



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

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΑΝΙΝΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΥΤΩΝ
ΣΕ ΕΡΥΘΡΟ ΟΙΝΟ

Νίκα Μαλαματένια ΑΜ: 161135

Θωμοπούλου Νικολέττα-Ιωάννα ΑΜ: 161128

Επιβλέπων καθηγητής:

Δρ Χατζηλαζάρου Αρχοντούλα



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

BACHELOR THESIS

TANINS RESEARCH AND ADDITION
IN RED WINE

Nika Malamatenia AM: 161135

Thomopoulou Nikoleta-Ioanna AM: 161128

Supervisor:

Dr. Hatzilazarou Archontoula



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

ΔΗΛΩΣΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Οι υπογράφωντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη διπλωματική εργασία με τίτλο:

« **Μελέτη τανινών και προσθήκη αυτών σε ερυθρό οίνο** » και

βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα Καθηγητή (1^ο Μέλους Επιτροπής)	
Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα Καθηγητή (2^ο Μέλους Επιτροπής)	
Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα Καθηγητή (3^ο Μέλους Επιτροπής)	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι κάτωθι υπογράφωντες Νίκα Μαλαματένια του Ελευθέριου, με αριθμό μητρώου 161135 και Θωμοπούλου Νικολέτα-Ιωάννα του Κωνσταντίνου, με αριθμό μητρώου 161128, φοιτητές του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών, δηλώνουμε υπεύθυνα, ο καθένας ξεχωριστά, 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 σύνολό 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 μένα 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



Μαλαματένια Νίκα

Η δηλούσα



Θωμοπούλου Νικολέτα-Ιωάννα

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	13
ABSTRACT.....	14
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	16
1.1 Τα φαινολικά οξέα ή φαινολοξέα.....	17
1.2 Οι φλαβόνες.....	19
1.3 Οι ανθοκυάνες.....	20
1.4 Οι τανίνες.....	25
1.5 Το χρώμα των ερυθρών οίνων.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΤΑΝΙΝΕΣ.....	27
2.1 Δομή τανινών.....	27
2.1.1. Συμπυκνωμένες τανίνες.....	27
2.1.2. Υδρολυόμενες τανίνες.....	28
2.2 Ιδιότητες τανινών.....	30
2.2.1 Σταθεροποίηση χρώματος.....	30
2.2.2 Αντίδραση με πρωτεΐνες.....	34
2.2.3 Βελτίωση δομής.....	35
2.2.4 Αντιοξειδωτική δράση.....	36
2.2.5 Δέσμευση μερκαπτανών.....	38
2.2.6 Δέσμευση ιόντων μετάλλων.....	38
2.2.7 Αντιβακτηριδιακή δράση.....	41
2.2.8 Δέσμευση ελευθέρων ριζών	42
2.3 Φυσική προέλευση τανινών.....	42

2.3.1 Ποικιλία σταφυλιού και εδαφοκλιματικές συνθήκες.....	42
2.3.2 Οινοποιητικές τεχνικές.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΟΙΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΤΑΝΙΝΕΣ-ΩΡΙΜΑΝΣΗ.....	51
3.1 Τύποι οινολογικών τανινών και παραδείγματα σκευασμάτων στο εμπόριο.....	52
3.1.1 Γαλλοτανίνες.....	52
3.1.2 Ελλαγιτανίνες.....	54
3.1.3Α Τανίνες από το δέντρο Quebracho.....	55
3.1.3Β Τανίνες σταφυλιού.....	55
3.2 Εφαρμογή οινολογικών τανινών.....	55
3.2.1 Μέθοδος εκχύλισης.....	58
3.2.2 Τρόπος χρήσης.....	58
3.3 Βαρέλια και εναλλακτικά προϊόντα ξύλου.....	58
3.3.1 Ωρίμανση-παλαίωση σε βαρέλια.....	58
3.3.2 Βαρέλια προερχόμενα από διαφορετικά είδη ξύλου.....	62
3.3.3 Ωρίμανση με διαφορετικά προϊόντα ξύλου.....	62
3.3.4 Τύποι εναλλακτικών προϊόντων ξύλου.....	64
3.3.5 Παλαίωση οίνου με τη μέθοδο υπερήχων.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ.....	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ.....	75
5.1 ΠΕΙΡΑΜΑ 1°.....	75
5.2 ΠΕΙΡΑΜΑ 2°.....	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ.....	79
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	84
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	85

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1.1 Μονογλυκοζίτες, μονογλυκουρονοζίτες.....	20
Πίνακας 3.1: Χρήση τανινών σε γλεύκη λευκών σταφυλιών.....	56
Πίνακας 3.2: Χρήση τανινών σε λευκούς οίνους.....	57
Πίνακας 3.3: Χρήση τανινών κατά την διάρκεια ερυθρής οινοποίησης.....	57
Πίνακας 3.4: Χρήση τανινών κατά την διάρκεια παλαίωσης ερυθρών οίνων.....	58

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1.1 Φαινόλη.....	16
Εικόνα 1.2 Βενζοϊκά και κινναμωμικά οξέα.....	4
Εικόνα 1.3 π-κουμαρυλοτρυγικό οξύ, καφεΐλοτρυγικό οξύ, φερουλοτρυγικό οξύ.....	18
Εικόνα 1.4 τυροσόλη, φαινυλοαιθανόλη, τρυπτοφόλη.....	18
Εικόνα 1.5 Φλαβονόλη και φλαβονόλες: Καιμπφερόλη, κερκετίνη, μυρισετίνη.....	19
Εικόνα 1.6 Πυρόνη, βενζοπυρόνη	19
Εικόνα 1.7 Μονογλυκοζίτες, μονογλυκουρονοζίτες.....	19
Εικόνα 1.8 Φαινυλ-2 βενζοπυρίλιο, βενζοπυρίλιο, πυρίλιο.....	20
Εικόνα 1.9 Ανθοκυανιδίνη.....	21
Εικόνα 1.10 Δελφινιδίνη, πετουνιδίνη, μαλβιδίνη (οινιδίνη).....	21
Εικόνα 1.11 Πελαργονιδίνη, κυανιδίνη, πεονιδίνη.....	21
Εικόνα 1.12 Μονο-γλυκοζίτης-3 μαλβιδίνη, δι-γλυκοζίτης-3,5 μαλβιδίνη.....	22
Εικόνα 1.13 Μεταβολή της δομής των ανθοκυανιδινών σε σχέση με την οξύτητα...23	
Εικόνα 1.14 Αμφίδρομη αντίδραση αλλαγής χρώματος ανθοκυάνης με Fe ή Al σε κυανό.....	24
Εικόνα 1.15 Αμφίδρομη αντίδραση σχηματισμού άχρωμων ενώσεων ανθοκυανών με θειώδη ιόντα (SO ₃ H-)......	24
Εικόνα 1.16 Αναγωγική αντίδραση αποχρωματισμού ανθοκυανών.....	24
Εικόνα 2.1 Δομή συμπυκνωμένης τανίνης.....	28
Εικόνα 2.2 Γαλλικό και ελλαγικό οξύ.....	28
Εικόνα 2.3 Προϊόντα υδρόλυσης των υδρολυόμενων τανινών.....	29
Εικόνα 2.4 Γαλλοτανίνη.....	29
Εικόνα 2.5 Δομή υδρολυόμενης τανίνης.....	30
Εικόνα 2.6 Συμπύκνωση μεταξύ ανθοκυανών – τανινών του τύπου A-T.....	31

Εικόνα 2.7 Διμερής Κατεχίνη.....	32
Εικόνα 2.8. Πολυμερισμός μεταξύ των τανινών και των ανθοκυανών.....	33
Εικόνα 2.9 Συμπύκνωση μεταξύ προανθοκυανιδινών-ανθοκυανών του τύπου T-A.....	34
Σχήμα 2.10 Μηχανισμός θρόμβωσης των πρωτεϊνών με τις τανίνες του οίνου.....	35
Εικόνα 2.11 Μηχανισμός οξειδασικού θολώματος τυροσινάσης.....	37
Εικόνα 2.12 Μηχανισμός οξειδασικού θολώματος λακκάσης.....	37
Εικόνα 2.13 Μηχανισμός σχηματισμού σιδηρικών θολωμάτων.....	40
Εικόνα 2.14 Τομή ράγας.....	43
Εικόνα 2.15 Εγκάρσια τομή γιγάρτου και τομή κελύφους (Levadoux 1951).....	44
Εικόνα 2.16 Παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα τανινών στον οίνο.....	46
Εικόνα 2.17 Η εκχύλιση της τανίνης κατά την διάρκεια της ζύμωσης (στοιχεία του RibereauGayon, 1964).....	50
Εικόνα 3.1 Παραδείγματα οινολογικών τανινών.....	51
Εικόνα 3.2 Sumac.....	53
Εικόνα 3.3 Φασόλι σόγιας.....	53
Εικόνα 3.4 Quercusrubra.....	53
Εικόνα 3.5 1,2,3,4,6-Pentagalloyl glucose.....	54
Εικόνα 3.6 Noixdegalle.....	54
Εικόνα 3.7 Δομή τανίνης από «Quebracho».....	55
Εικόνα 3.8 Αρωματικές ενώσεις κατηγοριών woody-smoky flavornote,caramelnote.....	60
Εικόνα 3.9 Διεργασίες εντός του βαρελιού κατά την διάρκεια οξειδωτικής παλαίωσης.....	63
Εικόνα 3.10 Ωρίμανση με σύστημα μικρό-οξυγόνωσης και εναλλακτικών προϊόντων ξύλου.....	64
Εικόνα 3.11 Πούδρα δρυός.....	65

Εικόνα 3.12 Ρινίσματα δρυός με διαφορετικό βαθμού καψίματος.....	65
Εικόνα 3.13.1 Σφαιρίδια γαλλικής δρυός.....	66
Εικόνα 3.13.2 Beans.....	66
Εικόνα 3.13.3 Κύβοι.....	66
Εικόνα 3.13.4 Dominos.....	67
Εικόνα 3.14 Ράβδοι δρυός.....	67
Εικόνα 3.15 Δούγιες δρυός.....	68
Εικόνα 3.16 ‘Spiral’ δρυός.....	68
Εικόνα 3.17 Χρονική σύγκριση παραδοσιακής παλαίωσης με υπερηχητική παλαίωση.....	69
Εικόνα 4.1 Όροι που αφορούν την περιγραφή τανινών Infographic by Lani Kemp.....	71
Εικόνα 4.2 Γραφική παράσταση γευστικής ισορροπίας σε σχέση με τον τανικό χαρακτήρα του οίνου.....	73
Εικόνα 5.1 Οργανοληπτική δοκιμή.....	78

Κατάλογος διαγραμμάτων/γραφημάτων

Διάγραμμα 2.1 Περιεκτικότητα τανινών στο σταφύλι.....	44
Γράφημα 5.2.1 Γράφημα σύγκρισης κορυφών δειγμάτων: 7), 6), 5), 3).....	76
Γράφημα 5.2.2 Γράφημα σύγκρισης κορυφών δειγμάτων: 1), 4), 6).....	76
Γράφημα 5.2.3 Γράφημα σύγκρισης κορυφών δειγμάτων: 9), 8).....	77
Γράφημα 5.2.4 Γράφημα σύγκρισης κορυφών δειγμάτων: 10), 9).....	77

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι τανίνες είναι 'ενώσεις' που ανήκουν στην κατηγορία των φαινολικών συστατικών. Η εγχώρια οινική κουλτούρα έχει αλλάξει, αλλά ο όρος «τανίνη» εξακολουθεί να είναι το πιο άγνωστο, αν και είναι τόσο σημαντικό δομικό στοιχείο στην παραγωγή του οίνου. Είναι οι κύριες υπεύθυνες που δημιουργούν την αίσθηση της στυφάδας (ξηρότητας) στο στόμα.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται η διερεύνηση της ύπαρξης των φαινολικών ενώσεων στον οίνο και κατ' επέκταση η ανάλυση και αποσαφήνιση του ρόλου και των χαρακτηριστικών των τανινών σε αυτό.

Αποτελείται από δύο μέρη, ένα θεωρητικό και ένα πειραματικό. Στο θεωρητικό μέρος, αρχικά αναφέρονται γενικές πληροφορίες για τις φαινολικές ενώσεις, τις ομάδες από τις οποίες αυτές απαρτίζονται και τον ρόλο τους στο χρώμα των ερυθρών οίνων.

Στη συνέχεια, γίνεται εκτενής ανάλυση των τανινών και μελετώνται οι ομάδες που αυτές ανήκουν ανάλογα με τη δομή τους, τα είδη που κατατάσσονται, οι ιδιότητες και η δράση τους στους οίνους και τέλος η προέλευσή τους.

Στο τρίτο κεφάλαιο εξετάζονται οι τύποι των οινολογικών τανινών, η εφαρμογή των σκευασμάτων τους στο εμπόριο, η εφαρμογή και η προσθήκη τους στους οίνους, με βάση τις συγκεκριμένες μεθόδους που ακολουθούν. Επίσης, αναλύεται η συσχέτιση των φαινολών κατά την ωρίμανση-παλαίωση σε βαρέλια και αναφέρονται διαφορετικά προϊόντα ξύλου καθώς επίσης γίνεται αναφορά στην πιο σύγχρονη μέθοδο παλαίωσης οίνου με τη μέθοδο των υπερήχων.

Στο επόμενο κεφάλαιο περιγράφεται οργανοληπτικά ο χαρακτήρας των τανινών προκειμένου να τις κατανοήσουμε και να αντιληφθούμε στην πράξη, μέσω της δοκιμής του οίνου.

Το πειραματικό μέρος πλαισιώνεται με τρία διαφορετικά πειράματα που δεν σχετίζονται μεταξύ τους. Ωστόσο πραγματοποιούνται με φωτομετρική τεχνική ανάλυσης των συστατικών των δειγμάτων τους για την εκτίμηση του φαινολικού περιεχομένου τους. Το ένα από αυτά συμπεριλαμβάνει οργανοληπτικό έλεγχο ερυθρού οίνου προκειμένου να γίνει ανάλυση των φαινολικών στοιχείων και μέσω της δοκιμής του.

Λέξεις κλειδιά: τανίνες, φαινολικές ενώσεις, εκχύλιση, οίνος, στυφό, ωρίμανση, οργανοληπτικός χαρακτήρας.

ABSTRACT

Tannins are 'compounds' that belong to the category of phenolic components. The domestic wine culture has changed, but the term "tannin" is still the most unknown, although it is such an important building block in the production of wine. They are the ones that create the sensation of dryness in the mouth, what we call astringency.

In this work, the existence of phenolic compounds in wine is investigated and by extension the analysis and clarification of the role and characteristics of tannins in it.

It consists of two parts, one theoretical and one experimental. In the theoretical part, general information on phenolic compounds, the groups of which they are made up and their role in the color of red wines are first mentioned.

Afterwards, an extensive analysis of the tannins is carried out and the groups to which they belong are studied according to their structure, the species they are classified in, their properties and action in the wines and finally their origin.

In the third chapter, the types of oenological tannins, the application of their preparations in commerce, their application and addition to wines, based on the specific methods they follow, are examined. Also, the correlation of phenols during maturation-aging in barrels is analyzed and different wood products are mentioned as well as the most modern wine aging method with the ultrasound method is mentioned.

In the next chapter, the organoleptic character of tannins is described in order to understand them and perceive them in practice, through wine tasting.

The experimental part is framed by three different, unrelated experiments. However, they are carried out with a photometric analysis technique of the components of their samples to estimate their phenolic content. One of them includes organoleptic control of red wine in order to analyze the phenolic elements and through its testing..

Keywords: tannins, phenolic compounds, extraction, wine, astringency, maturation, organoleptic character.

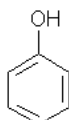
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας, διερευνάται η ύπαρξη των φαινολικών στοιχείων του κρασιού με βασικό αντικείμενο τις τανίνες. Αναλύεται η αναγκαιότητα και η σπουδαιότητα της παρουσίας τους στο κρασί, τα είδη τους και βασικές ιδιότητες καθώς επίσης και η διαφοροποίηση του οργανοληπτικού χαρακτήρα των οίνων, ανάλογα με την συγκέντρωσή τους. Γίνεται αναφορά στη χρονική περίοδο που αυτές μπορούν να προστεθούν αλλά και σε αυτές που δημιουργούνται φυσικά κατά την εκχύλιση και καθ' όλη τη διάρκεια της οινοποίησης, καθώς και ο ρόλος τους κατά την ωρίμανση. Τέλος, γίνεται η προσπάθεια να δοθεί μια απάντηση στο ερώτημα του πως τελικά προσδιορίζονται οι τανίνες, η εξήγηση του στυφού τους χαρακτήρα, οι τρόποι με τους οποίους αντιλαμβανόμαστε τις τανίνες στο στόμα και το κατά πόσο αυτό είναι αρεστό στο καταναλωτικό κοινό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Φαινολικές ονομάζονται οι ενώσεις των οποίων το μόριο περιέχεται η εξής χαρακτηριστική ομάδα φαινόλης :



Εικόνα 1.1 Φαινόλη [2]

Οι ενώσεις αυτές περιέχουν ένα σύνολο ουσιών, οι οποίες ονομάζονταν ανεπαρκώς καθορισμένα "ταννινοειδής ύλη" ή "χρωστική ύλη" ή "οινοταννίνη", λόγω του ότι για μεγάλο χρονικό διάστημα δεν ήταν απόλυτα ακριβής η γνώση της δομής τους. [1]

Σήμερα, δεν είναι πλήρης ακόμα η γνώση των φαινολικών ενώσεων, υπάρχουν ωστόσο εμφανώς αρκετά περισσότερα στοιχεία που είναι συνδεδεμένα με τη δομή και τη χημική σύσταση τους και έτσι αυτές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις παρακάτω 4 κύριες ομάδες:

- **Φαινολικά οξέα**
- **Φλαβόνες**
- **Ανθοκυάνες**
- **Τανίνες**

Τα συστατικά αυτά φέρουν την κύρια ευθύνη για το χρώμα των οίνων, καθώς παρίστανται ενεργά στη διαμόρφωση ορισμένων γευστικών χαρακτηριστικών αυτών όπως η στυφάδα και η τραχύτητα, προσφέρουν στους οίνους αντιοξειδωτική και αντιβακτηριακή προστασία και επηρεάζουν αποφασιστικά την παλαίωση και άλλες διάφορες τεχνολογικές κατεργασίες τους, όπως για παράδειγμα το κολλάρισμα. [3]

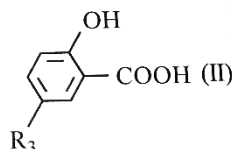
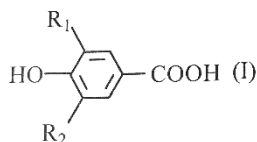
Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι φαινολικές ενώσεις προέρχονται κατά κύριο λόγο από τα στερεά μέρη του σταφυλιού, απορρέει το συμπέρασμα ότι τα συστατικά αυτά καθιστούν τη διαφοροποίηση ανάμεσα των λευκών από τους ερυθρούς οίνους. [4]

Οι ενώσεις αυτές αξίζουν την ενασχόληση τόσο στην θεωρητική όσο και στην πρακτική οινολογία.

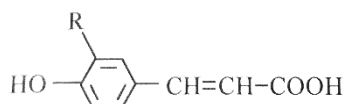
1.1 Τα φαινολικά οξέα ή φαινολοξέα

Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Τα βενζοϊκά οξέα: C₆-C₁ :



- Τα κινναμωμικά οξέα: C₆-C₃ :



Εικόνα 1.2 Βενζοϊκά και κινναμωμικά οξέα [4]

Τα σταφύλια και ο οίνος περιέχουν 7 βενζοϊκά οξέα και 3 κινναμωμικά, τα οποία αναλόγως τα υποκαθίστατά τους R, R₁, R₂ και R₃ χωρίζονται στα παρακάτω:

Βενζοϊκά οξέα I

R ₁ = R ₂ = H,		P-υδροξυβενζοϊκό	οξύ
R ₁ = OH,	R ₂ = H,	Πρωτοκατεχικό	οξύ
R ₂ = OCH ₃ ,	R ₂ = H,	Βανιλλικό	οξύ
R ₁ = R ₂ = OH,		Γαλλικό	οξύ
R ₁ = R ₂ = OCH ₃		Συριγγικό	οξύ

Βενζοϊκά οξέα II

R ₃ = H	Σαλικυλικό	οξύ
R ₃ = OH	Γεντισικό	οξύ

Κινναμωμικά οξέα

R = H	P-κουμαρικό	οξύ
R = OH	Καφεϊκό	οξύ
R = OCH ₃	Φερουλικό	οξύ

Η σημαντικότητα των φαινολοξέων έγκειται στο γεγονός ότι εμφανίζουν αντισηπτικές και αντιβιοτικές ιδιότητες (βενζοϊκό οξύ, σαλικυλικό ή ο-υδροξυβενζοϊκό οξύ) κι έχουν συντηρητική χρήση για τα τρόφιμα. Τα συγκεκριμένα οξέα ενδεχομένως συμμετέχουν ενεργά μικροβιολογικά, στη βακτηριδιακή κατάσταση του οίνου.

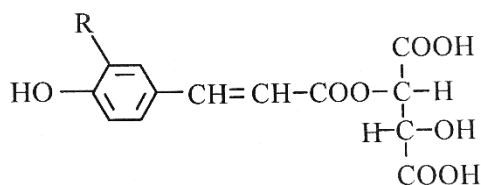
Μερικά από τα φαινολικά οξέα, κυρίως εκείνα που κατέχουν 2 φαινολικά -OH σε θέση ορθό- (καφεϊκό και γαλλικό οξύ), μία ιδιότητα τους είναι να οξειδώνονται

εύκολα και να μετατρέπονται σε κινόνες. Η απόχρωση των κινονών είναι φαιά και θεωρείται πως έχουν ενεργό μέρος στην οξειδωτική μετατροπή λευκών γλευκών και οίνων σε φαιό χρωματισμό. [12]

Τα βενζοϊκά οξέα δεν συναντώνται σε ελεύθερη μορφή στο σταφύλι. Εμφανίζονται ως σύνθετες χημικές ενώσεις αγνώστου δομής μέχρι σήμερα, σε αυτές τις ενώσεις παρόλα αυτά φαίνεται να μετέχουν και ανθοκυάνες.

Σε ελεύθερη κατάσταση παρουσιάζονται επίσης τα βενζοϊκά οξέα κατά τη διάρκεια της παλαίωσης των οίνων, όπου παρατηρείται σε αυτό το στάδιο αύξηση στην περιεκτικότητά τους και παρίστανται επίσης στη δομή των ταννινών, αποτελώντας ένα από τα βασικά συστατικά αυτών. [6],[8]

Τα κινναμωμικά οξέα δεν συναντώνται στον οίνο και τα σταφύλια μόνα τους, αλλά σε ενώσεις με τις ανθοκυάνες και το τρυγικό οξύ, με το οποίο αντιδρούν και δίνουν τα οξέα: (1) π-κουμαρυλοτρυγικό, (2) καφεΐλοτρυγικό και (3) φερουλοτρυγικό :



(1) $R=H$: π-κουμαρυλοτρυγικό οξύ

(2) $R=OH$: καφεΐλοτρυγικό οξύ

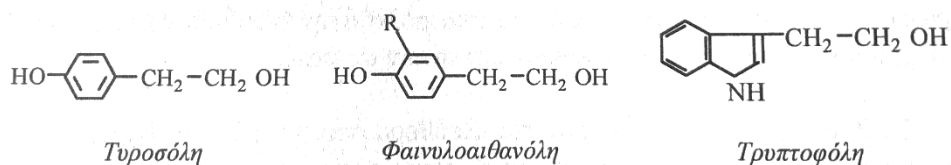
(3) $R=OCH_3$: φερουλοτρυγικό οξύ

Εικόνα 1.3 π-κουμαρυλοτρυγικό οξύ, καφεΐλοτρυγικό οξύ, φερουλοτρυγικό οξύ [8]

Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν ότι στους οίνους περιέχεται ακόμη και το χλωρογενικό οξύ, που είναι εστέρας του καφεϊκού και του κινινικού οξέος, ενώ άλλοι δεν μπόρεσαν να επιβεβαιώσουν την ύπαρξή του.[8]

Το σύνολο όλων των παραπάνω φαινολικών οξέων, ελεύθερων ή με μορφή ενώσεων, φτάνει τα 100-150 mg/l στα κόκκινα κρασιά, ενώ στα λευκά περιορίζεται στα 10-15 mg/l.

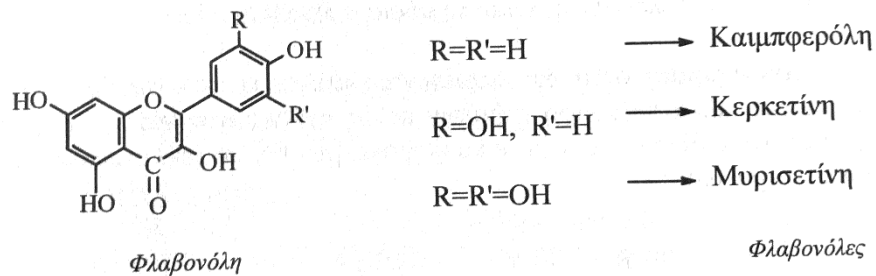
Στην κατηγορία των φαινολικών οξέων θα μπορούσαν να συγκαταλέγονται επίσης η τυροσόλη, η φαινυλοαιθανόλη ή φαινυλοαιθυλική αλκοόλη και η τρυπτοφόλη, συστατικά τα οποία φαίνεται να συμμετέχουν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου. [12]



Εικόνα 1.4 Τυροσόλη, φαινυλοαιθανόλη, τρυπτοφόλη [6]

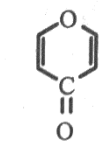
1.2 Οι φλαβόνες

Οι 3-υδροξυ-φλαβόνες ή φλαβονόλες αποτελούν τις κίτρινες χρωστικές στα μέρη των φυτών και διακρίνονται, με βάση τη μορφή που έχει ο πλάγιος δακτύλιος, σε καιμπφερόλη, σε κερκετίνη και σε μυρισετίνη.

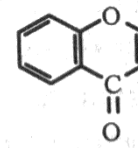


Εικόνα 1.5 Φλαβονόλη και φλαβονόλες: Καιμπφερόλη, κερκετίνη, μυρισετίνη [7]

Τα συστατικά αυτά περιέχονται στους φλοιούς από τις ράγες των σταφυλιών με τη μορφή των μονογλυκοζιτών-3 ή των μονογλυκουρονοζιτών-3.

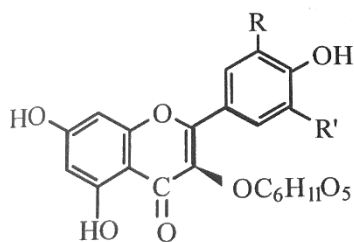


Πυρόνη

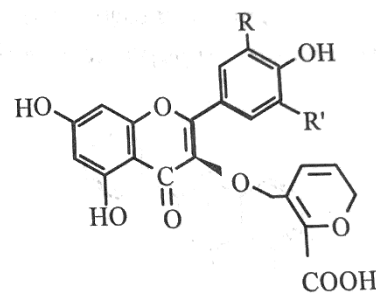


Βενζοπυρόνη

Εικόνα 1.6 Πυρόνη, βενζοπυρόνη [7]



Μονογλυκοζίτες



Μονογλυκουρονοζίτες

Εικόνα 1.7 Μονογλυκοζίτες, μονογλυκουρονοζίτες

	Μονογλυκοζίτες	Μονογλυκουρονοζίτες
Av R=R'=H R=OH, R'=H	Καιμπεφερόλη-3-μονογλυκοζίτης Κερκετόλη-3-μονογλυκοζίτης	-- Κερκετόλη-3-μονο-γλυκουρο- νοζίτης
R=R'=OH	Μυρισετόλη-3-μονογλυκοζίτης	--

Πίνακας 1.1 Μονογλυκοζίτες, μονογλυκουρονοζίτες

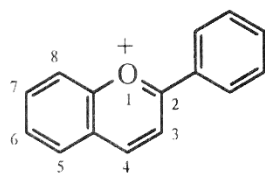
Οι φλαβονικοί γλυκοζίτες (ή γλυκουρονοζήτες) του σταφυλιού υδρολύονται εύκολα και αυτό οδηγεί στο να συναντιούνται ελεύθερα στους ερυθρούς οίνους τα τρία “άγλυκα” αυτών (καιμπεφερόλη, κερκετίνη και μυρισετίνη).

