



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

Τμήμα Επιστημών Οίνου,

Αμπέλου & Ποτών

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΙΤΛΟΣ:

«ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ»

Γκαλμπένη Ευδοξία, Τριπολιτσώτη Άννα.

AM 718151019, AM 718151092

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Χατζηλαζάρου Αρχοντούλα, PhD

ΑΘΗΝΑ 2024



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

BACHELOR THESIS

EFFECT OF INGREDIENTS ON THE SPECTRUM OF WINE

Gkalmpeni Evdoxia, Tripolitsoti Anna

AM 718151019, AM 718151092

Supervisor: Archontoula Chatzilazarou

ATHENS, 2024

Ευχαριστίες

Μέσα από τις επόμενες γραμμές θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ειλικρινείς μας ευχαριστίες στην επιβλέπουσα καθηγήτριά μας, που συνέβαλε τα μέγιστα με τη βοήθεια της στην επιτυχή ολοκλήρωση της πτυχιακής μας εργασίας. Θα θέλαμε λοιπόν να ευχαριστήσουμε το εκπαιδευτικό και διοικητικό προσωπικό της σχολής, τους υπόλοιπους καθηγητές του τμήματος καθώς τους φίλους και τους συμφοιτητές μας για τις γνώσεις και τις πλούσιες εμπειρίες που αποκομίσαμε στα χρόνια της φοιτητικής μας δραστηριότητας. Πάνω από όλους θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας στην οικογένεια μας για την ενθάρρυνση και ηθική συμπαράσταση που μας προσέφεραν όλα τα χρόνια των σπουδών μας.



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

ΔΗΛΩΣΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη διπλωματική εργασία με τίτλο:
«ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ» και βεβαιώνουμε
ότι γίνεται δεκτή.

<p>Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα Καθηγήτῃ (1ου Μέλους Επιτροπῃς)</p> <p>ΑΡΧΟΝΤΟΥΛΑ ΧΑΤΖΗΛΑΖΑΡΟΥ Καθηγήτρια</p>	
<p>Ψηφιακή Υπογραφή (2ου Μέλους Επιτροπῃς)</p> <p>ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ Επίκουρη Καθηγήτρια</p>	
<p>Ψηφιακή Υπογραφή (3ου Μέλους Επιτροπῃς)</p> <p>ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΤΑΤΑΡΙΔΗΣ Επίκουρος Καθηγητῃς</p>	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι Γκαλμπένη Ευδοξία, με αριθμό μητρώου ΑΜ 718151019, και η Τριπολιτσώτη Άννα με αριθμό μητρώου ΑΜ 718151092 φοιτήτριες του Τμήματος Επιστημών Οίνου Αμπέλου και Ποτών, της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής δηλώνουμε υπεύθυνα ότι:

«Είμαστε συγγραφείς αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχαμε για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες κάναμε 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, βεβαιώνουμε ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμάς αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικιάς μας, όσο και του Ιδρύματος.

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

Η Δηλούσα



Γκαλμπένη Ευδοξία

Η Δηλούσα



Τριπολιτσώτη Άννα

Περίληψη

Στην οινολογία, θεωρούμε τον οίνο ως ένα σύνολο συστατικών που αναδιαμορφώνεται από ένα ευρύ φάσμα πολλών μεταβλητών. Σημαντικός παράγοντας που επιδρά στο τελικό προϊόν είναι η αλληλεπίδραση των συστατικών του που διαμορφώνουν την ποιότητά του. Οι φασματοχημικές τεχνικές είναι αυτές που βασίζονται στην ιδιότητα διαφόρων ουσιών να δέχονται και να εκπέμπουν ακτινοβολίες χαρακτηριστικών συχνοτήτων και στην μέτρηση των αντιστοιχών φασμάτων (μήκος κύματος, ένταση της ακτινοβολίας). Η φασματοφωτομετρία μας βοηθάει να αναλύσουμε τα συστατικά του οίνου διότι το κλάσμα της ακτινοβολίας που απορροφάται από ένα διάλυμα μιας εξεταζόμενης ουσίας μπορεί να συσχετισθεί ποσοτικά με την συγκέντρωσή της. Στην παρούσα πτυχιακή μελετήθηκαν τα συστατικά που έχουν επίδραση στο φάσμα του κρασιού.

Οι βασικότερες πολυφαινόλες που συναντώνται στους οίνους, κυρίως στους ερυθρούς αλλά είναι παρούσες και σε ορισμένους λευκούς, είναι οι τανίνες. Η ανάλυσή τους είναι σημαντική διότι συμβάλλουν στην διαμόρφωση διαφόρων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του οίνου, όπως χρώμα, γεύση και γενικότερα στην αίσθηση στόματος. Παρουσιάζουν επίσης αντιοξειδωτική δράση και συμβάλλουν στην παλαίωση. Παλαίωση του οίνου είναι μια σειρά φαινομένων που μεταβάλλουν τον χαρακτήρα του κρασιού, δημιουργώντας νέα χαρακτηριστικά, πηγή των οποίων εξακολουθεί να είναι τα σταφύλια και οι ζύμες.

Λέξεις- κλειδιά: Οίνος, συστατικά, φάσμα, ουσίες, τανίνες.

Abstract

In oenology, we think of wine as a set of components that is reshaped by a wide range of many variables. An important factor affecting the final product is the interaction of its components that shape its quality. Spectrochemical techniques are those based on the ability of various substances to accept and emit radiation of characteristic frequencies and on the measurement of the corresponding spectra (wavelength, intensity of the radiation). Spectrophotometry helps us to analyze the components of wine because the fraction of radiation absorbed by a solution of a substance under examination can be quantitatively related to its concentration. In this thesis, the ingredients that have an effect on the spectrum of wine were studied.

The main polyphenols found in wines, mainly red but also present in some whites, are tannins. Their analysis is important because they contribute to the formation of various organoleptic characteristics of the wine, such as color, taste and, in general, the mouthfeel. They also have an antioxidant effect and contribute to aging. Wine aging is a series of phenomena that change the character of the wine, creating new characteristics, the source of which is still the grapes and yeasts.

Keywords: wine, ingredients, spectrum, substances, tannins.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	2
Περίληψη	3
Abstract	4
1. Εισαγωγή.....	8
2. Τα συστατικά	9
2.1. Γενικά.....	9
2.2 Μη Φλαβονοειδείς Φαινόλες	11
2.3. Φλαβονοειδείς Φαινόλες	13
2.3.1. Φλαβονόλες	14
2.3.3 Φλαβανόνες.	14
2.3.4 Κατεχίνες.	15
2.3.5 Προκυανιδίνες.	15
2.3.6. Τανίνες.....	16
2.3.7 Ανθοκυάνες	18
3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση συστατικών	22
3.1 Ποικιλία.....	22
3.2 Βαθμός ωριμότητας.....	27
3.3 Κλιματικές συνθήκες	27
3.4 Καλλιεργητικές τεχνικές	28
3.5 Τεχνική οινοποίησης	28
4. Πορεία εξέλιξης των συστατικών κατά την ερυθρή οινοποίηση.....	29
4.1 Έκθλιψη και αποβοστρύχωση των σταφυλών	29

4.2 Μεταφορά της σταφυλομάζας.....	30
4.3 Αλκοολική ζύμωση - Εκχύλιση	32
4.3.1 Αιθυλική αλκοόλη	32
4.3.2 Διάρκεια παραμονής του γλεύκους με τα στέμφυλα.....	34
4.3.3 Θερμοκρασία αλκοολικής ζύμωσης	38
4.3.4 Διαβροχή των στεμφύλων με το γλεύκος.....	38
4.3.5 Αναλογία γλεύκους και στεμφύλων	38
4.3.6 Θειώδης ανυδρίτης	39
4.3.7 Είδος της ζύμης	39
4.3.8 Προσθήκη ενζύμων	40
4.3.9 Προζυμωτική κρυοεκχύλιση	40
4.4 Διαχωρισμός γλεύκους από τα στέμφυλα - πίεση στεμφύλων	41
4.5 Μηλογαλακτική ζύμωση.....	41
4.6 Ωρίμανση οίνου.....	42
4.6.1 Η μοριακή δομή των ανθοκυανών.....	43
4.6.2 Το pH του οίνου	44
4.6.3 Ο θειώδης ανυδρίτης	46
4.6.4 Παρουσία μετάλλων	46
4.6.5 Σχηματισμός έγχρωμων συμπλοκών	47
4.6.6 Συσσωματώσεις - Καθιζήσεις	50
4.6.7 Οξειδώσεις φαινολικών συστατικών	50
4.6.8 Πολυμερισμός τανινών.....	51
5. Παλαίωση.....	54
5.1 Η ωρίμανση του οίνου.....	54
5.2 Σε τι συνίσταται η ωρίμανση	54
5.3 Ο ξείδωση.....	55
5.3.1 Διαλυτότητα του οξυγόνου	56

5.4 Μετατροπή του χρώματος.....	56
5.5 Μετατροπή των αρωματικών ουσιών	60
5.6 Πολυπλοκότητα.....	60
5.7 Αποτελεσματικότητα ωρίμανσης.....	62
6. Συμπεράσματα	65
7. Βιβλιογραφία	22

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2.1. Τα κυριότερα φαινολοξέα των σταφυλών.....	18
Πίνακας 2.2. Οι φλαβονοειδείς φαινόλες της σταφυλής.....	21
Πίνακας 2.3. Οι ανθοκυανιδίνες της σταφυλής.....	25

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 2.1. Ποσοστά φαινολικών ουσιών στα μέρη της σταφυλής.....	15
Σχήμα 2.2. Οι δομές της Φλαβόνης (α) και του κατιόντος φλαβυλίου (β).....	16
Σχήμα 2.3. Ισορροπία ανάμεσα στις διαφορετικές μορφές των ελεύθερων ανθοκυανών.....	26

Συντομογραφίες

HPLC: High-Performance Liquid Chromatography

UV: Ultraviolet

Viss: Visible

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

pH: potential of Hydrogen (βαθμός οξύτητας)

SO₂: Διοξείδιο του θείου (Sulfur Dioxide)

BSA: Bovine Serum Albumin (αλβουμίνη βοείου ορού)

1. Εισαγωγή

Η Ελλάδα διαθέτει πολύ ευνοϊκό εδαφοκλιματικό περιβάλλον για την παραγωγή σταφυλιών και κρασιού υψηλής ποιότητας. Το κλίμα είναι εύκρατο, μακρά καλοκαίρια με λίγες βροχοπτώσεις και ήπιοι χειμώνες. Τα εδάφη με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους είναι πολύ κατάλληλα για την παραγωγή κρασιού.

Οι ιδιαιτερότητες κάθε περιοχής και η αφθονία των τοπικών ελληνικών ποικιλιών σταφυλιών τις καθιστούν επίσης κατάλληλες για την παραγωγή κρασιού. Εδώ μπορούν να εφαρμοστούν όλες οι κατάλληλες και ιδανικές συνθήκες που απαιτούνται για την καλλιέργεια των σταφυλιών και την παραγωγή κρασιού εξαιρετικής ποιότητας. Κατά συνέπεια, η αμπελοκαλλιέργεια και η οινοποίηση στην Ελλάδα κατέχουν μια ξεχωριστή θέση στην σύγχρονη οινική πραγματικότητα. Σήμερα πολλά ελληνικά κρασιά θεωρούνται πλέον υψηλής ποιότητας.

Το τελευταίο χρονικό διάστημα, έχει παρατηρηθεί μια αξιόλογη προσπάθεια, όσον αφορά την ποιότητα, κάτι που οι συνεχείς έπαινοι του εξωτερικού το επιβεβαιώνουν. Παράγεται ένας πολύ μεγάλος αριθμός κρασιών, τα οποία συνδέονται με τις λεγόμενες κοσμοπολίτικες ποικιλίες (Cabernet Sauvignon, Merlot, Chardonnay κ.λπ.) ή, στις καλύτερες περιπτώσεις, αποτελούν συνδυασμό ελληνικών και κοσμοπολίτικων ποικιλιών. Αναμφίβολα, πρέπει να γίνουν πολλά βήματα για να αλλάξει αυτή η κατάσταση. Πρέπει να γίνουν αλλαγές τόσο ως προς την εικόνα όσο και ως προς το περιεχόμενο, ώστε να αναδειχθεί ο χαρακτήρας και ο πλούτος των ελληνικών ποικιλιών και να επιτευχθούν τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα, όπως υψηλής ποιότητας σταφύλια και οίνους με μέγιστο φαινολικό και αρωματικό δυναμικό.

2. Τα συστατικά

2.1. Γενικά

Η πρώτη ύλη, το σταφύλι είναι το πιο σημαντικό στοιχείο στην οινοποίηση, καθώς διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη διασφάλιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του οίνου. Επίσης συμβάλλει στο σχηματισμό του χρώματος, καθορίζει ορισμένα γευστικά χαρακτηριστικά και πολλά φαινολικά παράγωγα συμβάλλουν στις αρωματικές ιδιότητες. Επιπλέον, οι πολυφαινολικές ενώσεις είναι οι κύριοι παράγοντες που μεταβάλλουν θετικά ή αρνητικά την ποιότητα του οίνου κατά τα διάφορα στάδια της παραγωγής, της παλαίωσης, της αποθήκευσης και της ωρίμανσης (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Επιπλέον, οι αποδεδειγμένες ευεργετικές επιδράσεις του κρασιού, ιδίως του κόκκινου κρασιού, στον ανθρώπινο οργανισμό συνδέονται με τις πολυφαινολικές ενώσεις. Οι αντιοξειδωτικές, αντιβακτηριακές και αντιφλεγμονώδεις επιδράσεις αυτών των ενώσεων είναι απαραίτητες για βιολογικές λειτουργίες, όπως η προστασία από την καρκινογένεση, τον σχηματισμό όγκων, την κυτταρική γήρανση και την καρδιακή βλάβη. Οι επιδημιολογικές μελέτες που δείχνουν μείωση ολοένα και αυξάνοντα. Το «γαλλικό παράδοξο», βάσει του οποίου οι Γάλλοι που ζουν κυρίως στη νότια Γαλλία έχουν λιγότερες καρδιακές παθήσεις, παρά την πλούσια σε λιπαρά διατροφή τους, σε συνδυασμό με το ίδιο επίπεδο παραγόντων κινδύνου έχει αποδοθεί στην κατανάλωση κόκκινου κρασιού. Η Γαλλία έχει 55% λιγότερες καρδιακές παθήσεις από τις ΗΠΑ (Dominé, 2006). Νεότερες έρευνες αμφισβητούν αυτά τα ευρήματα...

Άλλες μελέτες για τις επιδράσεις του κόκκινου κρασιού στην HDL (καλή χοληστερόλη) και την LDL (κακή χοληστερόλη), στις λιποπρωτεΐνες υψηλής πυκνότητας και στις λιποπρωτεΐνες χαμηλής πυκνότητας έχουν δείξει ότι το κόκκινο κρασί αυξάνει την HDL, αναστέλλει την οξείδωση της LDL, μειώνει τα επίπεδα σιδήρου στον ορό, επιβραδύνει την ανάπτυξη της αθηροσκλήρωσης και ενισχύει τις επιδράσεις των βιταμινών C και E. Έχει επίσης βρεθεί ότι αυξάνει τα επίπεδα γλυκόζης στο αίμα, δρα ως ενεργός αναστολέας της συσσώρευσης αιμοπεταλίων στους μύες,

είναι κατάλληλη ένωση για την προστασία από τη στεφανιαία νόσο και παρουσιάζει πιθανές αντικαρκινικές επιδράσεις. Επομένως λογικό είναι η χημική δομή, η βιοσύνθεση και οι ιδιότητες των πολυφαινολικών ενώσεων και των παραγώγων τους να αποτελούν ολόένα και περισσότερο αντικείμενο ερευνητικών προγραμμάτων, που αποσκοπούν στο να κατανοηθεί καλύτερα η παραγωγή καλύτερων οίνων (Atanasova et al., 2002).

Οι φαινολικές ενώσεις βρίσκονται κυρίως στους φλοιούς των σταφυλιών και στα γίγαρτα των σταφυλιών, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1. Στον οίνο, οι ενώσεις αυτές εισέρχονται με εκχύλιση ή διάχυση από τα σταφύλια κατά τη διαδικασία οινοποίησης ή από την παραμονή τους στα δρύινα βαρέλια. Τέλος, μικρές ποσότητες σχηματίζονται ως αποτέλεσμα του μεταβολισμού της ζύμης. Οι ενώσεις αυτές παίζουν σημαντικό ρόλο στη σύνθεση των πολυφαινολών στο κρασί, καθώς η τεχνική οινοποίησης καθορίζει την εκχύλιση και την επακόλουθη αντίδραση αυτών των μορίων (Del Laudy et al., 2008).



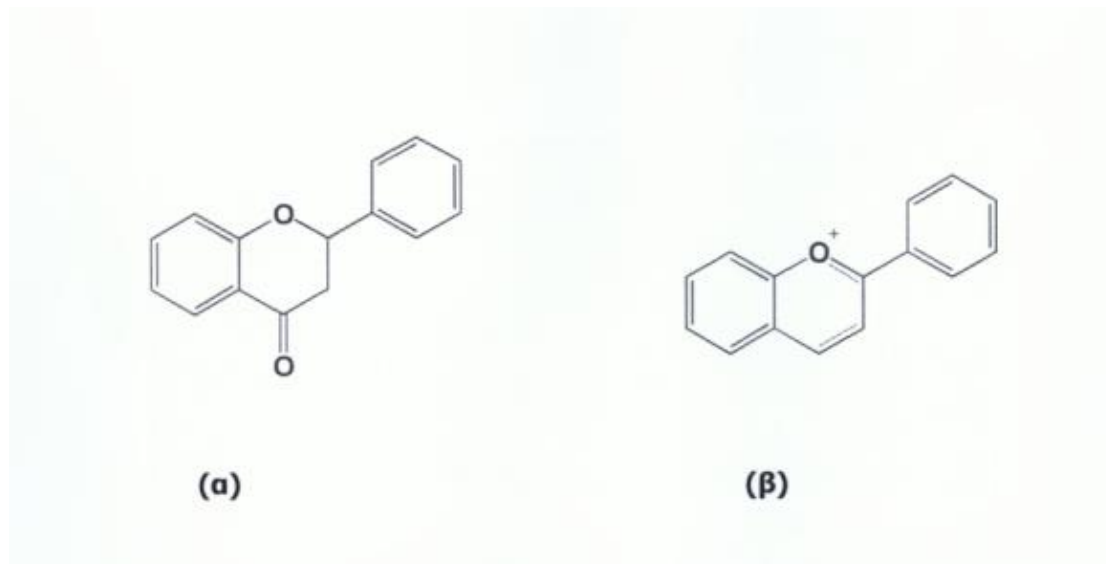
Σχήμα 2.1. Ποσοστά φαινολικών ουσιών στα μέρη της σταφυλής
(Πηγή: Dominé, 2006)

Οι φαινολικές ενώσεις περιλαμβάνουν πολλές φυτικές ενώσεις, στις οποίες τουλάχιστον ένας αρωματικός δακτύλιος στο μόριο αντικαθίσταται από μία ή περισσότερες ομάδες υδροξυλίου. Σε γενικές γραμμές, ταξινομούνται ως φλαβονοειδή και μη φλαβονοειδή, τα πρώτα είναι ουσιαστικά μακρομοριακές φαινόλες, που

προέρχονται από τις ίδιες μητρικές ενώσεις με τα φλαβονοειδή, και χωρίζονται σε δύο κύριες ομάδες (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

(α) Παράγωγα φλαβονών (ουσιαστικά φλαβονοειδή).

(β) παράγωγα φλαβονών (ανθοκυανίνες ή ανθοκυανίνες) (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2. Οι δομές της Φλαβόνης (α) και του κατιόντος φλαβυλίου (β)

(Πηγή: Dominé, 2006)

Η κατηγορία των μη φλαβονοειδών φαινόλων υπάγεται στις βασικές μονομοριακές φαινόλες, όπως είναι το γαλλικό οξύ και το καφεϊκό οξύ. (Χαρβάλια και Μπένα-Τζούρου, 1982-Κουράκου-Δράγκων, 1998). Με τον όρο πολυφαινόλη νοούνται επίσης παράγωγα (π.χ. εστέρες, μεθυλεστέρες, γλυκοσίδες) που λαμβάνονται, υποκαθιστώντας τη βασική δομή των φαινολικών συστατικών.

2.2 Μη Φλαβονοειδείς Φαινόλες

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει μονομοριακά φαινολικά παράγωγα . Ταξινομούνται ως:

- Βενζοϊκό οξύ (απλή μονοκυκλική φαινόλη)
- Κινικό οξύ (αρωματικός δακτύλιος με πλευρική αλυσίδα 3 ατόμων άνθρακα)
- Στιλβένια.

Τα φαινολικά οξέα στο κρασί είναι κυρίως παράγωγα του βενζοϊκού και του κινικού οξέος, στα οποία ένα ή παραπάνω άτομα υδρογόνου του άνθρακα του

δακτυλίου αντικαθίστανται από ομάδες υδροξυλίου ή μεθοξυλίου. Τα φαινολικά οξέα υπάρχουν ως ετεροσίδια και εστέρες στον κυτταρικό χυμό των φλοιών και του πολτού των σταφυλιών. Μελέτες έχουν δείξει ότι το ποσοστό των μη φλαβονοειδών φαινολών είναι υψηλότερο στον πολτό από ότι στο φλοιό και στο κόκκινο κρασί από ότι στο λευκό κρασί. Η διακύμανση των συγκεντρώσεων είναι από 100-200 mg/l για τα ερυθρά κρασιά, και 10-20 mg/l για τα λευκά.

Το βενζοϊκό οξύ δεν υπάρχει στον οίνο σε ελεύθερη μορφή, αλλά ως σύνθετη χημική ένωση, η οποία περιέχει επίσης ανθοκυανίνες. Υπάρχει επίσης στη δομή των τανινών, ενός εκ των κύριων συστατικών του οίνου. Τα σταφύλια περιέχουν κατά βάση γαλλικό οξύ, που υπάρχει κατά κύριο λόγο με τη μορφή εστέρων 3-φλαβονόλης (κατεχίνες). Το κιτρικό οξύ υπάρχει επίσης στα σταφύλια, ως ένωση με τις ανθοκυανίνες και το τρυγικό οξύ (Wightman et al., 1997).

