ι) Κεφάλαιο 20: Φασματοσκοπία Μοριακών Μαζών - σελ. 639-640, σελ. 654, ΙΙ) Κεφάλαιο 26: Εισαγωγή στους

- Χρωματογραφικούς Διαχωρισμούς - σελ. 873, III) Κεφάλαιο 27: Αεριοχρωματογραφία - σελ. 906-916, σελ. 924-925.
116. Sneddon, J., Masuram, S., Richert, J. C., 2007. Gas chromatography-mass spectrometry-basic principles, instrumentation and selected applications for detection of organic compounds. *Anal.Lett.* 40 (6), 1003–1012, <http://dx.doi.org/10.1080/00032710701300648>.
 117. Soria, A. C., Rodríguez-Sánchez, S., Sanz, J., Martínez-Castro, I., 2014. Gas Chromatographic Analysis of Food Bioactive Oligosaccharides. *Food Oligosaccharides*, 370–398, doi: 10.1002/9781118817360.ch20.
 118. Sparkman, O. D., Penton, Z. E., Kitson, F. G., 2011. Introduction and History. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide*, 2–13, doi: 10.1016/b978-0-12-373628-4.00001-0.
 119. Speight, J. G., 2017. Sources and Types of Inorganic Pollutants. *Environmental Inorganic Chemistry for Engineers*, 231–282, doi: 10.1016/b978-0-12-849891-0.00005-9.
 120. Stauffer, E., Dolan, J. A., Newman, R., 2008. Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry. *Fire Debris Analysis*, 235–293, doi: 10.1016/b978-012663971-1.50012-9.
 121. Styger, G., Prior, B., Bauer, F. F., 2011. Wine flavor and aroma. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 38(9), 1145–1159, doi: 10.1007/s10295-011-1018-4
 122. Sutherland, K., 2018. Gas chromatography/mass spectrometry techniques for the characterisation of organic materials in works of art. *Physical Sciences Reviews*, 0(0), doi: 10.1515/psr-2018-0010.
 123. Swiegers, J. H., Bartowsky, E. J., Henschke, P. A., Pretorius, I. S., 2005. Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11(2), 139–173, doi: 10.1111/j.1755-0238.2005.tb00285.x.
 124. Tomašević, M., Ćurko, N., Gracin, L., Kovačević Ganić, K., 2016. Analysis of aroma of white wine (*Vitis vinifera* L. Pošip) by gas chromatography-mass spectrometry.
 125. Thomas, S. N., 2019. Mass spectrometry. *Contemporary Practice in Clinical Chemistry*, 171–185, doi: 10.1016/b978-0-12-815499-1.00010-7
 126. Turner, D., 2022. GC-MS Principle, Instrument and Analyses and GC-MS/MS. *Technology networks Analysis & Separations*.
 127. Ugliano, M., Bartowsky, E. J., McCarthy, J., Moio, L., Henschke, P. A., 2006. Hydrolysis and transformation of grape glycosidically bound volatile compounds during fermentation with three *Saccharomyces* yeast strains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 6322-6331.
 128. Urkude, R., Dhurvey, V., Kochhar, S., 2019. Pesticide Residues in Beverages. *Quality Control in the Beverage Industry*, 529–560. doi:10.1016/b978-0-12-816681-9.00015-1.
 129. Villiers, L., & Loots, D., 2014. Using Metabolomics for Elucidating the Mechanisms Related to Tuberculosis Treatment Failure. *Current Metabolomics*, 1(4), 306–317, doi: 10.2174/2213235x113016660006.
 130. Visan, L., Tamba-Berehoiu, R. A., Popa, C. N., Danaila-Guidea, S. M, Culea, R., 2018. Aromatic compounds in Wines. *Scientific Papers Series- Management, Economic Engineering in Agriculture and Rural Development*, 423-430.
 131. Wang, F. C.-Y., 2017. Comprehensive three-dimensional gas chromatography mass spectrometry separation of diesel. *Journal of Chromatography A*, 1489, 126–133, doi: 10.1016/j.chroma.2017.01.091.

132. Wang, S., Zhang, Q., Zhao, P., Ma, Z., Zhang, J., Ma, W., Wang, X., 2022. Investigating the effect of three phenolic fractions on the volatility of floral, fruity, and aged aromas by HS-SPME-GC-MS and NMR in model wine. *Food Chemistry: X*.
133. Want, E. J., Cravatt, B. F., Siuzdak, G., 2005. The Expanding Role of Mass Spectrometry in Metabolite Profiling and Characterization. *ChemBioChem*, 6(11), 1941–1951, doi: 10.1002/cbic.200500151.
134. Waterhouse, A. L., Sacks, G. L., Jeffery, D. W., 2016. *Understanding Wine Chemistry*. Chapter 12: Volatile Phenols, pages: 105-111, doi: 10.1002/9781118730720.ch12.
135. Wedler, H., Pemberton, R., Tantillo, D., 2015. Carbocations and the Complex Flavor and Bouquet of Wine: Mechanistic Aspects of Terpene Biosynthesis in Wine Grapes. *Molecules*, 20(6), 10781–10792, doi: 10.3390/molecules200610781.
136. Wei, G.-L., & Zeng, E. Y., 2011. Gas chromatography-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in quantifying fatty acids. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(9), 1429–1436, doi: 10.1016/j.trac.2011.05.005.
137. Williams, C., & Buica, A., 2020. Comparison of an Offline SPE–GC–MS and Online HS–SPME–GC–MS Method for the Analysis of Volatile Terpenoids in Wine. *Molecules*, 25(3), 657, doi: 10.3390/molecules25030657.
138. WSET, Level 3 Systematic Approach to Tasting Wine.
139. Yang, H.-H., Dutkiewicz, E. P., Urban, P. L., 2018. Kinetic study of continuous liquid-liquid extraction of wine with real-time detection. *Analytica Chimica Acta*, doi: 10.1016/j.aca.2018.06.072.

Διαδικτυακή Βιβλιογραφία-Ιστότοποι

Ιστότοποι:

1. ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry
2. ChemSpider, Search and share chemistry.
3. National Library of Medicine, National Center for Biotechnology Information. PubChem
4. The Good Scents Company Information System. Providing information for the Flavor, Fragrance, Food and Cosmetic industries