Απεναντίας, επειδή στα λευκά κρασιά η τεχνική της οινοποίησης δεν περιλαμβάνει το στάδιο της εκχύλισης, οι χρωστικές της οικογένειας αυτής (φλαβόνες) απαντώνται σε ίχνη, αν δεν απουσιάζουν εξ ολοκλήρου. Για το λόγο αυτό οι φλαβόνες δεν είναι ενεργές κατά την δημιουργία του χρώματος των λευκών οίνων, όπως ήταν πιστευτό. Το χρώμα τους για την ώρα παραμένει σχεδόν άγνωστο σε τι είδους συστατικά οφείλεται. Σε κάθε περίπτωση, οι φαινολικές ενώσεις και κυρίως οι τανίνες δεν πρέπει να είναι ολότελα αμέτοχες. [9],[10]

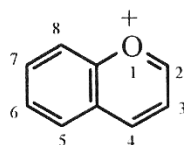
1.3 Οι ανθοκυάνες

Οι ανθοκυάνες είναι οι ερυθρές χρωστικές του σταφυλιού οι οποίες βρίσκονται κατά κύριο λόγο μόνο στον φλοιό των ραγών.

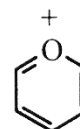
Γενικώς, οι ανθοκυάνες είναι ένα από τα μέρη που συνθέτουν τις κυριότερες ερυθρές και κυανές χρωστικές του συνόλου των φυτικών οργανισμών, οι οποίες είναι παράγωγα του φαινυλο-2 βενζοπυριλίου.



Φαινυλ-2 βενζοπυρύλιο



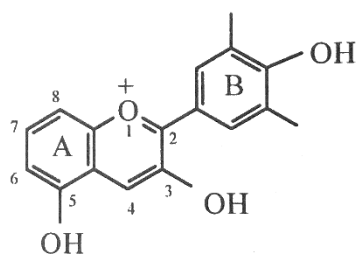
Βενζοπυρύλιο



Πυρύλιο

Εικόνα 1.8 Φαινυλ-2 βενζοπυρίλιο, βενζοπυρίλιο, πυρίλιο

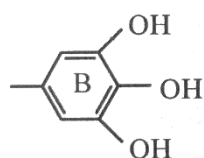
Από το μόριο του φαινυλο-2 βενζοπυριλίου απορρέουν οι ανθοκυανιδίνες του σταφυλιού, που οι διαφορές τους υπάρχουν στον πλάγιο δακτύλιο B.



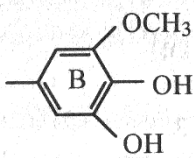
Ανθοκυανιδίνη

Εικόνα 1.9 Ανθοκυανιδίνη

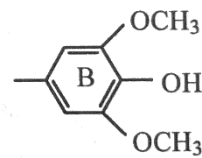
Σύμφωνα με το πως υφίσταται η δομή του πλάγιου δακτυλίου B, συναντώνται οι παρακάτω ανθοκυανιδίνες:



Δελφινιδίνη

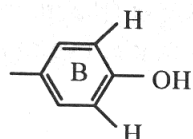


Πετουνιδίνη

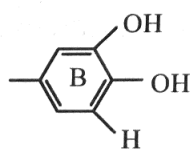


*Μαλβιδίνη
(οινιδίνη)*

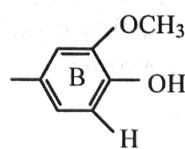
Εικόνα 1.10 Δελφινιδίνη, πετουνιδίνη, μαλβιδίνη (οινιδίνη)



Πελαργονιδίνη



Κυανιδίνη



Πεονιδίνη

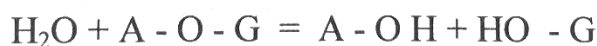
Εικόνα 1.11 Πελαργονιδίνη, κυανιδίνη, πεονιδίνη

Η μαλβιδίνη είναι η σημαντικότερη χρωστική των ερυθρών σταφυλιών εξαιτίας της ποσότητάς της που υπερτερεί των υπολοίπων και για το λόγο αυτό έχει και την ονομασία οινιδίνη. Αντιθέτως, η πελαργονιδίνη δεν περιέχεται σ' αυτά. [11]

Οι χρωστικές ουσίες που συναντώνται μέσα στη φύση δεν είναι απλές **ανθοκυανιδίνες**, αλλά ενώσεις αυτών, με μόρια κάποιου σακχάρου και ονομάζονται **ανθοκυανίνες**. [5]

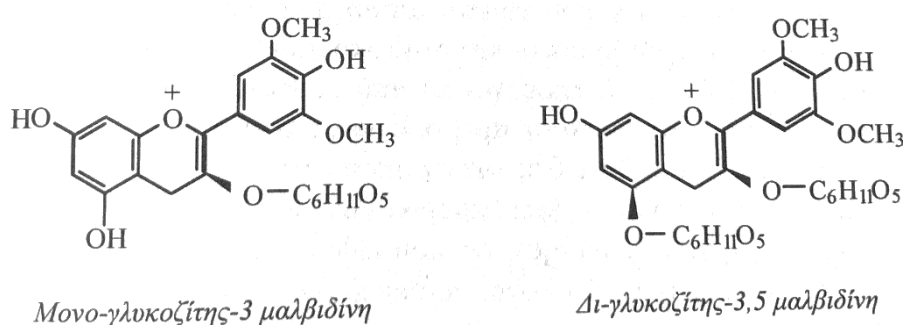


Παραστατικότερα η εξίσωση αυτή γράφεται ως εξής:



Όπου A = ανθοκυανιδίνη και G = ζάχαρο.

Στις ανθοκυανίνες (ανθοκυανινών) των σταφυλιών το σάκχαρο που επιδρά στην ένωση του μορίου τους είναι η **γλυκόζη**, η οποία αντιδρά με τα μόρια της ανθοκυανιδίνης κι έτσι σχηματίζεται ο μονο-γλυκοζίτης-3 ή ταυτοχρόνως στις θέσεις 3 και 5 των μορίων της, όπου έτσι σχηματίζεται ο δι-γλυκοζίτης-3,5....



Εικόνα 1.12 Μονο-γλυκοζίτης-3 μαλβιδίνη, δι-γλυκοζίτης-3,5 μαλβιδίνη

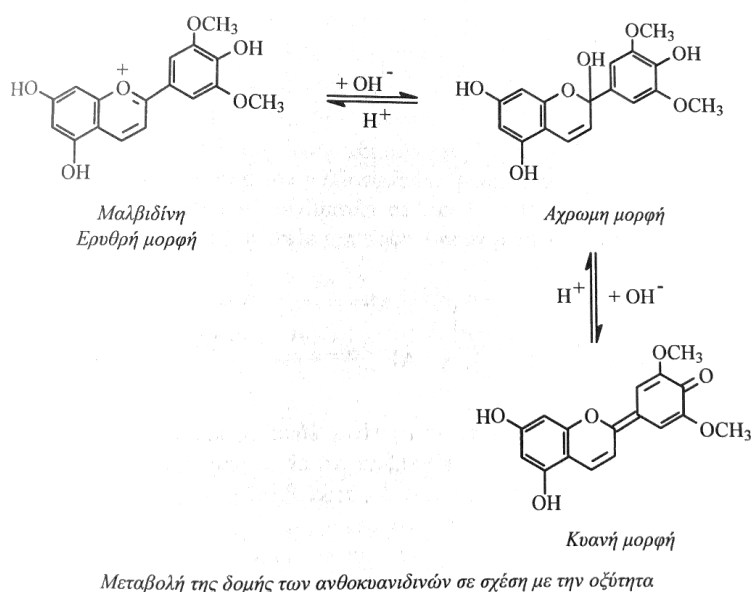
Η κατάταξη των ανθοκυανών – σε **μονογλυκοζίτες** και **διγλυκοζίτες** – παρουσιάζει πρακτικό ενδιαφέρον, καθώς δίνεται η δυνατότητα για τη διαφοροποίηση ανάμεσα στους οίνους των οποίων οι ποικιλίες είναι ευρωπαϊκές και σε εκείνους που προκύπτουν από τη διασταύρωση ευρωπαϊκών και αμερικανικών ποικιλιών.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η αμερικάνικη άμπελος είτε δεν καρποφορεί καθόλου ή παράγει σταφύλια που δεν είναι κατάλληλα για κατανάλωση και οινοποίηση (πχ το είδος *Vitis labrusca* χαρακτηρίζεται από έντονα δυσάρεστη γεύση). Στις ευρωπαϊκές ποικιλίες που ανήκουν στο είδος *Vitis vinifera*, υπάρχουν αποκλειστικά μονογλυκοζίτες των ανθοκυανιδών, σε αντίθεση με τις αμερικάνικες ποικιλίες και πιο συγκεκριμένα στα είδη *Vitis riparia* και *Vitis rupestris* (τα οποία χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο από τους υβριδιστές). Το χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτών είναι η ύπαρξη διγλυκοζιτών. [12]

Φυσικοχημικές ιδιότητες των ανθοκυανών

Οι ανθοκυάνες διακρίνονται από ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες ασκούν επίδραση στο χρώμα τους αλλά παρουσιάζουν και πρακτικό ενδιαφέρον στην οινολογία:

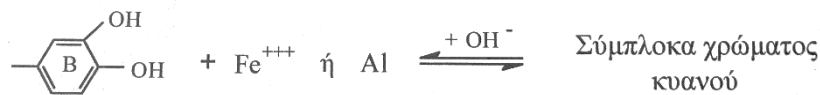
α) Σε περιβάλλον που είναι ισχυρά όξινο οι ανθοκυανιδίνες έχουν κόκκινο χρώμα και αυτό οφείλεται στους διπλούς δεσμούς του πυρυλίου. Όταν το pH αρχίζει να μεγαλώνει σε κλίμακα, οπότε το περιβάλλον μετατρέπεται σε λιγότερο όξινο, τότε η μαλβιδίνη δεσμεύει στη θέση 2 ένα OH κι έπειτα γίνεται ο αποχρωματισμός της. [11]



Εικόνα 1.13 Μεταβολή της δομής των ανθοκυανιδινών σε σχέση με την οξύτητα

Εάν και εφόσον το pH, γίνει ξανά χαμηλό τότε το ερυθρό χρώμα επανέρχεται. Δημιουργείται δηλαδή ένα είδος αυξομειούμενης ισορροπίας της οποίας η κατεύθυνση εξαρτάται από το pH. Σε συνθετικό μέσο βρέθηκε ότι ένα διάλυμα ανθοκυανών είναι 6 φορές πιο έντονα χρωματισμένο σε pH 2,9 απ' ότι σε pH 3,9. Έτσι λοιπόν προκύπτει το συμπέρασμα ότι σε χαμηλό pH οι ερυθροί οίνοι έχουν ζωηρότερο χρωματισμό, όταν το pH εξακολουθεί να αυξάνεται, τότε αρχίζουν να εμφανίζονται κυανές αποχρώσεις.

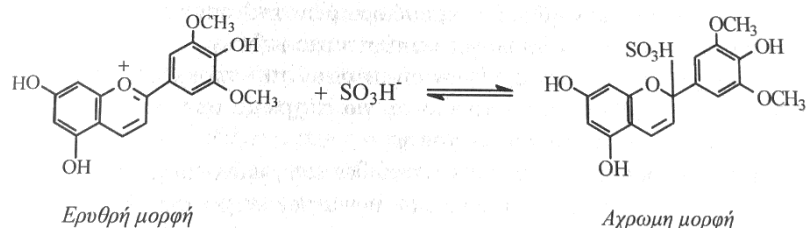
β) Οι ανθοκυάνες, που έχουν στο πλευρικό τους δακτύλιο Β δύο OH σε θέση ορθό – δίνει με τον τρισθενή σίδηρο (Fe^{3+}) και το αλουμίνιο (Al) σύμπλοκα χρώματος κυανού. Η αντίδραση αυτή όσο υψηλότερο είναι το pH τόσο πιο εύκολα πραγματοποιείται.



Εικόνα 1.14 Αμφίδρομη αντίδραση αλλαγής χρώματος ανθοκυάνης με Fe ή Al σε κυανό

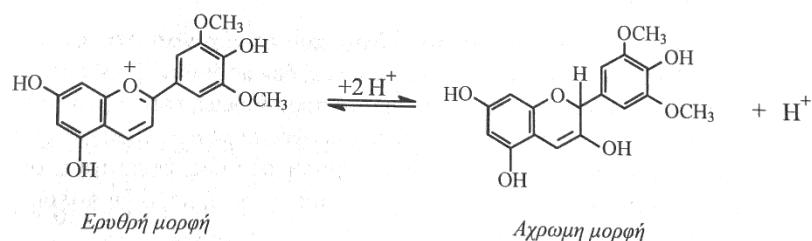
Με βάση την παραπάνω ιδιότητα θα μπορούσε να εξηγηθεί πιθανόν η αύξηση του χρώματος των ερυθρών οίνων που παρατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια του διαστήματος που ακολουθεί την οινοποίηση - η προοδευτική οξειδωση του δισθενή σιδήρου (Fe^{2+}) σε τρισθενή (Fe^{3+}) συνοδεύεται από το σχηματισμό συμπλόκων που είναι υπεύθυνα για περισσότερο έντονο ερυθρό χρωματισμό. Σημειώνεται επίσης ότι η αλκοολική ζύμωση ουσιαστικά πραγματοποιείται σε αναερόβιο (αναγωγικό) περιβάλλον. [3],[10]

γ) Τα όξινα θειώδη ιόντα (SO_3H^-) σχηματίζουν με τις ανθοκυάνες άχρωμες ενώσεις.



Εικόνα 1.15 Αμφίδρομη αντίδραση σχηματισμού άχρωμων ενώσεων ανθοκυανών με θειώδη ιόντα (SO_3H^-)

δ) Οι ανθοκυάνες μπορούν ν' αποχρωματιστούν επίσης με αναγωγή.



Εικόνα 1.16 Αναγωγική αντίδραση αποχρωματισμού ανθοκυανών

Στην ιδιότητα αυτή αποδίδεται ο ασθενής χρωματισμός του οίνου αμέσως μετά την αλκοολική ζύμωση, όπου αυτό είναι ένα φαινόμενο ισχυρά αναγωγικό. Η σταδιακή οξειδωση των ανθοκυανών όπως επίσης και των ταννινών, οδηγεί στην αποκατάσταση του φυσικού χρώματος των ερυθρών οίνων. Στην αποκατάσταση αυτή του χρώματος δύναται να συμμετέχει και η οξειδωση του Fe^{2+} σε Fe^{3+} .

Στους νέους ερυθρούς οίνους, η περιεκτικότητα σε ανθοκυάνες κυμαίνεται από 200 μέχρι 500 mg/l. Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης – και ιδιαίτερα τα πρώτα χρόνια – η ποσότητα αυτή μειώνεται σημαντικά για να σταθεροποιηθεί στη συνέχεια στα 10-20 mg/l περίπου.

Το αρχικό χρώμα των ερυθρών οίνων οφείλεται αποκλειστικά στις ανθοκυάνες. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο και για το χρώμα των οίνων εάν αυτοί έχουν παραμείνει για αρκετά χρόνια να παλαιώσουν. [6],[7]

1.4 Οι τανίνες

Μια άλλη ομάδα συστατικών του οίνου που εντάσσονται στις φαινολικές ενώσεις είναι οι τανίνες. Για να είναι εφικτό να γίνουν καθορισμένες οι τανίνες χρησιμοποιούνται οι ιδιότητες τους, οι οποίες συνίστανται στο να συνενώνονται με τις πρωτεΐνες ή με άλλα πολυμερή -όπως οι πολυσακχαρίτες- σχηματίζοντας έτσι αδιάλυτες ενώσεις.[12],[15]

Οι τανίνες, από χημική άποψη, είναι προϊόντα πολυμερισμού των απλών φαινολών. Το μοριακό τους βάρος, προκειμένου να παρουσιάζουν τις προαναφερόμενες χαρακτηριστικές τους ιδιότητες, πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 500 και 3000. Εάν τα μόρια των τανινών είναι πολύ μικρά, δεν υπάρχουν αρκετές ενεργές θέσεις κι αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι ασταθείς οι ενώσεις που σχηματίζονται με τις πρωτεΐνες. Αν αντιθέτως τα μόρια των τανινών είναι υπερβολικά μεγάλα, τότε αυτά δεν μπορούν να πλησιάσουν αρκετά τις πρωτεΐνες με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται έτσι ο σχηματισμός των ενώσεων. [14]

Για να είναι επαρκώς καθορισμένη μια τανίνη πρέπει εκτός από το μοριακό βάρος αυτών, να είναι γνωστός και ο αριθμός των πολυμερών. Διαφορετική θα είναι η συμπεριφορά μιας τανίνης που αποτελείται από ένα τετραμερές σε σχέση με μια άλλη που απαρτίζεται από δύο διμερή, αν και οι δύο αυτές τανίνες έχουν το ίδιο μοριακό βάρος. Για τον προσδιορισμό των δύο παραπάνω στοιχείων πρέπει να γίνεται αφενός ποσοτικός υπολογισμός των τανινών, αφετέρου απόδοση μιας ιδιότητας της συμπύκνωσης αυτών.

Η σπουδαιότητα των τανινών οφείλεται στο γεγονός ότι οι ουσίες αυτές, παραπάνω από τις υπόλοιπες φαινολικές ενώσεις, συμμετέχουν στη διαδικασία της παλαίωσης των ερυθρών οίνων. [6]

1.5 Το χρώμα των ερυθρών οίνων

Με βάση πολλές έρευνες, έχει αποδειχθεί ότι το ερυθρό χρώμα των νεαρών κρασιών οφείλεται κυρίως στις ανθοκυάνες και δευτερεύοντα στις τανίνες. Επιπλέον το χρώμα στους γηρασμένους ερυθρούς οίνους δεν αποδίδεται πια στις ανθοκυάνες, οι οποίες

πλέον δεν υφίστανται, αλλά αποκλειστικά σε τανίνες ή σε ενώσεις αυτών με τις ανθοκυάνες.

Το φάσμα των κόκκινων κρασιών έχει ένα μέγιστο στο 520 nm κι ένα ελάχιστο στην περιοχή των 420 nm. Το χρώμα καθώς και η χρωματική ένταση μπορούν να προσδιοριστούν λαμβάνοντας υπόψη μόνο τη συμβολή του ερυθρού και κίτρινου χρώματος από όλο το χρωματικό φάσμα. Οι δύο αυτές αποχρώσεις είναι κατάλληλες για τη μελέτη κρασιών μεγαλύτερης ηλικίας, δεν καλύπτουν όμως το σχετικά βαθύ χρώμα των νεότερων κρασιών, καθώς το μπλε χρώμα έχει μέγιστο στα 620 nm. Αυτό αποδίδεται στις κιννοειδείς μορφές των ελεύθερων και ενωμένων ανθοκυανών και θα πρέπει να λαμβάνεται επίσης υπόψη στην αξιολόγηση του χρώματος των κρασιών.

[14]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

TANINES

Ο όρος "Τανίνη", εισήχθη από τον Seguin, για να εξηγήσει την ικανότητα μετατροπής του δέρματος σε δέρμα με ένα φυτικό εκχύλισμα, το 1796 (Hagerman, 2002), Γενικά οι τανίνες λαμβάνονται από φυσικούς ανανεώσιμους πόρους, δηλαδή από φυτά και είναι οι δευτερογενείς φαινολικές ενώσεις αυτών. Οι τανίνες είναι ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους και αποτελούν προϊόντα πολυμερισμού πολλών απλών φαινολών. [16]

2.1 Δομή Τανινών

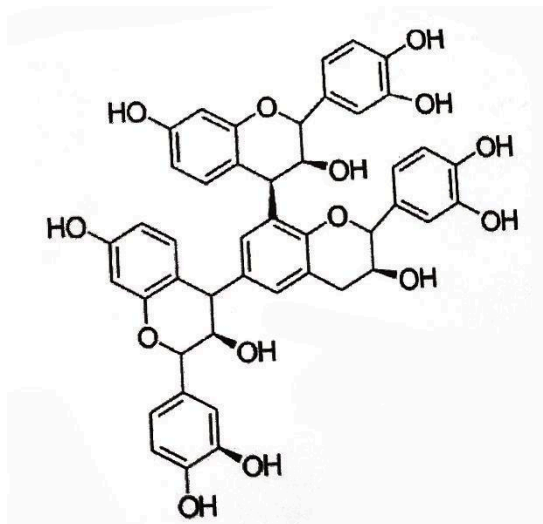
Οι τανίνες, ανάλογα με την δομή των μορίων τους, απαντούν στην φύση σε δύο κύριες ομάδες :

2.1.1. Συμπυκνωμένες τανίνες

Οι συμπυκνωμένες τανίνες αποτελούνται από φλαβολάνες ή πολυμερή φλαβανολων-3 (κατεχίνες) ή λευανθοκυανιδίνες (Hillis, 1997; Kempainen, 2014). Σχηματίζονται από αντιδράσεις πολυμερισμού ενός στοιχειώδους μορίου της προανθοκυανιδίνης. Στους οίνους οι μονομοριακές προανθοκυανιδίνες οξειδώνονται και με συνένωση μερικών μορίων τους, δίνουν τανίνες μικρού μοριακού βάρους, που έχουν κίτρινο χρώμα και πολύ στυφή γεύση. Οι τανίνες αυτές αντιπροσωπεύουν το 1-5% των συμπυκνωμένων φαινολικών συστατικών των οίνων και συμβάλλουν ελάχιστα στην διαμόρφωση των γενικών χαρακτηριστικών των οίνων.

Οι μονομοριακές προανθοκυανιδίνες μπορεί να υποστούν συμπυκνώσεις μη οξειδωτικής φύσεως, σχηματίζοντας έτσι συμπυκνωμένες τανίνες πορτοκαλοκίτρινου χρώματος, με μοριακό βάρος από 2000 μέχρι 3000, που αντιστοιχεί στον μέγιστο τανικό χαρακτήρα, με βαθμού συμπύκνωσης περίπου 10. Αυτό σημαίνει πως, η αλυσίδα του μορίου μιας τανίνης με μοριακό βάρος 3000 που είναι λιγότερο ή περισσότερο διακλαδισμένη, έχει σχηματιστεί από πολυμερισμό δέκα μορίων μονομοριακών φλαβονοειδών φαινολών. Μεγαλύτερος πολυμερισμός οδηγεί σε τανίνες πολύ συμπυκνωμένες, με καστανό χρώμα, οι οποίες κροκιδώνονται όταν το μόριο τους γίνει πολύ ογκώδες. [16],[17]

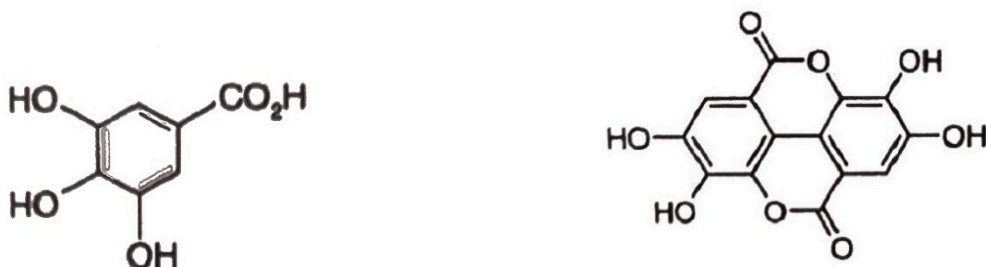
Οι συμπυκνωμένες τανίνες αποτελούν κατά βάση το 'σώμα' του οίνου, αντιπροσωπεύουν το 30-60% των ολικών φαινολικών συστατικών του και το ποσοστό τους διαφοροποιείται και αυξάνεται με την ηλικία του οίνου.



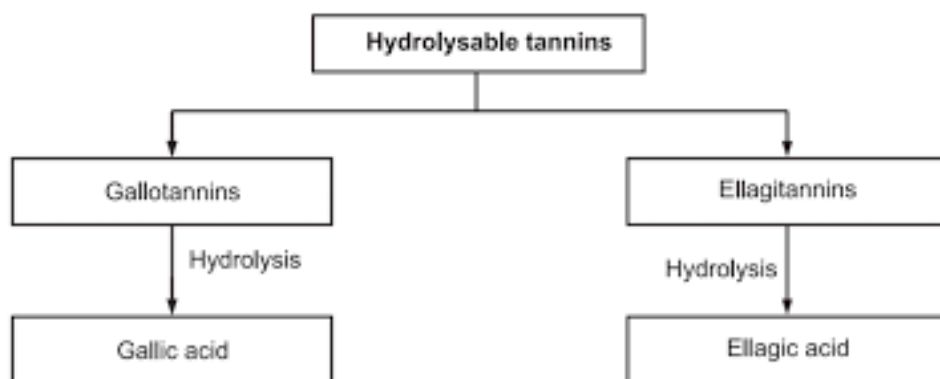
Εικόνα 2.1 Δομή συμπυκνωμένης τανίνης

2.1.2. Υδρολύμενες τανίνες

Οι υδρολύμενες τανίνες αποτελούνται από ένα μόριο σακχάρου, κατά βάση γλυκόζης ή ένα μόριο πολυσακχαρίτη του οποίου πολλά –OH είναι εστεροποιημένα με διάφορα φαινολικά οξέα, εκ των οποίων κύρια είναι το γαλλικό οξύ και το ελλαγικό οξύ (διμερές του γαλλικού οξέος), γνωστά και ως δεσμικά οξέα.

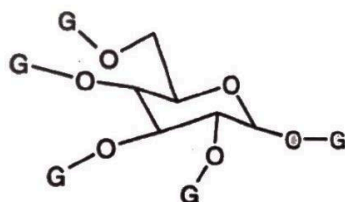


Εικόνα 2.2 Γαλλικό και ελλαγικό οξύ



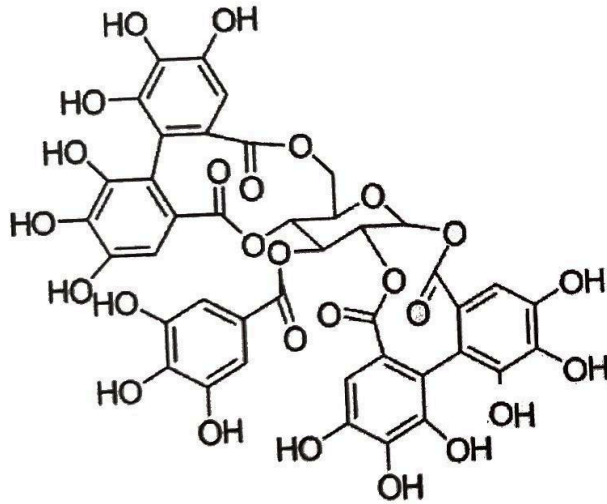
Εικόνα 2.3 Προϊόντα υδρόλυσης των υδρολυόμενων τανινών

Ανάλογα με την εστεροποίηση, οι υδρολυόμενες τανίνες υποδιαιρούνται σε γαλλοτανίνες και ελλαγιτανίνες (Khanbabaee και van Ree, 2001). Ένα παράδειγμα υδρολυόμενης τανίνης, είναι η γαλλοτανίνη. Τανίνες τέτοιου τύπου υδρολύονται εύκολα υπό όξινες ή βασικές συνθήκες.