Εκτός από τα φλαβονοειδή, η τρίτη ομάδα φαινολών είναι τα στυλβένια, ενώσεις με δύο δακτυλίους βενζολίου, συνήθως αιθανίου, ενίοτε ενωμένες με αλυσίδες αιθυλενίου. Η ρεσβερατρόλη (3,5,4-τριυδροξυστυλβένιο) είναι μια trans μορφή. Θεωρείται σημαντική ουσία στα σταφύλια λόγω των θεραπευτικών, αντικαρκινικών και αντιθρομβωτικών ιδιοτήτων της, αλλά φαίνεται επίσης να εμπλέκεται στην αντίσταση των σταφυλιών στην εμφάνιση κρυπτογραμικών ασθενειών, τύπου *Botrytis cinerea*. Ακόμη θεωρείται ότι λειτουργεί ως αντιοξειδωτικό κατά του καρκίνου, αναστέλλοντας την πρωτεΐνη NF-kappaB, αλλά και ως είναι χημειοθεραπευτικό κατά των αντικαρκινικών επιδράσεων της χημειοθεραπείας. Προλαμβάνει επίσης τη φλεγμονή των κυττάρων που σχετίζεται με την αρθρίτιδα και μια σειρά άλλων ασθενειών. Οι φλοιοί των σταφυλιών περιέχουν ρεσβερατρόλη, και έτσι την βρίσκουμε μόνο στο κόκκινο κρασί. Εκχυλίζεται κυρίως κατά την αλκοολική ζύμωση σε συγκέντρωση 1-3 mg/l, αναλόγως της ποικιλίας (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

Πίνακας 2.1. Τα κυριότερα φαινολοξέα των σταφυλών (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

Βασικό οξύ	Ονομασία Φαινολοξέων	Θέση προσθετων ομάδων -OH	Θέση προσθετων ομάδων -OCH₃
Βενζοϊκό	σαλικυλικό οξύ	2	
	π-υδροξυβενζοϊκό οξύ	4	
	γαλλικό οξύ	3, 4, 5	
	πρωτοκατεχινικό οξύ	3, 4	
	βανιλλικό οξύ	4	3
	συριγγικό οξύ	3, 5	3, 5
	γεντισικό οξύ	2, 5	
Κινναμωμικό	π-κουμαρικό οξύ	4	
	καφεϊκό οξύ	3, 4	
	χλωρογενικό οξύ	3, 4	3
	φερουλικό οξύ	4	3

2.2. Φλαβονοειδείς Φαινόλες

Το χαρακτηριστικό των φλαβονοειδών είναι ότι αποτελούνται από ένα βασικό σκελετό 15 ατόμων άνθρακα. Αυτή η κατηγορία φαινολικών συστατικών στα σταφύλια περιλαμβάνει τις φλαβονόλες, τις φλαβανόνες, τις κατεχίνες, τις προκυανιδίνες, τις ανθοκυανίνες και τα πολυμερισμένα παράγωγά τους, δηλαδή τις τανίνες (Boulton, 2001).

2.3.1. Φλαβονόλες

Οι φλαβονόλες ή 3-υδροξυφλαβονόλες ή ανθοξανθίνες (παρουσιάζουν ανοιχτό κίτρινο χρώμα) είναι παρούσες μόνο στη φλούδα των κόκκινων και λευκών σταφυλιών ως γλυκοζίτης ή μονογλυκουρονοσιδη-3 στη θέση 3. Σχηματίζονται από ένα μόριο μονοσακχαρίτη (κυρίως γλυκόζη) ή γλυκουρονικό οξύ συνδεδεμένο στη θέση -3 του κεντρικού δακτυλίου (βενζοϊκό οξύ). Στο σχήμα 2.2, παρουσιάζονται οι χημικοί τύποι των μορφών χωρίς άλατα των τεσσάρων κύριων φλαβονολών του κρασιού.

Οκτώ μονογλυκοσιδικές και τρεις διγλυκοσιδικές μορφές φλαβονόλης έχουν βρεθεί στον οίνο, αλλά υδρολύονται εύκολα κατά την αλκοολική ζύμωση. Από τη μονογλυκουρονοσιδη-3, μόνο η κερκετίνη είναι παρούσα. Η γλυκοζιτική μορφή είναι παρούσα σε μεγάλες ποσότητες, αλλά υπάρχουν επίσης σε σημαντικές ποσότητες εστέρες με γλυκουρονικό οξύ. Άλλος τύπος σακχάρων είναι η γαλακτόζη, η ξυλόζη και η αραβινόζη. Τα λευκά και τα ερυθρά σταφύλια περιέχουν παρόμοιες ποσότητες φλαβονολών, αλλά διαφέρουν ως προς την ποιοτική τους σύνθεση. Στους λευκούς οίνους, όπου οι φλούδες απουσιάζουν κατά τη διαδικασία οινοποίησης, η περιεκτικότητα σε φλαβονόλες κυμαίνεται, αναλόγως της ποικιλίας του σταφυλιού. Τα παράγωγα της μυρικετίνης και η γλυκοσίδη-3 ισοραμεντόλη φαίνεται να είναι παρόντα μόνο στις ερυθρές ποικιλίες, ενώ τα παράγωγα της κερκετίνης κυριαρχούν πάντα (Pérez-Magarino & Gonzalez-San José, 2006).

2.3.3 Φλαβανόνες

Οι ενώσεις που παρατηρούνται στην ομάδα των φλαβανόνων υπάγονται στους γλυκοζίτες, και έχουν βρεθεί στις λευκές ποικιλίες. Οι ενώσεις αυτές είναι η διυδροκετίνη και η διυδροκαμφορόλη και έχουν ανοιχτό κίτρινο χρώμα. Οι φλαβανόνες έχουν επίσης βρεθεί στο Botrytis (Pérez-Magarino & Gonzalez-San José, 2006).

2.3.4 Κατεχίνες

Ορισμένες φυσικές ουσίες με δομή 3 φλαβονόλες και δύο -OH στον πλευρικό πυρήνα χαρακτηρίζονται ευρέως ως κατεχίνες. Στις ενώσεις αυτές παρατηρείται η ύπαρξη δυο ασύμμετρων ατόμων άνθρακα, στις θέσεις 2- και 3-, με αποτέλεσμα τέσσερα οπτικά ισομερή: (+) και (-) κατεχόλη, (+) και (-) επικατεχόλη. Στην φύση υπάρχουν όλες οι μορφές, όμως η (+) κατεχόλη και η (-) επικατεχόλη βρίσκονται στα σταφύλια και το κρασί. Οι κατεχόλες βρίσκονται κυρίως στη φλούδα της σουλτανίνας και στους κρόκους των αυγών. Οι συγκεντρώσεις τους φθάνουν τις 10-50 mg/λίτρο, στο λευκό κρασί και τις 200 mg/λίτρο στο κόκκινο κρασί (Boulton, 2001).

2.3.5 Προκυανιδίνες

Το 1910 οι Heath και Voth παρατήρησαν μια άχρωμη ουσία στα σταφύλια και στο κρασί. Η ουσία αυτή μετατρέπεται σε ανθοκυανίνες όταν θερμαίνεται σε όξινο περιβάλλον. Ονόμασαν την ουσία αυτή λευκοανθοκυανίνη. Στη συνέχεια αποσαφηνίστηκε η δομή της και αποδείχθηκε ότι ήταν η 3,4-φλαβανδιόλη, μια αφυδρογονωμένη κατεχίνη. Προέκυψε η κυανιδίνη και η ονομασία προκυανιδίνη έγινε γενικά αποδεκτή. Όταν περαιτέρω μόρια συνδυάζονται και αφυδρογονώνονται, σχηματίζονται συμπυκνωμένες προκυανιδίνες. Για τον σχηματισμό διμερών προκυανιδίων, που συνδυάζονται περαιτέρω για να σχηματίσουν μεγαλύτερα μόρια, γίνεται συνδυασμός μεταξύ των μορίων κατεχίνης ή με τα μόρια επικατεχίνης. Οι ενώσεις αυτές είναι παρούσες στον φλοιό.

Κατά την παλαίωση και την ωρίμανση του κρασιού, οι προκυανιδίνες συνενώνονται μεταξύ τους και με άλλα μόρια, προς σχηματισμό πολυμερών που έχουν υψηλό μοριακό βάρος (2000-3000), τα οποία αντιστοιχούν σε συμπυκνωμένες τανίνες.

Αντιθέτως με τις ανθοκυανίνες και τις φλαβονόλες, δεν είναι γλυκοζίτες και μπορούν να εξαχθούν ως σύμπλοκο συνδυαζόμενες με τους πολυσακχαρίτες των σταφυλιών κατά τη διαδικασία οινοποίησης. Μελέτες σχετικά με την παρουσία κατεχινών και προκυανιδινών στον οίνο έχουν δείξει ότι οι κατεχίνες (65% κ.β./μάζα) και οι προκυανιδίνες (56% κ.β./μάζα) είναι οι πιο άφθονες από όλα τα μέρη του σταφυλιού. Παρόλο που οι μέσες τιμές στο κρασί και στο χυμό σταφυλιών δεν διαφέρουν σημαντικά, εντούτοις οι ουσίες αυτές δεν κυριαρχούν στο χυμό.

Είναι επομένως προφανές ότι οι πρόδρομες ουσίες των συμπυκνωμένων τανινών, που προκαλούν τη διαμόρφωση της δομής και του σώματος του ερυθρού οίνου, όπως και τον καθορισμό της μακροχρόνιας σταθερότητάς του, υπάρχουν στους φλοιούς (Boulton, 2001)

Πίνακας 2.2. Οι φλαβονοειδείς φαινόλες της σταφυλής (Boulton, 2001).

Βασική ένωση	Άγλυκο φαινολικό παράγωγο	Θέση προσθετων ομάδων -OH	Θέση προσθετων ομάδων -OCH₃
Φλαβονόλες	καμφερόλη	4	
	κερκετίνη	3, 4	
	μυρικετίνη	3, 4, 5	
	ισοραμνετόλη	4	3
Φλαβανόνες	Ναρινγενίνη	4	
	Εσπεριτίνη	3	4
Φλαβανόλες	διυδροκαμφερόλη	4	
	διυδροκερκετίνη	3, 4	
Κατεχίνες	κατεχίνη	3, 4	
	γαλλοκατεχίνη	3, 4, 5	
Προκυανιδίνες	προκυανιδίνη	3, 4	
	προδελαφινιδίνη	3, 4, 5	3, 5
	προμαλβιδίνη	4	3, 5
	προπετουσινιδίνη	4, 5	3

2.3.6. Τανίνες

Ένα άλλο σημαντικό συμπέρασμα από αυτή τη μελέτη είναι ότι οι κατεχίνες και οι προκυανιδίνες που βρίσκονται σε διαφορετικά τμήματα των σταφυλιών διαφοροποιούνται ως προς τη σύνθεσή τους. Συνεπώς, μπορεί να διαπιστωθεί ότι περιέχονται σχεδόν εξολοκλήρου (+) κατεχίνες και δεν είναι πλούσια σε προκυανιδίνες, αντιθέτως, οι ακυλιωμένες προκυανιδίνες, που βρίσκονται σε ποσοστό

50-74% όλων των προκυανιδινών, κυριαρχούν και είναι υπεύθυνες για τη στυπτική γεύση. Οι τανίνες είναι χημικά μακρομόρια με φαινολικούς δακτυλίους, που υπάρχουν στα στερεά μέρη των σταφυλιών (έως 65% των σταφυλιών, έως 22% των φλοιών σταφυλιών, 12% των φλοιών σταφυλιών και μόνο 1% του πολτού σταφυλιών) και σχηματίζονται από πολυμερισμό στοιχειωδών ενώσεων με φαινολικές ομάδες. Εξ ορισμού, οι ενώσεις αυτές είναι ικανές να σχηματίζει σταθερές ενώσεις με πρωτεΐνες. Βέβαια, πρέπει να βρίσκεται σε ικανοποιητικά μεγάλο μέγεθος για τον σχηματισμό σταθερών ενώσεων με τις πρωτεΐνες, αλλά όχι σε υπερβολικά μεγάλο βαθμό, διότι τότε υπάρχει πιθανότητα να μην επιτευχθεί η πρόσδεσή της στο ενεργό κέντρο της πρωτεΐνης. Η ΜΒ των ενεργών τανινών κυμαίνεται από 600 έως 3500 (Τσετούρας, 2003).

Στην περίπτωση των τανινών του σταφυλιού, υπάρχει διαφορά μεταξύ των τανινών ανάλογα με το μέρος του σταφυλιού. Στο περικάρπιο, οι τανίνες είναι παρούσες στο σώμα του χυμού, σχηματίζοντας πυκνές συστάδες στα κύτταρα κοντά στην επιδερμίδα, σταθερά συνδεδεμένες με την πρωτεϊνική-φωσφολιπιδική μεμβράνη ή προσκολλημένες στο κυτταρικό τοίχωμα. Στα κύτταρα της επιδερμίδας η απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον γίνεται μονάχα στην περίπτωση διάλυσης της. Αναλόγως της φύσης που έχει η βασική μονάδα, οι τανίνες μπορούν να διαχωριστούν σε συμπτκνωμένες (ή κατεχόμενες) και υδρολυμένες. Λόγω του ευρέος φάσματος δομών των ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων διμερών, τριμερών και ολιγομερών, τα διάφορα σταφύλια και οι οίνοι περιέχουν τανίνες διαφορετικών ιδιοτήτων, αναφορικά με την γεύση. Όταν οι τανίνες θερμαίνονται σε όξινο περιβάλλον, σχηματίζονται κόκκινες κυανιδίνες που ονομάζονται προκυανιδίνες. Οι υδρολυμένες τανίνες αποτελούνται κυρίως από μόρια σακχάρων, κυρίως γλυκόζης, σε συνδυασμό με πλήθος φαινολικών ενώσεων, κατά βάση γαλλικού οξέος και ελλαγικού οξέος (Τσακίρης, 2003).

Αυτές οι τανίνες πολλές φορές ονομάζονται γαλλικές. Είναι οι κύριες εμπορικές τανίνες που χρησιμοποιούνται σε διάφορες επεξεργασίες κρασιού, καθώς δεν υπάρχουν στα σταφύλια αλλά είναι άφθονες στη βελανιδιά. Οι κύριες υδρολυμένες τανίνες που υπάρχουν στη δρυ για να παράγονται βαρέλια είναι η βεσκαλαγίνη και η κασταλαγίνη. Η συνολική σύνθεση των ελλαγιτανινών που απομονώνονται από το ξύλο βρίσκεται σε άμεση εξάρτηση με τον τύπο της δρυός. Η ευρωπαϊκή δρυς περιέχει

τέσσερις μονομερείς ελλαγιτανίνες και τέσσερα διμερείς, ενώ στην αμερικανική δρυ δεν απαντώνται διμερείς.

Οι συμπυκνωμένες τανίνες είναι φυσικές τανίνες στο κρασί, υπάρχουν στο σύνολο των στερεών, και προκύπτουν εκ του πολυμερισμού των 3-φλαβανόλων (κατεχίνες), δηλαδή της (+) κατεχίνης και της (-) επικατεχίνης, με την 3,4-φλαβανδιόλη (προκυανιδίνη). Αυτά τα μόρια φλαβονοειδών-φαινολών μπορούν να είναι ακυλιωμένα ή γλυκοζυλιωμένα και συνίστανται με πάνω από 10 μόρια φλαβανόλης με Μ.Β.Ι. άνω των 3.000. Στο κρασί, εκχυλίζονται κατά τη διαδικασία εκχύλισης του χυμού σταφυλιών. Η περιεκτικότητα σε τανίνες στους ερυθρούς οίνους κυμαίνεται μεταξύ 1-4%, ανάλογα με την ποικιλία και τις συνθήκες οινοποίησης. Για τους λευκούς οίνους η ποσότητα των τανινών επηρεάζεται από την ένταση της διαδικασίας εκχύλισης, η οποία μπορεί να είναι περίπου 100 µg για τους λευκούς οίνους. Ή στην περίπτωση του ακατέργαστου χυμού, έως και 200-300 µg. Ουσιαστικά, το σώμα του κρασιού συνίσταται βάσει των συμπυκνωμένων τανινών. Οι τανίνες σε ποσοστό 30-60% αντιπροσωπεύουν όλα τα φαινολικά παράγωγα, ενώ η αύξηση αυτού του ποσοστού γίνεται με την παλαίωση του οίνου. Η αλυσίδα των τανινών έχει την μορφή ενός είδους σκελετού, όπου γίνεται προσθήκη άλλων μορίων, πολυσακχαρίτες, ανόργανα άλατα και μόρια νερού. Έτσι, οι τανίνες λαμβάνουν τα χαρακτηριστικά του Μ.Β. του αριθμού και του είδους των πολυμερών τους (Kelebek et al., 2007).

Αποτελέσματα διαφόρων πειραμάτων έδειξαν ότι οι αρυλικές τανίνες είναι προκυανιδίνες, με σχετικά χαμηλό βαθμό πολυμερισμού κατά τη βλάστηση, ο οποίος αυξάνεται κατά την ωρίμανση και χαρακτηρίζεται από έντονη στυπτική γεύση. Οι τανίνες φλοιού έχουν πιο πολύπλοκη δομή και χαμηλότερο βαθμό πολυμερισμού. Πρόκειται κυρίως για διμερή και τριμερή προκυανιδίνης, τα οποία απενεργοποιούνται σταδιακά από τις πρωτεΐνες κατά την ωρίμανση και χάνουν την οξύτητα και την επιθετικότητά τους. Περιέχει επίσης σημαντική συγκέντρωση πολυσακχαριτών τανίνης και συμπλόκων τανίνης-πρωτεΐνης, τα οποία του προσδίδουν τη στρογγυλεμένη εμφάνιση και τη χαρακτηριστική πικρή γεύση που οφείλεται στο συνδυασμό ανθοκυανών και τανινών. Οι τανίνες του βοτρώτη είναι πολυμερισμένες προκυανιδίνες και λόγω της ομοιότητάς τους (Spranger et al., 2004).

2.3.7 Ανθοκυάνες

Οι ανθοκυάνες, οι κόκκινες χρωστικές ουσίες που δίνουν στα σταφύλια το μωβ, κόκκινο, πορτοκαλί, μπλε και βιολετί χρώμα τους, θεωρούνται η σημαντικότερη κατηγορία φαινολικών ενώσεων στα σταφύλια. Ωστόσο, στις έγχρωμες ποικιλίες, οι ανθοκυανίνες βρίσκονται στη σάρκα των σταφυλιών (π.χ. Alicante Boucher) και επίσης στα φύλλα, τα οποία γίνονται κόκκινα, ιδίως προς το τέλος της καλλιεργητικής περιόδου. Στην πλειονότητα των λευκών ποικιλιών παρατηρείται παντελής απουσία ανθοκυανίνων (π.χ. Sauvignon Blanc, Chardonnay), αλλά σε κάποιες ποικιλίες υπάρχουν σε μικρές ποσότητες (π.χ. Pinot Blanc, Uniblan) (Ribéreau Gayon et al., 2000). Η συνολική ποσότητα των ανθοκυανών στους φλοιούς που βρίσκουμε στις κυριότερες ερυθρές ποικιλίες των κυριότερων ελληνικών ερυθρών ποικιλιών έχει ποσοτικοποιηθεί, και κυμαίνεται από 100 mg έως 1.500 mg ανά κιλό σουλτανίνας. Ειδικότερα, οι ανθοκυανίνες συντίθενται και αποθηκεύονται κατά βάση στο κυτταρικό νερό, στο πρώτο υποεπιδερμικό στρώμα των φλοιών των μαύρων σταφυλιών. Τα επόμενα δύο υποεπιδερμικά στρώματα μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες ανθοκυανών, αλλά συνήθως υπάρχουν σε μικρές ποσότητες μέχρι το έκτο υποεπιδερμικό στρώμα, όπου εμφανίζεται ελάχιστος χρωματισμός (Spranger et al., 2004).

Οι ανθοκυανίνες αρχίζουν να εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της ανθοφορίας. Τότε, στα πράσινα μούρα παρατηρείται απώλεια της χλωροφύλλης, και αλλαγή χρώματος. Με την ωρίμανση των σταφυλιών, ο χώρος που καταλαμβάνεται από το κυτταρόπλασμα αυξάνεται. Η συγκέντρωση των ανθοκυανινών μεταβάλλεται θετικά από το εξωτερικό προς το εσωτερικό περικάρπιο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα παρακείμενα κύτταρα της σάρκας έχουν πιο έντονο χρώμα σε σχέση με τα επιδερμικά κύτταρα (Κοτσερίδης, 2005).

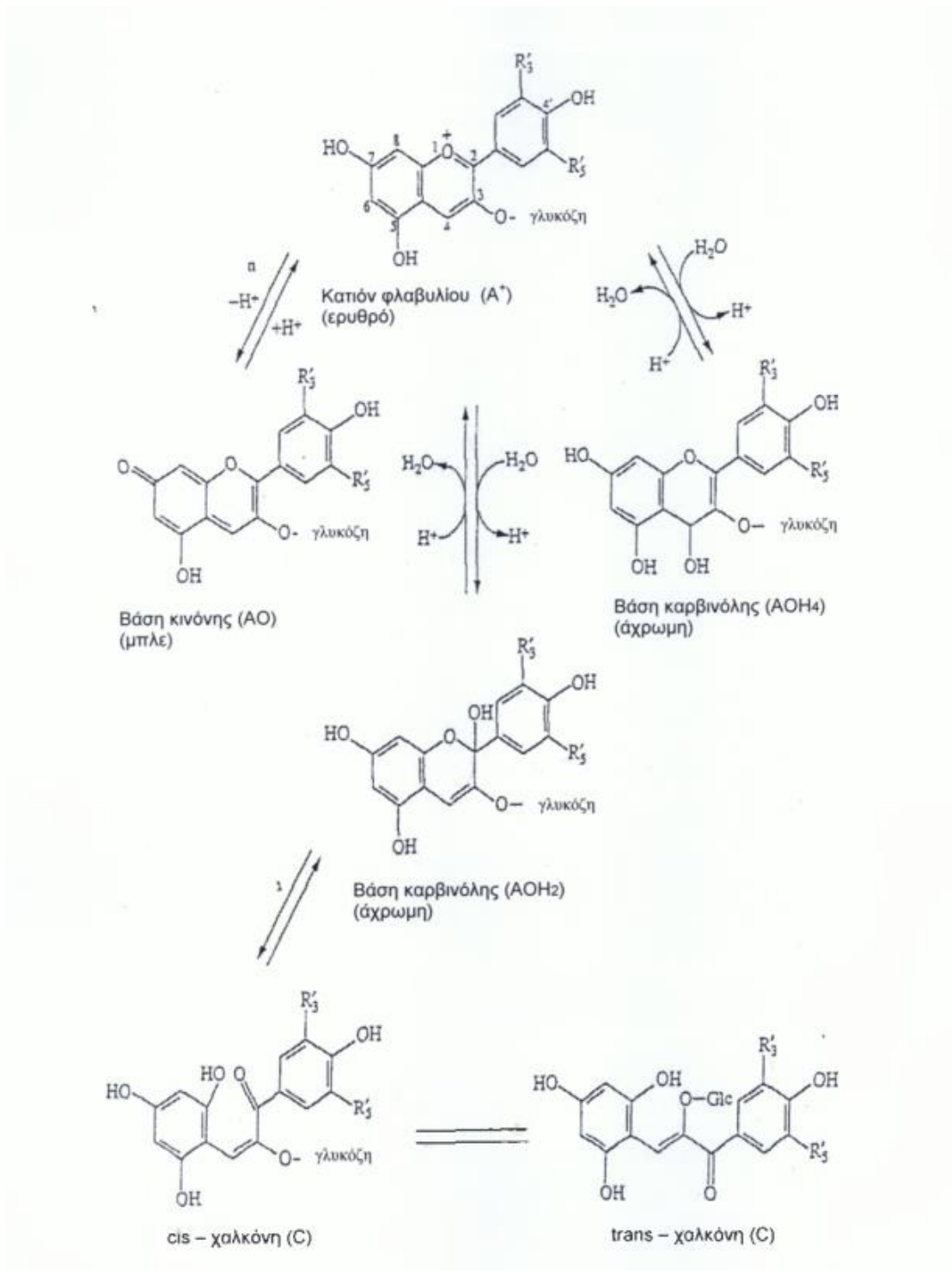
Οι ανθοκυανίνες είναι υδροξυλιωμένα και μεθυλιωμένα παράγωγα των φαινυλο-2-βενζοπυρυλικών με ακόρεστες ομάδες και ετεροσίδια, όπου το σάκχαρο είναι πάντα αλδόζη, κυρίως γλυκόζη (μερικές φορές αραβινόζη, ραμνόζη, γαλακτόζη και ξυλόζη). Υπάρχουν πέντε τύποι ανθοκυανών στα σταφύλια και το κρασί, ανάλογα με το βαθμό υποκατάστασης των δακτυλίων στις πλευρικές αλυσίδες. Τα μόρια αυτά είναι πολύ πιο σταθερά στη γλυκοζυλιωμένη κατάσταση (ανθοκυανιδίνες) από ό,τι στη μη γλυκοζυλιωμένη κατάσταση (ανθοκυανιδίνες) και οι ανθοκυανιδίνες δεν απαντούν στη φύση σε ελεύθερη μορφή. Η διαφοροποίηση των ανθοκυανιδίνων έγκειται μονάχα

στην ποσότητα των -OH και -CH₃, που υπάρχουν στις πλευρικές τους αλυσίδες. Η ποσότητα αυτή επηρεάζει τη σταθερότητα και το χρώμα των ανθοκυανιδινών. Από τις ανθοκυανιδίνες, οι κυανιδίνες είναι οι πιο άφθονες στη φύση, αλλά, όπως και οι δελφινιδίνες, είναι οι λιγότερο σταθερές λόγω της παρουσίας φαινολικού -OH στη θέση ο. Η μαλβιδίνη κυριαρχεί σε ποσοστά που κυμαίνονται από 50% (Sangiovese) έως 90% (Grenache) ανάλογα με την ποικιλία, γι' αυτό και αποτελεί τον βασικό παράγοντα του χρώματος του κόκκινου σταφυλιού, όπως και του κρασιού, ενώ η ονομασία που έχουν δώσει πολλοί είναι ευνίνη. Στα σταφύλια *Vinifera* υπάρχουν μόνο μονογλυκοζίτες ανθοκυανίνης (Κοτσερίδης, 2005).

Πίνακας 2.3. Οι ανθοκυανιδίνες της σταφυλής (Κουράκου-Δράγου, 1998).

Βασική ένωση	Άγλυκο παράγωγο	φαινολικό Θέση ομάδων -OH	προσθετων Θέση ομάδων -OCH ₃	προσθετων
	κυανιδίνη	3		
	δελφινιδίνη	3, 5		
	μαλβιδίνη	3	3, 5	
	πετουνιδίνη	5	3	
	παιονιδίνη	3		

Στα μεταγενέστερα στάδια της ωρίμανσης των σταφυλιών σχηματίζονται επίσης αλκυλιωμένες και ακυλιωμένες μορφές ανθοκυανών, οι οποίες είναι άφθονες στη φύση. Στις συγκεκριμένες χρωστικές, το -OH στη θέση 6 του σακχάρου εστεροποιείται με ένα αλειφατικό (π.χ. οξικό οξύ) ή αρωματικό οργανικό οξύ (π.χ. p-κουμαρικό οξύ, καφέ οξύ). Οι μονογλυκοζίτες μαλβιδίνης³ με οξικό οξύ, αλλά κυρίως με p-κουμαρικό οξύ, είναι συνηθισμένοι στις ελληνικές ποικιλίες μαύρου σταφυλιού. Οι ελεύθερες ανθοκυανίνες υπάρχουν στο χυμό σε τέσσερις μορφές που διαφοροποιούνται μεταξύ τους, αλλά όμως εξισορροπούνται (Κουράκου-Δράγου, 1998).



Σχήμα 2.3. Ισορροπία ανάμεσα στις διαφορετικές μορφές των ελεύθερων ανθοκυανών (Σταυρακάκης, 1999)

Αυτές οι μορφές μπορούν να χωριστούν σε.

- κατιόντα φλαβίνης (A⁺), τα οποία έχουν κόκκινο χρώμα
- άνυδρες βάσεις (AO), οι οποίες έχουν μωβ χρώμα
- άχρωμες ψευδοβάσεις (AOH)
- χαλκόνες που έχουν πολύ ωχροκίτρινο χρώμα (O).

Καθένα εκ των ανωτέρω μοριακών ειδών διαθέτει έναν αριθμό ταυτομερών. Τα ταυτομερή αυτά αλλάζουν γρήγορα. Οι χαλκόνες περιπλέκονται περαιτέρω από τις μορφές -cis και -trans (Τσετούρας, 2003).

3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση συστατικών

Το φαινολικό δυναμικό των σταφυλιών είναι υψίστης σημασίας να προσδιορίζεται, προς την παραγωγή προϊόντων, σταφυλιών και ιδίως κρασιού. Τα ώριμα σταφύλια καλής ποιότητας χαρακτηρίζονται από φλούδες πλούσιες σε ανθοκυάνες με πολύπλοκη δομή, τανίνες σχετικά αδρανείς που εκχυλίζονται από άλλα συστατικά και χαμηλό ποσοστό τανινών με μεγάλη διασπορά που κάνουν έντονη αντίδραση με τις πρωτεΐνες. Σε γενικές γραμμές, η αναλογία που έχουν τα φαινολικά συστατικά στο ροζέ, και κατά συνέπεια στους οίνους, ποικίλλει αναλόγως της ποικιλίας, της ωριμότητας που έχουν τα σταφύλια, των εδαφικών και κλιματικών συνθηκών, των μεθόδων καλλιέργειας και της τεχνικής οινοποίησης (Arozarena *et al.*, 2000). Σε πολλές αμπελουργικές περιοχές, η άρδευση χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της παραγωγής και της σύνθεσης των καρπών. Η άρδευση είναι συχνά συμπληρωματική στις βροχοπτώσεις και επιτρέπεται η καταπόνηση του νερού κατά την ωρίμανση για να αυξηθούν τα φαινολικά φρούτα, με κόστος μειωμένης απόδοσης που ποικίλλει ανάλογα με το χρόνο και τη σοβαρότητα της πίεσης (Bonada *et al.* 2023).

3.1 Ποικιλία – διεθνές ποικιλίες

Ο χρόνος που απαιτείται για την ωρίμανση των σταφυλιών, η ποιότητα, η σύνθεση τους, καθώς και η ποιότητα του οίνου που προκύπτει εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία σταφυλιών, ιδίως από τους κλώνους που καλλιεργούνται. Συνεπώς, τα επιμέρους ποιοτικά χαρακτηριστικά θα μπορούσαν να προσδιοριστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια, αν προσδιορίζονταν για κάθε συγκεκριμένο κλώνο.

Γενικά, η περιεκτικότητα σε φαινόλες είναι υψηλότερη στις ερυθρές ποικιλίες από ό,τι στις λευκές ποικιλίες. Όσον αφορά τις φλαβονόλες, η ποσοτική και ποιοτική τους σύνθεση διαφέρει μεταξύ των ποικιλιών (Andrade *et al.*, 2001), π.χ. η μυρικετίνη απαντάται μόνο στις κόκκινες ποικιλίες. Επίσης, οι κατεχίνες και οι προκυανιδίνες ποικίλουν σημαντικά ως προς την συγκέντρωσή τους, ιδιαιτέρως σε ποικιλίες με μικρά σταφύλια και υψηλό ποσοστό μούρων, όπως το Pinot Noir, και σε ποικιλίες με περισσότερα μούρα, όπως το Ξυνόμαυρο (Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Ο χαρακτηρισμός κάθε ποικιλίας έγκειται στον πλούτο των ανθοκυανών της, καθώς και στο ποσοστό και τον τύπο των πολυμερισμένων τανινών, αφού ο πολυμερισμός διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία των σταφυλιών. (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

Σε ορισμένες ποικιλίες, οι τανίνες συγκεντρώνονται σε χαμηλό ποσοτό (Cabernet Sauvignon), ενώ άλλες εμφανίζουν υψηλή συγκέντρωση (Cabernet Franc, Pinot Noir) (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000). Επί παραδείγματι, οι ποικιλίες του Αγιωργίτικου, της Μανδηλαριάς και της Μαυροδάφνης υπάγονται στις ερυθρές ποικιλίες οίνου, και έχουν πιο σκούρο χρώμα και υψηλότερη περιεκτικότητα σε ανθοκυάνες, ενώ από τις λευκές το Ασύρτικο και η Βιλάνα εκ των λευκών ποικιλιών έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά (Harvalia). υψηλότερη περιεκτικότητα σε φαινολικά (Harvalia and Bena-Tzourou, 1982).

3.1.1 Οι πιο γνωστές ποικιλίες σταφυλιών

3.1.1.1 Διεθνές ποικιλίες ((Σουφλερός, 2000/β):

- **Cabernet Sauvignon (ερυθρή):** Πρόκειται για μια ποικιλία σχετικά πρώιμης ωρίμανσης, η οποία ταιριάζει καλά σε σχετικά θερμές περιοχές. Παράγει σκούρα, πλούσια σε τανίνες κρασιά με αρώματα κέδρου, καπνού, μαύρου φραγκοστάφυλο. Είναι καλά δομημένα και κατάλληλα να αποθηκευτούν για μακρύ χρονικό διάστημα εντός δρύινων βαρελιών.

- **Merlot (ερυθρή):** Η ποικιλία αυτή είναι γνωστή γιατί είναι συνδεδεμένη με τους οίνους του Μπορντό. Οι ποικιλίες αυτές χρησιμοποιούνται για να αλληλοσυμπληρώσουν τις ιδιότητές τους, καθώς ωριμάζουν νωρίτερα από το Cabernet Sauvignon, έχουν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε αιθανόλη, χαμηλή οξύτητα, βελούδινη γεύση και χαμηλή περιεκτικότητα σε τανίνες. Από άποψη αρωμάτων, η ποικιλία αυτή θυμίζει κόκκινα φρούτα, τύπου κεράσια, και κάποιες φορές κόκκινη σταφίδα.
- **Pinot Noir (ερυθρή):** Μαύρη ποικιλία σταφυλιών από τη Βουργουνδία, ποικιλία πρώιμης ωρίμανσης. Τα κρασιά της είναι συνήθως πιο ντελικάτα, αλλά πλούσια σε γεύση. Έχει λιγότερη οξύτητα και τανίνη από το Cabernet. Ο χυμός της είναι άχρωμος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή λευκών ή ροζέ κρασιών.
- **Syrah (ερυθρή):** Η ποικιλία αυτή είναι υψηλής ποιότητας, αν και παράγεται σε μικρές ποσότητες. Παράγει κρασιά με υψηλή περιεκτικότητα σε αλκοόλ (αιθανόλη), ταννικά και γεμάτα σώμα, με βαθύ χρώμα και πλούσια αρώματα. Απαιτεί ορισμένη περίοδο παρατεταμένης ωρίμανσης στη φιάλη. Μπορεί να αναγνωριστεί χωρίς δυσκολία, λόγω του πικάντικου αρώματός του, το οποίο συνθέτουν τα ώριμα στον ήλιο φρούτα με αρώματα που θυμίζουν βατόμουρο, βιολέτα, άγρια βότανα, γλυκίριζα και διάφορα μπαχαρικά.

Chardonnay (λευκή): Ένα εκ των κορυφαίων ποικιλιών της Βουργουνδίας και της Καμπανίας. Θεωρείται γενικά μια ποικιλία πρώιμης περιόδου. Κρίνεται ότι είναι μια από τις κορυφαίες ποικιλίες, κατάλληλη για να παραχθούν τα λευκά ξηρά κρασιά. Όταν δεν παλαιώνει σε δρύινα βαρέλια, παράγει δροσερά, ευχάριστα κρασιά με τα πιο έντονα αρώματα εξωτικών φρούτων, ροδάκινου, πεπονιού, ανανά και εσπεριδοειδών. Όταν ωριμάζει, έχει χαρακτηριστική γεύση και άρωμα που θυμίζει πλούσιο, αφράτο, βουτυρωμένο φρεσκοψημένο ψωμί.

Riesling (λευκή): Πρόκειται για μια πρώιμη ποικιλία. Εξαιρετική ισορροπία γεύσεων. Παράγει ξηρούς οίνους που χαρακτηρίζονται για την καλά ισορροπημένη δομή τους και την αυξημένη πολυπλοκότητά τους. Τα νεαρά Rieslings είναι φρέσκα, με αρώματα λουλουδιών και βοτανικών φρούτων, και οι γεύσεις τους θυμίζουν φρέσκο μήλο και εσπεριδοειδή. Αντίθετα, τα παλαιωμένα κρασιά χαρακτηρίζονται από γεύσεις και αρώματα που θυμίζουν μέλι και ανθισμένα λουλούδια.

Sauvignon Blanc (λευκή): Είναι περισσότερο γνωστή στο Μπορντό και στο Λίγηρα για την παραγωγή εξαιρετικών κρασιών. Επίσης, έχει μεγάλη φήμη στη Νέα Ζηλανδία. Αποδίδει καλύτερα τον χαρακτήρα της όταν είναι φρέσκα. Τα κρασιά από Sauvignon Blanc παρουσιάζουν αρώματα άγουρου τροπικού φρούτου.

Chenin Blanc (λευκή): Πρόκειται για μια ποικιλία αμπέλου της Γαλλίας, και συγκεκριμένα του Λίγηρα, που έχει μεγάλη φήμη. Έχει φρέσκια, πικάντικη γεύση και προτιμάται για ξηρά και αφρώδη κρασιά. Στα γλυκά κρασιά έχει εξαιρετική οξύτητα και μπορεί να αποθηκευτεί για πάνω από 30 χρόνια. Όταν είναι πλήρως ώριμο, δίνει αρώματα όπως μέλι, ροδάκινο, βερίκοκο, αρωματικά λουλούδια και φουντούκι.

3.1.1.2 ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ

Οι Ελληνικές ποικιλίες είναι οι εξής (Κοτσερίδης, 2005/α);

- **Αγιωργίτικο (ερυθρή):** Μαζί με το Ξινόμαυρο είναι η κύρια ποικιλία σταφυλιών στην Ελλάδα. Η καλλιέργειά του γίνεται σχεδόν αποκλειστικά στην Νεμέα, δίνοντας διαφορετικούς τύπους κρασιού, βάσει του υψομέτρου που γίνεται η καλλιέργειά της. Σε υψόμετρο μικρότερο των 300 μέτρων τα σταφύλια ωριμάζουν νωρίς και έχουν χαμηλή οξύτητα. Τα χαρακτηριστικά αυτά προσδίδουν την καταλληλότητα που απαιτείται για την παραγωγή ερυθρών επιδόρπιων οίνων. Τα κρασιά έχουν βαθύ χρώμα και έντονο φρουτώδες άρωμα.
- **Ξινόμαυρο (ερυθρή):** Είναι η κυρίαρχη ερυθρή ποικιλία στους μακεδονικούς αμπελώνες. Παράγει κρασιά με βαθύ χρώμα και υψηλή οξύτητα. Έχει υψηλή περιεκτικότητα σε τανίνες και σχετικά ανοιχτό χρώμα.
- **Μανδηλαριά (ερυθρή):** Είναι η κυρίαρχη ερυθρή ποικιλία στους αιγαιοπελαγίτικους αμπελώνες. Κύριο χαρακτηριστικό της είναι το δρύινο άρωμά της. Πολλές φορές συνδυάζεται με μια σειρά άλλων αιγαιοπελαγίτικων ποικιλιών, όπως το Κοτσιφάρι της Κρήτης και η Μαλβαζία της Πάρου.
- **Μαυροδάφνη (ερυθρή):** Μια κλασική ελληνική ποικιλία, η καλλιέργεια της οποίας γίνεται κατά κύριο λόγο γύρω από την Πάτρα στην Πελοπόννησο, και

σε μικρές ποσότητες στο νησί της Κεφαλονιάς. Η χρήση της γίνεται κατά βάση για να παράγονται γλυκά κρασιά, αλλά χρησιμοποιείται και στην παραγωγή ξηρών κρασιών μαζί με άλλες ποικιλίες. Τα κρασιά από αυτή την ποικιλία σταφυλιών χαρακτηρίζονται από ένα άρωμα, το οποίο με τον καιρό μετατρέπεται σε μυρωδιά ενός εντυπωσιακού μπουκέτου.

- **Κοτσιφάλι (ερυθρή):** Μια ποικιλία πλούσια σε σάκχαρα και φτωχή ως προς τον βαθμό της οξύτητάς της, την απόχρωσή της και την τανίνη. Η καλλιέργειά της γίνεται κατά βάση στην περιοχή της Κρήτης, και συγκεκριμένα στο Ηράκλειο. Το Κοτσιφάρι παράγει κρασιά εύγεστα και αρωματικά, αλλά όχι με σταθερό χρώμα. Αυτός είναι και ο λόγος που το Κοτσιφάλι συνοδεύεται από την ποικιλία Μανδηλαριά στους οίνους Αρχάνες και Πέζα του ΟΠΑΠ.
- **Λήμνιο (ερυθρή):** Ποικιλία που καλλιεργείται κυρίως στο βόρειο Αιγαίο και στα νησιά της Χαλκιδικής. Στη Χαλκιδική αναμειγνύεται με Cabernet (Franc και Sauvignon).
- **Σαββατιανό (λευκή):** Η κορυφαία ποικιλία στην Ελλάδα όσον αφορά την καλλιέργεια. Καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος των αμπελώνων στη Στερεά Ελλάδα και την Εύβοια, ενώ στην Αττική είναι η μόνη λευκή ποικιλία. Χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή της Ρετσίνας.
- **Ροδίτης (λευκή):** Η καλλιέργεια της συγκεκριμένης ποικιλίας γίνεται στις περιοχές της ηπειρωτικής Ελλάδας, της Πελοποννήσου, στην περιοχή του Αγκιάλου και τη Μακεδονία. Παρουσιάζει καλύτερη ανάπτυξη όταν βρίσκεται σε σχετικά μεγάλο ύψος, έχει αργή ωρίμανση και ικανοποιητικά επίπεδα οξύτητας.
- **Ασύρτικο (λευκή):** Παρά το θερμό κλίμα της περιοχής καλλιέργειας, είναι υψηλού επιπέδου και αποδίδει υψηλή οξύτητα. Η καλλιέργειά του γίνεται κατά βάση στη Σαντορίνη. Με την συγκεκριμένη ποικιλία παράγονται επίσης γλυκά κρασιά, χαρακτηριστικό παράδειγμα των οποίων είναι το Visanto.
- **Μοσχοφίλερο (λευκή):** Καλλιεργείται σχεδόν αποκλειστικά στην κεντρική Πελοπόννησο. Παράγει καλά ισορροπημένους οίνους με ικανοποιητική οξύτητα και άρωμα.
- **Ποικιλίες λιγότερο διαδεδομένες:** Αθήρι, Αϊδάνι, Βερτζαμί, Βηλάνια, Βλάχικο, Γουστουλίδι, Ζακυνθινό, Θειακό, Κακοτρύγης, Κρασάτο, Λανόρθι, Λιάτικο, Μεσενικόλα, Μοσχάτο άσπρο, Μοσχόμαυρο, Μπατίκι, Μπεκάρι,

Νεγκότσκα, Ντεμπίνα, Παύλος, Πετροκόρυθος, Ρομπόλα, Ρωμέϊκο, Σέφκα, Σιδερίτης, Σκιαδόπουλο, Σταυρωτό, Συκιώτης, Τσαούσι, Φιλέρι, Φωκιανό.

3.2 Βαθμός ωριμότητας

Η ωριμότητα των σταφυλιών παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη φαινολική σύνθεση. Αρχικά, η συσσώρευση των φαινολικών συστατικών πραγματοποιείται μέχρι το βαθμό ωριμότητας που χαρακτηρίζει κάθε ποικιλία σταφυλιού. Μετά από αυτό, η περιεκτικότητα σε ανθοκυάνες μειώνεται και ακολουθεί μια περίοδος στασιμότητας, αν και η συνολική περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά παραμένει πρακτικά αμετάβλητη. Η συγκέντρωση που παρουσιάζουν οι τανίνες στον φλοιό ακολουθεί το ίδιο μοτίβο με αυτό που παρουσιάζουν οι ανθοκυανίνες. Συγκεκριμένα, κάποια περίοδο παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις, καθώς η συγκέντρωση των τανινών στα κλήματα αγγίζει την μέγιστη τιμή, η οποία εν συνεχεία παρουσιάζει αισθητή μείωση και σταθεροποιείται (Harvalia and Bena-Jourou, 1982- Ribéreau-Gayon et al.). Οι μη φλαβονοειδείς φαινόλες σε σταφύλια που έχουν ωριμάσει εμφανίζουν χαμηλότερη συγκέντρωση, εν συγκρίσει με τα άγουρα σταφύλια (Τσακίρης, 2003).

Ιδιαίτερος για τις τανίνες, το κατά πόσο τα σταφύλια έχουν ωριμάσει έχει σημαντική επίδραση στο βαθμό πολυμερισμού, βάσει του οποίου σχηματίζονται διάφορες ενώσεις, διαφοροποιείται το χρώμα και μεταβάλλεται η στυπτικότητα. Με την ωρίμανση των σταφυλιών επέρχεται αύξηση του πολυμερισμού. Το γεγονός αυτό καθιστά τα άγουρα σταφύλια ιδιαίτερα στυπτικά σε σύγκριση με τα ώριμα (Σταυρακάκης, 1999).

Τα λιγότερο ώριμα σταφύλια έχουν χαμηλότερα ποσοστά εκχύλισης των ανθοκυανών και των προκυανιδινών στους φλοιούς και υψηλότερα ποσοστά εκχύλισης των προκυανιδινών. Έτσι, οι οίνοι που παράγονται από άγουρα σταφύλια είναι πιο στυπτικοί (Del Laudy et al., 2008). Επίσης, το κατά πόσο ώριμα είναι τα σταφύλια έχει σημαντική επίδραση στο χρώμα που παρουσιάζει ο παραγόμενος οίνος (Perez-Magariño and González-San José, 2006).

Επιπλέον, η υγεία των σταφυλιών έχει έντονο αντίκτυπο στην περιεκτικότητα των ανθοκυανών, ιδίως στο κατά πόσο σταθερό είναι το χρώμα. Οι ερυθροί οίνοι που παράγονται από σάπια σταφύλια είναι γνωστό ότι έχουν έντονο καστανό χρώμα με

φτωχό χρωματισμό και ολική περιεκτικότητα σε φαινόλες (Harvalia and Benatzourou, 1982).