Εικόνα 2.4 Γαλλοτανίνη

Οι τανίνες αυτής της κατηγορίας απαντούν ως συστατικά του ξύλου. Δεν συναντώνται στο σταφύλι, και άρα θα βρεθούν σε οίνους που έχουν υποστεί παλαίωση σε δρύινα βαρέλια ή έχουν δεχθεί προσθήκη οινολογικής τανίνης. [18]



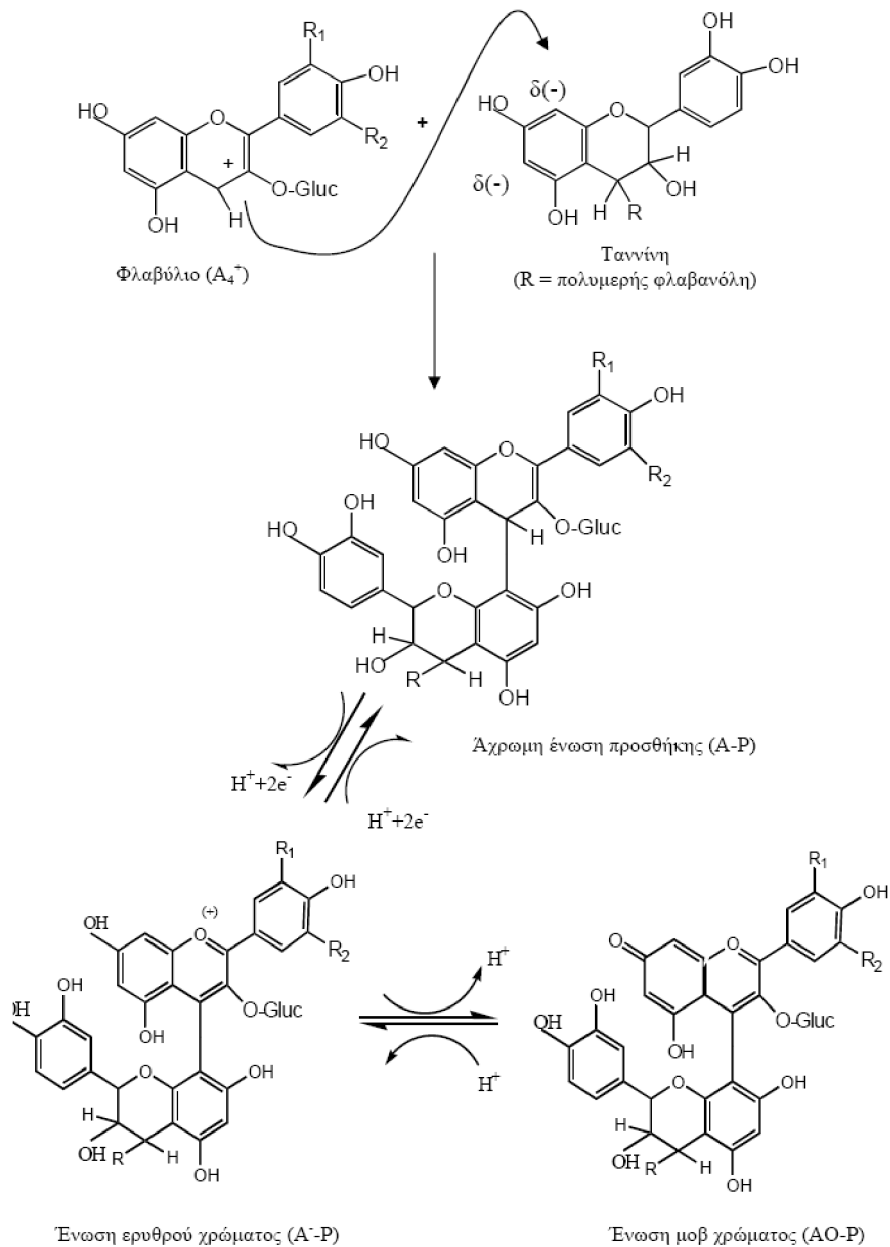
Εικόνα 2.5 Δομή υδρολυόμενης τανίνης

Μεταξύ των διαφορετικών τύπων τανινών οι υδρολυόμενες τανίνες έχουν περιορισμένες πηγές στην φύση σε σύγκριση με τις συμπυκνωμένες τανίνες. (Haslam, 1982 Hillis, 1985). Έτσι οι συμπυκνωμένες τανίνες κυριαρχούν στην παγκόσμια αγορά αποτελώντας περισσότερο από το 90% των συνολικών εμπορικών τανινών (Filgueira, 2017 και Pizzi ,2006)

2.2 Ιδιότητες τανινών

Οι τανίνες χαρακτηρίζονται από φυσικοχημικές ιδιότητες , οι οποίες επιδρούν στην δομή τους, προκαλώντας έτσι μεταβολές σε ορνανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων.

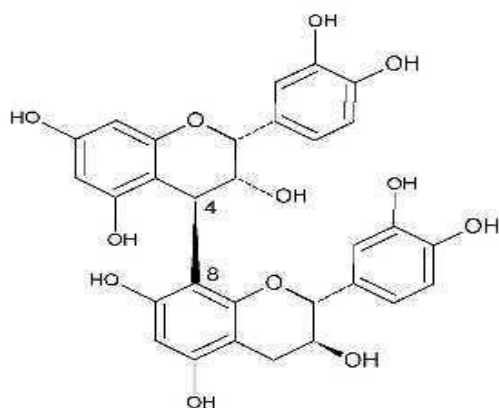
2.2.1 Σταθεροποίηση χρώματος



Εικόνα 2.6 Συμπύκνωση μεταξύ ανθοκυανών – τανινών του τύπου A-T

Τα φλαβονειδή παράγωγα καθίστανται ως ευαίσθητα υποστρώματα για οξειδώσεις χημικού και ενζυμικού χαρακτήρα, όταν σε αυτά παρουσιάζονται δύο δραστικά φαινολικά -OH σε θέση -O, γεγονός που θεωρείται υπεύθυνο για μεταβολές των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των οίνων. Η οξείδωση των ελεύθερων ανθοκυανών είναι η αιτία αστάθειας του χρώματος των ροζέ οίνων καθώς και των ερυθρών οίνων πρώιμης κατανάλωσης. [20]

Ως εκ τούτου, όπως τα μόρια των κατεχινών έχουν την τάση να ενώνονται μεταξύ τους προς διμερή παράγωγα και οι προανθοκυανιδίνες να πολυμερίζονται προς τανίνες, έτσι και οι ανθοκυάνες ενώνονται με τανίνες προς πολυμερή τανινών-ανθοκυανών που έχουν αντίθετα με τις ελεύθερες ανθοκυάνες αρκετή σταθερότητα. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο θεωρείται ότι οι τανίνες σταθεροποιούν το χρώμα των οίνων.



Εικόνα 2.7 Διμερής Κατεχίνη

Οι ανθοκυάνες ανευρίσκονται στον οίνο υπό τρεις μορφές:

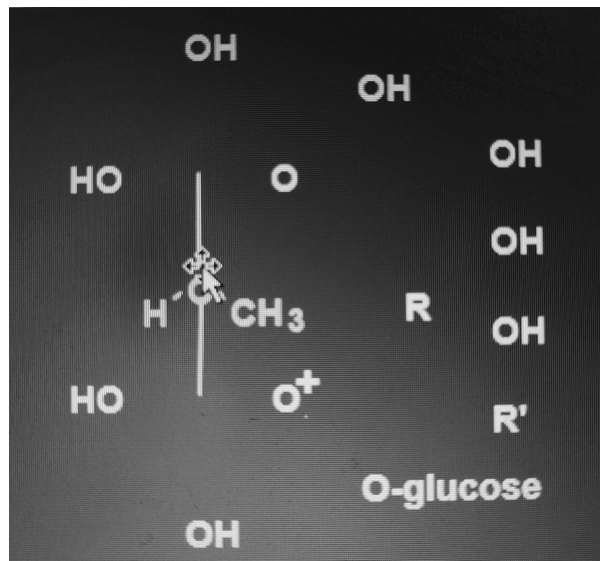
- Ελεύθερες
- Συμπυκνωμένες
- Πολυμερισμένες

Στους νέους οίνους οι ανθοκυάνες απαντώνται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό ως ελεύθερες έγχρωμες μορφές που αποτελούν το σύνολο των χρωστικών ουσιών του σταφυλιού, σταδιακά αντικαθίστανται από ενωμένες μορφές, έγχρωμες επίσης, που συνεισφέρουν κατά 50 % στο χρώμα του οίνου μετά από ένα χρόνο και 85 % στο χρώμα του οίνου μετά από δέκα χρόνια.

Κατά την παλαίωση οι ανθοκυάνες εμφανίζονται είτε ως συμπυκνωμένες τόσο με κατεχίνες και προανθοκυανιδίνες, ενώσεις με MB < 1000, όσο και με τανίνες μικρού MB από 1000-2000 είτε πολυμερισμένες με τανίνες μεγάλου MB από 2000-5000.

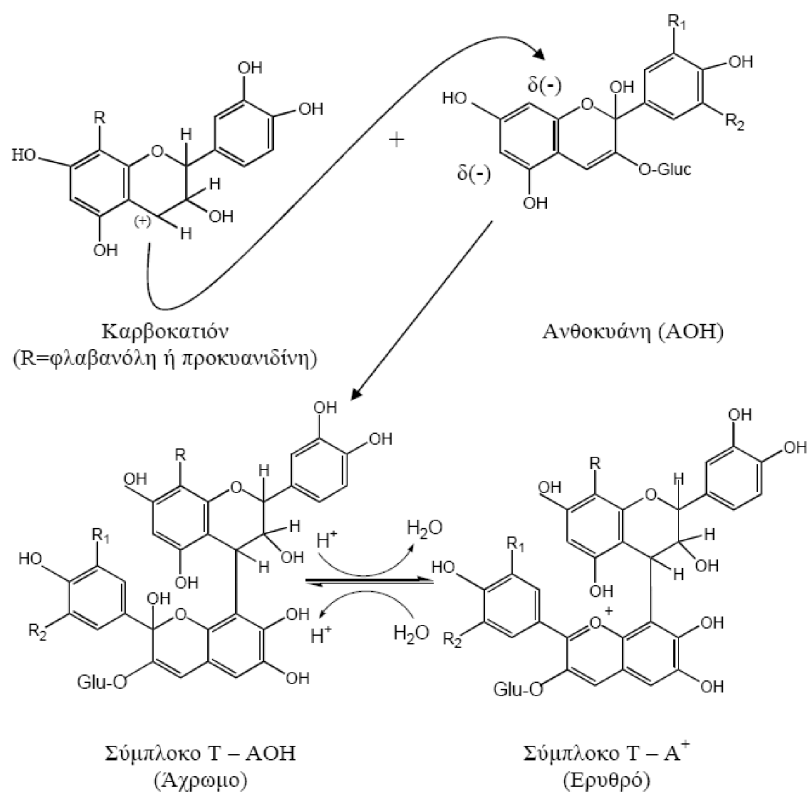
Οι διασπάσεις και η επαναδημιουργία μορίων τανινών μπορούν να οδηγήσουν, είτε σε αύξηση του μέσου βαθμού πολυμερισμού είτε σε μείωση του. Οι προαναφερθείσες αντιδράσεις γίνονται πιο γρήγορα παρουσία αιθανάλης (ακεταλδεΐδη). Η σημαντικότερη και η συχνότερη αντίδραση μεταξύ των τανινών

και των ανθοκυανών είναι η γέφυρα αιθανάλης, που προέρχεται από την οξείδωση της αιθανόλης. [20],[21]



Εικόνα 2.8. Πολυμερισμός μεταξύ των τανινών και των ανθοκυανών.

Ο πολυμερισμός των συμπυκνωμένων τανινών λαμβάνει χώρα κατά την ζύμωση και εν συνεχεία, κατά την παλαίωση του οίνου. Με αύξηση των ομάδων στα πολυμερή, το χρώμα τους αλλάζει από άχρωμο σε κίτρινο και ακολούθως σε καφέ. Παράλληλα, μια τέτοια αύξηση προκαλεί μείωση στη διαλυτότητα των πολυμερών, όπου τελικά αυτά καθιζάνουν. Εάν η τανίνη ενσωματώσει ένα τμήμα της ανθοκυάνης, η καθίζηση αυτή θα οδηγήσει σε αργή εξασθένηση του χρώματος κατά την παλαίωση του οίνου.



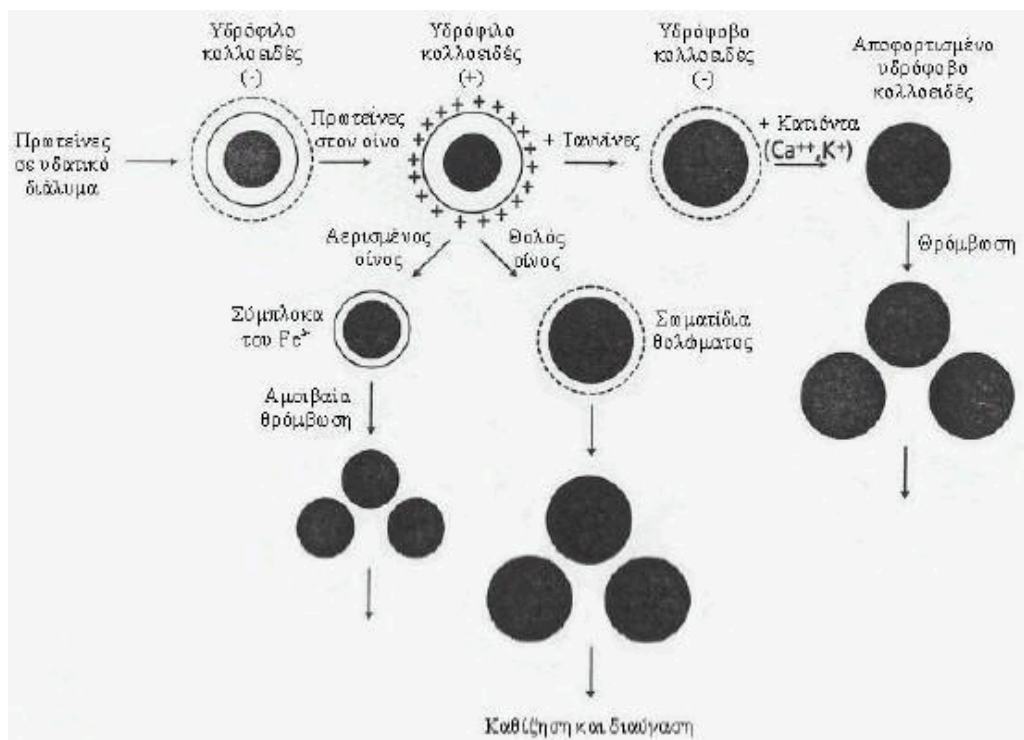
Εικόνα 2.9 Συμπύκνωση μεταξύ προανθοκυανιδινών – ανθοκυανών του τύπου T – A

2.2.2 Αντίδραση με πρωτεΐνες

Οι τανίνες αντιδρούν με τις πρωτεΐνες δημιουργώντας σύμπλοκα τα οποία οδηγούν σε ίζημα, διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την διαύγαση του οίνου. Οι τανίνες ως ηλεκτροαρνητικές, ενώνονται με τις πρωτεΐνες οι οποίες είναι ηλεκτροθετικές στο pH του οίνου και τις μετατρέπουν από υδρόφιλα ηλεκτροθετικά κολλοειδή σε υδρόφοβα ηλεκτροαρνητικά. Το συσσωμάτωμα πρωτεΐνης και τανίνης με αρνητικό φορτίο καθιζάνει με την επίδραση των διαφόρων αλάτων, τα οποία έχουν ως σκοπό την εξουδετέρωση των ηλεκτρικών φορτίων. Τα αποφορτισμένα μόρια, λόγω των κινήσεων τους στο εσωτερικό του οίνου, έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, συσσωματώνονται και καθιζάνουν. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την μετουσίωση των πρωτεϊνών, εκτός από την ηλεκτροστατική αποφόρτιση τους, συμβαίνει και αφυδάτωση αυτών.

Η θέρμανση του οίνου, στους 80 °C για 30 λεπτά βοηθάει στην θρόμβωση των πρωτεϊνών. Η καθίζηση πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο συμβαίνει ένα χημικό φαινόμενο που αντιστοιχεί στη μετουσίωση των πρωτεϊνών λόγω της αφυδάτωσης που προκαλεί η θέρμανση. Στο δεύτερο στάδιο συμβαίνει ένα

φυσικοχημικό φαινόμενο, που αντιστοιχεί στη συσσωμάτωση των πρωτεϊνών κάτω από την επίδραση των τανινών και των αλάτων. [22]



Σχήμα 2.10 Μηχανισμός θρόμβωσης των πρωτεϊνών με τις τανίνες του οίνου

2.2.3 Βελτίωση δομής

Οι τανίνες βελτιώνουν την δομή και το 'σώμα' του οίνου, αυξάνοντας την πολυπλοκότητα και την επίγευση. Οι τανίνες έχουν την ιδιότητα να ενώνονται με τις πρωτεΐνες και άλλα πολυμερή όπως και με πολυσακχαρίτες. Σε αυτήν την ιδιότητα οφείλεται η στυφή αίσθηση, διότι καθώς οι τανίνες ενώνονται με τις πρωτεΐνες του εκκρίματος των σιελογόνων αδένων, αυτό χάνει την ικανότητα να υγραίνει το στόμα. Επιπλέον, οι τανίνες αναστέλλουν τη δράση των ενζύμων αυτού του εκκρίματος λόγω δέσμευσης της πρωτεϊνικής ομάδας τους, με συνέπεια να φράζουν οι βλεννογόνοι και να παρεμποδίζεται η εκροή σάλιου. Έτσι προκαλείται μια αίσθηση ξηρότητας και τραχύτητας στη γλώσσα και σε όλη τη στοματική κοιλότητα.[17], [21]

Η στυφή αίσθηση αυξάνει με το βαθμό πολυμερισμού και κατόπιν ελαττώνεται με την αδιαλυτοποίηση των πολυμερών μεγάλου σχετικά μοριακού βάρους. Η μείωση του στυφού χαρακτήρα, κατά την παλαίωση των ερυθρών οίνων, οφείλεται στη σταδιακή αντικατάσταση των μονομερών που είναι ενώσεις στυφές και ταυτόχρονα

πικρές με πολυμερή που είναι λιγότερο στυφά αλλά όχι πικρά, και την καταβύθιση που συμβαίνει στη συνέχεια. Στο σκελετό των τανινών, προϊούσης της παλαίωσης αντιδρούν και άλλα μόρια, όπως πολυσακχαρίτες, πράγμα που οδηγεί σε μειωμένη δραστηριότητα έναντι των πρωτεϊνών και επομένως σε μείωση του στυφού τους χαρακτήρα.

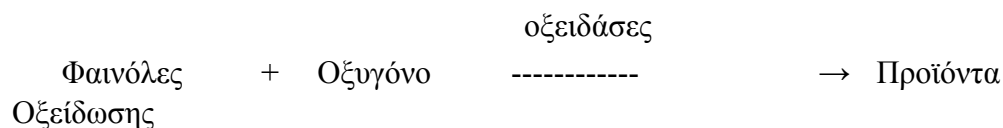
Τα φαινολικά συστατικά που παραλαμβάνονται από τον οίνο κατά την διάρκεια της οινοποίησης συνεχίζουν να εξελίσσονται με την πάροδο του χρόνου. Η εξέλιξη αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού επηρεάζει το άρωμα, αλλά κυρίως τη γεύση των οίνων, οδηγώντας κάτω από τις κατάλληλες προϋποθέσεις σε βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών. [18],[30]

2.2.4 Αντιοξειδωτική δράση

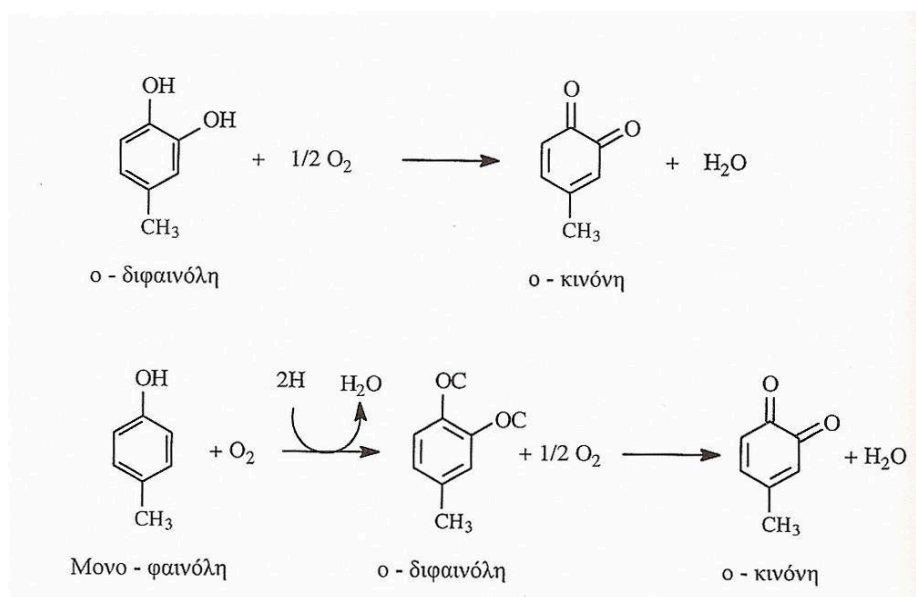
Οι τανίνες παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση προστατεύοντας τα ευαίσθητα στην οξείδωση αρωματικά και χρωματικά συστατικά του οίνου. Παρεμβαίνουν στο φαινόμενο της οξειδοαναγωγής του οίνου, οξειδώνονται με το οξυγόνο και δρουν προστατευτικά, μη αφήνοντας το να καταστρέψει τα αρωματικά συστατικά του οίνου.

Οι οξειδάσες είναι ένζυμα, τα οποία καταλύουν τη μεταφορά του οξυγόνου σε ένα υπόστρωμα.

Στην περίπτωση του σταφυλιού το υπόστρωμα είναι οι διάφορες φαινόλες του γλεύκους.

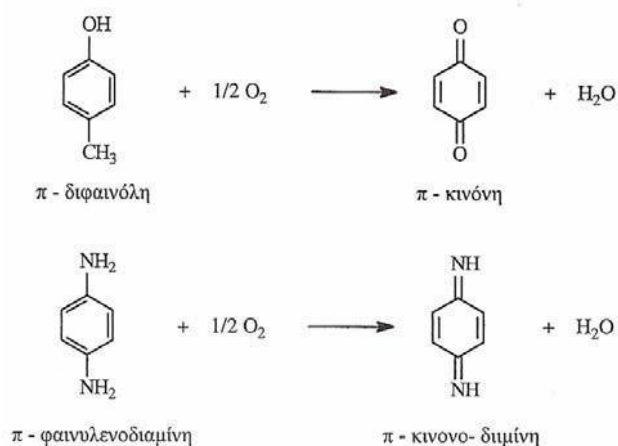


Στο σταφύλι υπάρχουν δυο οξειδάσες, η τυροσινάση και η λακκάση. Η τυροσινάση υπάρχει σε όλα τα σταφύλια. Είναι προσκολλημένη στους χλωροπλάστες των κυττάρων του σταφυλιού. Έχει ενζυμική δράση στις ο-διφαινόλες και στις μονό-φαινόλες. Οξειδώνουν τις ομάδες αυτές σε κινόνες κίτρινες ή κόκκινες, τις οποίες στη συνέχεια μετατρέπουν σε συμπυκνωμένες πολυμερείς ενώσεις χρώματος φαιού, τις μελανίνες, οι οποίες είναι λίγο διαλυτές. Στην ερυθρή οινοποίηση η τυροσινάση εξαφανίζεται με απορρόφηση της από τις τανίνες και γι' αυτό στον περιλαμβανόμενο οίνο δεν υπάρχει δραστηριότητα τυροσινάσης. Επειδή το ισοηλεκτρικό σημείο της τυροσινάσης είναι 6,7 στον οίνο είναι θετικά φορτισμένη, με αποτέλεσμα να δημιουργεί σύμπλοκα με τις τανίνες που είναι αρνητικά φορτισμένες, να καταβυθίζεται και να εξαφανίζεται. [25]



Εικόνα 2.11 Μηχανισμός οξειδασικού θολώματος τυροσινάσης.

Η λακκάση υπάρχει σε σταφύλια προσβεβλημένα από τον μύκητα *Botrytis cinerea*. Η ποσότητα της όμως είναι ανεξάρτητη από το βαθμό προσβολής των σταφυλιών. Εμφανίζει τη δράση της τυροσινάσης και επιπλέον δρα στις π-διφαινόλες, μ-διφαινόλες, διαμίνες και το ασκορβικό οξύ. Κυρίως όμως, οξειδώνει τις τανίνες και τις ανθοκυάνες. Τα ένζυμα αυτά είναι υπεύθυνα για την κατανάλωση οξυγόνου από το γλεύκος. [20]



Εικόνα 2.12 Μηχανισμός οξειδασικού θολώματος λακκάσης

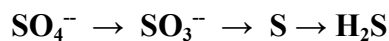
Η παρουσία των οξειδάσεων προκαλεί θόλωμα του οίνου και σχηματισμό ιζήματος. Ταυτόχρονα με το θόλωμα, οι οίνοι σκεπάζονται με μια μεμβράνη ιριδόχρωμη, ενώ

το χρώμα τους μετατρέπεται από λευκό σε λευκόφαιο στους λευκούς οίνους και από ερυθρό σε καστανόμαυρο στους ερυθρούς οίνους. Πρόκειται για το λεγόμενο 'καστανό θόλωμα' ή θόλωμα που οφείλεται στις οξειδάσες (casse oxydasique).

Οι τανίνες αντιδρούν με τις πρωτεΐνες των οξειδάσεων, οι οποίες είναι υπεύθυνες για το καφέτιασμα, μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο οξείδωσης. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η χρήση υπερβολικών ποσοτήτων SO₂. [20]

2.2.5 Δέσμευση μερκαπτανών

Έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία ταννινών δεσμεύει τις θειόλες (μερκαπτάνες), ουσίες με δυσάρεστη οσμή, που αποτελούν σοβαρή αιτία υποβάθμισης των οργανοληπτικών χαρακτήρων του οίνου, είτε λόγω των έντονων και χαρακτηριστικών οσμών τους, είτε λόγω της επισκίασης του φρουτώδη χαρακτήρα του οίνου. Το μεταλλικό θείο και τα οργανικά θειούχα παράγωγα που βρίσκονται μέσα στον οίνο, με σύστημα ενζύμων που υπάρχουν σε όλες τις ζύμες μπορούν να παράγουν υδρόθειο κατά το σχήμα:



Το υδρόθειο είναι πτητικό και εξαφανίζεται σχετικά εύκολα με αερισμό του οίνου. Αντίθετα οι μερκαπτάνες εξαφανίζονται πολύ δύσκολα. Οι τανίνες βοηθούν στη διατήρηση της υψηλής οξειδοαναγωγικής ισορροπίας στον οίνο, προωθούν την ελεγχόμενη οξείδωση μειώνοντας έτσι τα θεϊκά στοιχεία, που ευθύνονται για τα αναγωγικά αρώματα.