3.3 Κλιματικές συνθήκες

Το αμπέλι είναι μια από τις πιο σημαντικές πολιτιστικά και οικονομικά καλλιέργειες παγκοσμίως, με ετήσια παραγωγή 60 εκατομμυρίων τόνων φρούτων ετησίως, την υψηλότερη χρηματική αξία των καλλιεργειών φρούτων και το κρασί που αποτελεί μέρος της άυλης πολιτιστικής κληρονομιάς της ανθρωπότητας της UNESCO (Vivier and Pretorius 2002 , Owens 2008 , Ponti et al 2018 , Delrot et al 2020). Ενώ τα άγρια αμπέλια μπορεί να είναι πολύ ανθεκτικά στο αβιοτικό στρες, τα εξημερωμένα αμπέλια είναι πολύ πιο ευαίσθητα. αποτέλεσμα της σχολαστικής διατήρησης του φαινοτύπου μούρων με έμφαση στη γεύση έναντι της ανοχής στο στρες από το 400 π.Χ. (Terral et al. 2010 , Mariani et al. 2018). Ενώ αυτή η προσεκτική διατήρηση του φαινοτύπου σταφυλιού μούρων ωφελεί την κουλτούρα και τη βιομηχανία της αμπελοκαλλιέργειας, ως οικολογικό σύστημα, ο αμπελώνας είναι ευάλωτος σε ένα μεταβαλλόμενο κλίμα και σε αυξημένα επίπεδα CO₂ της ατμόσφαιρας (Jones 2005).

Ο παράγοντας των κλιματολογικών συνθηκών ασκεί έντονη επίδραση στη σύνθεση που έχουν οι ανθοκυάνες, αλλά και οι τανίνες στα σταφύλια. Οι κλιματολογικές συνθήκες δεν διαμορφώνουν μόνο το τοπικό μέσο κλίμα, αλλά κυρίως είναι υπεύθυνες για τον καθορισμό του μικροκλίματος που παρουσιάζει ο αμπελώνας κάθε χρόνο. Ανάμεσα σε δυο έτη, η ίδια ποικιλία εμφανίζει διαφοροποιήσεις πολύ πιο μεγάλες σε σχέση με αυτές που παρουσιάζουν διαφορετικές ποικιλίες την ίδια χρονιά (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Οι κλιματικές συνθήκες είναι ο βασικός παράγοντας που επιδρά στις ροζέτες, οπότε ο συντελεστής εκχύλισης ανθοκυανών από τη σουλτανίνα αντανακλά κυρίως την ικανότητα της σουλτανίνας να συγκρατεί τις ανθοκυανίνες και να μην επιτρέπει τη διάχυση τους στο γλεύκος. Οι συντελεστές εκχύλισης ανθοκυανών ποικίλλουν από έτος σε έτος στον ίδιο αμπελώνα, με υψηλότερες τιμές για σταφύλια με λιγότερες ανθοκυάνες (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Οι κλιματικές παράμετροι της θερμοκρασίας, της ακτινοβολίας του ηλίου και της υγρασίας είναι οι πιο αξιοσημείωτες, και συμβάλλουν στον προσδιορισμό των millésimes (έτη άριστης ποιότητας πρώτης ύλης). Οι συγκεκριμένες παράμετροι μαζί

με το έδαφος και το υψόμετρο που εντοπίζεται ο αμπελώνας προβαίνουν στον καθορισμό του μικροκλίματος του αμπελώνα, ενώ ο ρόλος τους είναι καθοριστικός στη διαδικασία ωρίμανσης και στη φαινολική σύνθεση της σουλτανίνας (Koundouras *et al.*, 2006).

3.4 Καλλιεργητικές τεχνικές

Οι μέθοδοι καλλιέργειας έχουν έντονη θετική ή αρνητική επίδραση επί της σύνθεσης των φαινολικών ενώσεων. Επιπλέον, οι παράγοντες του σχήματος των πρέμνων του μεγέθους του φυλλώματος, της κατεύθυνσης και της απόστασης των σειρών φύτευσης ασκούν σημαντική επίδραση στην απορρόφηση της ακτινοβολίας του ηλίου στους αμπελώνες (Pérez-Magarino & Gonzalez-San José, 2006).

Ακόμη, είναι γεγονός ότι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των μαύρων σταφυλιών συνδέονται με χαμηλότερες αποδόσεις ανά εκτάριο, εν συγκρίσει με τα λευκά σταφύλια. Οι υψηλότερες αποδόσεις μειώνουν την περιεκτικότητα των σταφυλιών σε σάκχαρα καθώς και σε κατεχίνες και προκυανιδίνες (Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Επομένως, οι υψηλότερες αποδόσεις και η ζωηρότητα καθυστερούν την ωρίμανση και μειώνουν την περιεκτικότητα σε ανθοκυανίνες και τανίνες στα σταφύλια που προκύπτουν (Σταυρακάκης, 1999). Συνεπώς, οι παράγοντες του χειμερινού κλαδέματος, της λίπανσης, του πράσινου κλαδέματος, της άρδευσης και της επιλογής του υποκειμένου και του συστήματος διαμόρφωσης παίζουν σημαντικό ρόλο στη φαινολική σύνθεση.

3.5 Τεχνική οινοποίησης

Δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι η ίδια ποικιλία της ίδιας εσοδείας, που οινοποιείται με διαφορετικούς τρόπους, θα έχει διαφορετική φαινολική σύνθεση στο τελικό προϊόν. Σε αυτό το σημείο έρχεται η "τέχνη" του οινολόγου.

4. Πορεία εξέλιξης των συστατικών κατά την ερυθρή οινοποίηση

Στην κλασική διαδικασία παρασκευής ερυθρού κρασιού, συμβαίνουν την ίδια στιγμή δύο φαινόμενα. Η αλκοολική ζύμωση του χυμού παρουσία στερεών σταφυλιών

και η εκχύλιση των στερεών σταφυλιών απ' το προκύπτον αλκοολικό διάλυμα (Κοτσερίδης, 2005/α).

Η εκχύλιση στον ερυθρό οίνο ευθύνεται για τα μοναδικά γνωρίσματα του ερυθρού οίνου (απόχρωση, μυρωδιά και γεύση), που τον διακρίνουν από τον λευκό οίνο. Ο ερυθρός οίνος είναι πλούσιος σε φαινολικά και αρωματικά συστατικά, αζωτούχες ενώσεις, πολυσακχαρίτες και ανόργανα άλατα που είναι υπεύθυνα για το χρώμα και τη συνολική δομή του ερυθρού οίνου.

Αναλόγως των συνθηκών που παρατηρούνται σε κάθε στάδιο της κλασικής παρασκευής ερυθρών οίνων, και σε κάθε συγκεκριμένη περίπτωση, η σύνθεση των πολυφαινολικών ενώσεων, ιδίως των ανθοκυανών και των τανινών, που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, μεταβάλλεται συνεχώς. Ο οινολόγος έχει βαρυσήμαντο ρόλο, καθώς χρησιμοποιεί τις γνώσεις και τα εργαλεία, συμβάλλοντας έτσι στην επικράτηση των κατάλληλων συνθηκών για την παραγωγή ερυθρών οίνων με χαρακτηριστικά πλούσιου χρώματος, σύνθετου αρώματος και γεμάτου σώματος, αναλόγως του τύπου κρασιού που επιδιώκεται (Pérez-Magarino & Gonzalez-San José, 2006).

Προκειμένου να κατανοήσουμε καλύτερα την επίδραση της οινοποίησης στη φαινολική σύνθεση των οίνων, αναλύεται παρακάτω λεπτομερώς η επίδραση κάθε σταδίου της κλασικής διαδικασίας οινοποίησης ερυθρών οίνων στις φαινολικές ενώσεις.

4.1 Έκθλιψη και αποβοστρύχωση των σταφυλιών

Η σύνθλιψη είναι η θραύση του καρπού του σταφυλιού, κατά την οποία ο χυμός στο διαμέρισμα του χυμού των κυττάρων του πολτού απελευθερώνεται και έρχεται σε επαφή με το σκληρό μέρος του σταφυλιού. Οι ζύμες μεταφέρονται από τις φλούδες στο γλεύκος. Η σύνθλιψη διευκολύνει τη μεταφορά και την ομοιογενή θείωση των θρυμματισμένων σταφυλιών και διευκολύνει επίσης την επαφή του γλεύκους με τα στελέχη των σταφυλιών (Pérez-Magarino & Gonzalez-San José, 2006).

Η αφαίρεση των βοστρύχων από τα σταφύλια, μειώνει την ποσότητα του πολτού των σταφυλιών κατά 30% περίπου, εξοικονομώντας τη χρήση του πιεστηρίου και των δεξαμενών. Η παρουσία των βοστρύχων κατά τη ζύμωση μειώνει επίσης την περιεκτικότητα του κρασιού σε αλκοόλη λόγω της υψηλής περιεκτικότητας βοστρύχων σε νερό και μειώνει την οξύτητα λόγω της υψηλής συγκέντρωσης καλίου στον βοτρυτή.

Η επίτευξη της έκθλιψης και της απομάκρυνσης γίνεται κατά βάση στο ίδιο μηχανήμα (αποραγιστήρας – σπαστήρας). Στην πράξη, η απομάκρυνση προηγείται (Κοτσερίδης, 2005/α).

Η απομάκρυνση γίνεται για την απομάκρυνση των αρωματικών βοτανικών ουσιών καθώς και των στυπτικών και πικρών τανινών. Ωστόσο, η μη αφαίρεση των βοστρύχων έχει επίσης τη θετική επίδραση της αύξησης της περιεκτικότητας του χυμού σε τανίνες και πολυφαινόλες (Spranger et al., 2004) και, ιδίως σε νεαρά αμπέλια, βελτιώνει το χρώμα και το σώμα κατά την παλαίωση του κρασιού

Πρέπει να αποφεύγεται η σύνθλιψη, ιδίως για σταφύλια με σήψη πάνω από 30%. Υπό αυτές τις συνθήκες, υπάρχει αφθονία οξειδωτικών ενζύμων, ενώ η μηχανική δράση γεμίζει τον πολτό των σταφυλιών με οξυγόνο, προκαλώντας οξείδωση που είναι επιζήμια για την απόχρωση του κρασιού (Σουφλερός, 2000/β).

4.2 Μεταφορά της σταφυλομάζας

Κατόπιν της σύνθλιψης και της αποβοστρύχωσης, ο πολτός των σταφυλιών εισέρχεται στις δεξαμενές ζύμωσης και θειώνεται ταυτόχρονα με κατάλληλες ποσότητες SO_2 . Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται αντλίες για τη μεταφορά του πολτού (Κοτσερίδης, 2005/α).

Η απόσταση που διανύει ο πολτός των σταφυλιών μέσα στις αντλίες κρίνεται απαραίτητο να είναι όσο γίνεται μικρότερη, προκειμένου να αποφεύγεται η σύνθλιψη του φλοιού και η μη επιτρεπόμενη επεξεργασία του πολτού των σταφυλιών. Για το λόγο αυτό, στις μικρές μονάδες προτιμώνται οι φορητοί σπαστήρες οι οποίοι τοποθετούνται πάνω σε δεξαμενές και μεταφέρονται απλώς λόγω της βαρύτητας (Κοτσερίδης, 2005/α).

Οι δεξαμενές ζύμωσης μπορεί να είναι ξύλινες, οπλισμένου σκυροδέματος (τσιμέντο), ανοξείδωτες. Υπάρχουν ανοξείδωτες δεξαμενές με αυτόματη ανακυκλοφορία, με αυτόματο καθαρισμό των φλοιών των σταφυλιών και συνήθως προγραμματισμένη ανακυκλοφορία και μηχανική απόρριψη του χυμού των σταφυλιών. Υπάρχουν επίσης δεξαμενές τύπου Ganymede, στο οποίο η αυτόματη εκχύλιση δεν ενεργοποιείται μηχανικά, αλλά από το CO_2 που δημιουργείται κατά τη διαδικασία της αλκοολικής ζύμωσης του γλεύκους (Κοτσερίδης, 2005/α).

Η επιλογή του δοχείου, στο οποίο χύνεται ο χυμός σταφυλιών για την αλκοολική ζύμωση, παίζει καθοριστικό ρόλο. Για παράδειγμα, τα ξύλινα βαρέλια προσδίδουν στο κρασί ένα χαρακτηριστικό άρωμα ξύλου και μια πιο ήπια, ταννική και λιγότερο στυφή γεύση όταν είναι παλιά. Όμως σε αυτήν την περίπτωση το ξύλο γίνεται πηγή μόλυνσης που μπορεί να οδηγήσει σε δυσάρεστες οσμές και γεύσεις (Κοτσερίδης, 2005/α). Από την άλλη πλευρά, οι οινοποιοί επεξεργάζονται το γλεύκος αυτόματα, χωρίς αντλίες με ένα αυτόματο πρόγραμμα που επιτρέπει αυτό να γίνεται ακόμη και τη νύχτα.

4.3 Αλκοολική ζύμωση – Εκχύλιση

Κατά τη διαδικασία της αλκοολικής ζύμωσης, γίνεται μεταβολισμός των σακχάρων του χυμού σταφυλιών, προκαλώντας έτσι τον σχηματισμό αιθυλικής αλκοόλης, διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και έναν πολυάριθμο υποπροϊόντων. Τυπικά, η αλκοολική ζύμωση πραγματοποιείται από τη ζύμη *Saccharomyces cerevisiae*, με επίπεδα αλκοόλης που φθάνουν το 13-14%. Όταν η αλκοολική ζύμωση βρίσκεται στα τελειώματα, εμφανίζεται το ανθεκτικό στην αλκοόλη είδος *Saccharomyces bayanus*, το οποίο μπορεί να παράγει αλκοόλη έως και 16-18% κ.β.

Η θερμοκρασία ζύμωσης παίζει σημαντικό ρόλο στην αλκοολική ζύμωση. Προκειμένου να επιλεγεί η κατάλληλη θερμοκρασία, παίζουν ρόλο πολλοί παράγοντες, ιδίως ο τύπος του παραγόμενου οίνου. Για να ξεκινήσει γρήγορα και χωρίς προβλήματα η αλκοολική ζύμωση, η αρχική θερμοκρασία του χυμού των σταφυλιών πρέπει να είναι γύρω στους 20°C. Σε θερμοκρασίες μεταξύ 26°C και 28°C, αντίθετα, η ζύμωση ολοκληρώνεται δυσκολότερα και συνήθως οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή πτητικών οξέων από τη μαγιά. Θερμοκρασίες ζύμωσης άνω των 30°C και ανεπαρκής αερισμός αυξάνουν τον κίνδυνο διακοπής της ζύμωσης (Κοτσερίδης 2005/α).

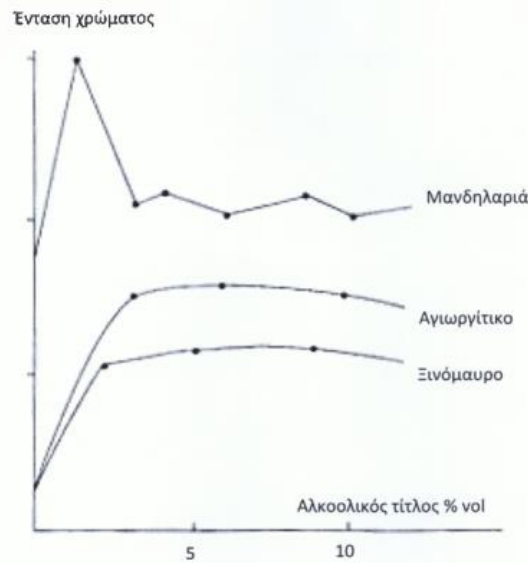
Η επεξεργασία του μούστου και ο αερισμός είναι πολύ σημαντικά για την αλκοολική ζύμωση των ερυθρών οίνων. Το γλεύκος που ζυμώνεται είναι ομογενοποιημένο όσον αφορά τη θερμοκρασία, την περιεκτικότητα σε σάκχαρα και τον πληθυσμό ζύμης. Αυτό προάγει επίσης τον σχηματισμό στερολών, οι οποίες είναι παράγοντες ανάπτυξης και πολλαπλασιασμού της ζύμης, οδηγώντας σε πιο καλή και πλήρη ζύμωση. Στο προκείμενο στάδιο, η περιεκτικότητα σε σάκχαρα και η οξύτητα μπορούν να διορθωθούν με χημική επεξεργασία, εάν είναι απαραίτητο. Το πώς εξελίσσεται η αλκοολική ζύμωση είναι πολύ σημαντικό να παρακολουθείται, καθώς

είναι εφικτή η παρακολούθηση των αλλαγών και, εάν είναι απαραίτητο, την άμεση λήψη μέτρων. Η ζύμωση παρακολουθείται με τη μέτρηση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας του μούστου σε καθημερινή βάση. Τα αναγωγικά σάκχαρα μετρώνται αναλυτικά και στην περίπτωση που η περιεκτικότητά τους είναι μικρότερη των 2 g/λίτρο οίνου, μπορεί να επιβεβαιωθεί ότι η αλκοολική ζύμωση τελείωσε (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

4.3.1 Αιθυλική αλκοόλη

Η αιθυλική αλκοόλη παίζει σημαντικό ρόλο, προκειμένου οι ανθοκυάνες, τα φαινολικά παράγωγα, αλλά και οι ουσίες που συμβάλλουν στο άρωμα να εκχυλιστούν. Η διαλυτότητα και η διαχυτικότητα των φαινολικών συστατικών είναι διαφορετική, εν συγκρίσει με την υδατική και την αλκοολική φάση. Μόνο το 1/3 της συνολικής ποσότητας των φαινολικών συστατικών που έχει το σταφύλι μπορεί να εκχυλιστεί στο χυμό, και συνεπώς στον παραγόμενο οίνο (Zoecklein et al., 1995). Εξ αυτών, τα μη φλαβονοειδή και οι ανθοκυανίνες είναι διαλυτά στην υδατική φάση. Η διαλυτότητα των κατεχίνων και των προκυανιδίων φαίνεται στην αλκοόλη, με συνέπεια να απαιτούνται παραπάνω ημέρες για την εκχύλισή τους. Επίσης, διαλυτότητα σε υδατική φάση εμφανίζουν και κάποια άλλα συστατικά του σταφυλιού, όπως οι πολυσακχαρίτες και οι αζωτούχες ενώσεις. Αυτά καθιζάνουν εν μέρει όντας με αλκοόλη (Ribereau-Gayon et al., 2000).

Η ποσότητα και η ένταση του χρώματος των ανθοκυανών που ενσωματώνονται στο χυμό σταφυλιών κατά την αλκοολική ζύμωση αυξάνεται ταχέως κατά την πρώτη φάση της εντατικής παραγωγής αλκοόλης, ακολουθούμενη από μια λιγότερο ή περισσότερο ταχεία μείωση (Σχήμα 4.1) (Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Άλλοι υποστηρίζουν την άποψη ότι η αλκοόλη, ως βασικός παράγοντας, επηρεάζει την εκχύλιση των χρωστικών ουσιών, με την ένταση του χρώματος να φτάνει στο μέγιστο περίπου στο 3% (Berg and Akiyoshi, 1962)



Σχήμα 4.1. Καμπύλες μεταβολής της έντασης του χρώματος σε συνάρτηση με την παραγόμενη αλκοόλη, κατά την ερυθρή οινοποίηση σταφυλιών ερυθρών ποικιλιών (Κουράκου-Δραγώνα, 1998)

Πράγματι, η εκχύλιση των ελεύθερων ανθοκυάνων γίνεται ταχύτερα σε σχέση με τις ακετυλιωμένες ανθοκυάνες. Αντιθέτως, η εκχύλιση των συμπυκνωμένων ανθοκυάνων γίνεται πολύ αργά ή και καθόλου. Οι αρωματικές ουσίες της φλούδας εξάγονται επίσης γρήγορα, αλλά η συνολική περιεκτικότητα σε φαινόλες συνεχίζει να αυξάνεται (Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Η αλκοόλη είναι πολύ σημαντική για την εκχύλιση των τανινών στα γίγαρτα, καθώς πιστεύεται ότι συμμετέχει στη διάσπαση του φυτικού ιστού και συνεπώς στη διάλυση των στερεών συστατικών του χυμού (Ribereau-Gayon *et al.*, 2000).

Ο λόγος που το χρώμα μειώνεται έγκειται μάλλον στη σύνδεση των ανθοκυανών με τις πρωτεΐνες και τους πολυσακχαρίτες, στην απορρόφηση από τα στελέχη και τις ζύμες και στην καταστροφή των ανθοκυανών και των συμπλόκων των χρωστικών από την αιθανόλη (Zoecklein *et al.*, 1995).

4.3.2 Διάρκεια παραμονής του γλεύκους με τα στέμφυλα

Η διάχυση των ολικών φαινολών γίνεται γρήγορα στο γλεύκος από τα πρώτα εικοσιτετράωρα της αλκοολικής ζύμωσης. Η διάχυσή τους στο ζυμωμένο γλεύκος συνεχίζει να γίνεται για όσο διάστημα βρίσκονται μαζί με τα σταφύλια. Ταυτόχρονα, οι ανθοκυανίνες και ο χρωματισμός του χυμού αυξάνονται, φθάνοντας σε μέγιστη τιμή

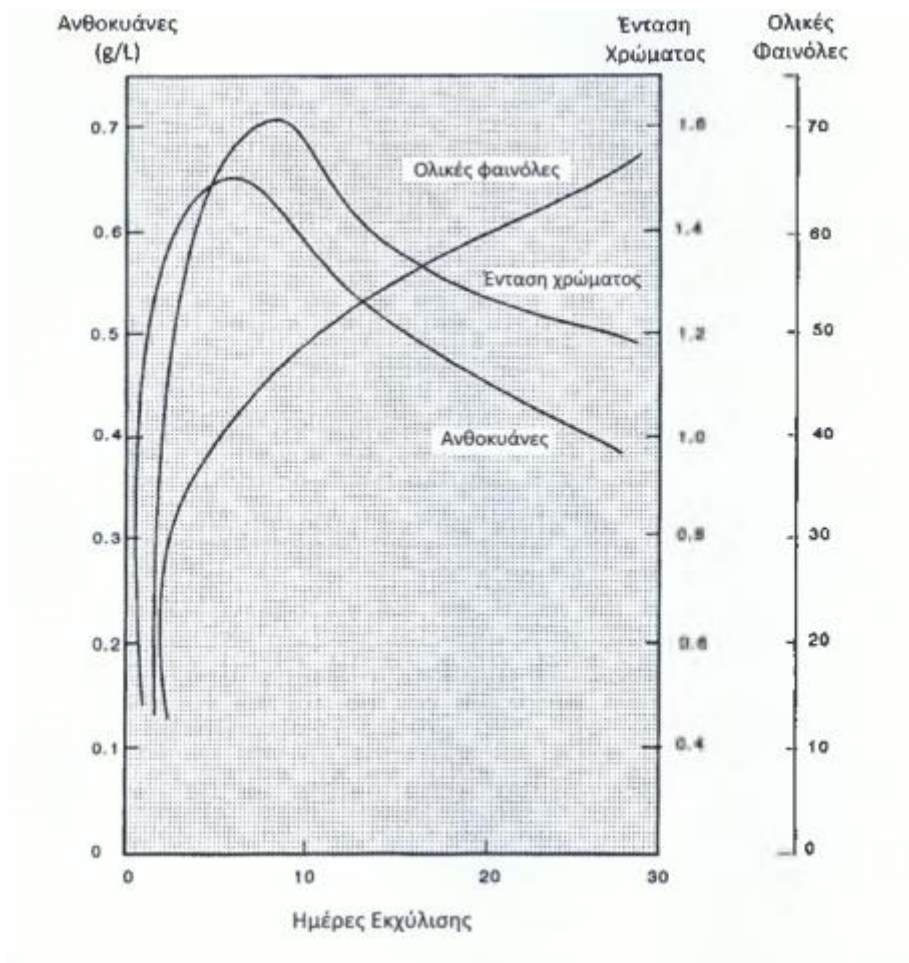
στην αρχή της ζύμωσης και στη συνέχεια μειώνονται (Σχήμα 4.2) (Zoecklein *et al.*, 1995).

Όπως υποστηρίζουν οι Del Laudy *et al.* (2008), η αύξηση των ανθοκυανίνων γίνεται γρήγορα, τρεις με τέσσερις μέρες μετά την εκχύλιση, και εν συνεχεία γίνεται σταθεροποίησή τους. Η συγκέντρωση των φλαβονόλων τείνει να αυξάνεται εντός 2 εβδομάδων, ενώ η διάχυση των προδελφινιδίων γίνεται ταχύτερα σε σχέση με τις προκυανιδίνες (Cheynier *et al.*, 1998). Όσον αφορά τις τανίνες, παρατηρείται συνεχής αύξηση της συγκέντρωσής τους, με τον αριθμό των ημερών εκχύλισης κατά τη διάρκεια της ζυθοποίησης (Zimman *et al.*, 2002).

Σε μια μελέτη των Ribéreau-Gayon *et al.* (1976) αναφέρθηκε ότι ο μέγιστος τόνος χρώματος παρατηρήθηκε τις ημέρες 6 έως 8, ενώ οι Harvalia και Bena-Jouros (1982) το πέτυχαν τις ημέρες 3 έως 5, όταν συνυπήρχαν σταφύλια και γλεύκος, ανεξάρτητα από την ποικιλία, την ωριμότητα και την περιεκτικότητα σε αλκοόλη. Άλλοι ερευνητές αναφέρουν ότι το δεύτερο στάδιο της εκχύλισης πραγματοποιείται ύστερα από ένα δεκαπενθήμερο (Soleas *et al.*, 1998), εν αντιθέσει με τα κρασιά μακράς παλαιώσεως, όπου η συνύπαρξη γλεύκους και στεμφύλων παρατηρείται συχνά το λιγότερο τρεις εβδομάδες (Jackson, 1994).

Η διαφοροποίηση στο πώς ανακτώνται οι ανθοκυάνες και οι ολικές φαινόλες έγκειται στο ότι οι ανθοκυάνες υπάρχουν μόνο στο χυμό των κυττάρων της φλούδας, και η διάχυσή τους γίνεται με ευκολία στο χυμό, μόλις γίνει πλασματική αποικοδόμηση των κυττάρων. Η ενίσχυση του χρώματος του γλεύκους γίνεται ήδη κατά τη διάρκεια των πρώτων ωρών της έκθλιψης, προτού ξεκινήσει να παράγεται η αλκοόλη. Βέβαια, ακόμα και στην περίπτωση που ολοκληρωθεί η αλκοολική ζύμωση, το ποσοστό των ανθοκυανινών στα οινοποιήσιμα σταφύλια είναι συνήθως περίπου 30-35% της αρχικής ποσότητας στον μίσχο του σταφυλιού (Harvalia and Bena-Tzourou, 1982).

Από την άλλη πλευρά, οι τανίνες καθώς και οι πρόδρομες ουσίες των τανινών, οι κατεχίνες και οι προκυανιδίνες εντοπίζονται κατά βάση στα γίγαρτα και δευτερευόντως στον φλοιό. Έτσι, ενώ οι τανίνες στο φλοιό εκχυλίζονται γρήγορα και διευκολύνονται από την παραγόμενη αλκοόλη, οι τανίνες στα γίγαρτα εκχυλίζονται περισσότερο ή λιγότερο, αναλόγως της ωριμότητας των γιγάρτων, και χρειάζονται περισσότερο χρόνο. Η εκχύλιση κατεχίνης από το φλοιό γίνεται μετά από 24 ώρες, ενώ η εκχύλιση κατεχίνης από τα γίγαρτα είναι η μέγιστη μετά από 3 εβδομάδες (Gonzalez-Manzano *et al.*, 2012).



Σχήμα 4.2. Μεταβολή της συγκέντρωσης της έντασης του χρώματος, των ανθοκυανών και των ολικών φαινόλων, ενόσω παραμένει το ζυμωμένο γλεύκος με τα στέμφυλα (Πηγή: Zoecklein et al.,1995)

Ειδικότερα, οι προκυανιδίνες βρίσκονται γενικά μόνο σε οίνους με χαμηλό μοριακό βάρος 600-900, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις προκυανιδινών είναι δύσκολο να εξαχθούν. Επομένως, για να παραχθούν ερυθροί παλαιωμένοι οίνοι, όπου είναι αναγκαίο να υπάρχουν τανίνες, ιδίως της επικατεχίνης, απαιτεί μακρά περίοδο ωρίμανσης (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Η ευαισθησία των ελεύθερων ανθοκυανών στην οξείδωση αποτελεί επίσης σημαντικό παράγοντα για την επιλογή του χρόνου παλαίωσης ενός γλεύκους σταφυλιών. Ένας οίνος χωρίς αρκετές τανίνες για να σχηματίσει σταθερά πολυμερή ανθοκυανίνης-τανίνης θα χάσει γρήγορα το κόκκινο χρώμα του και θα γίνει καφέ. Ο υπολογισμός του βαθμού οξείδωσης που παρατηρείται στις ανθοκυάνες γίνεται βάσει της απόχρωσης του κρασιού (μεγαλύτερη απόχρωση υποδηλώνει μεγαλύτερη

οξειδωση του χρώματος). Οι ποικιλίες που δεν είναι πλούσιες σε ανθοκυάνες και τανίνες εμφανίζουν υψηλό βαθμό χρωματισμού όταν το γλεύκος και οι φλούδες των σταφυλιών διαχωρίζονται γρήγορα. Από την άλλη πλευρά, χαμηλός βαθμός χρωματισμού παρατηρείται στις ποικιλίες που είναι πλούσιες σε ανθοκυάνες, και δεν απαιτούν μακρά περίοδο εκχύλισης, καθώς είναι καλά εφοδιασμένες με τανίνες από τις πρώτες ημέρες της οινοποίησης. Επομένως, η δήλωση ότι ο χυμός διαχωρίζεται από τα σταφύλια όταν επιτυγχάνεται η μέγιστη ένταση χρώματος, προκειμένου να μεγιστοποιηθεί το τελικό χρώμα του οίνου, δεν είναι αληθής (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Μια παρόμοια μελέτη που εξέτασε την επίδραση διαφορετικών περιόδων εκχύλισης (4, 5 και 10 ημέρες) επί της συγκέντρωσης των φαινολικών συστατικών στην οινοποίηση ερυθρών οίνων Monastrell επιβεβαίωσε ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος εκχύλισης, τόσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση των ανθοκυανών, η ένταση του χρώματος και ο βαθμός ιονισμού, καθώς και των τανινών και των κατεχινών. Ακόμη και όταν οι ίδιοι οίνοι αναλύθηκαν μετά από ένα έτος αποθήκευσης, οι οίνοι από τη 10η ημέρα εκχύλισης είχαν την υψηλότερη συγκέντρωση ανθοκυανών και ένταση χρώματος, ενώ οι οίνοι από την 4η ημέρα είχαν υψηλότερο βαθμό απόχρωσης, ενώ οι φαινολικές ουσίες βρισκόταν σε χαμηλότερο ποσοστό (Gómez-Praza et al., 2001). Ωστόσο, σε άλλη μελέτη επί της οινοποίησης που παρατηρείται στις ποικιλίες *Vitis vinifera* Bogazkere και Oküzgözü, σε ξεχωριστές μέρες εκχύλισης (3, 6 και 10 ημέρες), η συνολική ποσότητα των ανθοκυανών έφτασε στο μέγιστο την 6η μέρα εκχύλισης, και εν συνεχεία σταθεροποιήθηκε (Kelebek et al., 2006).

Ο χρόνος παραμονής του ζυμωμένου μούστου και των σταφυλιών έχει σημαντικό αντίκτυπο στην γευστική ισορροπία του οίνου. Επιπλέον, όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό των τανινών, τόσο ισχυρότερη και πλουσιότερη γίνεται η αρωματική ένταση, ενώ παρατηρείται απώλεια του τόνου της φρουτώδους γεύσης του (Koundouras et al., 2006).

4.3.3 Θερμοκρασία αλκοολικής ζύμωσης

Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αλκοολική ζύμωση είναι επίσης πολύ σημαντικός παράγοντας, προκειμένου τα φαινολικά συστατικά να εκχυλιστούν καλύτερα. Η θερμότητα οδηγεί σε καταστροφή των κυττάρων του φλοιού, με

αποτέλεσμα τα συστατικά του στον μούστο να διαλύονται πιο έντονα. Για τις ανθοκυανίνες, ωστόσο, η αρχή αυτή ισχύει μόνο όταν ο χρόνος παραμονής μεταξύ φλοιού και μούστου είναι μικρός (Pérez-Magarino & Gonzalez-San José, 2006).

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι οι ζύμες δεν επιβιώνουν καλά πάνω από τους 35°C. Συνεπώς, η αλκοολική ζύμωση πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασίες που ευνοούν την εκχύλιση των χρωστικών, χωρίς να παρατηρείται επιβράδυνση της δράσης των *Saccharomyces* και μείωση της έντασης του αρώματος. Μέτριες θερμοκρασίες ζύμωσης συνιστώνται για οίνους πρώιμης κατανάλωσης με έντονο ερυθρό χρώμα και φρουτώδη γεύση, ενώ θερμοκρασίες ζύμωσης 30°C είναι επιθυμητές για ώριμους οίνους με πλούσια ταννινική δομή (Κοτσερίδης, 2005/α).

4.3.4 Διαβροχή των στεμφύλων με το γλεύκος

Η εκχύλιση του γλεύκους είναι ένας εκ των σημαντικότερων παραγόντων, προκειμένου τα φαινολικά συστατικά να εκχυλιστούν, να ομογενοποιηθεί το γλεύκος και να εμπλουτιστεί η ζύμωση. Η απελευθέρωση του διοξειδίου του άνθρακα, που συμβαίνει κατά την αλκοολική ζύμωση, προκαλεί ώθηση των φλουδών των σταφυλιών στην κορυφή της δεξαμενής υπό μεγάλη πίεση, σχηματίζοντας μια στερεή φάση, συνήθως αποκαλούμενη «καπέλο», η οποία διαχωρίζεται από τη μεγαλύτερη υγρή φάση, με συνέπεια τα συστατικά των φλουδών να εκχυλίζονται ατελώς. Ακόμη, τα αιωρούμενα στελέχη παραμένουν ανοιχτά στον αέρα, επιτρέποντας στα βακτήρια του ξιδιού-οξέος να αναπτυχθούν και να παράγουν κρασί με αυξημένη πτητική οξύτητα (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Συνεπώς, στην παραγωγή ερυθρών οίνων, θεωρείται απαραίτητη η επαναχρησιμοποίηση του γλεύκους, διαβρέχοντας τα στέμφυλα με γλεύκος για όσο γίνεται πιο πολύ ώρα. Μάλιστα, αυξάνοντας τον αριθμό των εκχυλίσεων, αυξάνεται και η εκχύλιση των φαινολικών συστατικών. Σε περίπτωση που το καπέλο μπορεί να παραμείνει βυθισμένο στο γλεύκος, παρατηρείται αύξηση της εκχύλισης των φαινολικών συστατικών της τάξεως του 10-20% (Σουφλερός, 2000/β).

Ωστόσο, η συχνότητα και η ένταση των κύκλων εκχύλισης πρέπει να ρυθμίζονται προσεκτικά για την αποφυγή στυπτικών ή άγριων οίνων. Η χρονική στιγμή που γίνεται η ανακύκλωση ασκεί επίσης επιρροή επί της εκχύλισης των τανινών από τη φλούδα και το φλοιό. Ο πρώτος κύκλος ευνοεί την εκχύλιση τανινών από τη φλούδα

(οινοποίηση για πρόωμη οινοποίηση), ενώ το τελευταίο στάδιο ζύμωσης ευνοεί την εκχύλιση τανινών από τη φλούδα (οινοποίηση για ώριμη οινοποίηση) (Κοτσερίδης, 2005/α).

4.3.5 Αναλογία γλεύκους και στεμφύλων

Η αναλογία των στερεών προς τις υγρές φάσεις στην παραγωγή ερυθρού οίνου καθορίζει την ποσότητα της χρωστικής ουσίας που εξάγεται στο χυμό, αν όλα τα άλλα πράγματα είναι ίσα. Η ένταση που έχει το χρώμα και η περιεκτικότητα σε ανθοκυανίνες και ολικές φαινόλες είναι αντιστρόφως ανάλογες με την απόδοση των σταφυλιών στο χυμό. Ως εκ τούτου, με την αλλαγή της αναλογίας των στερεών προς τις υγρές φάσεις, είναι δυνατόν να μεταβληθεί η ποσότητα των ουσιών που εκχυλίστηκαν στον παραγόμενο οίνο. Για το λόγο αυτό, συνηθίζεται στη Γαλλία να γίνεται αφαίρεση μέρους του γλεύκους πριν τη διαδικασία της αλκοολικής ζύμωσης, προκειμένου να γίνει αύξηση της αναλογίας των στερεών ουσιών κατά την οινοποίηση ερυθρών οίνων με υψηλή περιεκτικότητα σε χυμό (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

4.3.6 Θειώδης ανυδρίτης

Η παρουσία θειώδη ανυδρίτη κάνει πιο εύκολη την εκχύλιση στα διάφορα φαινολικά συστατικά του ζυμωμένου χυμού, οδηγώντας σε οίνους με μεγαλύτερη ένταση χρώματος και υψηλότερη περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά συστατικά. Θειώνοντας τον σταφυλοπολτό, κατά τη ζύμωση των ερυθρών οίνων, καταστρέφονται τα κύτταρα και διευκολύνεται η διάχυση συστατικών, όπως τα οργανικά οξέα, τα ανόργανα άλατα, ιδίως οι ανθοκυανίνες και οι τανίνες (Κοτσερίδης, 2005/α).

Στην περίπτωση της μη πραγματοποίησης της αλκοολικής ζύμωσης, προσθέτοντας 50 mg/l SO₂ επέρχεται επιτάχυνση της εκχύλισης των ανθοκυανών κατά 6-8 φορές. Αν υπάρχουν σάπια σταφύλια, το SO₂ δεν επιφέρει βελτίωση της εκχύλισης των χρωστικών ουσιών, τουναντίον δρα εμποδίζοντας την αποικοδόμηση των χρωστικών ουσιών από το ένζυμο λακκάση *Botrytis cinerea* (Σουφλερός, 2000/β).

4.3.7 Είδος της ζύμης

Η ποσότητα των φαινολικών ενώσεων στον οίνο και συνεπώς το χρώμα του οίνου επηρεάζεται επίσης από το είδος της ζύμης: οι οίνοι που ζυμώνονται με καθαρές

καλλιέργειες *Saccharomyces oviformis* και *Schizosaccharomyces pombe* έχουν υψηλότερο ποσοστό ανθοκυανών, ενώ οι οίνοι που ζυμώνονται με *Saccharomyces rosei* περιέχουν λιγότερες ανθοκυανές και έχουν μικρότερη ένταση χρώματος (Harvalia and Bena-Tzourou, 1982).

Μετά την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης παρατηρείται επίσης μείωση της περιεκτικότητας σε κιτρικό οξύ κατά 20%, καθώς η ζύμη απορροφά κιτρικό οξύ (Zoecklein et al., 1995).

4.3.8 Προσθήκη ενζύμων

Προσθέτοντας ένζυμα κατά την εκχύλιση, διασπώνται τα κυτταρικά τοιχώματα και διαλύονται πιο γρήγορα τα φαινολικά συστατικά από την υδατική φάση. Τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι πηκτινολυτικά ένζυμα ή πηκτινάσες. Αυτά επιφέρουν κατάλυση της διάσπασης των ουσιών πηκτίνης.

Η πώληση αυτών των ενζύμων γίνεται κατά κύριο λόγο ως μείγματα με άλλα ένζυμα. Ορισμένοι ερευνητές έχουν διαπιστώσει ότι η χρήση ενός μείγματος από αυτά τα ένζυμα, κατά τη διαδικασία εκχύλισης, μπορεί να βελτιώσει την εκχύλιση των αρωματικών ουσιών από τις ράγες (Bakker *et al.*, 1999), κατά βάση εκχυλίζοντας φαινολικά συστατικά, προσδίδοντας στο κρασί που προκύπτει μεγαλύτερη ένταση χρώματος, υψηλότερη τιμή απόχρωσης, περισσότερες ανθοκυανίνες και υψηλότερο συνολικό φαινολικό δείκτη (Pardo *et al.*, 1999- Kelebek *et al.*, 2007). Χρησιμοποιώντας αυτά τα ένζυμα, αυξάνεται επίσης η απόδοση του γλεύκους κατά 3-9 % (Zoecklein *et al.*, 1995). Ωστόσο, όπως υποστηρίζουν άλλοι ερευνητές, ο χαμηλός βαθμός καθαρότητας που έχουν αυτά τα ένζυμα μπορεί ακόμη και να μειώσει τη συγκέντρωση των ανθοκυανινών και την ένταση του χρώματος (Wightman *et al.*, 1997). Ωστόσο, τα ένζυμα αυτά είναι απαραίτητα να χρησιμοποιούνται προσεκτικά, καθώς επιφέρουν τον σχηματισμό και την αύξηση της μεθανόλης κατά τη διαδικασία παρασκευής (Gerogiannaki-Christopoulou *et al.*, 2008).

4.3.9 Προζυμωτική κρυοεκχύλιση

Σε αυτή την επεξεργασία πριν από τη ζύμωση, το γλεύκος, μαζί με τα σταφύλια, διατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (4-15°C) για συγκεκριμένο διάστημα χρόνου (2-4 ημέρες), προτού επιτευχθεί η αλκοολική ζύμωση και η επανακυκλοφορία για την εξαγωγή των στερεών συστατικών στην υδατική φάση χωρίς αλκοόλη. Στη συνέχεια,

ο μούστος εμβολιάζεται με χρήση επιλεγμένων ζυμών, και αφήνεται να ανέβει φυσικά. Η θερμοκρασία για την αλκοολική ζύμωση είναι 22-25°C (Σουφλερός, 2000/β).

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την εκχύλιση ορισμένων υδατοδιαλυτών συστατικών από μη ζυμωμένα σταφύλια, όπως τα αρωματικά, οι ανθοκυανίνες και οι τανίνες που περιέχονται στις φλούδες. Το αποτέλεσμα είναι οίνοι με πλούσια, σύνθετα αρώματα φρούτων, έντονο χρώμα και γεύση, χωρίς σκληρότητα ή πικάντικη γεύση (Jackson, 1994). Συγκεκριμένα, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Ξινόμαυρο, οι οίνοι με προζυμωτική εκχύλιση είχαν 46% πιο σκούρο χρώμα, περιείχαν 38,4% περισσότερες ανθοκυανίνες και 17,4% περισσότερες τανίνες από τους οίνους ελέγχου (Γκουράβας, 2004). Η εφαρμογή της κρυσταλλοποίησης πριν από τη ζύμωση απαιτεί ποικιλίες με καλή υγεία, υψηλή ωριμότητα και πλούσιο αρωματικό και φαινολικό δυναμικό.

4.4 Διαχωρισμός γλεύκους από τα στέμφυλα - πίεση στεμφύλων

- **Απομάκρυνση γλεύκους εκροής:** Γίνεται λόγος για τη διαδικασία όπου το γλεύκος διαχωρίζεται από τα στέμφυλα, με τη βοήθεια της βαρύτητας, σε ξεχωριστές δεξαμενές, όπου ολοκληρώνεται η αλκοολική και μηλογαλακτική ζύμωση. Το στάδιο αυτό ονομάζεται "πρώτη μετάγγιση" ή "εκχύλιση οίνου", και έχει πιο πλούσια γεύση και χρώμα. Ωστόσο, το στερεό μέρος των σταφυλιών παραμένει εγκλωβισμένο στο χυμό, ο οποίος εκχυλίζεται υπό υψηλότερη πίεση. Αυτό το συμπιεσμένο κρασί έχει πολύ αυστηρή, βοτανική γεύση, και ως επί το πλείστον η συλλογή του γίνεται σε ξεχωριστή δεξαμενή (Τσακίρης, 2003).

Κατόπιν της αρχικής μετάγγισης, παρατηρείται αύξηση της έντασης που έχει το χρώμα του νέου οίνου.

Μετά την αρχική μετάγγιση, η ένταση του χρώματος του νέου οίνου αυξάνεται. Ο αερισμός που συμβαίνει αυτή τη στιγμή επιτάχυνση της οξειδωσης των ελεύθερων ανθοκυανών, ενώ οι ενώσεις με προκυανιδίνες και τανίνες σχηματίζονται πιο εύκολα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται έγχρωμες ενώσεις. Το ιδιαίτερα αναγωγικό περιβάλλον στις δεξαμενές ζύμωσης καθιστά αδύνατο τον σχηματισμό αυτών των ενώσεων (Τσακίρης, 2003).

4.5 Μηλογαλακτική ζύμωση

Η μηλογαλακτική ζύμωση εφαρμόζεται στην παραγωγή ερυθρών οίνων και σήμερα στους περισσότερους ερυθρούς οίνους. Η μηλογαλακτική ζύμωση είναι

ουσιαστικά μια αντίδραση αποκαρβοξυλίωσης του μηλογαλακτικού οξέος, κατά τη διάρκεια της οποίας παρατηρείται μια μικρή αλλά σημαντική απελευθέρωση CO₂, η οποία αποτελεί την πρώτη ένδειξη ότι λαμβάνει χώρα μηλογαλακτική ζύμωση (Σουφλερός, 2000/β).

Για την έναρξη της μηλογαλακτικής ζύμωσης απαιτείται ένας καθορισμένος πληθυσμός βακτηρίων γαλακτικού οξέος, κάτι που συνεπάγεται ότι η διάρκεια της φυσικής μηλογαλακτικής ζύμωσης, χωρίς εμβολιασμό, μπορεί να φτάσει έναν αριθμό εβδομάδων ή και μηνών, αφού ολοκληρωθεί η αλκοολική ζύμωση. Ειδικότερα, παρατηρείται ευαισθησία στα βακτήρια γαλακτικού οξέος, σε επίπεδα αλκοόλης άνω του 8-10% v/v και σε επίπεδα θείωσης του οίνου άνω των 20 mg/l ελεύθερου SO₂ και 70 mg/l ολικού SO₂ (Jackson, 1994). Τα βακτήρια αναπτύσσονται πιο εύκολα με υψηλό pH του οίνου (πάνω από 3,2) και θερμοκρασία 20-25°C. Η μηλογαλακτική ζύμωση πραγματοποιείται αργά στους 15°C και τα βακτήρια γαλακτικού οξέος πεθαίνουν σε θερμοκρασίες άνω των 30°C.