2.2.6 Δέσμευση ιόντων μετάλλων

Οι τανίνες δεσμεύουν τα ιόντα μετάλλων, όπως του σιδήρου και του χαλκού, που περιέχονται στον οίνο, προστατεύοντας τα από πιθανά μελλοντικά θολώματα, οφειλόμενα σε αυτά τα στοιχεία. Ένας οίνος περιέχει κανονικά 4-5 mg/l σίδηρο και 0,1 mg/l χαλκό. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 9 mg/l σιδήρου ή 0,5 mg/l χαλκού είναι πιθανή η εμφάνιση θολώματος. Στους λευκούς οίνους μπορεί να έχουμε θόλωμα φωσφορικού σιδήρου (λευκό θόλωμα, casse blanche), θόλωμα τανινών σιδήρου (μπλε ή μαύρο θόλωμα, casse bleue). Στους ερυθρούς οίνους μπορεί να έχουμε θόλωμα θειούχου χαλκού (θόλωμα χαλκού). [22]

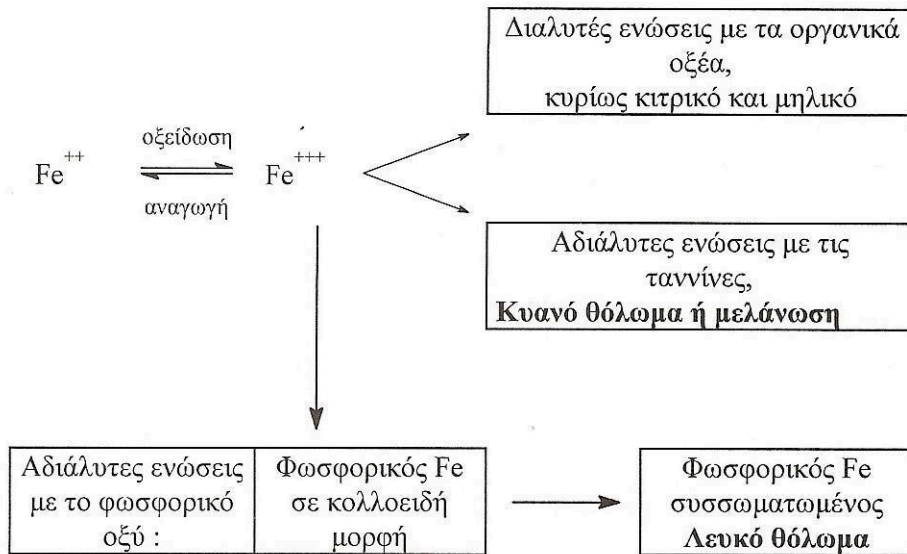
Τα φαινόμενα οξείδωσης και αναγωγής του σιδήρου και του χαλκού παίζουν σημαντικό ρόλο μέσα στον οίνο. Ο αερισμός που γίνεται σε έναν οίνο έχει

αποτέλεσμα τη μετατροπή των ενώσεων του δισθενή σιδήρου και μονοσθενούς χαλκού σε ενώσεις τρισθενούς σιδήρου και δισθενούς χαλκού αντίστοιχα.

Στους οίνους υπάρχει ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{+++}) και ο δισθενής (Fe^{++}). Ο πρώτος περιέχεται στις διάφορες ενώσεις τόσο στενά συνδεδεμένες, ώστε να αποτελεί μέρος του ανιόντος. Το τρυγικό άλας του σιδήρου και του καλίου ($C_4O_6H_2Fe$)K, όταν ιονιστεί, χωρίζεται στο κάλιο που αποτελεί το κατιόν και στον σίδηρο που αποτελεί το μέρος του ανιόντος. Με τον τρόπο αυτό, ο σίδηρος δεν προσφέρεται στα διάφορα συστατικά του οίνου για αντίδραση. Αντίθετα, τα ιόντα του δισθενή σιδήρου είναι πιο προσιτά και όταν ο οίνος έρθει σε επαφή με το οξυγόνο, μετατρέπονται σε ιόντα του τρισθενή σιδήρου. Τα νέα αυτά ιόντα του τρισθενή σιδήρου ενώνονται γρήγορα με το φωσφορικό οξύ και σχηματίζουν φωσφορικά άλατα. Τα άλατα αυτά, ενώ είναι διαλυτά σε μικρές ποσότητες, καθιζάνουν με την πάροδο του χρόνου και σχηματίζουν μικρά λευκά συσσωματώματα (λευκό θόλωμα). Τέτοιου είδους θολώματα εμφανίζονται υπό ορισμένες συνθήκες και συγκεκριμένα σε οίνους φτωχούς σε τανίνες και πλούσιους σε φωσφορικό οξύ και σίδηρο, ενώ παρατηρείται ύστερα από αερισμό του οίνου. Όταν, επίσης, ο οίνος έχει χαμηλή οξύτητα, τα νέα ιόντα του τρισθενή σιδήρου ενώνονται με τις τανίνες ή τις ανθοκυάνες και σχηματίζουν μικρά συσσωματώματα κυανού ή μαύρου χρώματος (κυανό θόλωμα ή μελάνωση). Η μελάνωση εκδηλώνεται από την αποβολή του δεσφικού σιδήρου, ο οποίος σχηματίζεται στην αρχή από την αντίδραση μεταξύ των τανινών και των αλάτων του τρισθενή σιδήρου. Ο δεσφικός σίδηρος εμφανίζεται στην αρχή ως καστανόμαυρο θόλωμα, το οποίο αμαυρώνει τον οίνο, με το χρόνο όμως κροκκιδώνεται και σταδιακά μπορεί να καθιζάνει. [20],[22]

Για να εμφανιστεί το θόλωμα αυτό πρέπει να υπάρξουν ορισμένες προϋποθέσεις. Συγκεκριμένα πρέπει να περιέχεται στον οίνο ορισμένη ποσότητα αλάτων του τρισθενούς και όχι του δισθενούς σιδήρου καθώς και τανίνης, και η περιεκτικότητα σε οξέα να μην είναι μεγάλη.

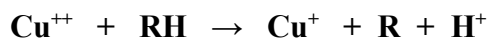
Τα θολώματα του τρισθενή σιδήρου με τα παραπάνω συστατικά μπορούν να μην εμφανιστούν, όταν βρισκόμαστε μακριά από το ισοηλεκτρικό σημείο. Ωστόσο, ο σχηματισμός των στοιχείων του θολώματος εξαρτάται πολύ από το δυναμικό οξειδοαναγωγής.



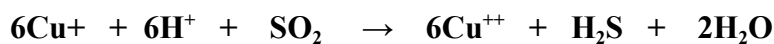
Εικόνα 2.13 Μηχανισμός σχηματισμού σιδηρικών θολωμάτων

Θολώματα στους οίνους δημιουργεί, επίσης, και η περίσσεια χαλκού (>0,5 mg/l), αλλά σε αναγωγικό περιβάλλον και όχι σε οξειδωτικό. Σε αναγωγικές συνθήκες, ο μονοσθενής χαλκός αντιδρά με το SO₂ και σχηματίζει Cu₂S που είναι ένωση αδιάλυτη, σε αντίθεση με το Cu₂SO₄, που είναι πολύ διαλυτή.

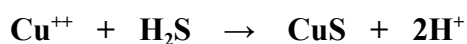
Το θόλωμα που οφείλεται στο χαλκό εμφανίζεται στους λευκούς οίνους οι οποίοι περιέχουν σημαντική ποσότητα πρωτεϊνών, έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε θειώδη ανυδρίτη ο οποίος έχει προστεθεί για να τα προστατέψει από πιθανή οξείδωση. Το αντίστοιχο ίζημα που μπορεί να εμφανιστεί έχει χρώμα κόκκινο ή καστανό και αποτελείται είτε από χαλκό και θείο στις ίδιες αναλογίες είτε ο χαλκός να υπάρχει σε μεγαλύτερη ποσότητα. Για το μηχανισμό καταβύθισης του χαλκού υπάρχουν δύο υποθέσεις. Κατά την πρώτη το ίζημα αποτελείται από θειούχο χαλκό σε κολλοειδή μορφή που δημιουργείται κατά το σχήμα:



(αναγωγή των ιόντων χαλκού από μία αναγωγική ένωση RH)



(αναγωγή του θειώδη ανυδρίτη παρουσία ιόντων μονοσθενούς χαλκού)



(σχηματισμός θειούχου χαλκού)

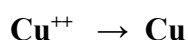


(σχηματισμός θολώματος και ιζήματος)

Το γεγονός ότι το θόλωμα χαλκού εξαφανίζεται σε οξειδωτικό περιβάλλον, εξηγείται με τη μετατροπή του CuS σε CuSO₄:



Κατά τη δεύτερη υπόθεση το ίζημα αποτελείται από μεταλλικό χαλκό σε κολλοειδή μορφή κατά το σχήμα:



Στην πραγματικότητα το θόλωμα χαλκού είναι συνδυασμός ενώσεων πρωτεϊνών με τανίνες, χαλκού με πρωτεΐνες και θειούχου χαλκού. [20.22]

2.2.7 Αντιβακτηριακή δράση

Οι τανίνες έχουν αντιβακτηριακή δράση έναντι μιας μεγάλης ομάδας βακτηρίων. Παίρνουν μέρος στην θεραπεία ασθενειών των οίνων, όπως η πάχυνση.

Η πάχυνση (graisse), εκδηλώνεται με την αύξηση του ιξώδους του οίνου, ο οποίος αποκτά παχύρρευστη σύσταση και συμπεριφέρεται ως ελαιώδες υγρό. Χάνει τη χαρακτηριστική του γεύση, ενώ συχνά παρατηρείται έκλυση CO₂ καθώς και θόλωμα. Αργότερα, καθιζάνει μια βλενώδης ύλη, με την βοήθεια των τανινών, στον πυθμένα και ο οίνος καθαρίζει. Ωστόσο ο αρωματικός χαρακτήρας του οίνου δεν υποβαθμίζεται. Πρόκειται για μια ιδιαίτερη εκδήλωση της μηλογαλακτικής ζύμωσης. Σε ορισμένες συνθήκες, όπως είναι η παντελής έλλειψη θειώδη ανυδρίτη και η μετατροπή υψηλής περιεκτικότητας μηλικού οξέος, ορισμένα βακτήρια του γένους *Leuconostoc* περιβάλλονται από δεξτράνη, η οποία συνδέει τα κύτταρα μεταξύ τους και προσδίδει χαρακτήρα παχύρρευστου υγρού. Συνυπεύθυνοι θα μπορούσαν να είναι και οι μικροοργανισμοί *Streptococcus mucilaginosus*, *Acetobacter rancens*, *Debaryomyces hansenii* καθώς και ο μύκητας *Penicillium roqueforti*. [20,22]

Η πάχυνση είναι ασθένεια ακίνδυνη, που προλαμβάνεται και θεραπεύεται εύκολα. Κυρίως προσβάλλονται από αυτή οίνοι λευκοί, χαμηλού αλκοολικού τίτλου, φτωχοί

σε οξέα και κυρίως σε τανίνη, που περιέχουν αζύμωτα σάκχαρα. Οίνοι που προέρχονται από σταφύλια προσβεβλημένα από *Botrytis cinerea*, είναι πιο επιρρεπής στην ασθένεια αυτή. Οι ερυθροί οίνοι δύσκολα προσβάλλονται και αυτό αποδίδεται στην αντιβακτηριακή δράση των τανινών. [22]

Τέλος αξίζει να σημειωθεί η ανασταλτική επίδραση των τανινών τόσο στην αλκοολική ζύμωση, όπου ενώνεται με τις λευκωματοειδείς ουσίες του γλεύκους μειώνοντας τις θρεπτικές ουσίες που χρειάζονται οι ζυμομύκητες για τον πολλαπλασιασμό τους, όσο και στα βακτήρια που πραγματοποιούν τη μηλογαλακτική ζύμωση. Το τελευταίο αποτελεί σημαντικό στοιχείο, στην περίπτωση των λευκών οίνων.

2.2.8 Δέσμευση ελευθέρων ριζών

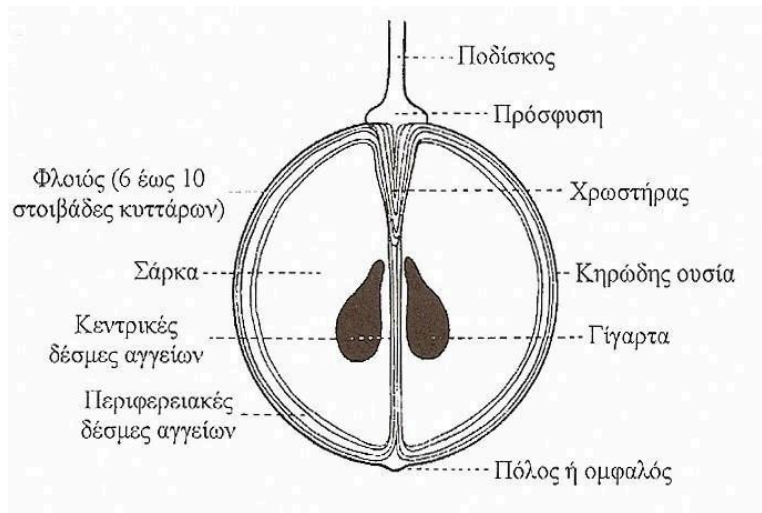
Στα κύτταρα έχουμε αντιδράσεις του οξυγόνου με μια σειρά από χημικές ενώσεις. Το οξυγόνο, έχει την ιδιότητα να τους αποσπά ένα ηλεκτρόνιο για να ολοκληρώσει το χημικό του τύπο με αποτέλεσμα να αφήνει τις χημικές ενώσεις «αποδυναμωμένες». Έτσι δημιουργείται μια σειρά από χημικές ενώσεις γνωστές ως ελεύθερες ρίζες στις οποίες λείπει ένα ηλεκτρόνιο. Παρά το ότι ο οργανισμός μας διαθέτει ισχυρούς μηχανισμούς εξουδετέρωσης των ελευθέρων ριζών δεν καταφέρνει πάντα να τις αντιμετωπίσει με επιτυχία λόγω του μεγάλου αριθμού τους, με αποτέλεσμα οι εναπομείναντες να προκαλούν σοβαρές βλάβες. Σε αυτό το σημείο έγκειται η δράση των τανινών και κατ' επέκταση των αντιοξειδωτικών ουσιών, οι οποίες προσφέρουν στις ελεύθερες ρίζες το ηλεκτρόνιο που τους λείπει και έτσι εμποδίζουν τη δράση τους.[20]

2.3 Φυσική προέλευση τανινών

Η ποσότητα και η ποιότητα των τανινών που προκύπτουν στον παραγόμενο οίνο εξαρτάται τόσο και από την ποικιλία του σταφυλιού και τις εδαφοκλιματικές συνθήκες, όσο και από τις τεχνικές οινοποίησης και ωρίμανσης.

2.3.1 Ποικιλία σταφυλιού και εδαφοκλιματικές συνθήκες

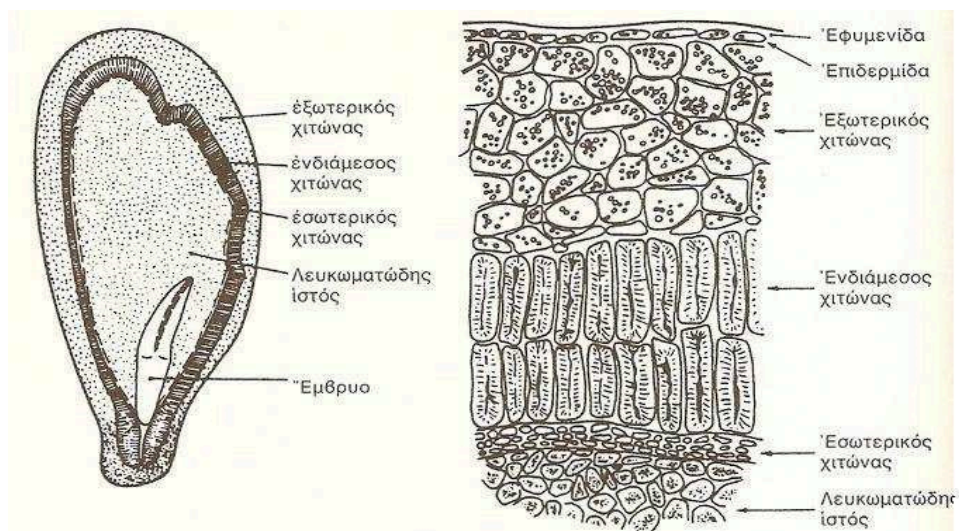
Το σταφύλι αποτελείται κυρίως από τον φλοιό, το σάρκωμα, τα γίγαρτα και τους βοστρύχους. Διάφορα συστατικά επηρεάζουν την ποιότητα του οίνου, τα οποία αλλάζουν δραματικά κατά την ωρίμανση και δεν μοιράζονται ομοιόμορφα στα επιμέρους τμήματα της σταφυλής.



Εικόνα 2.14 Τομή ράγας

Οι φλοιοί αποτελούν περίπου το 15% του βάρους του σταφυλιού και είναι η πηγή αρωματικών ενώσεων και γευστικών προδρόμων. Περιέχουν τανίνες σε ποσοστό μέχρι 12%. Ειδικότερα, εμπεριέχονται στα χυμοτόπια ορισμένων κυττάρων, σε μεγαλύτερη ποσότητα στα εξωτερικά στρώματα της υποδερμίδας, παρά στα εσωτερικά. Απαντώνται σε ελεύθερη μορφή, ενωμένες με πολυσακχαρίτες του κυτταρικού τοιχώματος του φλοιού. Η περιεκτικότητα σε τανίνες είναι σταθερή κατά την περίοδο του περκασμού, και κατά την ωρίμανση συμβαίνουν μικρές αυξομειώσεις που οφείλονται στην ηλιοφάνεια και στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Οι τανίνες από τους φλοιούς, παραλαμβάνονται κατά την οινοποίηση σχετικά γρήγορα. Από χημική σκοπιά, οι φλοιοί περιλαμβάνουν προδελφινιδίνη και υψηλά ποσοστά σε (+) κατεχίνη. [23],[36]

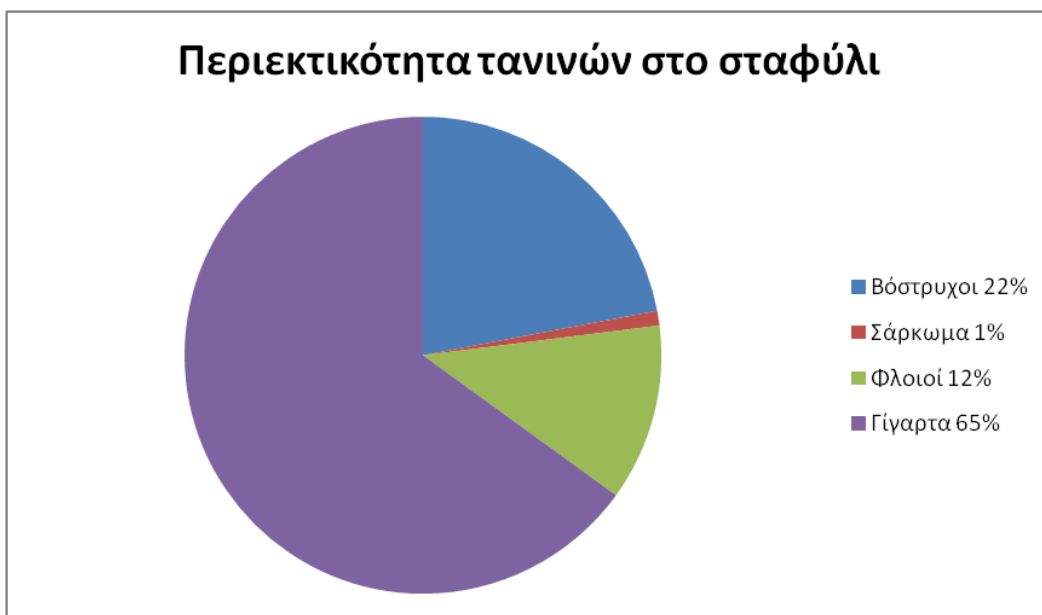
Τα γίγαρτα, τα οποία αποτελούν σχεδόν το 4% του βάρους του σταφυλιού, περιέχουν φλαβονοειδή και μη, φαινολικά συστατικά, συμπεριλαμβανομένων και των τανινών σε ποσοστό έως 65%. Οι τανίνες, στα γίγαρτα, βρίσκονται στον χιτώνα που προστατεύει το έμβryo, και απελευθερώνονται όταν συμβεί θραύση του χιτώνα. Όταν τα γίγαρτα είναι στο στάδιο της βλάστησης (στάδιο φυσιολογικής ωρίμανσης σταφυλιών) μπορούν να ελευθερώσουν ευκολότερα τα συστατικά τους. Αυτά βρίσκονται στα επιφανειακά στρώματα των γιγάρτων, άρα η εξαγωγή τους γίνεται πιο εύκολα. Οι τανίνες των γιγάρτων περνούν από ένα μέγιστο στα μισά της περιόδου του περκασμού, και κατόπιν επέρχεται ταχεία μείωση. Κατά την ωρίμανση βρίσκονται σε σταθερή περιεκτικότητα. Ανάλογα με την ποικιλία αμπέλου, τα γίγαρτα περιέχουν κυμαινόμενες ποσότητες προανθοκυανιδών με Μ.Ο 56% και κατεχινών με Μ.Ο 65%, όπως επίσης και μικρές ποσότητες καφεϊκού και γαλλικού οξέος.[21]



Εικόνα 2.15 Εγκάρσια τομή γιγάρτου και τομή κελύφους (Levadoux 1951)

Το σάρκωμα αποτελεί περίπου το 78% του βάρους της σταφυλής και τα κύρια του συστατικά είναι τα σάκχαρα, τα οργανικά οξέα και οι μη φλαβονοειδής φαινολικές ενώσεις. Το ποσοστό των τανινών στο σάρκωμα είναι πολύ χαμηλό, περίπου στο 1%.

Οι βόστρυχοι αποτελούν περίπου το 3% του βάρους της ράγας. Μεταξύ διαφόρων φαινολικών συστατικών που απαντώνται στους βοστρύχους, έχει διαπιστωθεί κυρίως η παρουσία προανθοκυανιδών, που είναι πρόδρομοι των πολυμερισμένων τανινών, καθώς επίσης και η παρουσία κατεχινών, γαλλικού και καφεϊκού οξέος. [21]

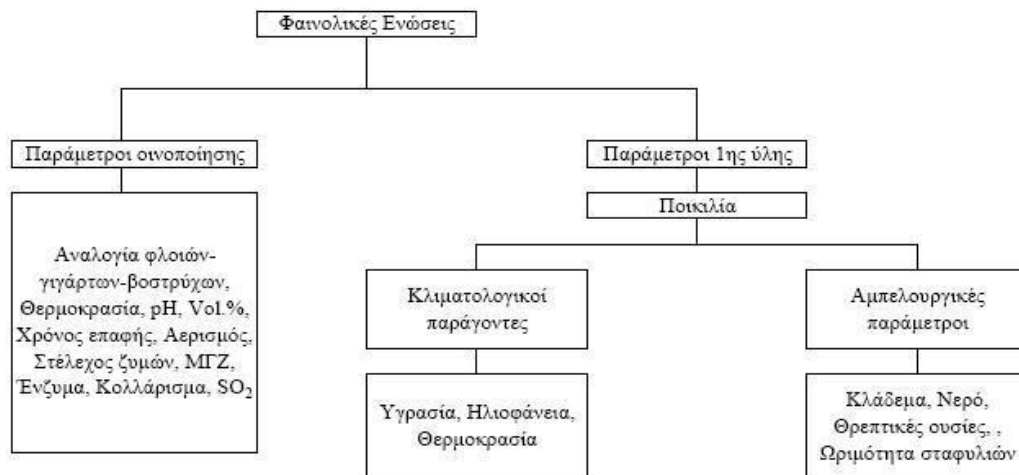


Διάγραμμα 2.1 Περιεκτικότητα τανινών στο σταφύλι

Διάφοροι είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την αύξηση ή μη, των τανινών στο σταφύλι και κατ'επέκταση στον παραγόμενο οίνο. Θα μπορούσαν να διακριθούν σε σταθερούς και μεταβλητούς παράγοντες. Οι πρώτοι αφορούν εκείνους που η επίδραση τους δεν διαφοροποιείται από χρονιά σε χρονιά, ενώ οι δεύτεροι σε εκείνους που η επίδραση αλλάζει ανάλογα την χρονιά. Στους σταθερούς παράγοντες, περιλαμβάνονται η ποικιλία της αμπέλου, η ηλικία του φυτού και το έδαφος. Η επιλογή της ποικιλίας επηρεάζει σημαντικά, τα φαινολικά επίπεδα στον οίνο. Ερυθρές ποικιλίες όπως Merlot, Cabernet Franc, Cabernet Sauvignon, Sangiovese, Tannat, Sagrantino κ.α. έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε τανίνες και πολυφαινόλες. Η ηλικία της αμπέλου επηρεάζει την ωρίμανση και την ποιότητα των σταφυλιών. Αυτό εξηγείται με το ότι τα νεαρά φυτά, για την συμπλήρωση της ανάπτυξης των οργάνων τους, χρησιμοποιούν μέρος των παραγόμενων θρεπτικών συστατικών από το φύλλωμα, σε βάρος της καρποφορίας. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα ηλικιωμένα φυτά, τα οποία, έχοντας αναπτύξει ένα καλό και γερό ριζικό σύστημα, όντας καλύτερα προσαρμοσμένα στο έδαφος, δεν είναι τόσο ευαίσθητα στις μεταβολές της υγρασίας και της θερμοκρασίας. Επιπλέον, ωριμάζουν καλύτερα και πιο πρώιμα στα σταφύλια τους, και έτσι επιτυγχάνουν καλύτερο χρωματισμό και πιο πλούσιες φαινολικές ενώσεις. Όσον αφορά το έδαφος, η επίδραση αυτού, εξαρτάται από το ανάγλυφο του, την έκθεση στον ήλιο και την ικανότητα του προς την θέρμανση. Αυτό εξηγείται από το γεγονός πως εδάφη λεπτά, στεγνά και αμμώδη δίνουν μεν μικρή στρεμματική απόδοση αλλά εξαιρετική πρώτη ύλη. Έπειτα, εδάφη που βρίσκονται σε πλαγιές, λόγω των διακυμάνσεων των ημερήσιων θερμοκρασιών, δίνουν καλύτερης ποιότητας πρώτη ύλη, σε σχέση με πεδινά εδάφη. Σημαντικό ρόλο παίζει και η σύσταση του εδάφους, καθώς και η ικανότητα της στην απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας, η οποία με την σειρά της σχετίζεται με την ικανότητα θέρμανσης του εδάφους.

Οι μεταβλητοί παράγοντες αφορούν τις καιρικές συνθήκες, τις καλλιεργητικές τεχνικές, και τις ασθένειες. Ο σχηματισμός των τανινών συμβαίνει κατά την ωρίμανση, πριν από τις ανθοκυάνες. Η σύνθεση τους ευνοείται από σχετικά θερμά καλοκαίρια. Οι καιρικές συνθήκες που ευνοούν τα ερυθρά σταφύλια να αποκτήσουν επαρκή και κανονική περιεκτικότητα σε τανίνες είναι, αρκετή ηλιοφάνεια, ικανοποιητική θερμοκρασία και άφθονη αλλά όχι υπερβολική υγρασία. Οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες γενικά δεν είναι ευνοϊκές στον σχηματισμό των τανινών. Ένα κατάλληλο μέσο όρο ημερήσιας θερμοκρασίας θεωρούνται οι 25 °C, σε συνδυασμό με χαμηλές νυχτερινές θερμοκρασίες. [41]

Η εφαρμογή καλλιεργητικών τεχνικών με στόχο την αύξηση της στρεμματικής απόδοσης, επηρεάζει καθώς μειώνει σημαντικά την συγκέντρωση των φαινολικών και αρωματικών συστατικών. Αντίθετα, η προσπάθεια διατήρησης της στρεμματικής απόδοσης σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, αποφέρει πρώτη ύλη πλουσιότερη σε φαινολικές ουσίες. Τέλος, οι ασθένειες, μπορούν να οδηγήσουν σε μειωμένης ποιότητας πρώτη ύλη, έχοντας ως αποτέλεσμα σταφύλια με ένα μειωμένο φαινολικό δυναμικό.