Οι χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στον οίνο σε αυτό το στάδιο είναι πολύ σύνθετες. Μετά τη μηλογαλακτική ζύμωση, παρατηρείται μείωση της οξύτητας του κρασιού και αύξηση του pH, ανάλογα με την περιεκτικότητα του οίνου σε μηλικό οξύ, δηλαδή την ωριμότητα των σταφυλιών. Η ισορροπία των ανθοκυανών αλλάζει και η συγκέντρωση του κόκκινου χρώματος μειώνεται. Παράλληλα, η διάσπαση του κιτρικού οξέος και των πεντοζών έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό οξικού οξέος (Τσετούρας, 2003).

Ωστόσο, το σημαντικότερο αποτέλεσμα της μηλογαλακτικής ζύμωσης είναι η βιολογική σταθεροποίησή της έναντι της περαιτέρω ανάπτυξης οποιουδήποτε στελέχους βακτηρίων γαλακτικού οξέος, που αποτελεί ίσως τον σημαντικότερο λόγο για την εισαγωγή της στην παραγωγή ερυθρών οίνων. Η μηλογαλακτική ζύμωση αυξάνει το βαθμό πολυμερισμού των τανινών και των ανθοκυανών, μειώνει τα άλατα των τανινών και επιφέρει σταθεροποίηση του ερυθρού χρώματος του κρασιού (Κοτσερίδης 2005/α).

4.6 Ωρίμανση οίνου

Αφού ολοκληρωθεί η μηλογαλακτική ζύμωση, ο ερυθρός οίνος μεταγγίζεται για δεύτερη φορά με χρήση αερισμού και ταυτόχρονη προσθήκη θείου. Μέσω του αερισμού απομακρύνονται οι δυσάρεστες οσμές, όπως το υδρόθειο, από το αναερόβιο

περιβάλλον. Οι οίνοι υψηλής ποιότητας που πρόκειται να ωριμάσουν σε βαρέλια μεταφέρονται στα βαρέλια κατά τη διάρκεια της δεύτερης μετάγγισης. Αυτό επιτρέπει στον οίνο να "ωριμάσει".

Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης του οίνου λαμβάνουν χώρα διάφορα φυσικά, χημικά και βιοχημικά φαινόμενα, όπως κροκίδωση, καθίζηση, οξείδωση, αναγωγή και εστεροποίηση, τα οποία τροποποιούν σημαντικά τον οίνο. Με την πάροδο του χρόνου, τα συστατικά του οίνου εναρμονίζονται, με αποτέλεσμα ένα χαρακτηριστικό μπουκέτο πλήρων ποιοτικών χαρακτηριστικών. Παρατηρείται μείωση της έντασης του χρώματος έως και 33%, εν συγκρίσει με την ένταση όταν ολοκληρώνεται η αλκοολική ζύμωση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, εκτός από διάφορα φαινόμενα, το χρώμα μειώνεται και ως αποτέλεσμα της τεχνικής επεξεργασίας του οίνου, όπως η διήθηση, το κολλάρισμα και η σταθεροποίηση του τρυγικού οξέος (ZoeIathi thi bili, 1995).

Αναφορικά με τις μη φλαβανοειδείς φαινόλες, γίνεται εμφανές ότι υδρολύονται αργά, αλλά μπορούν επίσης να σχηματιστούν ελεύθερα, καθώς τα φαινολικά οξέα υπάρχουν στον οίνο σε σύνθετη μορφή. Παράλληλα, κατά τη διαδικασία παλαίωση εντός ξύλινων βαρελιών, οι ερυθροί οίνοι κορεστούν με φαινολικά οξέα σε διαφορετικές ποσότητες, αναλόγως της προέλευσης που είναι το ξύλο και των συνθηκών ξήρανσης, καθώς και με άλλα φαινολικά παράγωγα που εκχυλίζονται από το ξύλο, προσδίδοντας στον οίνο ένα καπνιστό, ψημένο ή καμένο άρωμα (Χαρβαλία και Μπενά-Τζούρου, 1982). ; Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Είναι επίσης σημαντικό να σημειωθεί ότι τα φαινολικά οξέα οξειδώνονται εύκολα σε κινόνες (γκρίζο χρώμα), ιδίως εκείνα με δύο ομάδες -OH στην ορθο-θέση, όπως το γαλλικό και το καφεϊκό οξύ. Τα φαινολικά οξέα δεν έχουν χρώμα όταν βρίσκονται σε διαλύματα αλκοόλης, αλλά γίνονται κίτρινα όταν οξειδώνονται. Σε επίπεδο οσμής και γευστικό, δεν αποδίδουν κάτι το ιδιαίτερο, αλλά είναι πρόδρομος των πτητικών φαινολικών ενώσεων, τις οποίες παράγουν ορισμένοι μικροοργανισμοί, όπως οι ζύμες του γένους *Brettanomyces* και μια σειρά βακτηρίων. Η αιθυλοφαινόλη έχει οσμή ζώου και, όπως και η αιθυλογουαϊόλη, βρίσκεται στο κόκκινο κρασί. Η τυροσόλη, η οποία σχηματίζεται κατά την αλκοολική ζύμωση του τυριού, ανήκει σε αυτή την κατηγορία. Κατά την παλαίωση του κρασιού, παρατηρείται σταθεροποίηση της συγκέντρωσής της, προσδίδοντάς μια μελιτώδη οσμή (Jackson, 1994- Ribereau-Gayon et al., 2000). Πλήθος παραγώγων της χαρακτηρίζονται για τα ευχάριστα ειδικά

αρώματα, όπως η φαινυλο-2-αιθανόλη (άρωμα τριαντάφυλλο) η γουαϊόλη, η ευγενόλη και η βανιλίνη. (Jackson, 1994- Κουράκου-Δραγώνα, 1998- Σουφλερός, 2000/α).

Η μοριακή δομή που έχουν οι ανθοκτάνες, το pH του κρασιού, η ύπαρξη άνυδρων θειωδών, τα διάφορα μέταλλα και συναφή χρωματικά φαινόμενα επηρεάζουν την ένταση και τη σταθερότητα του χρώματος του οίνου (Spranger, 1992).

4.6.1 Η μοριακή δομή των ανθοκυανών

Σε επίπεδο δομικών παραγόντων, οι υδροξυλιομάδες, οι μεθοξυλιομάδες, η ποσότητα στην οποία βρίσκονται τα σάκχαρα και η ακετυλίωση επιδρούν σημαντικά στον βαθμό απόχρωσης και στη σταθεροποίηση των ανθοκυανινών.

Οι ανθοκυανίνες με περισσότερες ομάδες υδροξυλίου είναι λιγότερο σταθερές, ενώ οι ανθοκυανίνες με περισσότερες ομάδες μεθοξυλίου είναι πιο σταθερές. Δεδομένου ότι οι ανθοκυανίνες είναι πολύ ασταθείς, η γλυκοζυλίωση αυξάνει τη σταθερότητά τους και βελτιώνει τη διαλυτότητα των μορίων της χρωστικής. Η σταθεροποίηση των ανθοκυανινών προκαλείται επίσης εστεροποιώντας την γλυκόζη, με συνέπεια την ύπαρξη ακετυλιωμένων ανθοκυανινών με χρώμα εξαιρετικά σταθερό (Jackman et al., 1987).

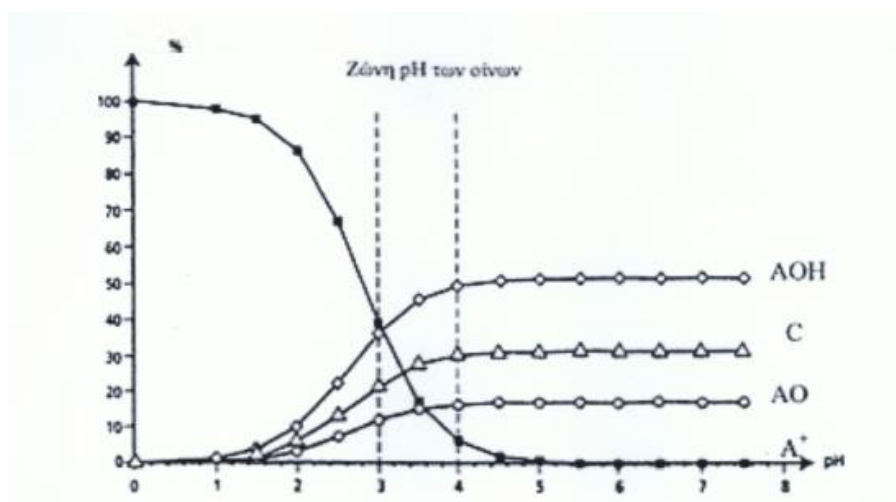
Αναφορικά με την ανάπτυξη του χρώματος των ανθοκυανινών, η υποκατάσταση των πλευρικών δακτυλίων μετατοπίζει τα μέγιστα απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (φαινόμενο βαθύ κορεσμού - ανάπτυξη χρώματος προς το μοβ), ενώ η δέσμευση γλυκόζης και η ακετυλίωση μετατοπίζουν τα μέγιστα απορρόφησης σε πιο μικρά μήκη κύματος (υποχρωματικό φαινόμενο - ανάπτυξη χρώματος προς το πορτοκαλί) (Ribereau-Gayon et al, 2000- Kotseridis, 2005/b).

4.6.2 Το pH του οίνου

Το pH επηρεάζει σημαντικά το χρώμα των διαλυμάτων ανθοκυανών. Ανάλογα με την οξύτητα, ιδίως την αναλογία σακχάρων/οξέων, παρατηρείται αλλαγή του χρώματος που έχουν οι ανθοκυανίνες. Έτσι, σε συνθήκες όξινου περιβάλλοντος επικρατεί το κόκκινο χρώμα, ενώ σε αλκαλικό περιβάλλον γίνεται μπλε (Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Σε συνθήκες κόκκινου περιβάλλοντος, το κόκκινο χρώμα προκαλείται από τον διπλό δεσμό πυρρολίου στις ανθοκυανιδίνες (A⁺). Όταν αυξάνεται το pH, οι ανθοκυανιδίνες χάνουν τον διπλό δεσμό, ενώνονται με OH στη

θέση 2 και μετατρέπονται σε άχρωμη μορφή (AOH). Η αλλαγή του χρώματος των ανθοκυανιδινών είναι μέγιστη σε pH 3,2-3,5 (Ribereau-Gayon *et al.*, 2000). Η εν λόγω διαδικασία μπορεί να αντιστραφεί. Εάν το pH μειωθεί για οποιονδήποτε λόγο, παρατηρείται επαναφορά του κόκκινου χρώματος (Σουφλερός 2000/α).

Εάν συνεχιστεί η αύξηση του pH ($\text{pH} > 4$), σχηματίζονται κινόνες και παρατηρείται ένα μπλε χρώμα (AO). Εάν το pH είναι ουδέτερο ή αλκαλικό, το χρώμα γίνεται κίτρινο (C). Οι αλλαγές αυτές οφείλονται σε διαφορές στη δομή του μορίου της ανθοκυανίνης (Σχήμα 4.3) (Ribereau-Gayon *et al.*, 2000).



Σχήμα 4.3. Μεταβολές του ποσοστού σε διάφορες μορφές των ανθοκυανών σε συνάρτηση με το pH των οίνων (Glories, 1984)

Αναλόγως του pH, ιδίως όταν η διακύμανση του pH του κρασιού είναι μεταξύ 3 και 4, η αναλογία των διαφόρων μορφών ανθοκυανών είναι αυτή που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3. στο εν λόγω εύρος pH, οι ανθοκυανίνες δεν πρέπει να δίνουν πολύ χρώμα. Αυτό συμβαίνει καθώς μόνο το 20-25% περίπου των ελεύθερων ανθοκυανινών βρίσκεται στην κόκκινη μορφή φλαβίνης και το 75% περίπου στην άχρωμη μορφή (Jackson, 1994). Ωστόσο, οι ανθοκυανίνες συνδέονται με έντονο χρωματισμό, ο οποίος σταθεροποιείται από διάφορους φυσικοχημικούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού χρωματικών συμπλόκων.

4.6.3 Ο θειώδης ανυδρίτης

Πέραν της επίδρασης του pH, η συγκέντρωση του ελεύθερου S_2 παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στο χρώμα των ανθοκυανών. Προσθέτοντας S_2 , επέρχεται έντονος αποχρωματισμός των διαλυμάτων των ανθοκυανών. Αυτό συμβαίνει καθώς σε ένα pH

του οίνου 96%, η μορφή $\text{HC03}'$ του διοξειδίου του θείου κάνει αντίδραση με τα κατιόντα φλαβίνης, δίνοντας άχρωμα προϊόντα προσχώρησης (Ribéreau-Gayon et al., 2000). Η αντίδραση είναι αμφίδρομη. Καθώς η περιεκτικότητα σε αναερόβιο θειώδες μειώνεται λόγω οξειδωσης, γίνεται επαναφορά του χρώματος του κρασιού, όπως ήταν αρχικά, οπότε η άχρωμη ένωση ανθοκυανίνης- SC^{\wedge} αποσυντίθεται, απελευθερώνοντας μοριακό S0_2 . Αξίζει να τονιστεί, ότι αποχρωματισμός από αναερόβια θειώδη εμφανίζεται μόνο σε καινούρια κρασιά και όχι σε πεπαλαιωμένα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στους παλαιούς οίνους οι ανθοκυανίνες συμπυκνώνονται και πολυμερίζονται και δεν ενώνονται με το S0_2 (Harvalia and Bena-Tzourou, 1982-Kocserides, 2005b).

Σύμφωνα με μια μελέτη του 1985 από τους Usseglio-Tomaset, σε συνθήκες διαφορετικών pH κρασιού και διαφορετικών συγκεντρώσεων S0_2 , οι ανθοκυανίνες δεσμεύονται με το S0_2 και υπάρχουν στον οίνο σε ποσότητα 70-85%. Στην ίδια συγκέντρωση S0_2 το ποσοστό αυτό είναι υψηλότερο σε χαμηλότερο pH (85,5% σε pH 3 και 82% σε pH 3,8).

4.6.4 Παρουσία μετάλλων

Η παρουσία τρισθενούς σιδήρου και αλουμινίου παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στον χρωματισμό. Στην περίπτωση αυτή, οι ανθοκυανίνες με δύο -OH στην ορθο-θέση του πλευρικού δακτυλίου (κυανιδίνες, δελφινιδίνες, πετουνιδίνες κ.λπ.) δίνουν μπλε σύμπλοκα- όσο υψηλότερο είναι το pH, τόσο ευκολότερα εξελίσσεται η αντίδραση. Αυτοί οι δύο τύποι συμπλόκων σταθεροποιούν τη διαμόρφωση των μορίων τύπου φλαβίνης (A^+) ή κινόνης (AO), και εμποδίζουν να σχηματιστεί μια άχρωμη βάση καρβινόλης (AOH) (Σχήμα 3.3). Ως εκ τούτου, οι ίδιες ανθοκυανιδίνες θεωρούνται υπεύθυνες για μεγαλύτερο αριθμό χρωματικών τόνων και αποχρώσεων στον κόσμο των φυτών (Ribereau-Gayon et al., 2000- Kocseridis, 2005/b).

Η εμπλοκή της εν λόγω ιδιότητας είναι επίσης εμφανής στο θόλωμα των ερυθρών οίνων από σίδηρο, κάτι που προκύπτει από το σχηματισμό αδιάλυτου συμπλόκου ανθοκυανών και τανινών με σίδηρο. Η ιδιότητα αυτή θα μπορούσε επίσης να εξηγήσει την αλλαγή του χρωματικού τόνου των ερυθρών οίνων μετά την οινοποίηση. Στη συγκεκριμένη φάση, ο αερισμός του οίνου οξειδώνει τον δισθενή

σίδηρο σε τρισθενή σίδηρο, και προάγει τη διαδικασία σχηματισμού συμπλόκων που ευθύνονται για τους ισχυρότερους χρωματικούς τόνους (Τσετούρας, 2003).

4.6.5 Σχηματισμός έγχρωμων συμπλοκών

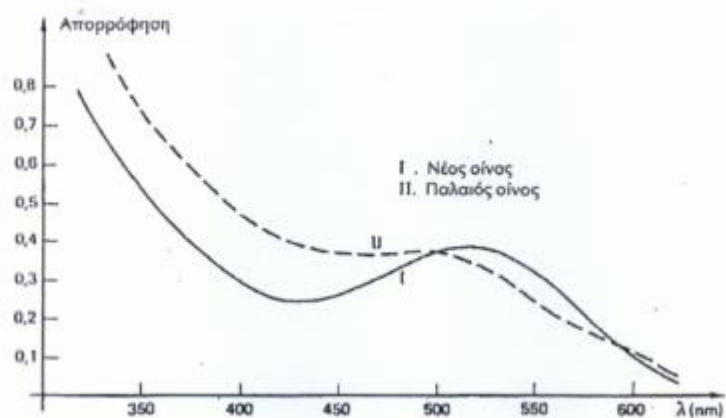
Τα χρωστικά σύμπλοκα που σχηματίζονται μεταξύ ανθοκυανών (υδρόφιλες ενώσεις) ή αυτές που σχηματίζονται ανάμεσα σε ανθοκυάνες και άλλα άχρωμα φαινολικά συστατικά (π.χ. φαινολικά οξέα) επιτυγχάνεται συνήθως μέσω δεσμών χαμηλής ενέργειας (δεσμοί υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις υδρόφοβων δεσμών). Τα εν λόγω σύμπλοκα συμβαίνουν στα σωματικά υγρά των δενδριτικών κυττάρων, με αποτέλεσμα να αλλάζει το χρώμα σε μπλε, να αυξάνεται η ένταση που έχει το χρώμα και επίσης να σταθεροποιείται. Πλήθος παραγόντων συμβάλλει στον σχηματισμό του χρωματικού συμπλόκου, συμπεριλαμβανομένου του τύπου και της συγκέντρωσης στην οποία βρίσκονται οι ανθοκυάνες, τα συστατικά του συμπλόκου, το pH και της θερμοκρασίας (Davies and Mazza, 1993, Boulton, 2001).

Η βαθοχρωματική μετατόπιση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ανθοκυανινών και η ένταση του φαινομένου της συν-χρωματισμού αυξάνεται με το βαθμό μεθοξυλίωσης και γλυκοζυλίωσης των ανθοκυανινών. Επιπλέον, το πιο ευνοϊκό εύρος pH για το φαινόμενο αυτό είναι 3-5 (pH του κρασιού). Οτιδήποτε διαταράσσει, όπως το να αυξηθεί η θερμοκρασία, να προστεθεί άλλος διαλύτης, όπως η αιθανόλη, ή να προστεθεί κάποιο άλατο, επέρχεται μείωση της έντασης του εν λόγω φαινομένου (Boulton, 2001). Τα σύμπλοκα αυτά αποτελούν βαρυσήμαντο παράγοντα, που διακρίνει το χρώμα των κόκκινων σταφυλιών παρόλο που το σύνολο των ποικιλιών περιέχει τις ίδιες ανθοκυανίνες, με ελάχιστες διαφοροποιήσεις στις αναλογίες (Ribereau-Gayon *et al.*, 2000).

4.6.5.1 Σχηματισμός έγχρωμων ενώσεων Τανινών-Ανθοκυανών

Κατά τη διαδικασία παλαίωσης των κρασιών, οι ελεύθερες ανθοκυάνες μειώνονται λόγω της συμπύκνωσης με τις τανίνες, κάτι που οδηγεί στον σχηματισμό άλλων ενώσεων με πιο σταθερό χρώμα και πιο πολύπλοκη δομή (Kotserides 2005/b). Μέχρι να ολοκληρωθεί η αλκοολική ζύμωση, περίπου το 25% της συγκέντρωσης των ανθοκυανών είναι δυνατόν να πολυμεριστεί με τανίνες. Μετά από περίπου ένα χρόνο το ποσοστό αυτό φτάνει το 40%, και κατόπιν κάποιων χρόνων να αγγίξει σχεδόν το 100%.

Δεν απαιτείται για το εν λόγω φαινόμενο να υπάρχει οξυγόνο, ενώ διευκολύνεται με την ύπαρξη χαμηλών τιμών pH (Jackson, 1994). Οι εν λόγω αλλαγές είναι αντιληπτές και οργανικά, αφού μεταβάλλεται η απόχρωση του οίνου, ενώ υπάρχει μείωση της οξύτητας. Όσο ισχυρότερη είναι η τανίνη, τόσο μικρότερη είναι η αναλογία των ανθοκυανικών ενώσεων με την τανίνη. Το φάσμα απορρόφησης του κόκκινου κρασιού παρουσιάζει, επομένως, ένα μέγιστο στα 520 nm, λόγω του κόκκινου χρώματος που έχουν οι ανθοκυάνες, κάτι που μειώνεται με το στάδιο της παλαίωσης. Από την άλλη πλευρά, παρουσιάζει ένα ελάχιστο στα 420 nm, το οποίο οφείλεται στις διάφορες μορφές των τανινών και είναι σταθερό ή αυξάνεται με την παλαίωση (Σχήμα 4.4) (Harvalia and Bena-Tzourou, 1982).



Σχήμα 4.4. Φάσμα απορρόφησης ερυθρών οίνων (Πηγή: Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982)

Ωστόσο, η σημαντικότερη συνέπεια της εν λόγω συμπίκνωσης έγκειται στο να διασφαλιστεί ότι το χρώμα παραμένει σταθερό. Ένας εκ των λόγων που οι ερυθροί οίνοι παρουσιάζουν διαφορετική σταθερότητα ως προς το χρώμα είναι η διαφορετική περιεκτικότητα σε τανίνες, οι οποίες κάνουν αντίδραση με τις ανθοκυανίνες. Η καλύτερη αναλογία ανθοκυανών προς τανίνες για να είναι σταθερό το χρώμα είναι 1:10. Εάν η περιεκτικότητα των ελεύθερων ανθοκυανών υπερβαίνει αυτή την αναλογία, το χρώμα του οίνου αλλάζει από κόκκινο σε κίτρινο (Zoecklein *et al.*, 2004). Λόγω της συμπίκνωσης των ανθοκυανινών με τανίνες, τα μόρια των ανθοκυανιδινών προστατεύονται και σταθεροποιούνται έναντι της οξείδωσης και της αλλαγής του χρώματος από το άνυδρο θειικό οξύ και το υψηλό pH.

Η σύζευξη της ανθοκυανίνης με τανίνη μπορεί να συμβεί με διάφορους μηχανισμούς.

- Με συμπύκνωση της ανθοκυανίνης με την τανίνη.

Οι ανθοκυανίνες με τη μορφή φλαβιλίου (A+) αντιδρούν με την αρνητικά φορτισμένη κορυφή του δακτυλίου της προκυανιδίνης (P), προς σχηματισμό μιας άχρωμης ένωσης (AP). Η οξειδωση αυτής της ένωσης έχει ως αποτέλεσμα να λαμβάνεις άχρωμες μορφές τύπου (A+-P) και (AO-P), οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται, όπως προαναφέρθηκε, στην παραγωγή ερυθρών οίνων, όταν ο νέος οίνος "αποκτά χρώμα" καθώς ο οίνος διαχωρίζεται από τα σταφύλια με αερισμό, ή όταν το οξυγόνο εισέρχεται από τους πόρους του ξύλου όταν ο οίνος ωριμάζει στο βαρέλι.

- Με τη συμπύκνωση της τανίνης και της ανθοκυανίνης.

Οι προκυανιδίνες σχηματίζουν καρβοκατιόντα, τα οποία αντιδρούν με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, όπως οι ανθοκυανίνες, σχηματίζοντας καρβινόλες βάσεις (AOH). Το σύμπλοκο που προκύπτει δεν φέρει κάποιο χρώμα. Ο χρωματισμός του γίνεται κατόπιν αφυδάτωσης. Η αντίδραση συμβαίνει όταν δεν υπάρχει καθόλου αέρας, ενώ ευνοείται από τις υψηλές θερμοκρασίες (Κοτσερίδης, 2005/b).

- Με συμπύκνωση με την αιθυλική γέφυρα.

Όταν ο οίνος παλαιώνει σε βαρέλια, παράγεται μικρή ποσότητα ακεταλδεΰδης ως αποτέλεσμα της οξειδωσης της αιθανόλης υπό ήπιο αερισμό. Εν συνεχεία, γίνεται ένωση αυτής της ακεταλδεΰδης με τις ανθοκυανίνες και τις τανίνες, με αποτέλεσμα την συμπύκνωση (Atanasova *et al.*, 2002- Kotserides, 2005/b).

4.6.6 Συσσωματώσεις – Καθιζήσεις

Έχει αποδειχθεί ότι η σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των ελεύθερων ανθοκυανών, κατά τη διάρκεια των πρώτων μηνών, και η μηδένισή τους με το πέρας μερικών ετών. Η μείωση αυτή οφείλεται εν μέρει στην καταβύθιση των χρωστικών (κολλοειδής κατάσταση) (Kocheridis, 2005/b). Ως αποτέλεσμα, τα μόρια συμπυκνώνονται σχηματίζοντας αδιάλυτες ενώσεις που καθιζάνουν. Το ποσοστό των ανθοκυανών που κατακρημνίζονται μέσω αυτής της διαδικασίας είναι μικρότερο από 10%, ενώ των τανινών είναι λιγότερο 5% (Harvalia and Bena-Tzourou, 1982).

Οι τανίνες του οίνου υφίστανται επίσης συγκόλληση και καθίζηση λόγω αλληλεπίδρασης με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες, αλλά ο μηχανισμός της αντίδρασης δεν είναι καλά τεκμηριωμένος. Ωστόσο, το μοντέλο της αντίδρασης τανίνης-πρωτεΐνης που περιγράφηκε από τον Haslam το 1981 εξακολουθεί να χρησιμοποιείται. Όταν υπάρχει μικρή ποσότητα πρωτεΐνης, γίνεται δέσμευση των πολυφαινόλων σε ένα ή παραπάνω σημεία της επιφάνειας της πρωτεΐνης, με συνέπεια τον σχηματισμό μιας μονοστιβάδας, που δεν είναι τόσο υδρόφιλη όσο η πρωτεΐνη. Ως αποτέλεσμα, τα αντίστοιχα σωματίδια συσσωρεύονται και καθιζάνουν. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της πρωτεΐνης, συμβαίνει ένα παρόμοιο φαινόμενο, όπου γίνεται διασπορά των φαινολικών ενώσεων επί της επιφάνειάς της, και ταυτόχρονος σχηματισμός γεφυρών τανίνης ανάμεσα στα διάφορα μόρια πρωτεΐνης. Έτσι, η σχετική συγκέντρωση τανινών και πρωτεϊνών επηρεάζει τον τρόπο που σχηματίζονται και εναποτίθενται τα σύμπλοκα μεταξύ τους (Κοτσερίδης, 2005/b).

Η αλληλεπίδραση της τανίνης με την πρωτεΐνη εξαρτάται από τις ιδιότητες της τανίνης (μέγεθος, δομή και φορτίο) και τη σύνθεσή της (ενώσεις τανίνης με ανθοκυάνες, ενώσεις τανίνης με πολυσακχαρίτες και συμπυκνωμένες τανίνες). Το φορτίο των τανινών εξαρτάται από τη δομή τους και από το pH του μέσου. Παρομοίως, οι ιδιότητες αφής των πρωτεϊνών (σύνθεση αμινοξέων, δομή, μέγεθος και φορτίο) είναι βαρυσήμαντες. Είναι αποδεδειγμένο ότι οι όξινοι πολυσακχαρίτες (πηκτίνη) και η αραβινογαλακτάνη, που αποτελείται κυρίως από αD-γαλακτουρονικό οξύ, αντιδρούν πολύ σταθερά με την παρουσία τανινών (Ribereau-Gayon *et al.*, 2000- Κοτσερίδης, 2005/b).

Το αποτέλεσμα που έχει η συσσώρευση τανινών και πρωτεϊνών αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για τους οινοποιούς, καθώς έτσι επιτυγχάνουν την ενίσχυση της διαφάνειας που έχουν οι οίνοι. Ως εκ τούτου, είναι κοινή πρακτική η προσθήκη πρωτεϊνών στους ερυθρούς οίνους για την απομάκρυνση της περίσσειας τανίνης, ενώ συνιστάται η προσθήκη τανίνης στους λευκούς οίνους, για να απομακρύνονται οι κolloειδείς πρωτεΐνες (Jackson, 1994).

Στα πλαίσια ενός έντονου οξειδωτικού περιβάλλοντος, οι ελεύθερες ρίζες σχηματίζονται παράλληλα με τον πολυμερισμό των προκυανιδινών και σχηματίζουν μεγάλα μοριακά συσσωματώματα, τα οποία καθιζάνουν ως αποτέλεσμα της οξείδωσης. Σε συνθήκες υπεβολικού αερισμού (π.χ. κρασί σε βαρέλια), η παρουσία ακεταλδεϋδης

που παράγεται από την οξείδωση της αλκοόλης ευνοεί τον πολυμερισμό της προκυανιδίνης (Cheynier *et al.*, 1990).

4.6.7 Οξειδώσεις φαινολικών συστατικών

Κατά την παλαίωση και ωρίμανση των κρασιών, η συγκέντρωση των ανθοκυανινών μειώνεται ενδεχομένως λόγω της αποικοδόμησης που συμβαίνει από την θερμοκρασία, το φως και το οξυγόνο (Κοτσερίδης, 2005/b).

Για παράδειγμα, οι ανθοκυανίνες υποβαθμίζονται όταν θερμαίνονται στους 100°C και χάνουν το κόκκινο χρώμα τους καθώς θερμαίνονται. Πράγματι, η μαλταδίνη, το κύριο συστατικό των ανθοκυανών, είναι πιο ευαίσθητη στη θερμότητα από την κυανιδίνη. Επομένως, κρίνεται αναγκαίο να γίνεται εστίαση της προσοχής στις θερμοκρασιακές συνθήκες, κατά τη διαδικασία παλαίωσης των κρασιών που βρίσκονται εντός βαρελιών ή φιαλών (Ribereau-Gayon *et al.*, 2000). Στις ανθοκυανίνες, που βρίσκονται σε όξινα αλκοολικά διαλύματα, παρατηρείται επίσης απώλεια του χρώματός τους ύστερα από έκθεση στο φως για λίγες ημέρες. Η αντίδραση αυτή εξαρτάται από τη συγκέντρωση και τον τύπο της αλκοόλης, ενώ τα στοιχεία του οξυγόνου και του φωτός παίζουν τον ρόλο των καταλυτών στην αντίδραση αυτή (Κοτσερίδης, 2005/b).

Από την άλλη πλευρά, τα μόρια των κατεχινών, των προκυανιδινών και των ανθοκυανών είναι ευαίσθητα υποστρώματα για χημική και ενζυμική οξείδωση λόγω της παρουσίας δύο ενεργών ομάδων OH στην ορθο-θέση. Οι κατεχίνες ειδικότερα πολυμερίζονται όταν θερμαίνονται σε όξινο περιβάλλον σε φλοβαφένες, αδιάλυτες μακρομοριακές ενώσεις που είναι ευρέως διαδεδομένες στη φύση. Το χρώμα του διαλύματος αυτού είναι αρχικά κίτρινο, γίνεται πιο σκούρο και μερικές φορές καστανό-καφέ ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού. Η οξείδωση και η σύντηξη αυτών των ιδιοτήτων οδηγεί σε "καφετί" χρώμα οίνου, οπότε η παρουσία κατεχινών στον λευκό οίνο δεν είναι επιθυμητή, ενώ οι ελεύθερες ανθοκυανίνες που οξειδώνονται ευθύνονται για την αστάθεια του χρώματος που έχουν οι ροζέ οίνοι, όπως και οι φρέσκοι ερυθρού χρώματος (Harvalia and Bena-Tzourou, 1982- Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Μια σημαντική ιδιότητα που έχουν οι τανίνες και οι φαινολικές ενώσεις εν γένει είναι ότι δρουν προστατευτικά ενάντια της χημικής ή ενζυμικής οξείδωσης. Ιδιαίτερως σε όξινες συνθήκες, παρατηρείται περιπλοκότητα των μηχανισμών οξείδωσης. Ιδιαίτερη συμβολή για να σχηματιστούν οι ελεύθερες ρίζες οξυγόνου έχουν οι

παράγοντες του φωτός, της θερμοκρασίας και κάποιων μετάλλων. Στη φύση, οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν πολύτιμους προστατευτικούς μηχανισμούς. Ο θετικός τους ρόλος έγκειται στο ότι είναι οι πρώτες που υφίστανται οξείδωση σε σύγκριση με άλλα μόρια, όπως αυτά των σακχάρων, των πρωτεϊνών και ακόρεστων λιπιδίων. Ένα παράδειγμα είναι η οξείδωση των φαινολών του σταφυλιού από τα ένζυμα τυροσινάση του σταφυλιού και τα ένζυμα λακκάση του *Botrytis cinerea* (Ribereau-Gayon *et al.*, 2000).

Διαπιστώθηκε ότι τα σύνθετα φαινολικά συστατικά οξειδώνονται με την παρουσία του ενζύμου πολυφαινολοξειδάση, με καταλύτη την αλυσιδωτή οξείδωση, όπου τα απλά φαινολικά συστατικά δρουν ως πρώτα υποστρώματα και οξειδώνονται σε κινόνες. Στη συνέχεια οξειδώνονται τα πιο σύνθετα μόρια πολυφαινολών, τελικά στην αρχική ελεύθερη μορφή τους. Το καφεϊκό οξύ θεωρείται ότι έχει παρόμοια δράση στο κόκκινο κρασί (Cheynier *et al.*, 1990).

4.6.8 Πολυμερισμός τανινών

Ένας εκ των σημαντικότερων ρόλων στην παλαίωση των κρασιών είναι οι τανίνες. Ο βαθμός πολυμερισμού των τανινών αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, δίνοντας στους οίνους διαφορετικά χρώματα από ανοιχτό κίτρινο (χαμηλός M.B.: 1000-2000) έως καφέ (υψηλός M.B.) (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982). Επομένως, ένας υψηλός ρυθμός πολυμερισμού σε οίνους που δεν έχουν οργανικά χαρακτηριστικά, όπως οι παλαιοί οίνοι, λόγω κακής αποθήκευσης ή άλλων λόγων, υποδηλώνει πρόωγη γήρανση. Για να διατηρήσει ένας οίνος το κόκκινο χρώμα του και για να μην πολυμεριστούν έντονα και γρήγορα οι ενώσεις ανθοκυανίνης-τανίνης, είναι απαραίτητες οι συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και η απουσία ηλιοφάνειας. Το ποσοστό των πολυμερισμένων τανινών μειώνεται με την επεξεργασία με κολλαγόνο, την έκθεση σε κρύους χειμώνες και όσο περισσότερο διατηρείται ο οίνος στη φιάλη.

Ο βαθμός πολυμερισμού των τανινών ασκεί επίσης επιρροή σε ένα άλλο χαρακτηριστικό των τανινών, την οξύτητα. Όπως έχει προαναφερθεί, οι τανίνες με M.B. μεταξύ 500 και 3000 φέρουν το χαρακτηριστικό να δεσμεύονται σε μακρομοριακές ουσίες, όπως οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες. Όταν οι τανίνες αυτές δεσμεύονται με πρωτεΐνες στις εκκρίσεις των σιελογόνων αδένων, προσδίδουν στυπτική γεύση και, επιπλέον, αναστέλλουν τη δράση των ενζύμων στις εκκρίσεις,

δυσχεραίνοντας τη ροή του σάλιου. Αυτό προκαλεί αίσθημα ξηρότητας και τραχύτητας σε όλο το στόμα (Harvalia and Bena-Tzourou, 1982- Kotserides, 2005/b).

Καθώς ο βαθμός πολυμερισμού της τανίνης αυξάνεται κατά την παλαίωση, το κρασί χάνει την οξύτητά του και γίνεται πιο μαλακό. Ειδικότερα, γίνεται φανερό ότι οι πολυσακχαρίτες και τα πεπτίδια παρεμβαίνουν στις αλυσίδες των τανινών, προκαλώντας ένα είδος αδρανοποίησης των ιδιοτήτων που έχουν οι συμπυκνωμένες τανίνες, και μειώνοντας τη δραστικότητά τους έναντι των πρωτεϊνών. Έτσι, «μαλακώνουν» την γεύση του οίνου κατά την παλαίωση και την ωρίμανση.

Οι φαινολικές ενώσεις, ιδίως οι τανίνες, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στις οργανικές ιδιότητες των σταφυλιών και του οίνου. Οι τανίνες ευθύνονται για το σώμα, τον χαρακτήρα, τον πλούτο, το πάχος και τη στρογγυλότητα που χαρακτηρίζει του «μεγάλους» ερυθρούς οίνους, καθώς και για τον βαθμό πικρότητας, τραχύτητας και στυπτικότητας που χαρακτηρίζει τους οίνους χαμηλότερης ποιότητας. Αναλόγως του τύπου και της συγκέντρωσης των τανινών, η εντύπωση μπορεί να είναι απαλή και ισορροπημένη ή, αντίθετα, δυσάρεστη και επιθετική (Noble, 1998, Κοτσερίδης, 2005/b).

5. Παλαίωση

5.1 Η ωρίμανση του οίνου

Οι φρεσκοζυμωμένοι οίνοι είναι θολοί στην όψη, τραχείς στον ουρανίσκο, στυπτικοί, με μυρωδιά ζύμης και χωρίς μπουκέτο (μπουκέτο = άρωμα παλαίωσης). Ωστόσο, τα διάφορα χαρακτηριστικά αρώματα ορισμένων ποικιλιών αμπέλου, π.χ. του μοσχάτου, μπορούν να αναγνωριστούν κάπως σαφώς από αυτό το χαρακτηριστικό. Ωστόσο, είναι αδύνατο να προβλεφθεί ποιο θα είναι το μπουκέτο (ανοσμία) αυτού του κρασιού. Αυτή η "έντονη" εντύπωση ή η περίσσεια "νεανικότητας" του κρασιού υποχωρεί σταδιακά, και μετά τον πρώτο χρόνο εμφανίζονται κάποια "λαβυρινθώδη", "μαλακά" αρώματα γεύσης και "καθαρά" (συγκεκριμένα) αρώματα, μετά από τα οποία αρχίζει να αναπτύσσεται το μπουκέτο, και αρχίζει επίσης να εξελίσσεται το χρώμα. (Τσετούρας, 2003)

Το σύνολο αυτών των μεταβολών οφείλεται σε μια σειρά φυσικών, χημικών, φυσικοχημικών ή βιοχημικών φαινομένων, όπως η κροκίδωση, η καθίζηση, η οξειδωση, η αναγωγή και η ζύμωση, τα οποία μεταβάλλουν σημαντικά τον οίνο. Με την πάροδο του χρόνου, τα συστατικά του κρασιού ενώνονται αρμονικά (ζύμωση), προσδίδοντας στο κρασί την χαρακτηριστική του μυρωδιά και την πληρότητα των ποιοτικών του χαρακτηριστικών (Σουφλερός, 2000/β).

Ο χρόνος που απαιτείται για να ωριμάσει ένας οίνος και να είναι ευχάριστος όταν καταναλωθεί δεν είναι ο ίδιος για το σύνολο των οίνων. Διαφέρει κατά πολύ λόγω διαφόρων παραγόντων, όπως ο τύπος του κρασιού, η περιοχή, η χρονολογία παραγωγής και οι τεχνικές οινοποίησης (Del Laudy et al., 2008).

Για τους ερυθρούς οίνους, η περιεκτικότητα σε φαινόλες και η οξύτητα παίζουν σημαντικό ρόλο στη διάρκεια ζωής ενός κρασιού. Η διάρκεια ζωής ενός οίνου μπορεί να συγκριθεί με εκείνη ενός οργανισμού και μπορεί να χωριστεί σε "γέννηση", "νεότητα", "ωριμότητα", "γήρας", "παρακμή", "αποσύνθεση" και "θάνατο". Η "γέννηση" συμπίπτει με τη διαδικασία παραγωγής του κρασιού, κατά την άλεση και τη ζύμωση. Η "νεότητα" συμπίπτει με την περίοδο μετά τη ζύμωση, όταν το κρασί είναι ακόμη τραγανό, τραχύ και αδιατάρακτο και το άρωμα της μαγιάς είναι ακόμη φρέσκο. Η "νεότητα" επεκτείνεται επίσης στο στάδιο της επεξεργασίας που υφίσταται ένας νέος

οίνος, ώστε να είναι διαθέσιμος για κατανάλωση σε πρώιμο στάδιο, και συνοδεύεται από τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών και της διαδικασίας ζύμωσης. Η "ωριμότητα" αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα κατά το οποίο το κρασί αποκτά οργανικά χαρακτηριστικά, γίνεται διαυγές και σταθεροποιείται. Η περίοδος αυτή συμπίπτει με την περίοδο κατά την οποία ο οίνος αποθηκεύεται σε βαρέλια ή δεξαμενές, όπου το οξυγόνο εμποδίζει την ανάπτυξή του. Η «παλαίωση» του οίνου αντιστοιχεί στο ίδιο στάδιο με εκείνο που ο οίνος διατηρείται σε φιάλες, και συμπίπτει με το χρονικό διάστημα κατά το οποίο ο τρόπος που εξελίσσεται ο οίνος εξηγείται από μια σειρά φαινομένων που συμβαίνουν σε αναγωγικό περιβάλλον. Η φάση της «παρακμής» σχετίζεται με το γεγονός ότι ο οίνος γίνεται λεπτότερος από κάθε άποψη, χάνει τον χρωματισμό του, το «σώμα» και τη διαφάνεια του, υποβαθμίζεται γρήγορα και «πεθαίνει» (Del Laudy et al., 2008).

Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να ειπωθεί ότι η παλαίωση είναι μια σειρά φαινομένων που αλλάζουν τον χαρακτήρα του κρασιού, δημιουργώντας νέα χαρακτηριστικά, πηγή των οποίων είναι τα σταφύλια και οι ζύμες, και τα οποία δεν σχετίζονται καθόλου με τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά.

5.2 Σε τι συνίσταται η ωρίμανση

Πριν από την αναλυτική παρουσίαση των διαφόρων φαινομένων που συνθέτουν τη γήρανση, είναι σκόπιμο να γίνει αναφορά σε κάποιες γενικεύσεις που θα συμβάλλουν στο να κατανοηθούν καλύτερα οι λεπτομέρειες. αναλόγως του τύπου του κρασιού, διακρίνονται δύο τύποι παλαίωσης και συντήρησης, μεταξύ των οποίων υπάρχουν και ορισμένες ενδιάμεσες μέθοδοι (Atanasova et al., 2002).

Στην πρώτη περίπτωση, οι οίνοι ωριμάζουν και βελτιώνονται υπό την επίδραση υψηλού βαθμού οξειδωσης. Αυτή η μέθοδος είναι χαρακτηριστική για τα κρασιά Rancio, Porto, Jerez, Madre, κάποια vins de naturale, και τα ενισχυμένα με οινόπνευμα, που παράγονται κατά βάση στις παράκτιες περιοχές της Μεσογείου, που χαρακτηρίζονται για τις θερμότερες κλιματολογικές συνθήκες. Οι οίνοι αυτοί ωριμάζουν κατόπιν μακράς αποθήκευσης εντός βαρελιών εμπλουτισμένα με αλκοόλη. (Dominé, 2006).

Στην τελευταία περίπτωση, σε αντίθεση με την πρώτη, ο οίνος βρίσκεται μόνιμα σε σχεδόν αναερόβιες συνθήκες, και προστατεύεται από το οξυγόνο με χρήση διαφόρων αντιοξειδωτικών (π.χ. SO₂). Αυτοί οι οίνοι εμφιαλώνονται μετά από σύντομο

χρονικό διάστημα παλαίωσης σε βαρέλια (ένα έως δύο έτη), και αναπτύσσουν τα οργανικά τους χαρακτηριστικά σε αναγωγικό περιβάλλον.

Στο πλαίσιο των δύο τύπων παλαίωσης που αναφέρθηκαν προηγουμένως, πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ παλαίωσης ερυθρών και λευκών οίνων. Τόσο για τις ερυθρές ποικιλίες κρασιών όσο και για τις λευκές, ο δεύτερος τύπος παλαίωσης εμπεριέχει:

- Την παλαίωση των κρασιών μέσω οξειδωτικών φαινομένων ,ή την εκλέπτυνση των οργανικών γνωρισμάτων τους (βραχυχρόνια παλαίωση σε βαρέλια).

- Την ανάπτυξη του μπουκέτου μέσω αναγωγικών φαινομένων (παλαίωση στη φιάλη). Όλες οι μεταβολές που γίνονται κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης (ανάπτυξη του μπουκέτου) μπορούν να χωριστούν στα ακόλουθα φαινόμενα (Dominé, 2006)

5.3 Οξείδωση

Το κρασί καταναλώνει μανιωδώς οξυγόνο. Επειδή περιέχει πάρα πολλά εύκολα οξειδώσιμα συστατικά, δεν υπάρχει οξυγόνο για να διαλυθεί ελεύθερα τόσο στο παλιό όσο και στο νέο κρασί. Όταν το κρασί εκτίθεται στον αέρα, εμφανίζονται δύο φαινόμενα που σχετίζονται με την οξείδωση.

5.3.1 Διαλυτότητα σε οξυγόνο.

Η ένταση που χαρακτηρίζει αυτό το φαινόμενο ποικίλλει αναλόγως του οίνου, και έχει άμεση σχέση με την περιεκτικότητα σε αλκοόλη και τις θερμοκρασιακές συνθήκες. συγκεκριμένα, γίνεται διάλυση περισσότερου οξυγόνου σε κρασιά με υψηλότερη περιεκτικότητα σε αλκοόλη και χαμηλότερη θερμοκρασία.

Η απορρόφηση του οξυγόνου στο κρασί πραγματοποιείται ως εξής (Kelebek et al., 2007):

- Κατά τη διάρκεια των διαφόρων μεταγγίσεων (3-4 cm³ O₂/I/μεταγγίσεις).
- Λόγω του αέρα που περιέχεται σε μισογεμάτα βαρέλια και δεξαμενές.
- Λόγω του αέρα που περνά εντός του ξύλου του βαρελιού (2-5 cm³ O₂/έτος).
- Κατά τις εργασίες ανάδευσης, πλήρωσης, φιλτραρίσματος και πλήρωσης.