Εικόνα 2.16 Παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα τανινών στον οίνο

2.3.2 Οινοποιητικές τεχνικές

Διάφορες είναι οι οινοποιητικές τεχνικές που θα ευνοήσουν μια επιθυμητή εκχύλιση των φαινολικών συστατικών στο γλεύκος και εν τέλει στον παραγόμενο οίνο. Η εξέλιξη και η γνώση των τεχνικών αυτών μας επιτρέπει την παραγωγή οίνων με συγκεκριμένο οργανοληπτικό χαρακτήρα. Δεν είναι πάντα επιθυμητή η ανεξέλεγκτη εκχύλιση φαινολικών, καθώς υπάρχουν και ποικιλίες σταφυλιών με πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε τανίνες, όπου αν δεν οινοποιηθούν σωστά, ενδεχομένως και να επέλθει μείωση της ποιότητας του τελικού προϊόντος.

Το πέρασμα στο γλεύκος των διαφόρων συστατικών που περιέχονται στα στέμφυλα, επιτυγχάνεται και διευκολύνεται με την έκθλιψη καθώς και από κάθε άλλη επέμβαση που στοχεύει στην θραύση του τοιχώματος των κυττάρων των στεμφύλων όπως, η παρουσία αιθανόλης, θειώδη ανυδρίτη, σε συνδυασμό με την αύξηση του χρόνου επαφής της σταφυλομάζας με το γλεύκος και της θερμοκρασίας εκχύλισης. Η διάχυση των συστατικών εξασφαλίζεται χάρη στις εσωτερικές κινήσεις του ζυμωμένου γλεύκου και κυρίως με την κυκλοφορία του γλεύκου ανάμεσα από τα στέμφυλα με την βοήθεια της ανακύκλωσης. Στον οίνο βρίσκεται σχεδόν το 20-30% των συστατικών που αρχικά υπήρχαν στο σταφύλι. Οι τανίνες κατά την διάρκεια της εκχύλισης αυξάνονται διαρκώς. Η αύξηση παρατηρείται πιο έντονη τις πρώτες μέρες και πιο ήπια και αργή στην συνέχεια. [42]

Με την παρατεταμένη εκχύλιση προκαλείται αύξηση της έντασης του χρώματος, κάτι που εξηγείται με την αύξηση του κίτρινου χρώματος των τανινών που αντισταθμίζει την ελάττωση του ερυθρού χρώματος των ανθοκυανών. Η έκθλιψη των ραγών όπως και η διαβροχή των στεμφύλων, ευνοούν την εκχύλιση των φαινολικών και κυρίως

των τανινών. Παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία της εκχύλισης είναι οι εξής:

1. Αιθυλική αλκοόλη. Η παρουσία αλκοόλης στην ζυμωμένη σταφυλομάζα έχει ιδιαίτερη επίδραση, διότι η αύξηση της με την πάροδο της αλκοολικής ζύμωσης προκαλεί αύξηση στην εκχύλιση των φαινολικών συστατικών. [42]
2. Θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας, οδηγεί σε μεγαλύτερη εκχύλιση φαινολικών συστατικών. Συνήθως η θερμοκρασία κυμαίνεται στους 25-30 °C. Σε μεγαλύτερες τιμές άνω των 35 °C μειώνεται το αρωματικό δυναμικό και επηρεάζεται η δράση των ζυμομυκήτων. Αξιοσημείωτο είναι πως για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 30 °C δεν έχουμε βελτίωση της εκχύλισης. Η αύξηση της θερμοκρασίας ζύμωσης, ιδίως προς το τελικό στάδιο, οδηγεί σε ενίσχυση του χρώματος και του αρώματος του οίνου. [22,42]
3. Πρόγραμμα εκχύλισης στις δεξαμενές. Διάφορες είναι οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται ώστε να αυξηθεί η επαφή των στεμφύλων με το γλεύκος, όπως η αναστροφή της δεξαμενής και η μηχανική εμβύθιση. Πλέον επικρατεί η τεχνική των κλειστών δεξαμενών με επιπλέοντα σταφύλια και η ανακύκλωση με την χρήση αντλίας. Όταν τα στέμφυλα διατηρούνται βυθισμένα, στο γλεύκος, η εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων αυξάνεται κατά 10-20%, αλλά η τεχνική αυτή μειονεκτεί στο γεγονός ότι εμπλουτίζει το γλεύκος με ανεπιθύμητες φυτικές οσμές. Οι δεξαμενές, ανοιχτές ή κλειστές, στις οποίες στα στέμφυλα επιπλέον, δίνουν οίνους με μικρότερη περιεκτικότητα σε τανίνες και ανθοκυάνες. Έπειτα, σε δεξαμενές με μεγάλο ύψος σε σχέση με την διάμετρο έχουμε μικρότερη επιφάνεια επαφής του γλεύκους με τα στέμφυλα, άρα και ελαχιστοποιημένη εκχύλιση. Τέλος, προβληματικές μπορεί να φανούν δεξαμενές, οι οποίες έχουν πάνω άνοιγμα στην άκρη και όχι στο μέσο, διότι σε αυτού του τύπου τις δεξαμενές έχουμε ανακύκλωση του ίδιου γλεύκους διαρκώς. [22,42]
4. Ανακύκλωση του γλεύκους. Ευνοεί την αύξηση της εκχύλισης των φαινολικών συστατικών κατά 10-20%, είτε η αλκοολική ζύμωση λαμβάνει χώρα σε κλειστές, είτε σε ανοιχτές δεξαμενές. Με την ανακύκλωση επιτυγχάνεται η παραλαβή ανθοκυανών και τανινών, η ομογενοποίηση του περιεχομένου της δεξαμενής και η αποφυγή βακτηριακής ανάπτυξης. [22,42]
5. Αναλογία γλεύκους-στεμφύλων. Παράγοντας εξίσου καθοριστικός για την εκχύλιση των φαινολικών. Η ποσότητα των χρωστικών ουσιών, είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την απόδοση των σταφυλιών σε γλεύκος. Σε αυτό το σημείο εξετάζεται και ο παράγοντας της διαφορετικής σύνθεσης και σύστασης των ποικιλιών, και πρέπει να υπολογίζεται η σχέση στερεή με υγρή φάση. Ερυθρές ποικιλίες που δίνουν μεγαλύτερο ποσοστό χυμού σε σχέση με τα στερεά μέρη, δε δίνουν αρκετές χρωστικές και παράγουν οίνους με μειωμένη ένταση χρώματος.[22,42]
6. Θειώδης ανυδρίτης. Γενικά διευκολύνει την εκχύλιση των φαινολικών, κυρίως στην προζυμωτική φάση παρά στην έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης. Η θείωση του γλεύκους ευνοεί την εκχύλιση μεταλλικών ιόντων, οργανικών

οξέων και φυσικά φαινολικών ενώσεων. Αυτή του η ιδιότητα οφείλεται στην δυνατότητα του να κάνει πιο εύθραυστα τα τοιχώματα των κυττάρων του σταφυλιού και έτσι να ελευθερώνει πιο εύκολα το περιεχόμενο τους. Η λειτουργικότητα αυτή του θειώδη ανυδρίτη επιτυγχάνεται με τις συνηθισμένες προστιθέμενες δόσεις. Σε ερυθρά υγιή σταφύλια, η ανάγκη για προσθήκη θειώδους, είναι λιγότερο απαιτητική για την προστασία του χρώματος από οξειδώσεις. Εδώ δεν υπάρχει σημαντική βελτίωση του χρώματος, διότι ο ενεργός θειώδης ανυδρίτης που είναι υπεύθυνος για την εκχύλιση μειώνεται γρήγορα, καθώς ενώνεται με τα σάκχαρα του γλεύκους. [22,42]

7. Επιλογή ζύμης. Οι ζύμες κάποιες φορές, μπορεί να λειτουργούν ως διαυγαστικά και να αφαιρούν μέρος των πολυφαινολών από τους οίνους. Επιπλέον η επιλογή του είδους της ζύμης, θα επηρεάσει διαφορετικά τα χημικά και αρωματικά χαρακτηριστικά του οίνου. [22]
8. Πηκτινολυτικά ένζυμα. Τα ένζυμα αυτά πέραν του ότι διευκολύνουν την εξαγωγή των πολυφαινολικών συστατικών, ευνοούν επίσης και τον πολυμερισμό των τανινών με τις ανθοκυάνες κατά την διάρκεια της ζύμωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αποφεύγεται η υποβάθμιση τους και ως εκ τούτου η αστάθεια του χρώματος κατά την διάρκεια παλαίωσης του οίνου. [22]
9. Τρόπος οινοποίησης. Κάθε διαφορετική τεχνική επηρεάζει περισσότερο ή λιγότερο την εκχύλιση και παραλαβή των φαινολικών συστατικών. Κάποιες από τις ακόλουθες τεχνικές χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια όλο και λιγότερο.
 - Συνεχής οινοποίηση. Σε αυτού του τύπου τις δεξαμενές ο πυθμένας είναι κατάλληλα διαμορφωμένος ώστε να μπορούν να συγκεντρώνονται τα γίγαρτα, και έτσι να απομακρύνονται όσες φορές την ημέρα κρίνεται απαραίτητο. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η εκχύλιση μεγάλης ποσότητας τανινών και ο κίνδυνος δημιουργίας ενός πολύ τανικού οίνου με δυσάρεστα αρώματα. Αυτός ο τρόπος οινοποίησης, φέρει παρόμοια εκχύλιση τανινών , με εκείνον της κλασικής οινοποίησης.
 - Θερμοοινοποίηση .Αυτή η μέθοδος ευνοεί κατά ένα μεγάλο ποσοστό 30-60%, την παραλαβή περισσότερων φαινολικών, σε σχέση με την κλασική οινοποίηση. Έγκειται στην θέρμανση του γλεύκους μαζί με τα στέμφυλα σε θερμοκρασία 65-75 °C. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον γρήγορο και μεγάλο διαχωρισμό των φαινολικών στοιχείων από τον φλοιό των ερυθρών σταφυλιών (σε σύγκριση με την τεχνική της διαβροχής). Φυσικά δεν παύει να είναι μια μέθοδος που αναλόγως την συνθήκη, ενδεχομένως να επιφέρει και μειονεκτήματα.
 - Οινοποίηση με εκχύλιση σε ατμόσφαιρα CO₂ Τεχνική που αφορά το φαινόμενο της ενδοκυτταρικής ζύμωσης. Η σταφυλομάζα, με όσο πιο

άθικτο το σταφύλι, τοποθετείται σε δεξαμενή η οποία είναι πλήρης με ποσότητα διοχτετευμένου CO₂. Με αυτή την τεχνική επιτυγχάνεται πολύ ελεγχόμενη μεταφορά κυρίως τανινών, και έτσι κρασιά με "απαλό" και "στρογγυλό" χαρακτήρα, ακριβώς λόγω της μειωμένης εκχύλισης αυτών (<1 gr/l) και λόγω της μείωσης οξύτητας. [42]

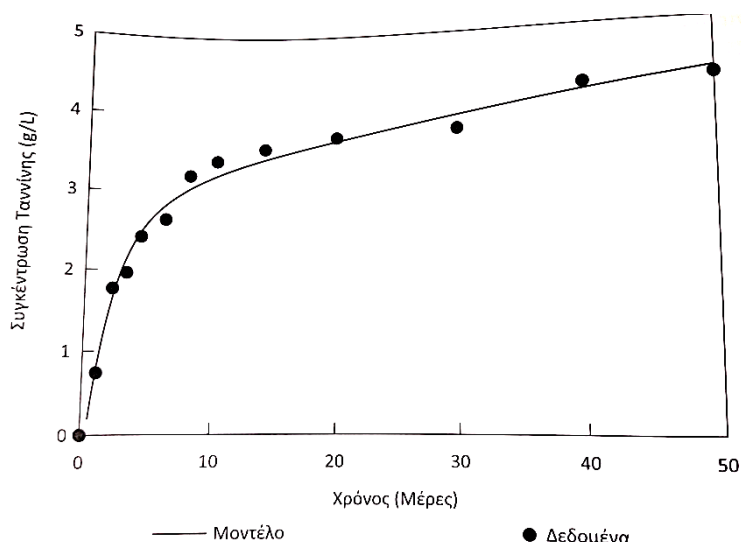
10. Χρόνος παραμονής του γλεύκους με τα στέμφυλα. Το κυριότερο χαρακτηριστικό της ερυθρής οινοποίησης είναι η εκχύλιση των φαινολικών ουσιών από τα στερεά μέρη του σταφυλιού. Η εκχύλιση μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως κάποιες εβδομάδες αναλόγως τον τύπο κρασιού που επιδιώκουμε να παραχθεί. Ο χρόνος παραμονής με τα στέμφυλα, λοιπόν, είναι συνάρτηση του προβλεπόμενου τύπου κρασιού, των συνθηκών της χρονιάς, δηλαδή της ποιότητας των σταφυλιών, της ωρίμανσης, της θερμοκρασίας, τον τρόπο οινοποίησης και εκχύλισης. Η βέλτιστη στιγμή διαχωρισμού μπορεί να καθοριστεί με την εκτίμηση της περιεκτικότητας σε ολικές πολυφαινόλες καθώς και με οργανοληπτική δοκιμή. Μπορούν να εξεταστούν τρεις περιπτώσεις διαχωρισμού:

- Διαχωρισμός του γλεύκους πριν από την λήξη της αλκοολικής ζύμωσης, δηλαδή για όσο ακόμα περιέχονται σάκχαρα. Πρόκειται για μια σύντομη εκχύλιση 3-4 ημερών, που ενδείκνυται για κρασιά που προορίζονται να καταναλωθούν νέα και φρέσκα (οίνοι nouveau) καθώς και για οίνους κοινής κατανάλωσης εξασφαλίζοντας έτσι την απαλότητα τους. Αν το γλεύκος που ζυμώνει, διαχωριστεί σε αυτή την χρονική στιγμή, ο παραγόμενος οίνος θα περιέχει κυρίως κατεχίνη, διότι σε αυτό το μικρό διάστημα προφθάνουν να εκχυλιστούν κυρίως φλαβονοειδείς φαινόλες των φλοιών, στους οποίους η επικατεχίνη δεν είναι άφθονη.
- Διαχωρισμός αμέσως μετά την λήξη της αλκοολικής ζύμωσης, δηλαδή την στιγμή που έχουν ζυμωθεί όλα τα σάκχαρα του γλεύκους το οποίο έχει μετατραπεί πλέον σε οίνο. Αυτή η χρονική στιγμή επιλέγεται για κρασιά τα οποία δεν προορίζονται για κατανάλωση με ωρίμανση και παλαίωση μεγάλης διάρκειας. Η ίδια διαδικασία, βέβαια, ισχύει για τις χρονιές που έχουμε καλή ωρίμανση τανινών και το παραγόμενο κρασί προορίζεται για παλαίωση.
- Διαχωρισμός αρκετές μέρες μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης. Τεχνική που συμβαίνει μόνο σε κλειστές δεξαμενές και θα μπορούσε να διαρκέσει έως και 40 ημέρες. Με αυτόν τον τρόπο ο ερυθρός οίνος εμπλουτίζεται σε τανίνες, οι οποίες καθώς χαρακτηρίζονται και ως "όχημα παλαίωσης", προσδίδουν

μεγαλύτερη αντοχή στον χρόνο. Αν ο νέος οίνος, λοιπόν, παραμένει επί μακρόν με τα στέμφυλα, τότε εκχυλίζονται και οι φλαβονοειδής φαινόλες των γιγάρτων, που είναι πλούσια σε επικατεχίνη, και έτσι διαμορφώνεται ένας οίνος με αυξημένη ποσότητα κατεχίνης και επικατεχίνης. Η παρουσία των επικατεχίνης ευνοεί τον σχηματισμό των προανθοκυανιδών, οι οποίες στην συνέχεια συμπυκνώνονται προς τανίνες. [42]

Η περιεκτικότητα ενός οίνου σε κατεχίνες και προανθοκυανιδίνες εξαρτάται έντονα από την ποικιλία της αμπέλου από την οποία προέρχεται. Στα πρώτα στάδια της ερυθρής οινοποίησης οι φλοιοί διαδραματίζουν τον κυριότερο ρόλο, λόγω της ταχύτητας της με την οποία εκχυλίζονται τα ευδιάλυτα μονομοριακά φλαβονοειδή παράγωγα που στους φλοιούς είναι άφθονα, με σημαντικότερη την επικατεχίνη. Όσο μεγαλώνει ο χρόνος παραμονής, ο ρόλος των γιγάρτων γίνεται πιο σημαντικός, μιας και είναι πλούσια τόσο σε επικατεχίνες όσο και σε κατεχίνες, αλλά κυρίως σε προανθοκυανιδίνες, ουσίες που βρίσκονται στον μαλακό χιτώνα των γιγάρτων. [42]

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ποιότητα και την ποσότητα των τανινών στον οίνο είναι η χρησιμοποίηση του οίνου πίεσης, η οποία εξαρτάται από την υγιεινή κατάσταση της πρώτης ύλης, από την περιεκτικότητα σε τανίνες, από την πτητική οξύτητα και γενικότερα από τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες του. Η πρώτη πίεση μας δίνει οίνους πλούσιους σε άρωμα και χρώμα, δεν είναι πολύ στυφοί και μπορούν να αναμειχθούν με τον οίνο εκροής (πρόρωγος). Από τη δεύτερη και τρίτη πίεση όμως παίρνουμε οίνους με χορτώδης χαρακτήρες και πολύ στυφή γεύση. Η περιεκτικότητα σε σίδηρο, τανίνες και κάλιο στο γλεύκος, αυξάνει όσο προχωράμε από την πρώτη προς την τελευταία πίεση. [22]



Εικόνα 2.17 Η εκχύλιση της τανίνης κατά την διάρκεια της ζύμωσης (στοιχεία του Ribereau Gayon, 1964)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΟΙΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΤΑΝΙΝΕΣ-ΩΡΙΜΑΝΣΗ

Από την συνολική ποσότητα των φαινολικών στοιχείων που εμπεριέχονται στο σταφύλι, μόνο ένα μέρος βρίσκεται εν τέλει στον παραγόμενο οίνο. Διάφορες επιδράσεις οδηγούν σε αυτήν την μείωση όπως, ελλιπής εκχύλιση, προσρόφηση φαινολικών από την πτώση των ζυμών και άλλων στερεών (οινολάσπες), πτώση με τις πρωτεΐνες των σταφυλιών κ.α. Έτσι, όσον αφορά τις τανίνες, η προσθήκη οινολογικών τανινών, σε σκεύασμα ή οποιαδήποτε άλλη μορφή, κρίνεται, πολλές φορές, απαραίτητη.[22]

Στην οινοποιία σήμερα, η χρήση οινολογικών τανινών, είναι ευρέως διαδεδομένη για την βελτίωση της ποιότητας του κρασιού, και τον έλεγχο της οξείδωσης κατά την παλαίωση αυτού. Έρευνες και νέες τεχνικές έχουν βοηθήσει στην ανάπτυξη των τανικών προϊόντων, αναπτύσσοντας έτσι νέες οινολογικές τανίνες (εμπορικά σκευάσματα τανινών, εναλλακτικά προϊόντα ξύλου) με πολλές συγκεκριμένες και εξειδικευμένες λειτουργίες, όπως στοχευμένη σταθεροποίηση χρώματος, τροποποίηση και βελτίωση αρώματος, τροποποίηση της αντιοξειδωτικής δράσης.



Εικόνα 3.1 Παραδείγματα οινολογικών τανινών

Τα πλεονεκτήματα των οινολογικών τανινών, παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες με τις ιδιότητες των τανινών που έχουμε ήδη αναφέρει, τα οποία είναι τα εξής:

- ❖ Προστασία κατά της οξείδωσης ενεργώντας σε συνεργασία με το SO₂
Σημαντικό ιδιαίτερα, σε περιπτώσεις οίνων με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, όπως συμβαίνει στους αφρώδεις οίνους. Οι τανίνες,

επίσης, προστατεύουν το σταφύλι από τον Botrytis cinerea που παράγει το οξειδωτικό ένζυμο, λακκάση.

- ❖ Προστασία ενάντια στις αναγωγικές οσμές. Οι τανίνες βοηθούν στη διατήρηση της υψηλής οξειδοαναγωγικής ισορροπίας στον οίνο, προωθώντας την ελεγχόμενη οξείδωση, μειώνοντας έτσι τις θειούχες ενώσεις, που ευθύνονται για τις τέτοιου είδους οσμές.
- ❖ Προστασία από πρωτεϊνικά θολώματα. Η παρουσία τανινών δεσμεύει την περίσσεια πρωτεϊνών, στην περίπτωση των λευκών οίνων, με αποτέλεσμα να αποφεύγονται μελλοντικά προβλήματα αστάθειας στην διαύγεια του οίνου. Η περίσσεια, επίσης, μπορεί να οφείλεται στο κολλάρισμα με κάποια πρωτεϊνούχο ουσία, όπως η ζελατίνη, η οποία για να συσσωματωθεί έχει ανάγκη από την παρουσία της τανίνης.
- ❖ Σταθεροποίηση του χρώματος. Η κύρια δράση των οινολογικών τανινών που προστίθεται κατά τη διάρκεια της ερυθρής οινοποίησης είναι η σταθεροποίηση του χρώματος από την «coripmentation» και ο σχηματισμός του δεσμού ακεταλδεΐδης (προϊόν που προέρχεται από την οξείδωση της αιθανόλης) μεταξύ των προανθοκυανιδών τανινών και των ανθοκυανών.
- ❖ Βελτίωση αρωματικού δυναμικού. Οι οινολογικές τανίνες εμπλουτίζουν τον οίνο με αρωματικές ουσίες χαρακτηριστικές της δρυός όπως η βανιλίνη και η συριγγική αλδεΐδη υπεύθυνες για το άρωμα βανίλιας, η κωνιφερυλαλδεΐδη για το άρωμα ξύλου, η φουρφουρόλη για το άρωμα καραμέλας. και η cis-wyskylactone για τα αρώματα καρύδας.
- ❖ Βελτίωση γεύσης. Η χρησιμοποίηση των οινολογικών τανινών στα ερυθρά γλεύκη προτείνεται ιδιαίτερα σε περιπτώσεις έλλειψης ωριμότητας των σταφυλιών, επιτρέποντας σε αυτήν την περίπτωση να αντικατασταθεί ένα μέρος των τανινών του γλεύκους, ώστε να αποφευχθεί η πραγματοποίηση μιας πολύ μεγάλης διάρκειας εκχύλισης. Αυτό είναι πολύ σημαντικό επειδή σε περίπτωση χαμηλής ωριμότητας, οι τανίνες των σταφυλιών είναι στυφές και είναι καλύτερο να μην εκχειλιστεί μεγάλο μέρος από αυτές στο γλεύκος.

Σημαντική παρατήρηση είναι πως οι οινολογικές τανίνες έρχονται να ενισχύσουν κυρίως, τις ιδιότητες των φυσικών τανινών, και όχι να τις αντικαταστήσουν. [22,26,27]

3.1 Τύποι οινολογικών τανινών

3.1.1 Γαλλοτανίνες

Η ομάδα αυτή, τανινών, προέρχεται από «υπερτοφισμένη» δρυ ή από «tara», ένα φασόλι από την Ν. Αμερική, του οποίου το περικάρπιο είναι πολύ πλούσιο σε αυτές. Άλλες πηγές αποτελούν το sumac (Rhus semiliata), το φασόλι της σόγιας και το δρύινο καρύδι ‘αμυχής’ που είναι πολύ κοινό στην Κίνα και την Μέση Ανατολή. [27]



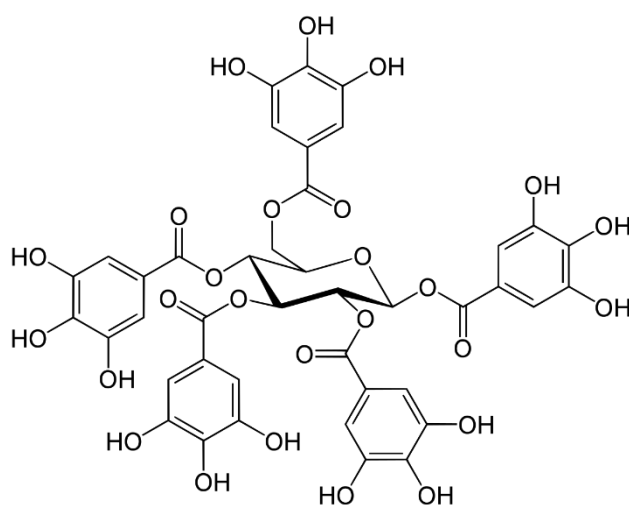
Εικόνα 3.2 Sumac



Εικόνα 3.3 Φασόλι σόγιας



Εικόνα 3.4 Quercus rubra



Εικόνα 3.5 1,2,3,4,6-Pentagalloyl glucose,

3.1.2 Ελλαγιτανίνες

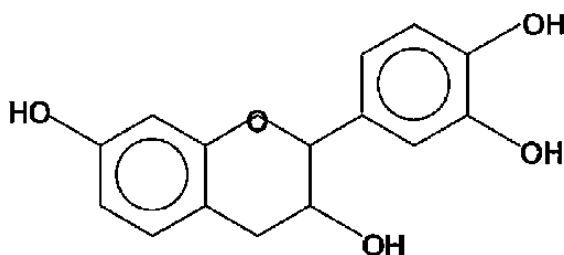
Οι τανίνες που προέρχονται από ξύλο καστανιάς και δρυς ανήκουν στην οικογένεια των ελλαγικών τανινών. Έχουν κοινή μοριακή δομή με ποικίλα αρώματα. Η κυριότερη πηγή προέλευσης ωστόσο είναι οι κηκίδες που σχηματίζονται στα φύλλα και στους βλαστούς της βελανιδιάς, της οικογένειας *Therebentinae*, από τα κεντήματα εντόμου που εναποθέτει εκεί τα αυγά του. Οι υδρολυόμενες τανίνες αντιπροσωπεύουν το 40-70 % αυτών των κηκίδων, γνωστών και ως «noix de galle». [27]



3.6 Noix de galle

3.1.3A Τανίνες από το δέντρο Quebracho

Το δέντρο Quebracho, πρόκειται για ένα δέντρο της Λατινικής Αμερικής πολύ πλούσιο σε τανίνες. Η μοριακή δομή των τανινών από το δέντρο αυτό, είναι αρκετά όμοιες με την χημική δομή των τανινών του σταφυλιού. Αν και δεν είναι γνωστό για την συνεισφορά του στην δομή και στο σώμα του κρασιού, παρ' όλα αυτά φαίνεται να έχει μεγάλη επίδραση στην σταθεροποίηση του χρώματος. [27, 28]



Εικόνα 3.7 Δομή τανίνης από «Quebracho»

3.1.3B Τανίνες σταφυλιού

Αυτή η ομάδα τανινών προέρχεται είτε από την φλούδα του σταφυλιού, είτε από το γίγαρτο, λευκών ποικιλιών σταφυλιού (κυρίως από Chardonnay). Η επιλογή λευκών σταφυλιών, συνέβη για την αποφυγή μεταφοράς τανινών αναμιγμένων με ανθοκυάνες, κάτι το οποίο θα πρόσθετε χρώμα, τεχνική η οποία είναι απαγορευμένη.[27]

3.2 Εφαρμογή οινολογικών τανινών

Η προσθήκη των τανινών, μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε λευκούς, όσο φυσικά, σε ροζέ και ερυθρούς οίνους. Συμβαίνει σε διάφορα στάδια της οινοποίησης, στην διάρκεια της γλευκοποίησης, μετά την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης, ενδεχομένως και της μηλογαλακτικής ζύμωσης, όπως επίσης και στην τελική σταθεροποίηση-διαύγαση του οίνου και τέλος πριν την εμφιάλωση και ωρίμανση. Ο χρονικός προσδιορισμός της προσθήκης εξαρτάται από τον τύπο του οίνου που πρόκειται να παραχθεί, δηλαδή, χαμηλού ή υψηλού φαινολικού δυναμικού, λευκής, ροζέ ή ερυθρής οινοποίησης, χαμηλής ποιότητας τρύγου και επιπλέον των τύπο

τανίνης, μιας και κάθε σκεύασμα οινολογικής τανίνης έχει, όπως είδαμε, διαφορετικές ιδιότητες και παραμέτρους εφαρμογής. [27, 29]

Υπάρχει μια αρχή που αφορά το «όσο πιο νωρίς γίνεται η προσθήκη τανινών στον οίνο, τόσο το καλύτερο», η οποία μάλλον ισχύει και εδώ όπως και στις περισσότερες προσθήκες που λαμβάνουν χώρα σε μία οινολογική πράξη. Λόγω των ιδιαίτερων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τανινών δε, είναι καλό να αποφεύγονται οι προσθήκες αυτών προς τα τελευταία στάδια οινοποίησης. Οι δόσεις πρέπει να γίνονται σε μικρά, επαναλαμβανόμενα και ελεγχόμενα στάδια και να ακολουθείται πάντα ανάδευση. Λόγοι που οδηγούν στην αποφυγή προσθήκης στα τελευταία στάδια, είναι η δυσκολία στο φιλτράρισμα λόγω της υφής των τανινών και την δυσκολία διαλυτοποίησης τους στον οίνο, η οποία οφείλεται στον διαλύτη που έχει χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση τους. Θεωρούνται ως ένα "όπλο" στο φάσμα της οινολογίας, Η χρήση τους, όπως έχει πολλάκις αναφερθεί, μπορεί να βελτιώσει τυχόν αδυναμίες της πρώτης ύλης, καθώς επίσης και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου. Η εμπειρία, γνώση και μελέτη, αποτελούν κλειδί, ώστε να προκύψουν επιθυμητά αποτελέσματα. [29]

Παρακάτω παρατίθενται κάποιοι πίνακες που αφορούν και ομαδοποιούν τα διάφορα τανικά σκεύασματα, σε σχέση με την εφαρμογή τους αναλόγως τον τύπο κρασιού και την περίοδο προσθήκης.

Εφαρμογή	Περίοδος προσθήκης
<ul style="list-style-type: none"> • Στα προσβεβλημένα σταφύλια • Χαμηλή συγκέντρωση SO₂ • Υψηλή μόλυνση από μικροοργανισμού στο γλεύκος • Προστασία ενάντια στην οξείδωση • Προστασία ενάντια στα αναγωγικά αρώματα • Απολάσπωση των υψηλής ποιότητας γλευκών 	<ul style="list-style-type: none"> • Κατά τη διάρκεια της πίεσης • Μετά την προσθήκη πηκτινολυτικών ενζύμων • Κατά την στατική απολάσπωση

Πίνακας 3.1: Χρήση τανινών σε γλεύκη λευκών σταφυλιών[27]

Εφαρμογή	Περίοδος προσθήκης
<ul style="list-style-type: none"> • Οίνοι δύσκολα να διαυγάσουν • Προστασία ενάντια στην οξείδωση • Αρμονία και δομή των υψηλής ποιότητας λευκών οίνων • Πρόληψη των αναγωγικών καθώς επίσης και ελαφριού κλειστού αρώματος • Ισορροπία του οινοπνεύματος και του ‘αποστάγματος’ στους γλυκούς οίνους Κατά τη διάρκεια δεύτερης ζύμωσης στην φιάλη (prise de mousse): • Ενάντια στις αναγωγικές οσμές • Αντιβακτηριακό 	<ul style="list-style-type: none"> • Πριν από την προσθήκη ζελατίνης • Μετά από την Μ.Γ.Ζ • Κατά την παλαίωση • Πριν από την εμφιάλωση

Πίνακας 3.2: Χρήση τανινών σε λευκούς οίνους[27]

Εφαρμογή	Περίοδος προσθήκης
<ul style="list-style-type: none"> • Σταθεροποίηση του χρώματος • Μικρότερη εκχύλιση • Έλλειψη δομής στον τρύγο • Σταφύλια με χαμηλό ποσοστό σε τανίνες 	<ul style="list-style-type: none"> • Προσθήκη κατά τη διάρκεια της πρώτης πίεσης

Πίνακας 3.3: Χρήση τανινών κατά την διάρκεια ερυθρής οινοποίησης[27]

Εφαρμογή	Περίοδος εφαρμογής
<ul style="list-style-type: none"> • Σταθεροποίηση του χρώματος και στρογγυλότητα • Δομή • Δομή και αρμονία • Αρμονία αρώματος 	<ul style="list-style-type: none"> • Μετά την Μ.Γ.Ζ. • Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης

Πίνακας 3.4: Χρήση τανινών κατά την διάρκεια παλαίωσης ερυθρών οίνων[27]

3.2.1 Μέθοδος εκχύλισης

Σύμφωνα με τον Codex oenologique (Έκδοση του Διεθνούς Οργανισμού Αμπέλου και Οίνου, Ο.Ι.Υ) , η οινολογική τανίνη χρώμα λευκό-υποκίτρινο ή υπόφαιο και στυφή γεύση. Είναι πλήρως διαλυτή στο νερό, διαλυτή πλήρως ή μερικώς σε αλκοόλη 90% vol και μερικώς διαλυτή στην γλυκερόλη και τον οξικό αιθυλεστέρα. Είναι επίσης πρακτικά αδιάλυτη στους διαλύτες χλωροφόρμιο, αιθέρα και βενζόλιο και στους υδρογονάνθρακες.

Οι οινολογικές τανίνες εκχυλίζονται συνήθως με νερό ή ατμό, καθώς επίσης και με αιθανόλη η διάλυμα αλκοόλης. Ο τύπος των χρησιμοποιημένων διαλυτών καθώς και η διάρκεια και η θερμοκρασία της εκχύλισης ορίζει όχι μόνο την διαλυτότητα, αλλά και την περιεκτικότητα του εκχυλίσματος σε πολυφαινόλες.

3.2.2 Τρόπος χρήσης

Ο πιο έγκυρος τρόπος προετοιμασίας των τανινών για χρήση στον οίνο, είναι ο εξής: Διάλυση της ποσότητας των τανινών σε περίπου δεκαπλάσια ποσότητα νερού. Είναι προτιμότερο το χλιαρό νερό, 35-45 °C . Το διάλυμα τανινών που προκύπτει, προστίθενται το συντομότερο μέσα στο γλεύκος ή τον οίνο πάντα με ανακύκλωση, ενώ δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται σιδερένια δοχεία για την ετοιμασία τους. Οι τανίνες πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή, υπολογίζοντας τις διάφορες παραμέτρους όπως ποιότητα και υγιεινή των σταφυλιών, βαθμό ωρίμανσης, τύπος οίνου που είναι επιθυμητός να παραχθεί. [35]

3.3 Βαρέλια και εναλλακτικά προϊόντα ξύλου

3.3.1 Ωρίμανση-παλαίωση σε βαρέλια

Το ξύλο δεν είναι ένα ουδέτερο υλικό και επιδρά στην εξέλιξη του οίνου κατά την διάρκεια της παλαίωσης. Η χρήση βαρελιών για αποθήκευση και ωρίμανση του κρασιού είναι τεχνική γνωστή από τα παλαιότερα χρόνια. Επίσης, η παλαίωση έγκειται σε μια διαρκής αλληλεπίδραση του κρασιού με το οξύγονο, φυσικά σε ελεγχόμενα επίπεδα, γεγονός που το πορώδες του ξύλου, ευνοεί. Οι φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ουσιών του οίνου και των ουσιών που εκχυλίζονται από το βαρέλι καθορίζουν και διαμορφώνουν την τελική ποιότητα του παραγόμενου οίνου. [31],[32]

Βαρέλια κατάλληλα διαμορφωμένα για οινοποιητικούς λόγους, αναφέρονται κυρίως σε δρύινα, γαλλικής προέλευσης. Υπάρχουν 6 κύρια δάση με αφθονία σε γαλλική δρυ, που αναφορικά είναι τα εξής:

- Limousin. Δάσος στη ΝΔ Γαλλία. Το ξύλο που προέρχεται από το δάσος αυτό, είναι σχετικά πορώδες, με χοντρή ίνα, και παρουσιάζει αυξημένη περιεκτικότητα σε τανίνες. Τα βαρέλια που προκύπτουν, ευνοούν μια γρήγορη παλαίωση με άμεση απελευθέρωση τανινών και αρωματικών ουσιών.
- Bourgogne. Δάση στην ΚΑ Γαλλία. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παλαίωση του ερυθρού οίνου της Βουργουνδίας. Το ξύλο που προέρχεται από τα δάση αυτά, παρουσιάζει λεπτή ίνα, είναι πλούσιο σε τανίνες και προσδίδει στο κρασί ξεχωριστά, ιδιάζοντα τριτογενή αρώματα.
- Allier. Δάσος στην ΚΑ Γαλλία. Το ξύλο που προκύπτει από το δάσος αυτό, έχει πολύ λεπτή ίνα και διαθέτει πληθώρα τανινών και αρωματικών ουσιών, με λαμβάνονται με αργή εκχύλιση.
- Never. Δάσος στην κεντρική Γαλλία. Ξύλο, με μετρίου μεγέθους ίνα, πλούσιο σε τανίνες που χαρακτηρίζονται από αργή εκχύλιση.
- Tronçais. Ενδείκνυται για παλαίωση λευκών οίνων, επομένως περιέχει λιγότερες τανίνες και αφορά παλαίωση μικρής διάρκειας.
- Vosges. Το βαρέλι που προκύπτει από το ξύλο αυτό, επίσης ενδείκνυται για παλαίωση λευκών οίνων. Παρουσιάζει λεπτή ίνα και είναι πλούσιο σε τανίνες και αρωματικές ενώσεις, όπως το ξύλο από το δάσος Allier.

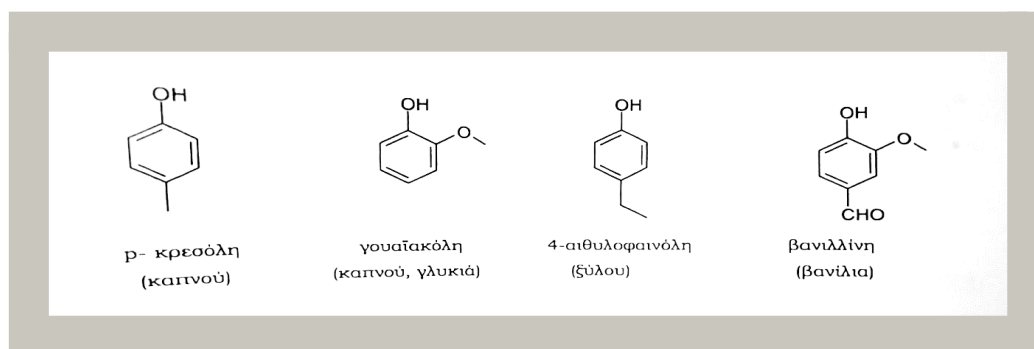
Ανάλογα με τη γεωγραφική τοποθεσία κάθε δρύινου ξύλου, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ποικίλουν διαμορφώνοντας έτσι την σύσταση του, την υφή και τον σχηματισμό του. Σημαντικοί παράγοντες για την ποιότητα του ξύλου επίσης αποτελούν, το είδος της δρυός και η ηλικία. Ακόμα και οι διαφορετικές στοιβάδες του κορμού του δέντρου (περιφέρεια, ενδιάμεσο, κέντρο) παρουσιάζουν μια ιδιόμορφη ποσοτική και ποιοτική σύσταση σε ουσίες που έχουν άμεση σχέση με τον μηχανισμό παλαίωσης. Σε ορεινές βόρειες περιοχές, παράγεται ξύλο με ομαλή ανάπτυξη, μικρούς πόρους, κατάλληλους για παλαίωση οίνων που το ζητούμενο είναι η μικρή ελεγχόμενη οξύγνωση. Από την άλλη πλευρά, το ξύλο που προέρχεται από θερμές παραθαλάσσιες περιοχές, παρουσιάζει, ένα μεγαλύτερο πορώδες, δυσκολίες στην κατεργασία του, όμως δίνει ένα καλό αποτέλεσμα σε βαρέλια στα οποία αποθηκεύονται και παλαιώνονται αποστάγματα με μεγαλύτερη ανάγκη σε εισροή οξυγόνου. [32]

Οι κυρίαρχες ουσίες που έχουν ταυτοποιηθεί στο ξύλο, ανήκουν στις ακόλουθες χημικές οικογένειες:

- Λακτόνες
- Τανίνες
- Λιγνίνη
- Πτητικές φαινόλες
- Φαινολικές αλδεΐδες
- Φουρανικές αλδεΐδες
- Φαινολικές κετόνες

Σημαντικότερες στην παραπάνω λίστα θεωρούνται οι τανίνες, οι οποίες αποτελούν και το 5-10% του ξηρού βάρους του δρύινου ξύλου. Όπως έχει αναφερθεί ήδη, πρόκειται για υδατοδιαλυτές ενώσεις με στυφή αίσθηση οι οποίες βελτιώνουν το σώμα και την δομή του οίνου, συμπεριφέρονται σαν ασθενή οξέα και υπάγονται στις πολυφαινόλες. Μια γενική αλήθεια είναι πως, ενώ σε έναν φρέσκο οίνο προσδίδουν τραχεία και στυφή αίσθηση, με το πέρασμα των χρόνων αποικοδομούνται και γίνονται πιο ήπιες. [33]

Όσον αφορά την επεξεργασία του ξύλου, κατά την διάρκεια του καψίματος παρατηρείται θερμική πτώση των ξύλινων πολυμερών, με συνέπεια την δημιουργία και απόκτηση επιθυμητών αρωματικών ενώσεων. Οι αρωματικές αυτές ενώσεις υπάγονται στην κατηγορία "νότες καπνού και ξύλου, (woody, smoky flavor note)", που αντιλαμβανόμαστε στον οίνο, και κατατάσσονται στα τριτογενή αρώματα αυτών, το λεγόμενο "μπουκέτο αρωμάτων". Τα φαινολικά οξέα και η λιγνίνη διασπώνται θερμικά ή αποικοδομούνται από μικροοργανισμούς, σε φαινόλες. Ο βαθμός του καψίματος έχει σημαντική επίδραση σε αυτό. Μία ακόμη κατηγορία αρωματικών ενώσεων που σχετίζεται με την επαφή οίνου-ξύλου είναι εκείνη της νότας καραμέλας και ξηρών καρπών (caramel nutty note), με αρωματικές ενώσεις γνωστές ως βανιλίνη, βενζαλδεΐδη, μαλτόζη, φουραενόλη και άλλες. [32]



Εικόνα 3.8 Αρωματικές ενώσεις κατηγοριών woody-smoky flavor note, caramel note

Μία ακόμα εξαιρετικά σημαντική ένωση, που ανήκει στην κατηγορία των λακτόνων, γνωστή και ως λακτονή της βελανιδιάς, είναι η ούισκι λακτόνη. Αναλυτικότερα πρόκειται για την β-μεθυλο-γ-οκταλακτονη, η οποία αρχικά ταυτοποιήθηκε σε

εκχύλισμα ξύλου δρυός και ύστερα σε οίνους που ωριμάζουν σε δρύινα βαρέλια. Η συγκέντρωση τους ενδέχεται να φτάνει και τα 100-400 µg/L . [32]

Εξετάζοντας την σημαντικότητα της επίδρασης του καψίματος του ξύλου, παρατηρείται πως, η δρυς που δεν έχει υποστεί τέτοια επεξεργασία, περιέχει ακόμα τις δρύινες τανίνες, οι οποίες αφενός βοηθούν στην σταθερότητα του χρώματος αλλά αφετέρου μειώνονται με το κάψιμο. Παρ' όλα αυτά, όπως τα επίπεδα τανίνης διαφέρουν από το ένα δέντρο στο άλλο, και εξάγονται επίσης από την δρυ κατά την διάρκεια της ωρίμανσης, η παραλλαγή στα επίπεδα τανίνης υποχρεώνει τους οινολόγους να χρησιμοποιούν "καμένα προϊόντα.

Μετά το πέρας την αλκοολικής και μηλογαλακτικής ζύμωσης, χαρακτηρίζουν το ερυθρό οίνο, φρουτώδες άρωμα, βαθύ κόκκινο χρώμα με μωβ ανταύγειες, έντονη στυφότητα η οποία τείνει να είναι τραχεία, και έλλειψη διαύγειας. Μετρώντας το επίπεδο των τανινών, ο ερυθρός οίνος μπορεί να χωριστεί σε 3 κατηγορίες:

- Φρουτώδες οίνος με μικρό ποσοστό τανινών που προορίζεται για βραχεία κατανάλωση και δεν ενδείκνυται για παλαίωση μεγαλύτερη των 3 ετών.
- Οίνος έντονα τανικός, με έντονη στυπτικότητα, λόγω των «άγουρων» τανινών, ο οποίος όμως έχει μεγάλη διάρκεια ζωής και ενδείκνυται για παλαίωση.
- Ισορροπημένος οίνος που συνδυάζει άρωμα και φρουτώδη χαρακτήρα, με πλούσιες τανίνες και άρα δυνατότητα μακρόχρονης παλαίωσης.

Γενικά, οι τανίνες θεωρούνται ως ένα «όχημα παλαίωσης» των κρασιών και τα βοηθούν να εξελίσσονται στον χρόνο.

Σε ένα νέο οίνο, το χρώμα του οφείλεται κατά 40% στις ελεύθερες ανθοκυάνες, το 50% στα σύμπλοκα τανινών - ανθοκυανών και το 10% στις συμπυκνωμένες τανίνες. Κατά την παλαίωση, ο ερυθρός οίνος χάνει την ζωηράδα του και η μωβ απόχρωση δίνει την θέση σε πιο πορφυρές και κεραμιδί αποχρώσεις. Δεδομένου πως οι τανίνες και οι ανθοκυάνες αλληλεπιδρούν με το οξυγόνο, συμπλοκοποιούνται κατά την αποθήκευση στο βαρέλι λόγω της διαπερατότητας σε οξυγόνο και του πορώδους αυτών, πολυμερίζονται περεταίρω και γίνονται λιγότερο στυπτικές. Με την μορφή αυτή, περνούν από την διαλυτή κατάσταση στην κolloειδή και στην συνέχεια γίνονται αδιάλυτες ενώσεις, που καθιζάνουν και ενδεχομένως δημιουργούν ίζημα. Κατά την διάρκεια των τριών πρώτων χρόνων, οι ελευθερες ανθοκυάνες ελαττώνονται κατά 80% και εξαφανίζονται εντελώς με το πέρας 5-10 χρόνων. Τα σύμπλοκα τανινών – ανθοκυανών (TA) ερυθρού χρώματος μεταβάλλονται λίγο και παρουσιάζουν αργή ελάττωση. Τέλος οι συμπυκνωμένες τανίνες με πολυσακχαρίτες, άλατα ή οξέα, αυξάνονται κανονικά. [31]

Γενικά η ωρίμανση των τανινών στο κρασί είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ποιότητα και την πολυπλοκότητα του κρασιού. Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, οι τανίνες υποστούν αλλαγές στη δομή τους και στην αντίδρασή τους με

άλλα στοιχεία του κρασιού, που συμβάλλουν στη βελτίωση των χαρακτηριστικών του κρασιού. Εδώ είναι μερικά από τα οφέλη της ωρίμανσης στις τανίνες του κρασιού:

1. **Μείωση της αυστηρότητας:** Οι νέες τανίνες σε ένα κρασί μπορεί να είναι αρκετά αυστηρές και ακατάλληλες για κατανάλωση στο πρώιμο στάδιο. Κατά την ωρίμανση, αυτές οι τανίνες μπορούν να μαλακώσουν και να ενσωματωθούν καλύτερα στο κρασί, μειώνοντας την αίσθηση της αυστηρότητας.
2. **Ενίσχυση της δομής και της πολυπλοκότητας:** Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, οι τανίνες μπορούν να δημιουργήσουν πιο στρογγυλεμένη και πλούσια δομή στο κρασί. Αυτό συμβάλλει στην αύξηση της πολυπλοκότητας του αρώματος και της γεύσης του κρασιού.
3. **Εξέλιξη αρωμάτων:** Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, οι τανίνες μπορούν να βοηθήσουν στην εξέλιξη και την ολοκλήρωση των αρωμάτων του κρασιού. Αυτό μπορεί να προσφέρει μια ευρύτερη γκάμα αρωμάτων και μια πιο πλούσια αίσθηση στο στόμα.
4. **Βελτίωση της γεύσης:** Η ωρίμανση μπορεί να βοηθήσει στην βελτίωση της γεύσης του κρασιού, κάνοντάς το πιο εύκολο στην κατάποση και πιο ευχάριστο για τον καταναλωτή.[34]

3.3.2 Βαρέλια προερχόμενα από διαφορετικά είδη ξύλου

Διάφορες δοκιμές έχουν γίνει ανά τα χρόνια σε βαρέλια τα οποία προέρχονται από ξύλα δέντρων διαφόρων ειδών, συμπεριλαμβανομένων της καστανιάς, του πεύκου, της ακακίας, της σεκόγιας και άλλων τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως για την παρασκευή μεγάλων δεξαμενών ζύμωσης. Κανένα από τα παραπάνω, όμως, δεν έχει επιδείξει την πλήρη συμβατότητα με τον οίνο, όπως αυτή που κατέχει η δρυς, η οποία συνδυάζει στεγανότητα, ξύλο με λεπτούς πόρους, ικανότητα ωρίμανσης και παλαιώσης, χαρακτηριστικής σύστασης και αρώματος που αναδεικνύει τον οίνο που θα έρθει σε επαφή με αυτό. Τα βαρέλια από ξύλο καστανιάς είναι πολύ πλούσια σε τανίνες και επιπλέον έχουν πολύ μεγάλο πορώδες, οπότε θα πρέπει να είναι επικαλυμμένα με παραφίνη για να αποτραπεί η υπερβολική απώλεια του κρασιού λόγω εξάτμισης. Τα βαρέλια από ακακία προσδίδουν στο κρασί μια ανεπιθύμητη κίτρινη απόχρωση. Τα ξύλο της σεκόγιας δεν ενδείκνυται για την κατασκευή μικρών βαρελιών λόγω ακαμψίας και επιπλέον προσδίδουν στον οίνο δυσάρεστο άρωμα. Άλλα σκληρά ξύλα όπως της μηλιάς και της κερασιάς προσδίδουν αρωματικές ενώσεις με έντονο χορτώδη χαρακτήρα. [31]

3.3.3 Ωρίμανση με διαφορετικά προϊόντα ξύλου

Στο εμπόριο κυκλοφορούν διάφορα εναλλακτικά προϊόντα, που προέρχονται από ξύλο δρυός τα οποία έρχονται να αντικαταστήσουν η να ενισχύσουν την παραμονή

του οίνου στο βαρέλι. Προϊόντα όπως οι δούγιες, τα ρινίσματα (wood chips), οι πούδρες και οι ράβδοι, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν για οινοποιητικούς σκοπούς, λόγω του χαμηλού κόστους τους. Εν συνέχεια όμως, η πρακτική αυτή φάνηκε να γίνεται τυποποιημένη σε πολλά οινοποιεία, και αυτό κυρίως επειδή η φύση των προϊόντων αυτών επιτρέπει την ακριβή διαχείριση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών, όπως το επιθυμητό επίπεδο καψίματος ή το επιθυμητό αρωματικό προφίλ. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των προϊόντων αποτελεί το γεγονός πως μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα στάδια τη οινοποίησης, από την πίεση των σταφυλιών ως την ωρίμανση. Παρ' όλα τα πλεονεκτήματα, όμως, που μπορεί να παρουσιάζουν τέτοιου τύπου σκευάσματα, σίγουρα δεν μπορούν να αντικαταστήσουν πλήρως την τυπική παλαίωση του οίνου σε βαρέλι. Αυτό συμβαίνει διότι τα βαρέλια επιτρέπουν μια βαθμιαία λήψη οξυγόνου από το πορώδες του ξύλου. Η διεργασία αυτή μπορεί να εξομοιωθεί ως ένα βαθμό με την μικρό-οξυγόνωση, η οποία αφορά μια ελεγχόμενη τεχνική προσθήκης οξυγόνου στους οίνους. Το οξυγόνο αντιδρά με τις φαινόλες δημιουργώντας την ακεταλδεΐδη, η οποία έπειτα αντιδρά με τις τανίνες και τις ανθοκυάνες, με αποτέλεσμα, την σταθεροποίηση του χρώματος των ερυθρών οίνων. Επιπλέον, η μικρό-οξυγόνωση μειώνει την πιθανότητα εμφάνισης αναγωγικών οσμών, βοηθάει στον σχηματισμό επιθυμητών αρωματικών ενώσεων και συνεισφέρει στο 'μαλάκωμα' και 'τρογγύλεμα' των τανινών. [43]



Εικόνα 3.9 Διεργασίες εντός του βαρελιού κατά την διάρκεια οξειδωτικής παλαίωσης[43]



Εικόνα 3.10 Ωρίμανση με σύστημα μικρό-οξυγόνωσης και εναλλακτικών προϊόντων ξύλου

Τα «chips» από ξύλο δρυός, έχουν το πλεονέκτημα ότι προσδίδουν αρωματικές ουσίες μέσα σε λίγες εβδομάδες σε αντίθεση με τα παραδοσιακά βαρέλια, τα οποία θα χρειάζονταν πολύ περισσότερο χρόνο για να μεταβιβάσουν παρόμοιας έντασης αρωματικούς χαρακτήρες στον οίνο. Επιπλέον ευνοούν τον πολυμερισμό ανθοκυανών τανινών και κατ' επέκταση την σταθερότητα του χρώματος. Κατά την γευσιγνωσία, υποστηρίζεται ότι τέτοιου τύπου κρασιά τείνουν να παρουσιάζουν ένα μονοδιάστατο αρωματικό προφίλ, με κύριο χαρακτηριστικό το άρωμα βανίλιας και επιπλέον στερούνται μερικά από τα οφέλη που προσφέρουν τα δρύινα βαρέλια. Η χρήση της δρύινης πούδρας δεν είναι τόσο κοινή όσο τα «chips», όμως δεν παύει να είναι μια πρακτική εναλλακτική εάν ειδικά πρόκειται να προστεθεί κατά την διάρκεια της ζύμωσης. Όσον αφορά μεγαλύτερα προϊόντα ξύλου δρυός, όπως οι ράβδοι και οι δούγιες, αυτά χρησιμοποιούνται πιο σπάνια κατά την διάρκεια της ζύμωσης ή ωρίμανσης. [37],[38]

3.3.4 Τύποι εναλλακτικών προϊόντων ξύλου

Στα εναλλακτικά προϊόντα ξύλου που βρίσκουμε στο εμπόριο, υπάγονται οι εξής κατηγορίες:

- Πούδρα ξύλου δρυός

Η πούδρα δρυός προστίθεται στην σταφιλομάζα μετά το στάδιο του εκραγισμού, είτε στις δεξαμενές όπου πραγματοποιείται η ζύμωση. Παρέχει προστασία στο κρασί από τυχόν οξειδώσεις και προσδίδει έναν φυτικό χαρακτήρα καθώς επίσης και επιθυμητά γευστικά και αρωματικά χαρακτηριστικά ξύλου. Τέλος συμβάλει στην βελτίωση της δομής.



Εικόνα 3.11 Πούδρα δρυός

- **Ρινίσματα ξύλου δρυός (wood chips)**

Προστίθενται απευθείας στην δεξαμενή ζύμωσης και έχουν την ιδιότητα να βοηθούν στην δομή του οίνου, να το προετοιμάζουν για την ωρίμανση. Επιπλέον προσδίδουν ελαφρά αρωματικά και γευστικά χαρακτηριστικά ξύλου



Εικόνα 3.12 Ρινίσματα δρυός με διαφορετικό βαθμού καψίματος

- **Κομμάτια δρυός σε μορφή κύβου**

Χρησιμοποιούνται μέσα σε βαθμούς έγχυσης από πολυαιθυλένιο (συνήθως σάκοι των 5 kg) μέσα στις δεξαμενές ωρίμανσης. Όσον αφορά τους ερυθρούς οίνους,

εμπλουτίζουν με αρωματικά χαρακτηριστικά του ξύλου όπως βανίλιας και ξηρών καρπών ενώ όσον αφορά τους λευκούς, συμπληρώνουν το αρωματικό δυναμικό τους στην φάση της ωρίμανσης.



Εικόνα 3.13.1 Σφαιρίδια γαλλικής δρυός



Εικόνα 3.13.2 Beans



Εικόνα 3.13.3 Κύβιοι



Εικόνα 3.13.4 Dominos

Εικόνα 3.13 Κομμάτια δρυός σε διαφορετικά μεγέθη και σχήματα

- **Ράβδοι από ξύλο δρυός**

Εισάγονται κυρίως μέσα σε μεταχειρισμένα βαρέλια για αργό και προοδευτικό αρωματισμό σε συνδυασμό με ελεγχόμενη μικρό-οξυγόνωση που οφείλεται στην πορώδη φύση του ξύλου του βαρελιού.



Εικόνα 3.14 Ράβδοι δρυός

- **Δούγιες**

Πλάκες μήκους 1-3 μέτρων, γνωστές με την ονομασία δούγιες, εισάγονται μέσα στις δεξαμενές κατά την ωρίμανση ερυθρών και λευκών οίνων. Έχουν σαν αποτέλεσμα

την αργή και προοδευτική ενίσχυση του οίνου με διάφορα αρώματα ξύλου δρυός. Η διάρκεια παραμονής τους στις δεξαμενές κυμαίνεται μεταξύ 3 και 6 μηνών. Η συγκεκριμένη τεχνική οδηγεί στην επίτευξη πολύ υψηλής συγκέντρωσης φαινολικού εκχυλίσματος και συνεισφέρει στην δομή .



Εικόνα 3.15 Δούγιες δρυός

- **Ράβδοι σε μορφή σπιράλ (oak infusion spirals)**

Χρησιμοποιούνται μέσα σε βαρέλια ή δεξαμενές κατά την ωρίμανση ερυθρών και λευκών οίνων. Έχουν παρόμοιες εφαρμογές με τις ράβδους, με την διαφορά ότι χάρη στην μορφή τους, επιτυγχάνεται αυξημένη εκχύλιση αρωμάτων και τανινών, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής.

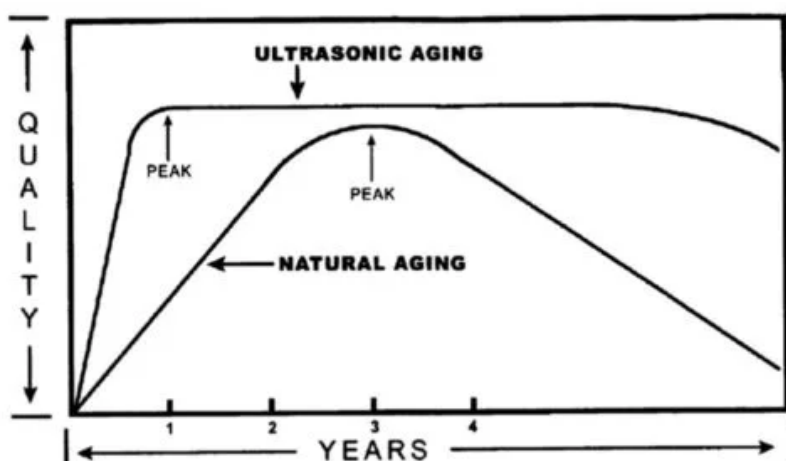


Εικόνα 3.16 ‘Spiral’ δρυός

3.3.5 Παλαίωση οίνου με τη μέθοδο υπερήχων

Μια ακόμα μέθοδος που αφορά την παλαίωση των κρασιών, και σύμφωνα με μελέτες τα τελευταία χρόνια γίνεται όλο και περισσότερο χρήση της, είναι η παλαίωση του οίνου σε δρύινο βαρέλι με την βοήθεια υπερήχων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί και είναι γνωστό, η παλαίωση του κρασιού είναι μια διαδικασία που απαιτεί χρόνο, μετρώντας πολλά έτη επαφής του οίνου με την δρυς. Η μέθοδος με υπερήχους φαίνεται λοιπόν, να εκμηδενίζει αυτόν τον χρόνο, και να ωριμάζει ένα νεαρό φρέσκο κρασί σε λίγα μόλις λεπτά, επιταχύνοντας σημαντικές διαδικασίες όπως η εκχύλιση ενώσεων βελανιδιάς, η μικρό-οξυγόνωση και χημικές διεργασίες (π.χ. πολυμερισμός τανινών).

Η μέθοδος με υπερήχους, αφορά το κλασικό δρύινο βαρέλι καθώς επίσης και τα εναλλακτικά προϊόντα ξύλου που ήδη έχουν μελετηθεί. Η τεχνολογία της μεθόδου έχει ως εξής: Τα κύματα των υπερήχων ανοίγουν και διαταράσσουν τα κυτταρικά τοιχώματα του ξύλινου υλικού, με αποτέλεσμα ενδοκυτταρικές ενώσεις όπως τανίνες, φαινόλες, λακτόνες, να απελευθερώνονται άμεσα στον οίνο. Η υπερηχητική ταλάντωση δημιουργεί έντονες αναταράξεις και μικρο-ροή ούτως ώστε η μεταφορά μάζας μεταξύ του εσωτερικού του κυττάρου και του περιβάλλοντος να εντείνεται δραστικά και έτσι να έχουμε γρήγορη απελευθέρωση και εκχύλιση αρωματικών ενώσεων, τανινών και άλλων. Δεδομένου ότι η κατεργασία με υπερήχους είναι μια καθαρά μηχανική επεξεργασία, δεν προστίθενται επιπλέον χημικές ουσίες στο κρασί. [44,45]



Εικόνα 3.17 Χρονική σύγκριση παραδοσιακής παλαίωσης με υπερηχητική παλαίωση

[45]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

Θέλοντας να κατανοήσουμε και να εξηγήσουμε τις τανίνες άμεσα, ο πιο εύκολος και αποτελεσματικός τρόπος είναι να τις αντιληφθούμε οργανοληπτικά. Δηλαδή να τις γευτούμε μέσω της δοκιμής οίνου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το κύριο γνώρισμα των τανινών, είναι το ότι προκαλούν στυφή αίσθηση στόματος κατά την δοκιμή και αυτό λόγω της ικανότητας τους να αντιδρούν με τις πρωτεΐνες του σάλιου. Γενικά παρατηρείται ανομοιογένεια της υφής τους, που οφείλεται στην ποικιλία των σταφυλιών, τις εδαφοκλιματικές συνθήκες, καθώς και οι οινοποιητικές τεχνικές. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί πως τανίνες αυξημένου μοριακού βάρους δίνουν μεγαλύτερη στυπτικότητα, ενώ αυτές με μικρότερο μοριακό βάρος ενισχύουν την πικρή γεύση και τέλος πως, η αίσθηση στυπτικότητας αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης και τον βαθμό πολυμερισμού τους.

Διάφορες είναι οι έννοιες που χρησιμοποιούνται κατά την περιγραφή των τανινών, ώστε να γίνουν πιο κατανοητές και αφομοιώσιμες. Κατά την δοκιμή ενός κρασιού, προκειμένου να κατευθυνθούμε σωστά, μπορούμε να αναρωτηθούμε και ψάξουμε τα εξής:

- Οι τανίνες καλύπτουν αμέσως το στόμα ή εμφανίζονται σταδιακά και αργά;
- Κυριαρχούν στο κρασί ή εναρμονίζονται με την φρεσκάδα και τον φρουτώδη χαρακτήρα;
- Είναι ενσωματωμένες και "ευγενικές" ή "διεκδητικές" και σκληρές;

Είναι σημαντικό να γίνεται η διάκριση μεταξύ ποσότητας και ποιότητας των τανινών. και επιπλέον ένα ακόμα σημαντικό στοιχείο που πρέπει να είναι κατανοητό, είναι ο διαχωρισμός πικρίας και στυφότητας καθώς η πρώτη αναφέρεται σε γεύση ενώ η δεύτερη στην αίσθηση στόματος (mouthfeel). [36],[40]

All the Terms Used to Describe Tannins



@wineenthusiast

Εικόνα 4.1 Όροι που αφορούν την περιγραφή τανινών
Infographic by Lani Kemp [36]

Ορισμένες λέξεις χρησιμοποιούνται και αποκτούν μια διαφορετική υπόσταση, όταν καλούνται να περιγράψουν την αίσθηση που αφήνουν οι τανίνες κατά την οργανοληπτική δοκιμή. Στην εικόνα 4.1 για παράδειγμα, αναγράφονται κάποιοι όροι που αφορούν αυτήν την περιγραφή, αναλυτικότερα:

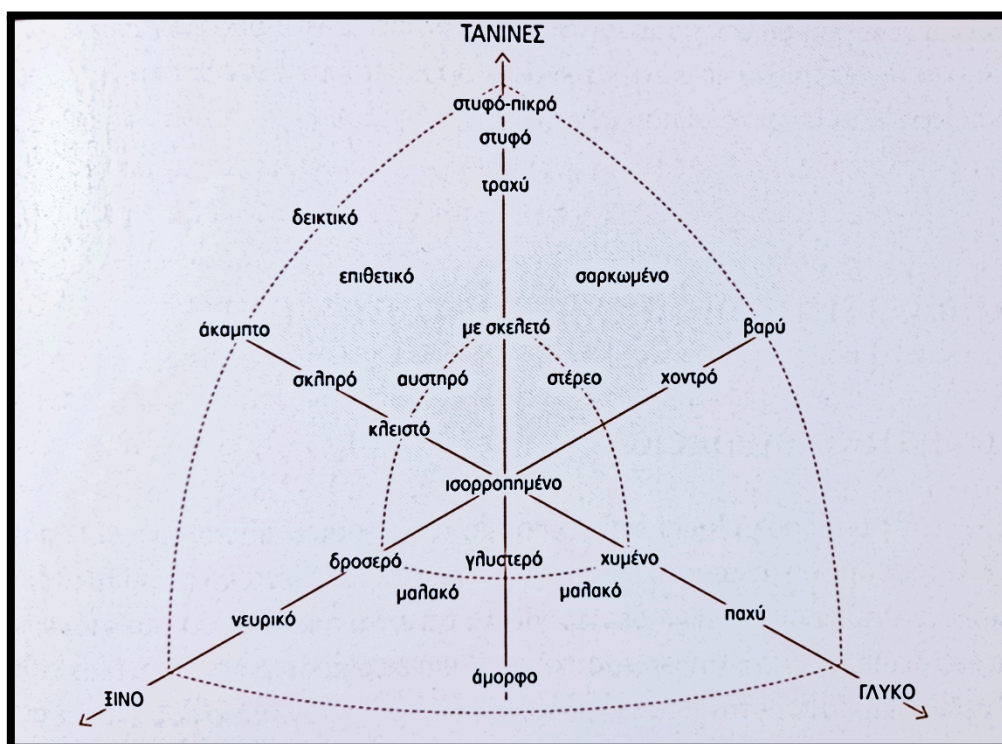
- Plush = κομπές. Με τον όρο αυτό περιγράφονται οι τανίνες όταν είναι μαλακές και ενσωματωμένες στον οίνο.
- Velvety = βελούδινες. Όρος που χρησιμοποιείται για απαλές τανίνες με απαλό κράτημα.
- Silky = μεταξένιες. Αναφέρεται σε λεπτεπίλεπτες και διακριτικές τανίνες.

- Resolved = εναρμονισμένες, διαλυμένες . Όρος που στην ουσία χρησιμοποιείται για να αποδώσει τανίνες απαλές πλέον, όχι τόσο στυπτικές, που συναντάμε κυρίως σε οίνους που έχουν ωριμάσει.
- Harsh = τραχιές. Για τανίνες που δεν ενσωματώνονται στον οίνο, έντονες και ενδεχομένως μη ευχάριστες.
- Integrated = ενσωματωμένες. Αναφέρεται στις πλήρως ενσωματωμένες με τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά, τανίνες, όπως το σώμα και η γεύση του οίνου.
- Grippy = σφιχτές, σκληρές. Όρος που περιγράφει τανίνες που αντιλαμβανόμαστε αμέσως στο στόμα που όμως είναι ευχάριστες. [36]

Η “υφή” των τανινών, δηλαδή το πως γίνονται αντιληπτές στο στόμα, είναι χρήσιμη για να περιγράψει την ποιότητα των τανινών. Όταν οι τανίνες περιγράφονται ως “πράσινες”, έχουν ελαφρώς στυφή γεύση και δυσάρεστη στυπτικότητα. Οι “κομψές” τανίνες, θα είναι πολύ λεπτές σε υφή, αισθητές αλλά ευχάριστες. Τις τανίνες των ώριμων κρασιών περιμένουμε να τις δούμε πιο μαλακές, στρογγυλές και “ευλύγιστες” εννοώντας πως είναι μέτρια έως ελάχιστα στυφές και προσφέρουν γευστική απαλότητα. “Χορταστικές” θα περιγράψουμε τανίνες που δίνουν την εντύπωση στερεάς υπόστασης στον οίνο. “Ελεγχόμενες” για τανίνες που είναι οριακά υπερβολικές ενώ “επιθετικές” τανίνες, θα πούμε εκείνες που είναι τόσο στυφές που αλλοιώνουν τον γευστικό χαρακτήρα.[14]

Γενική αλήθεια είναι πως, για να είναι κατανοητό ένα κρασί, είναι εύλογο να υπάρχει μια συνολική εικόνα της περιοχής και των κλιματικών συνθηκών κάτω από τις οποίες ωρίμασε. Διάφοροι είναι οι όροι, που με την σειρά τους, μπορούν να περιγράψουν την συνολική εικόνα ενός κρασιού, ανάλογα με την αίσθηση που αφήνει στο στόμα. Ένα κρασί, αποκαλείται μαλακό, όταν δίνει μέτρια έως μηδαμινή στυφή αίσθηση, ενώ αντίθετα στυφό, ένα κρασί που έχει πλούσια περιεκτικότητα σε τανίνες που αφήνουν στυφή αίσθηση. Στρογγυλό περιγράφεται ένα κρασί, στο οποίο καμία γεύση ή αίσθηση δεν υστερεί και καμία δεν προεξέχει, και επιπλέον λέγεται πως ένα κρασί κυλάει, όταν η υφή του είναι τέτοια, ώστε κατά την κατάποση δεν υπάρχει κάποιο γευστικό “εμπόδιο”. Σαρκώδες, αναφέρεται ένα κρασί το οποίο είναι πλούσιο σε αλκοόλη, αλλά όχι σε τανίνες και αντίθετα λέγεται πως το κρασί έχει σκελετό όταν είναι πλούσιο σε τανίνες αλλά όχι σε αλκοόλη. Τραχύ, ένα κρασί που η στυφή του αίσθηση είναι τόσο έντονη ώστε να προκαλεί σκλήρυνση των θηλών της γλώσσας.

Άγουρο σε σχέση με τις τανίνες, όταν γίνεται αναφορά σε τανίνες όπως αυτές ενός άγουρου φρούτου. Ως άκαμπτο περιγράφεται ένα κρασί, από το οποίο δεν αναμένεται βελτίωση των χαρακτηριστικών του και κυρίως μαλάκωμα των τανινών και κλειστό γευστικά, ένα κρασί από το οποίο βρίσκεται σε εξέλιξη ένα μαλάκωμα της στυφότητας. Ακατέργαστο, είναι ένα κρασί, το οποίο έχει υπερβολική ένταση σε τανίνες και η ωρίμανση σε βαρέλι θα έδινε την δυνατότητα στις τανίνες να μαλακώσουν. Γενικά υπάρχει ένα μεγάλο εύρος όρων, τα οποία περιγράφουν όσο πιο αναλυτικά και κατανοητά καθώς επίσης να αποσαφηνίσουν ακόμη την πολυπλοκότητα αυτή των τανινών στο κρασί.



Εικόνα 4.2 Γραφική παράσταση γευστικής ισορροπίας σε σχέση με τον τανικό χαρακτήρα του οίνου[14]

Για να διευκολυνθεί η χρήση των γευστικών όρων κατά την δοκιμή, χρησιμοποιείται μια γραφική παράσταση που παρουσιάζει έναν άξονα για κάθε ξεχωριστή γεύση, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.2. Προς την μεριά που δείχνει το βέλος υποδηλώνει την αύξηση της γεύσης ή του τανικού χαρακτήρα, με σημείο αναφοράς την τομή των

αξόνων. Έτσι, μετά την ξεχωριστή εκτίμηση κάθε γεύσης ή αίσθησης, με τη χάραξη των αντίστοιχων συντεταγμένων, βρίσκεται ο χαρακτήρας του κρασιού, κάνοντας φυσικά πολλαπλές επαναλήψεις. Τα διαγράμματα τέτοιου τύπου, έχουν βοηθητικό χαρακτήρα, ως προς την μελέτη ενός κρασιού. [14]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Για να πλαισιώσουμε την συγκεκριμένη εργασία πειραματικά, εκτελέσαμε δύο διαφορετικά πειράματα, ανεξάρτητα μεταξύ τους, το ένα εκ των οποίων συμπεριλαμβάνει οργανοληπτική δοκιμή.

5.1 ΠΕΙΡΑΜΑ 1^ο

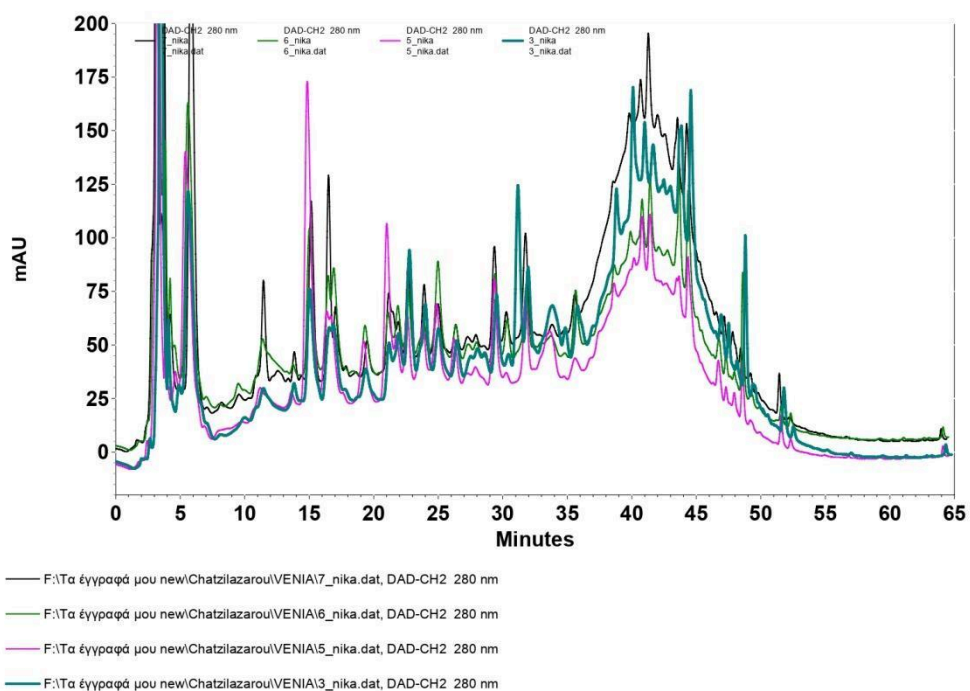
Υλικά και μέθοδοι

Για την πραγματοποίηση του πρώτου πειραματικού μέρους, αναλύθηκαν 10 διαφορετικά δείγματα, από 10 διαφορετικές ετικέτες κρασιών, μεταξύ των οποίων τα 2 ήταν ροζέ ενώ τα υπόλοιπα ερυθρά. Τα δείγματα αναλύθηκαν σε υγρό χρωματογράφο HPLC εντός του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, στο τμήμα Οίνου, Αμπέλου και Ποτών.

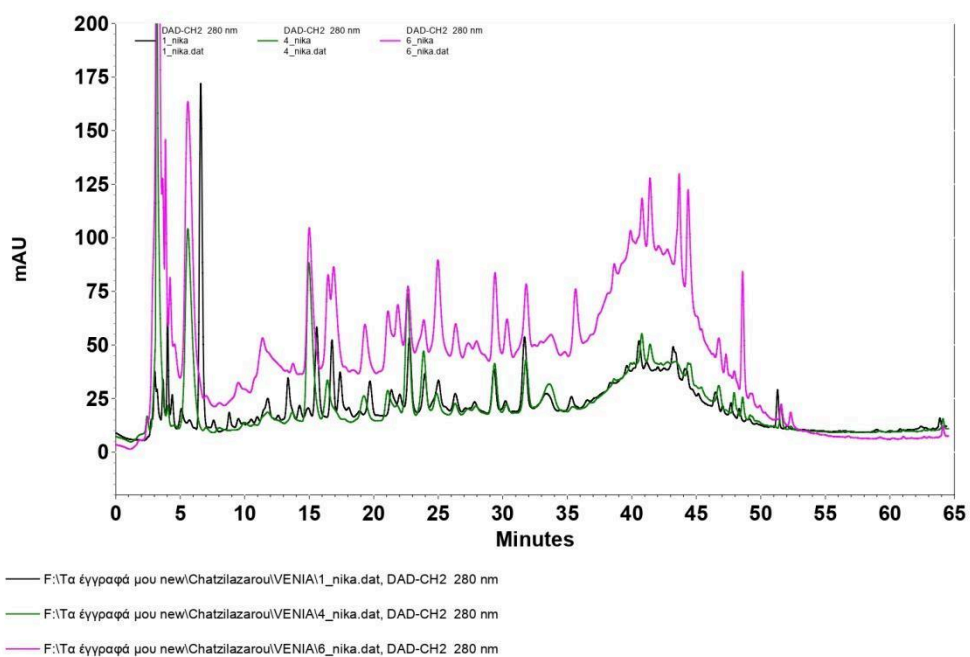
Αναλύθηκαν τα εξής δείγματα κρασιών:

- 1) Ποικιλίες Ξινόμαυρο- Merlot, 2020, Ερυθρός
- 2) Ποικιλίες Cabernet Sauvignon-Merlot, 2019, Ερυθρός
- 3) Ποικιλία Malbec, 2020, Ερυθρός
- 4) Ποικιλία Λιμνιώνα, 2020, Ερυθρός
- 5) Ποικιλίες Grenache-Syrah-Mouvedre 2021, Ερυθρός
- 6) Ποικιλίες Cabernet Sauvignon-Cabernet Franc-Merlot, 2019, Ερυθρός
- 7) Ποικιλία Cabernet Sauvignon, 2014, Ερυθρός
- 8) Ποικιλία Μοσχοφίλερο, 2020, Ροζέ
- 9) Ποικιλία Μούχταρο, 2021, Ροζέ
- 10) Πολυποικιλιακός οίνος, 2022, Ερυθρός

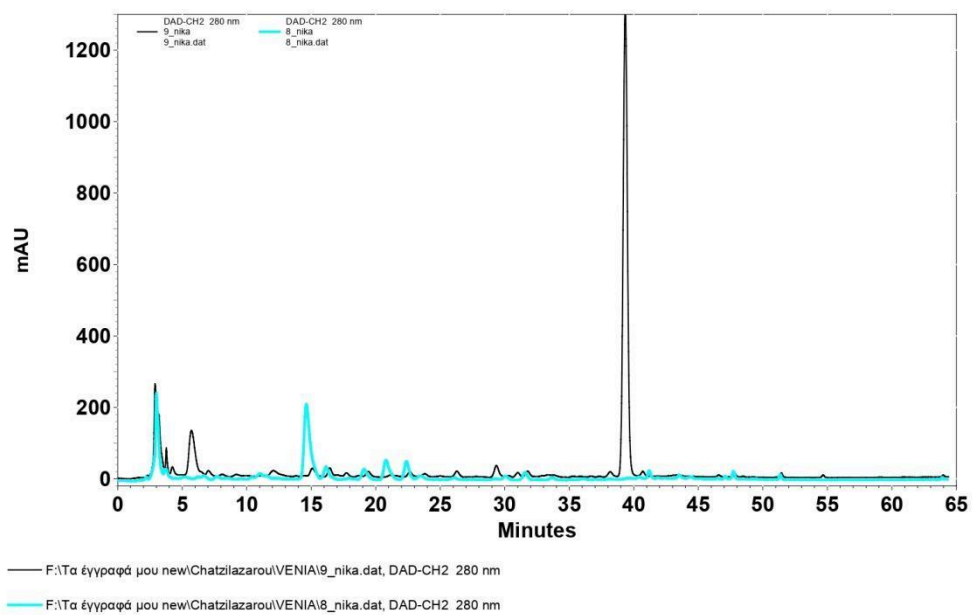
Από τον χρωματογράφο προκύπτουν τα παρακάτω :



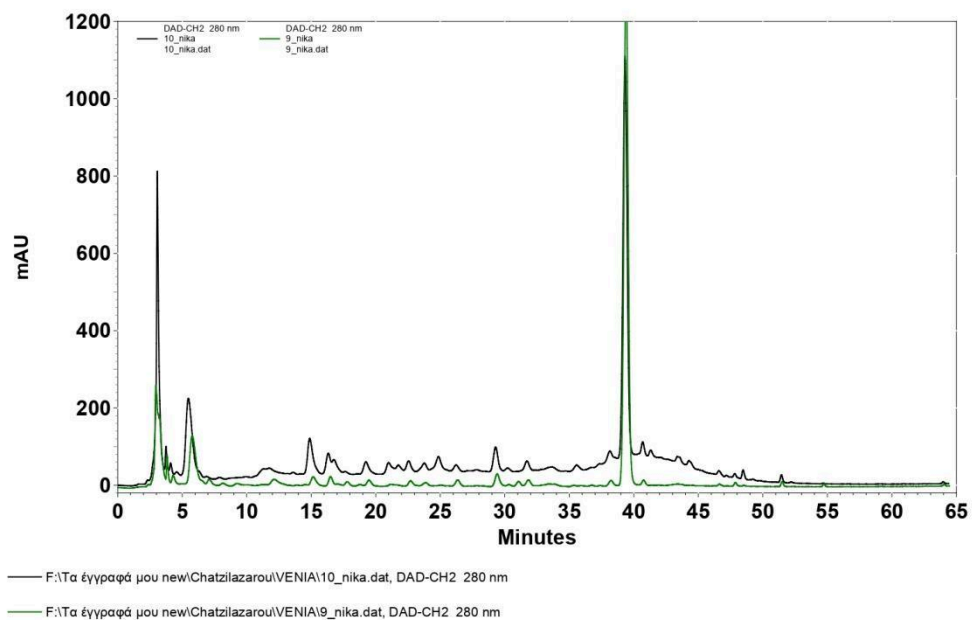
Γράφημα 5.2.1 Γράφημα σύγκρισης κορυφών δειγμάτων: 7), 6), 5), 3)



Γράφημα 5.2.2 Γράφημα σύγκρισης κορυφών δειγμάτων: 1), 4), 6)



Γράφημα 5.2.3 Γράφημα σύγκρισης κορυφών δειγμάτων: 9), 8)



Γράφημα 5.2.4 Γράφημα σύγκρισης κορυφών δειγμάτων: 10), 9)

5.2 ΠΕΙΡΑΜΑ 2^ο

Υλικά και μέθοδοι

Στο συγκεκριμένο πείραμα εξετάστηκαν οργανοληπτικά, 4 ερυθρά κρασιά που προμηθευτήκαμε από το κτήμα Πύργος Βασιλίσσης. Πρόκειται για τον ίδιο τύπο κρασιού, από πέντε διαφορετικές χρονιές. Οι ποικιλίες που οινοποιήθηκαν είναι Merlot-Cabernet Sauvignon, με αναλογία 60-40%. Ο τρόπος οινοποίησης ανά τα έτη είναι ο ίδιος, και επιπλέον σε όλα τα κρασιά έχουν προστεθεί οινολογικές τανίνες κατά το στάδιο του εκραγισμού. Τα κρασιά που δοκιμάστηκαν έχουν ωριμάσει με οξειδωτική παλαίωση σε βαρέλι για ένα χρόνο και έπειτα με αναγωγική παλαίωση στην φιάλη από το 2013, 2014, 2018. Τέλος δοκιμάστηκε το ίδιο κρασί, φρέσκο, του 2023, το οποίο έχει παραμείνει σε βαρέλι για κάποιους μήνες.

Κατά την οργανοληπτική δοκιμή, εξετάστηκαν τόσο το χρώμα των οίνων, όσο και τα αρώματα μύτης και στόματος και επιπλέον η αίσθηση στόματος με γνώμονα τον τανικό χαρακτήρα του κάθε κρασιού.

Τα δείγματα δοκιμάστηκαν με σειρά από το πιο φρέσκο στο πιο ώριμο, δηλαδή με την εξής σειρά: 2023, 2018, 2014, 2013.



Εικόνα 5.1 Οργανοληπτική δοκιμή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

6.1 ΠΕΙΡΑΜΑ 1°

Η ανάλυση των δειγμάτων με τον χρωματογράφο HPLC, μας έδωσε μια δυνατότητα ομαδοποίησης των κρασιών με βάση τις ομοιότητες τους ως προς τον τανικό τους χαρακτήρα. Τα κρασιά, ανάλογα με το φάσμα τους, κατηγοριοποιήθηκαν ως εξής:

- Χρωματογράφημα 5.2.1: Πολύ τανικά κρασιά.
- Χρωματογράφημα 5.2.2: Μέτρια τανικά κρασιά.
- Χρωματογράφημα 5.2.3: Ελάχιστα τανικά κρασιά.
- Χρωματογράφημα 5.2.4: Ελάχιστα τανικά κρασιά με μια κοινή κορυφή που ενδεχομένως να δείχνει κάποια ομοιότητα στην σύσταση των δύο κρασιών.

Από τα χρωματογραφήματα, γίνεται κατανοητό πως κάποιες ερυθρές ποικιλίες που το γενικό τους προφίλ είναι αρκετά έως πολύ τανικό, ανάλογα με την οινοποίηση και άλλους παράγοντες, είναι πιθανό να δώσει άλλο χαρακτήρα. Για παράδειγμα το δείγμα 1 που αφορά τις ποικιλίες Ξινόμαυρο-Merlot, μας έδωσε έναν μέτριο τανικό χαρακτήρα, ενώ θα περιμέναμε έντονο τανικό χαρακτήρα λόγω της παρουσίας του Ξινόμαυρου. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία της ποικιλίας Merlot, που σαν ποικιλία θεωρείται μέτρια τανική.

Ένας χρωματογράφος μπορεί να παρέχει πολλές πληροφορίες σχετικά με τα κρασιά, συμπεριλαμβανομένων των τανινών. Ορισμένες από αυτές τις πληροφορίες περιλαμβάνουν:

1. **Ποσοστό τανινών:** Ο χρωματογράφος μπορεί να παρέχει μια εκτίμηση του ποσοστού τανινών στο κάθε κρασί, με βάση τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών περιοχών που εντοπίζονται στο φάσμα του χρωματογράφου.
2. **Προφίλ τανινών:** Μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον τύπο και την κατανομή των τανινών στο κρασί, βοηθώντας να κατανοήσουμε τη δομή και την ποιότητα των τανινών.
3. **Εξέλιξη των τανινών με το χρόνο:** Μελετώντας το φάσμα των τανινών σε δείγματα κρασιών από διαφορετικά έτη εμφιάλωσης, μπορείς να πάρεις πληροφορίες σχετικά με την εξέλιξη των τανινών με το χρόνο και τη δομή τους σε διάφορα στάδια ωρίμανσης.

4. **Συγκριτική ανάλυση:** Μπορούμε επίσης να συγκρίνουμε τα φάσματα των τανινών μεταξύ διαφορετικών κρασιών, βοηθώντας να κατανοήσεις τις διαφορές στα επίπεδα και τον τύπο τανινών μεταξύ τους.

Όταν οι τανίνες κρασιού αναλύονται μέσω χρωματογραφίας αλλά δεν έχουν ταυτοποιηθεί οι κορυφές, η ανάλυση δεν έχει προσδιορίσει με ακρίβεια τις επιμέρους τανίνες που περιέχονται στο κρασί. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες, όπως πιθανές παρεμβολές από άλλα συστατικά του κρασιού ή ανεπαρκή ανάλυση των δεδομένων. Όταν δεν είναι δυνατή η ταυτοποίηση των κορυφών των τανινών στην χρωματογραφική ανάλυση, δεν μπορούμε να είμαστε βέβαιοι για το ακριβές περιεχόμενο και τον τύπο των τανινών που περιέχονται στο κρασί. Επομένως, η περιγραφή των τανινών ως "μη ταυτοποιημένες" μπορεί να είναι κατάλληλη για να υποδείξει ότι η ανάλυση δεν έχει καταλήξει σε συγκεκριμένα αποτελέσματα όσον αφορά τη φύση των τανινών που βρίσκονται στο κρασί. Άρα, με περεταίρω ανάλυση των κορυφών, μέσω εκπόνησης συμπληρωματικών πειραμάτων, θα είχαμε περισσότερες πληροφορίες για τον τανικό χαρακτήρα και την πλήρη σύσταση των δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Για να ταυτοποιήσουμε με περισσότερη ακρίβεια στο κάθε δείγμα τις κορυφές τους θα πρέπει με την μέθοδο HPLC να τοποθετήσουμε μάρτυρες με πρότυπες ουσίες (δείγματα) και ανάλογα με το χρόνο έκλυσης και με το προφίλ της κορυφής θα μπορούμε να γνωρίζουμε τί στοιχείο αντιστοιχεί σε κάθε κορυφή.

6.2 ΠΕΙΡΑΜΑ 2°

Από την οργανοληπτική δοκιμή των 4 διαφορετικών δειγμάτων προέκυψαν τα εξής προφίλ κρασιών:

- **2023**

Εμφάνιση: καθαρό, διαυγές, χωρίς ίζημα

Χρώμα: ανοιχτό μωβ με φούξια ανταύγειες

Άρωμα μύτης/στόματος: Εμφανή τα πρωτογενή αρώματα των ποικιλιών με κύρια το κεράσι, το δαμάσκηνο, σοκολάτα, δάφνη

Αίσθηση στόματος: μαλακός και άμορφος οίνος, με άγουρες ήπιες και πράσινες τανίνες, μέτρια έως ελάχιστα στυπτικό.

- **2018**

Εμφάνιση: καθαρό, διαυγές, χωρίς ίζημα

Χρώμα: βαθύ κόκκινο, ρουμπινί με ελαφριές καφέ ανταύγειες

Άρωμα μύτης/στόματος: Κεράσι, δαμάσκηνο, μαύρη σταφίδα, βανίλια, μπαχαρικά, διακριτικά αρώματα ξύλου.

Αίσθηση στόματος: Μέτρια τανικός οίνος, με γεμάτο σώμα, ισορροπημένες και εναρμονισμένες τανίνες με ευχάριστη στυπτικότητα.

- **2014**

Εμφάνιση: διαυγές, με ελάχιστο ίζημα

Χρώμα: ρουμπινί με έντονους καφέ δακτυλίου

Άρωμα μύτης/στόματος: Βανίλια, μαύρη σταφίδα, δαμάσκηνο, νότες μπαχαρικών,

Αίσθηση στόματος: Μέτρια έως υψηλά τανικός στυφός οίνος, με γεμάτο σώμα, χορταστικές τανίνες

- **2013**

Εμφάνιση: διαυγές, με μερικό ίζημα

Χρώμα: ρουμπινί με κεραμιδί ανταύγειες και καφέ δακτυλίου

Άρωμα μύτης/στόματος: Βανίλια, μαύρη σταφίδα, δαμάσκηνο, νότες μπαχαρικών, αρώματα ξύλου, ελαφριές νότες γραφίτη, σοκολάτα.

Αίσθηση στόματος: Μέτρια έως υψηλά τανικός στυφός οίνος, γεμάτο σώμα, τραχιές χορταστικές τανίνες.

Τα κρασιά που δοκιμάστηκαν, στο σύνολο, δεν θα θεωρούνταν πολύ τανικά κρασιά, ενώ θα αναμέναμε το αντίθετο, μιας και η ποικιλία Cabernet Sauvignon έχει υψηλό τανικό χαρακτήρα. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο ότι η ποικιλία Merlot που υπερτερεί, έρχεται να μαλακώσει τις ατίθασες τανίνες του Cabernet Sauvignon και να δώσει ένα προφίλ κρασιού πιο στρογγυλού και ήπια στυφού.

Κατά την ωρίμανση των δοκιμασθέντων κρασιών, και κατά το πέρασμα τους στο χρόνο, θα περιμέναμε να αντιληφθούμε πολύ πιο τανικά τα πιο νεαρά κρασιά (2023,2018) και αρκετά πιο ήπια και στρογγυλά, τα παλαιότερα (2014,2013). Κατά την οργανοληπτική αξιολόγηση όμως, παρατηρήθηκε το αντίθετο, με τα παλαιότερα κρασιά να υπερτερούν έντονα σε τανικό χαρακτήρα, σε σχέση με τα νεότερα. Εφόσον γνωρίζουμε πως η μέθοδος παραγωγής τους είναι η ίδια και πως ο συνδυασμός ποικιλιών είναι εξίσου ο ίδιος, αυτή η αντίφαση μπορεί να οφείλεται σε παράγοντες, όπως:

- Κλιματικές συνθήκες. Οι διαφορετικές κλιματικές συνθήκες κατά την ανάπτυξη των σταφυλιών, επηρεάζουν σημαντικά τα επίπεδα τανινών στο τελικό προϊόν. Εάν ένα κρασί είναι πιο τανικό σε ένα φυσιολογικό καλοκαίρι σε σύγκριση με ένα που είναι λιγότερο τανικό σε ένα εξαιρετικά ζεστό καλοκαίρι, αλλά και τα δύο κρασιά έχουν τις ίδιες ποικιλίες σταφυλιών και τεχνικές οινοποίησης, τότε η διαφορά στην τανικότητα μπορεί να είναι αποτέλεσμα των κλιματικών συνθηκών κατά την ανάπτυξη των σταφυλιών, κυρίως λόγω της επίδρασης της θερμοκρασίας. Σε ένα φυσιολογικό καλοκαίρι, όπου οι θερμοκρασίες είναι μέτριες, η ανάπτυξη των σταφυλιών είναι πιθανόν να είναι πιο ισορροπημένη και ομαλή. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μια σταθερή παραγωγή τανινών ενώσεων, χωρίς τις ακραίες συνθήκες που μπορούν να προκύψουν κατά την εξέλιξη των σταφυλιών σε ένα εξαιρετικά ζεστό καλοκαίρι. Συνεπώς, το κλίμα μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην τελική τανικότητα του κρασιού, ακόμα και όταν οι υπόλοιποι παράγοντες παραμένουν σταθεροί. Σε μία έρευνα διαπιστώθηκε πως τα καλοκαίρια του 2013 και 2014, κυμάνθηκαν σε φυσιολογικές θερμοκρασίες για την εποχή σε σύγκριση με το καλοκαίρι του 2018 όπου παρατηρήθηκε έντονο κύμα ξηρασίας.

Για τη σωστή ανάπτυξη τανινών στα σταφύλια, οι ιδανικές κλιματικές συνθήκες είναι συνήθως μια συνδυασμένη επίδραση του ηλιοφανούς, της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Γενικά, η επίδραση του κλίματος στην παραγωγή τανινών στα σταφύλια είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της ποικιλίας του σταφυλιού, του εδάφους, του υψομέτρου και των μεθόδων καλλιέργειας. Στην περίπτωση των ποικιλιών Merlot και Cabernet Sauvignon, που χρησιμοποιούνται συχνά στην παραγωγή κρασιών με δυνατή τανική δομή, οι ιδανικές κλιματικές συνθήκες είναι συνήθως τα ξηρά και ηλιόλουστα καλοκαίρια, με μετρημένες βροχές που επιτρέπουν στα σταφύλια να αναπτύξουν τανίνες με πολύ καλή δομή. Επίσης, η διακύμανση της θερμοκρασίας ανάμεσα στην ημέρα και τη νύχτα μπορεί να συμβάλει στην ανάπτυξη των τανινών και στην πολυπλοκότητα της γεύσης του κρασιού.

- Συνθήκες αποθήκευσης. Καθώς οι συνθήκες αποθήκευσης επηρεάζουν σημαντικά την εξέλιξη των τανινών στο κρασί, η αποθήκευση σε διαφορετικά είδη βαρελιού επηρεάζει σημαντικά και την εκχύλιση των φαινολικών και μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικά επίπεδα τανινών. Αυτό πρακτικά μπορεί να σημαίνει πως τα παλαιότερα κρασιά (2013,2014) ωρίμασαν για ένα χρόνο σε καινούρια δρύινα βαρέλια, ενώ το νεότερο (2018) να ωρίμασε ένα χρόνο σε δρύινο βαρέλι το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί ξανά για ωρίμανση. Το νέο δρύινο βαρέλι συνήθως παρέχει περισσότερο έντονες επιδράσεις στο κρασί από ό,τι ένα βαρέλι που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για ωρίμανση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το νέο δρύινο ξύλο έχει ακόμα έντονα αρώματα και

τανίνες που μεταδίδονται στο κρασί κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Επιπλέον, το νέο δρύινο βαρέλι μπορεί να προσφέρει πιο έντονες νότες βανίλιας, καραμέλας και μπαχαρικών στο κρασί λόγω των αρωμάτων που απελευθερώνονται από το ξύλο κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Από την άλλη πλευρά, ένα βαρέλι που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για ωρίμανση έχει ήδη μειωμένη περιεκτικότητα σε τανίνες και αρώματα, καθώς έχουν ήδη αποδοθεί στο κρασί κατά τη διάρκεια της προηγούμενης χρήσης. Επομένως, τα κρασιά που ωριμάζουν σε χρησιμοποιημένα βαρέλια μπορεί να έχουν μικρότερη επίδραση του ξύλου και μεγαλύτερη έμφαση στα αρώματα και τα χαρακτηριστικά της ποικιλίας των σταφυλιών και του τόπου καλλιέργειας. Κατά συνέπεια, τα κρασιά που ωριμάζουν σε νέα δρύινα βαρέλια τείνουν να έχουν μεγαλύτερη συμβολή από το ξύλο στον χαρακτήρα τους, ενώ τα κρασιά που ωριμάζουν σε χρησιμοποιημένα βαρέλια τείνουν να εκφράζουν πιο έντονα το φρούτο και τα χαρακτηριστικά τους.

Τέλος, μια περαιτέρω ανάλυση των δειγμάτων μελετώντας το φάσμα τους με την μέθοδο της χρωματογραφίας θα μας ερχόταν να πλαισιώσει τα όσα εξετάσαμε οργανοληπτικά. Μελετώντας το φάσμα των τανινών σε δείγματα κρασιών από διαφορετικά έτη εμφιάλωσης, μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες σχετικά με την εξέλιξη των τανινών με το χρόνο και τη δομή τους σε διάφορα στάδια ωρίμανσης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκαν οι τανίνες σε όλο τους το φάσμα. Ο όρος 'τανίνης' είναι ένας πολυδιάστατος όρος, και αφορά πολλά αντικείμενα μελέτης.

Οι τανίνες ανήκουν στην οικογένεια των φαινολικών συστατικών του κρασιού και είναι οι κύριες υπεύθυνες για την χαρακτηριστική στυφή αίσθηση που δημιουργούν στο στόμα, ιδιαιτέρως στους ερυθρούς οίνους. Έγινε αναλυτική παρουσίαση των φυσικών ιδιοτήτων τους, της δομής τους και των λειτουργιών τους. Αναλύθηκε η σπουδαιότητα τους κατά την ωρίμανση, και διερευνήθηκε η εξέλιξη τους στο χρόνο, μέσω της πρώτης πειραματικής προσέγγισης που περιλάμβανε μια οργανοληπτική δοκιμή, από την οποία το κυριότερο συμπέρασμα ήταν πως τα πιο ώριμα κρασιά είχαν πιο έντονο τανικό χαρακτήρα, από τα πιο νεαρά.

Περεταίρω ανάλυση των αποτελεσμάτων που μας έδωσε η οργανοληπτική δοκιμή, θα ήταν δόκιμο να πλαισιώσει μια ανάλυση των δειγμάτων με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας, ώστε να δούμε αν πράγματι, το ότι αντιληφθήκαμε με τις αισθήσεις μας, εξηγείται και χρωματογραφικά.

Οι τανίνες στο φάσμα την οινολογίας, αφορούν μια μεγάλη γκάμα εφαρμογών, που εκτείνονται σε όλα τα στάδια της οινοποίησης, και έτσι εξετάστηκε η χρήση τους και το πόσο σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι αναγκαία η προσθήκη τους.

Στο δεύτερη πειραματική προσέγγιση, έγινε ανάλυση ερυθρών δειγμάτων από οίνους ανεξάρτητους ο ένας από τον άλλον, με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας. Ενδιαφέρον κομμάτι αποτέλεσαν οι δυνατότητες που παρέχει αυτή η μέθοδος ανάλυσης, η οποία μας επέτρεψε να συγκρίνουμε διαφορετικές ποικιλίες μεταξύ τους και να κατηγοριοποιήσουμε τους οίνους με βάση το τανικό τους προφίλ.

Επιπλέον, έγινε αναφορά σε πιο σύγχρονες μεθόδους εκχύλισης φαινολικών συστατικών, όπως η χρήση υπερήχων, γεγονός που ανοίγει νέους ορίζοντες και έρευνες για μελέτη πιο εναλλακτικών μεθόδων που να αφορά την εκχύλιση των φαινολικών και το κατά πόσο αυτές, έχουν θετικές ή αρνητικές συνέπειες στον κλάδο της οινολογίας.

Κλείνοντας, η εκτενής μελέτη των τανινών, μας βοήθησε στην πιο ουσιαστική ερμηνεία τους και στην μέγιστη συνεισφορά τους στον κόσμο του κρασιού. Κατανοήθηκε πως πέρα από μια οικογένεια χημικών ενώσεων, είναι πολλά παραπάνω.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] : ΒΑΡΒΟΓΛΗΣ Γ. και ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ Ν., 1967. Οργανική Χημεία. 3^η έκδοση. Πανεπιστήμιο Θεσ/νίκης.
- [2] : CHARLES J., 1977. La chimie du vin. Que sais-je. 3e edition. Presses Universitaires de France
- [3] : BURNS J., GARDNER P.T., MATTHEWS D., DUTHIE GARRY G., LEAN MICHAEL E. J., CROZIER A. (2001). Extraction of Phenolics and Changes in Antioxidant Activity of Red Wines during Vinification. American Chemical Society. J. Agric. Food Chem. 49(12)
- [4] : BURNS J., GARDNER P.T., O' NEIL J., CRAWFORD S., MORECROFT L., MC PHALL DONALD B., LISTER C., MATTHEWS D., MACLEAN M.R., LEAN MICHAEL E. J., DUTHIE GARRY G., CROZIER A. (2000). Relationship among antioxidant Activity, Vasolidation Capacity and Phenolic Content of Red Wines. American Chemical Society. J Agric. Food Chem. 48(2)
- [5] : MENNESSON J., et D'ABRIGÉON C., 1975. Huile ou essence de lie appelee parfois "Ether OEnanthique". Mode de production et caracteres analytiques. Ind. Alim. Agric., 92, 641-644
- [6] : RIBEREAU-GAYON P., 1964. Les composes phenoliques du raisin et du vin. INRA, France.
- [7] : RIBEREAU-GAYON P., 1973. Interpretation chimique de la couleur des vins rouges. Vitis Band 12, seite 119-142
- [8] : KOURAKOU-DRAGONAS Stavroula., 1977. Degree de maturite optimale du raisin selon le type de vin a elaborer. Bull. OIV, vol. 50-509. Paris.
- [9] : ΚΟΝΤΟΣ Γ., 1978. Τεχνολογία Οίνων και λοιπών προϊόντων ζύμωσης Ι. Έκδοση Υπουργείου Παιδείας για τα ΚΑΤΕΕ. ΟΕΔΒ, Αθήνα.
- [10] : BERTRAND A., 1975. Recherches sur l'analyse des vins par chromatographie en phase gazeuse. These d'Etat. University of Bordeaux II, Bordeaux, France
- [11] : RIBEREAU-GAYON P., 1977. Vingt-cinq annees d'OEnologie au service de la qualite du vin. Ann. Technol. Agric. Tome 1, n.27. 3e symposium international d'OEnologie, Bordeaux 21-25 Juin 1977. INRA, France
- [12] : RIBEREAU-GAYON P., GLORIES Y. MAUJEAN A, DUBOURDIEU D., 1998. Traite d' OEnologie, Tome II. Chimie du vin, stabilisation et traitements. Ed. Dunod, Paris, p. 519.

- [13] : SALO P. et al., 1972. Odor thresholds and relative intensities of volatile aroma components in an artificial beverage imitating whisky. *J. Food Sci.* 37 (3)
- [14] : Αργύρης Τσακίρης (2014). Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί, Αθήνα
- [15] : SOUFLEROS E., BARRIOS Marie-Lyse and BERTRAND A., 1997. Correlations between biogenic amines and other wine compounds
- [16] : Pizzi A. (3/2019) Tannins: Prospectives and Actual Industrial Applications. *Biomolecules*.
- [17] : Adamczyk B., Salminen J.-P., Smolander A., Kitunen V. (4/2012) *Precipitation of proteins by tannins*: Effects of concentration, protein/tannin ratio and pH. *J. Food Sci. Technol.*
- [18] : Christophe Gerland,(2004) Improving colour extraction and stability in red wines: The use of maceration enzymes and enological tannins, *International Journal of Food Science & Technology* 40(8):867 - 878
- [19] : Daniela Fracassetti, Alberto Saligari, Natalia Messina, Rebecca BodonStefania Mazzini, Gigliola Borgonovo, Antonio Tirelli.(1/3/2013),*Insight into the characterization of commercial oenological tannins*, Science direct
- [20] : *Grape-derived tannins and their application*,(1/2006),Darko Obradovic Tarac Technologies, Nuriootpa, SA,
- [21] : A. Romania,*, F. Ieri a, B. Turchetti b, N. Mulinacci a, F.F. Vincieri a, P. Buzzini b a University of Florence, Department of Pharmaceutical Science of Applied Microbiology Italy; 10/1/2006) , *Analysis of condensed and hydrolysable tannins from commercial plant extracts*, Science direct
- [22] : The Tannin Handbook, Ann E. Hagerman
- [23] : Ευάγγελος Ηρ. Σουφλερός (2009). Οίνος και Αποστάγματα
- [24] : Daniela Fracassetti et al. (2023) Insight into the characterization of commercial oenological tannins.*Food Chemistry Advances*
- [25] : M. Kyraleou, E. Gkanidi, S. Koundouras, S. Kallithraka (2019). Tannin content and antioxidant capacity of five Greek red grape varieties. *Vitis* 58 (special issues)
- [26] : Lingxi Li, Zhe Li, Zongmin Wei, Weichao Yud and Yan Cui, (2020). Effect of tannin addition on chromatic characteristics, sensory qualities and antioxidant activities of red wines. *RSC Advances*

[27] : A. Versari, W. du Tuat (2012) Oenological Tannins: a review, Wiley Online Library

[28] : W. Streit, D. Fengel, (2001) Purified tannins from quebracho colorado, Phytochemistry

[29] : James A. Kennedy, (2004) Skin and seed Tannin Extraction during red fermentations. AVF ANNUAL REPORT

[30] : [Jacqui M. McRae](#), [James A. Kennedy](#), (2013) Wine and Grape Tannin Interactions with Salivary Proteins and Their Impact on Astringency: A Review of Current Research, National Library of Medicine

[31] : Zhao Feng, Leticia Martínez-Lapuente, Belén Ayestarán, Zenaida Guadalupe (2022). Volatile and sensory characterization of Tempranillo wines aged in *Quercus alba* oak barrels of different geographical origins in USA, Spain

[32] : António M. Jordão ^{1,2}ORCID and Fernanda Cosme, (2022) The Application of Wood Species in Enology: Chemical Wood Composition and Effect on Wine Quality.

[33] [Ignacio García-Estévez](#), [Rosa Pérez-Gregorio](#), [Susana Soares](#), [Nuno Mateus](#), [Victor de Freitas](#), (2017), Oenological perspective of red wine astringency. Vol. 51 No. 3

[34] Wen Ma, Anque Guo, Yulin Zhang ,Hua Wang (2014),A review on astringency and bitterness perception of tannins in wine. Trends in Food Science & Technology

Ηλεκτρονικές διευθύνσεις:

[35] : <https://www.oiv.int/public/medias/4093/e-coei-1-tanins.pdf>

[36] : <https://winefolly.com/deep-dive/what-are-wine-tannins/>

[37] : <https://www.wineshopathome.com/oak-alternatives-winemaking-2/>

[38] : <https://winemakermag.com/article/802-oak-alternatives>

[39]:<https://www.wineinvestment.com/learn/magazine/2020/05/how-is-oak-used-in-winemaking/>

<https://www.sciencedirect.com/>

[40]:

<https://www.wineenthusiast.com/basics/how-to-taste/wine-taste-tannins-infographic/>

[41] :<https://www.extension.iastate.edu/wine/lets-focus-dr-watrelet-1/>

[42] :<https://www.winespectator.com/articles/inside-wine-tannins-12230>

[43] :<https://www.akvineyards.gr/oxeidotiki-orimansi-tou-krasiou-se-vareli/>

[44]

:<https://www.hielscher.com/el/sonication-of-wine-innovative-applications-of-ultrasound-in-wineries.htm>

[45] :<https://www.hielscher.com/el/ageing-and-oaking-of-wines-with-ultrasound.htm>