Η περιεκτικότητα του οξυγόνου που έχει ο αέρας ο οποίος παγιδεύεται στο λαιμό της φιάλης, μεταξύ του φελλού και του κρασιού, είναι συχνά σχετική και αποτελεί γνωστή αιτία της ασθένειας της φιάλης.

Χρησιμοποιώντας αδρανή αέρια για να είναι πλήρεις τα κενά των δεξαμενών και των φιαλών, και η προσεκτική ή αδρανής ατμόσφαιρα αερίων, κατά τη διάρκεια διαφόρων εργασιών της κάβας, μπορεί να μειώσει σημαντικά τον υπερβολικό ή ανεπιθύμητο εμπλουτισμό του οίνου με οξυγόνο, μειώνοντας έτσι την οξείδωση του.

5.4 Μετατροπή του χρώματος

Κατά την παλαίωση το χρώμα του οίνου αλλάζει κατά πολύ, βάσει της ηλικίας και του βαθμού οξείδωσης. Η εμφάνιση του λαμπερού χρώματος που έχουν οι νεαροί ερυθροί οίνοι συμβαίνει λόγω του μπλε και κόκκινου χρώματος των ανθοκυανινών, αλλά με το πέρασμα του χρόνου μετατρέπεται σε κόκκινο, που συνήθως αναφέρεται ως πορτοκαλί-πορτοκαλί ή σχιστόλιθο. Η απόχρωση του εν λόγω χρώματος είναι έντονα κίτρινη, ενώ ο αποχρωματισμός του γίνεται αργά, στα πολύ ώριμα κρασιά. Αντιθέτως, το κίτρινο χρώμα των νεαρών λεμονάτων κρασιών γίνεται σκούρο κίτρινο, και κατόπιν μακράς περιόδου ωρίμανσης συγκλίνει με αυτό των κόκκινων ώριμων οίνων (γίνεται κιτρινοπορτοκαλί) (Dominé, 2006).

Σύμφωνα με τα όσα είναι γνωστά από μελέτες σχετικά με τις φαινολικές ενώσεις, το κόκκινο χρώμα του οίνου, κατά την παλαίωση, μπορεί να οφείλεται στους ακόλουθους λόγους.

- Οι ελεύθερες ανθοκυάνες χάνονται ή μετουσιώνονται πρώτον, απώλεια ή μετουσίωση των ελεύθερων ανθοκυανών, ούτως ώστε οι τανίνες να προβαίνουν στον έλεγχο του χρωματισμού, είτε μόνες τους είτε μαζί με προϊόντα μετουσιωμένων ανθοκυανών

- Οι ανθοκυανίνες, οι πολυμερισμένες τανίνες και οι οξειδωμένες τανίνες συμμετέχουν στη διαδικασία κατά την οποία σχηματίζονται ενώσεις, που ευθύνονται για το χρώμα που χαρακτηρίζει του παλαιωμένους οίνους. Ωστόσο, φαίνεται ότι οι προαναφερθείσες τανίνες είναι αυτές που ευθύνονται περισσότερο για το χρώμα των ώριμων κρασιών (Dominé, 2006).

Υπάρχουν ορισμένα στοιχεία που συνηγορούν υπέρ αυτής της άποψης, όπως τα ακόλουθα.

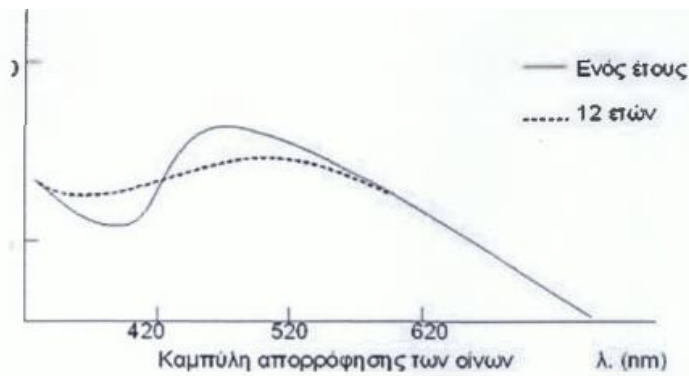
- Τα λευκά κρασιά δεν περιέχουν ανθοκυανίνες.

- Η προσθήκη SO_2 αποχρωματίζει τους νέους ερυθρούς οίνους, αλλά όχι τους παλαιούς. Αυτή η ιδιότητα είναι χαρακτηριστική μόνο για τις ανθοκυανίνες.

- Μετά από λίγους μήνες, ορισμένοι ερυθροί οίνοι με έντονο χρώμα αλλάζουν χρώμα, ενώ άλλοι χωρίς έντονο κόκκινο χρώμα αλλάζουν και πάλι χρώμα, λόγω παλαίωσης. Αυτά τα φαινόμενα μπορούν να εξηγηθούν αν θεωρήσουμε ότι ο πρώτος οίνος είναι πλούσιος σε ανθοκυανίνες και φτωχός σε τανίνες, ενώ ο δεύτερος είναι φτωχός σε ανθοκυανίνες και πλούσιος σε τανίνες. Με άλλα λόγια, οι τανίνες φαίνεται να είναι κυρίως υπεύθυνες για το χρώμα των ώριμων οίνων (Atanasova et al., 2002)

- Η περιεκτικότητα σε ανθοκυανίνες μειώνεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παλαίωσης. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι τα παραπάνω φαινόμενα αποτελούν ενδείξεις και όχι αποδείξεις.

Μια καλύτερη εξήγηση για τον λόγο που αλλάζει το χρώμα που έχουν οι ερυθροί οίνοι είναι ο πολυμερισμός που συμβαίνει στις χρωστικές ουσίες (ανθοκυανίνες και τανίνες), κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παλαίωσης προς σχηματισμό μεγαλομοριακών ενώσεων. Σε αυτή την κατάσταση, οι χρωστικές ουσίες αλλάζουν από διαλυτή σε κολλοειδή κατάσταση, μετατρέπονται σε αδιάλυτες ενώσεις και καθιζάνουν. Ορισμένοι συγγραφείς εξηγούν αυτή τη συμπεριφορά με την απώλεια γλυκόζης στο μόριο της ανθοκυανίνης και τη μετατροπή της σε ανθοκυανιδίνες. Ωστόσο, ο μετασχηματισμός των φαινολικών ενώσεων δεν τελειώνει εδώ. Οι πυρήνες τους αποδομούνται σταδιακά με την εμφάνιση του γαλλικού οξέος και του πρωτοκατεχικού οξέος. Ταυτόχρονα, κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, το χλωρογενικό οξύ μειώνεται και το καφεϊκό οξύ αυξάνεται. Επιπλέον, ο πολυμερισμός των μορίων της χρωστικής επιταχύνεται σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, ενώ η καθίζηση σε περιβάλλον χαμηλών θερμοκρασιών (Atanasova et al., 2002) Το διάγραμμα απορρόφησης (οπτικής πυκνότητας) του ερυθρού οίνου που μετράται με φασματοφωτόμετρο δείχνει ότι ο νέος οίνος παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση (D.O.) στα 520 nm (το μήκος κύματος στο οποίο το κόκκινο έχει μέγιστη απορρόφηση) και χαμηλή απορρόφηση στα 420



nm.

Μια παρόμοια μέτρηση με παλαιωμένο κόκκινο κρασί δείχνει μείωση της απορρόφησης στα 520 nm, και αύξηση στα 420 nm (όπου το κίτρινο παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση). Γίνεται συνεπώς αντιληπτό ότι καθώς το κρασί παλαιώνει, το κόκκινο χρώμα μειώνεται και το κίτρινο χρώμα αυξάνεται. Για την περαιτέρω αποσαφήνιση των χρωμάτων, πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις απορρόφησης στα 620 nm, όπου απορροφάται το μπλε χρώμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι το μπλε χρώμα οφείλεται στις ανθοκυανίνες τύπου κινόνης, και είναι ποσοτικά σημαντικό, ιδίως σε οίνους με pH γύρω στο 4 (Kelebek et al., 2007).

Στην περίπτωση των λευκών οίνων, το προκύπτον σκούρο χρώμα από τη διαδικασία παλαίωσης εμφανίζεται λόγω της οξειδωσης που συμβαίνει στις φαινολικές ενώσεις. Γίνεται μετατροπή των συστατικών αυτών, κατά βάση των ορθο-διφαινόλων, πρώτα σε βενζοκινόνες. Άλλοι παράγοντες που ευθύνονται για το σκούρο χρώμα των παλαιών λευκών οίνων μπορεί να είναι α) ο σχηματισμός ουσιών λόγω αντίδρασης των σακχάρων με τις πρωτεΐνες, και β) η ύπαρξη αζωτούχων ουσιών, κατά βάση της μορφής οργανικών ουσιών. Οι συγκεκριμένες ουσίες υφίστανται οξειδωτική αποικοδόμηση, η οποία οδηγεί στο να συσσωρευτούν αλδεΐδες, που είναι υπεύθυνες για τη γεύση του κρασιού (Spranger et al., 2004).

Ο συγκεκριμένος μηχανισμός όπως υποστηρίζουν άλλοι ερευνητές δεν είναι επαρκής για την παραγωγή του σκούρου χρώματος που χαρακτηρίζει του ώριμους λευκούς οίνους. Δεν είμαστε σε θέση να παράσχουμε αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με τον μηχανισμό χρωματισμού του λευκού οίνου, καθώς δεν γνωρίζουμε ακόμη ποια ακριβώς συστατικά συνθέτουν αυτό το χρώμα. Η έρευνα επί του θέματος έχει δώσει κάποιες πληροφορίες σχετικά με τα συστατικά του χρώματος του λευκού κρασιού. Τα συστατικά αυτά έχουν ως εξής (Kelebek et al., 2007).

- 1) 50% φαινολικές ενώσεις.

- Φαινολικά οξέα, ιδίως εστέρες του υδροξυκιτρικού οξέος με τρυγικό οξύ.
- Φλαβανόλες (αλλά σε πολύ μικρές ποσότητες).
- Επαρκείς ποσότητες τυροσόλης (που σχηματίζεται από την τυροσίνη κατά την αλκοολική ζύμωση).
- Κατεχίνες και διμερείς προκυανιδίνες.
- Τανίνες υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες (10-150 mg/l). Είναι πιθανώς το συστατικό που ευθύνεται για το μεγαλύτερο μέρος του χρώματος του λευκού οίνου και 2) Το 50% των μη φαινολικών ενώσεων, συμπεριλαμβάνει των αζωτούχες ενώσεις και πολυσακχαρίτες.

Η οξείδωση των λευκών οίνων, η οποία γίνεται κατά τη διαδικασία παλαίωσης, επιφέρει ελάττωση της περιεκτικότητας που χαρακτηρίζει όλες τις φαινολικές ενώσεις (εκτός από την τυροσόλη). Στο καφεϊκό οξύ και κατά βάση στις τανίνες, παρατηρείται πιο έντονα η εν λόγω ελάττωση. Αντιθέτως, οι μη φαινολικές ενώσεις, που ευθύνονται για τον καθορισμό του χρώματος των λευκών οίνων, δεν μεταβάλλονται ούτε πριν ούτε κατόπιν της οξείδωσης. Η μετατροπή της οπτικής πυκνότητας του λευκού οίνου δείχνει ότι η οπτική πυκνότητα αυξάνεται με την οξείδωση του οίνου. Η αύξηση αυτή οφείλεται στο σχηματισμό της ένωσης στο λευκό κρασί (Spranger et al., 2004)

5.5 Μετατροπή των αρωματικών ουσιών

Όπως γνωρίζουμε, βάσει προηγούμενων αναφορών, το χαρακτηριστικό γνώρισμα του αρώματος που έχει ένας νέος οίνος οφείλεται στο σύνολο των αρωματικών ενώσεων των σταφυλιών και των διαφόρων ζυμώσεων. Ο παλιός οίνος, από την άλλη πλευρά, χαρακτηρίζεται από το μπουκέτο και το άρωμά του, κάτι που εξηγείται λόγω των αρωματικών ενώσεων, που αναπτύσσονται κατά τη διαδικασία παλαίωσης.

Τα αρώματα που προέρχονται από τα σταφύλια, είναι άφθονα στα νέα κρασιά, αλλά εξαφανίζονται σχετικά γρήγορα κατά την παλαίωση. Αποτελούνται κατά βάση από το πλήθος των αιθέριων ελαίων που έχουν τα σταφύλια.

Τα αρώματα ζύμωσης ή δευτερογενή αρώματα (*arôme secondaire*) αποτελούν επίσης μέρος των αρωμάτων ενός νέου οίνου και σχηματίζονται από διάφορες πτητικές ουσίες κατά την αλκοολική ζύμωση. Οι ουσίες αυτές περιλαμβάνουν αλκοόλες, εστέρες και αλδεΐδες (Koundouras et al., 2006)

Το άρωμα bouquet ή tertiaire (arôme tertiaire) είναι μοναδικό για τους παλαιότερους οίνους, και παρουσιάζεται λόγω των αρωματικών ενώσεων που δημιουργούνται κατά την παλαίωση, ως αποτέλεσμα οξειδωσης, αναγωγής, εστεροποίησης και άλλων μηχανισμών. Σύμφωνα με την ορολογία που χρησιμοποιείται στην οινοποιία, το μπουκέτο αντιστοιχεί στην αρχαία ελληνική λέξη "ανοθοσμία" (Koundouras et al., 2006).

Η ύπαρξη δύο τύπων παλαίωσης συνεπάγεται και δυο τύπους μπουκέτου, το οξειδωτικό μπουκέτο που χαρακτηρίζει τους ειδικούς οίνους, η παλαίωση των οποίων συμβαίνει με την ύπαρξη οξυγόνου, και το αναγωγικό μπουκέτο των εκλεκτών κρασιών. Αυτά ωριμάζουν όντας σε πλήρη έλλειψη το οξυγόνου. Το πρώτο αποτελείται κυρίως από ακεταλδεΐδη και τα παράγωγά της, ενώ το δεύτερο από αρωματικές ενώσεις και πολυφαινόλες που περιέχονται στις φλούδες των ευγενών σταφυλιών (Cheynier et al., 1998)

Όπως υποστηρίζουν άλλοι συγγραφείς, το μπουκέτο προκύπτει λόγω ανώτερων αλκοολικών πτητικών (λιπαρών) οξέων, εστέρων που δημιουργούνται βάσει των δυο προηγούμενων ομάδων ενώσεων, αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων, εστέρων μη πτητικών οξέων, διυδροβουτυρικού οξέος, διοκτυλικού οξέο, από τις ενώσεις βαλίνη λευκίνη αιθανολαμίνη και διάφορες άλλες. Το μπουκέτο προκύπτει λόγω ανώτερων αλκοολικών πτητικών (λιπαρών) οξέων, εστέρων που δημιουργούνται βάσει των δυο προηγούμενων ομάδων ενώσεων:

1. Αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων
2. Εστέρων μη πτητικών οξέων, όπως:
 - Διυδροβουτυρικού οξέος
 - Διοκτυλικού οξέο
 - Βαλίνης
 - Λευκίνης
 - Αιθανολαμίνης
 - Άλλες ενώσεις

Εστεροποίηση

Οι εστέρες στο κρασί οφείλονται σε τρεις πηγές προέλευσης. Σε πολύ μικρή ποσότητα προέρχονται από τα σταφύλια, ως πρωταρχικό αρωματικό συστατικό, σε ένα άλλο ποσοστό παρατηρείται βιολογική παραγωγή τους από ζύμες και βακτήρια, κατά την αλκοολική ζύμωση. Η τελευταία πηγή προέλευσής τους χαρακτηρίζεται ως χημική, και συμβαίνει κατά τη διαδικασία παλαίωσης. Οι σημαντικότεροι μέθοδοι σχηματισμού των εστέρων κρίνονται οι δυο τελευταίοι. Βέβαια, η χημική εστεροποίηση εξελίσσεται αργά και ατελώς στο μέσο του οίνου.

Καθώς οι όξινοι εστέρες είναι μη πτητικοί, σχηματίζονται χημικά και είναι χρονοβόροι, συμπεραίνεται ότι αυτοί που σχηματίζονται κατά την ωρίμανση του οίνου παίζουν μικρό ή πολύ περιορισμένο χρήσιμο ρόλο στη διαμόρφωση του μπουκέτου. Ο σχηματισμός του οξικού αιθυλεστέρα μπορεί μερικές φορές να έχει ακόμη και αρνητική επίδραση (Cheynier et al., 1998).

Σε επίπεδο χρόνου και ποσότητας σχηματισμού των εστέρων, έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχουν 6-7 mEq/l εστέρες σε οίνους που παλαιώνουν σε δύο έως τρία χρόνια, σε σύγκριση με 2-3 mEq/l εστέρες σε οίνους, που παλαιώνουν αμέσως μετά τη διαδικασία της αλκοολικής ζύμωσης. Σε κρασιά περίπου 20 ετών, η διακύμανση της ποσότητας στην οποία βρίσκονται εστέρες είναι μεταξύ των 9 έως 10 meq/l. Επομένως, μπορεί να ειπωθεί ότι η περίοδος σχηματισμού εστέρων περιορίζεται κυρίως στα πρώτα 2 έως 3 έτη παλαίωσης.

Η χημική εστεροποίηση δεν συμμετέχει στο σχηματισμό του μπουκέτου, αλλά έχει κάποια επίδραση στο γευστικό προφίλ του οίνου. Η μετατροπή των οξέων σε εστέρες κατά τη διάρκεια της παλαίωσης οδηγεί σε μόνιμη μείωση της οξύτητας, η οποία είναι το 1/10 της αρχικής τιμής (Zimman et al., 2002)

5.6 Πολυπλοκότητα

Για τους περισσότερους οίνους των οποίων η γεύση δεν εξαρτάται κυρίως από τη διαδικασία, μπορεί να χαρακτηριστούν ως νέοι ή καλά φτιαγμένοι υψηλών ποιοτικών χαρακτηριστικών. Ωστόσο, η σωστή παλαίωση και η διαδικασία ωρίμανσης μπορεί να προσθέσει βάθος και πολυπλοκότητα σε ένα κρασί, και να αυξήσει την αξία του, χωρίς να αλλάξει τον παραδοσιακό του χαρακτήρα. Μπορεί να γίνει σύγκριση αυτού του αποτελέσματος με την περίπτωση μιας ορχήστρας όπου προστίθενται όργανα, παίζοντας τα ίδια μουσικά κομμάτια, ή με την περίπτωση μιας μαγειρικής συνταγής όπου προστίθεται μια ελάχιστη ποσότητα ποικίλων μπαχαρικών αντί για ένα

ή καθόλου. Η αύξηση της πολυπλοκότητας και του ενδιαφέροντος λειτουργεί μόνο αν γίνεται σωστά. Οι κονσέρβες, το φαγητό και το κρασί μπορούν να γίνουν πιο μαγικά, λιγότερο βαρετά και πιο απολαυστικά με τη διάνθιση των αισθήσεών μας (Kelebek et al., 2007)

Για την αύξηση της πολυπλοκότητας, κρίνεται αναγκαίο η όποια αλλαγή να είναι μικρή και λεπτή. Η εξάπλωση της γεύσης είναι ουσιαστικά υποθετική, αλλά μπορεί να αποτυπωθεί καλύτερα με μερικά παραδείγματα. Για παράδειγμα, στο τέλος της ζύμωσης υπάρχουν τέσσερις αλκοόλες - αιθανόλη και τρία ισομερή της αμυλικής αλκοόλης. Αν κάθε μία οξειδωθεί σε αλδεΐδη, η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε μονοξείδιο του άνθρακα, ο αριθμός των τεσσάρων συστατικών θα πρέπει να είναι 12. Εάν κάθε αλκοόλη εστεροποιηθεί με κάθε οξύ, προστίθενται 16 ακόμη στοιχεία, για ένα σύνολο 28. Οι αλδεΐδες σε συνδυασμό με τις αλκοόλες μπορούν να προβούν στον σχηματισμό ημικετάλων και ακετάλων, οπότε σε θεωρητικό επίπεδο μπορούν να προστεθούν το λιγότερο 16 ημικετάλες και 64 ακετάλες, δημιουργώντας συνολικά 108 νέα στοιχεία από τα αρχικά τέσσερα. Αναμφίβολα, τα στοιχεία αυτά θα επηρέαζαν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό τη γεύση του κρασιού και θα του προσέδιδαν πρόσθετη πολυπλοκότητα. Εάν όλη η αλκοόλη οξειδωνόταν πλήρως σε οξύ, μόνο τέσσερα από τα 108 στοιχεία θα ήταν λιγότερο επιθυμητά. Η πολυπλοκότητα είναι μεγαλύτερη στο ενδιάμεσο στάδιο, όπου η ποσότητα των γευστικών στοιχείων είναι μεγαλύτερη, ενώ παρατηρείται μείωσή της προτού ξεκινήσει και αφού ολοκληρωθεί το συγκεκριμένο στάδιο. Επιπροσθέτως, στο προαναφερθέν παράδειγμα εν συγκρίσει με τις αλκοόλες, οι εστέρες χαρακτηρίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό για το άρωμα και την γεύση τους, κάτι που σημαίνει ότι η συνολική γεύση αυξάνεται στο ενδιάμεσο στάδιο (Koundouras et al., 2006).

Παρά τα προβλήματα που επισημάνθηκαν, εξ όσων γνωρίζουμε, υπάρχει μόνο μία πειραματική προσπάθεια να αποδειχθεί ότι η πολυπλοκότητα της γεύσης οδηγεί σε βελτίωση της ποιότητας. Οι ερευνητές (Pérez-Magarino & Gonzalez-San José, 2006) αντιστοίχισαν 68 μεμονωμένα κρασιά ανά τύπο και ποικιλία, στη συνέχεια ανακάτεψαν το 50% των μελών των ζευγαριών και τα συνέκριναν- σε επτά από τα 34 ζευγάρια, το κρασί που ανακάτεψαν ήταν ανώτερο από το καλύτερο από τα δύο ζευγάρια. Επιπλέον, η ποιότητα των κρασιών που αναμείχθηκαν δεν μειώθηκε σημαντικά από την πολύ χαμηλή ποιότητα της ανάμειξης (Del Laudy et al., 2008).

5.7 Αποτελεσματικότητα ωρίμανσης

Ο παραπάνω συνδυασμός των πραγμάτων και της φροντίδας παλαίωσης αποσκοπεί στη διευκόλυνσή τους, ενώ οι συμβιβασμοί γίνονται κατά περίπτωση για κάθε τύπο και στυλ κρασιού. Εάν πρόκειται να διατηρηθεί η βιολογική ποιότητα ενός νέου κρασιού για μεγάλο χρονικό διάστημα, συνιστάται η ψυχρή αποθήκευση. Από την άλλη πλευρά, εάν η απώλεια ανεπιθύμητων αρωμάτων και η δράση των αρωματικών παραγώγων πρέπει να ενταθεί, ενδείκνυται η θερμή αποθήκευση. Στην περίπτωση των συμπλεγμάτων, η υπερβολική αποθήκευση θα εμποδίσει την επιθυμητή ανάπτυξη. Για τους επιτραπέζιους οίνους, μια μικρή ποσότητα οξείδωσης είναι επιθυμητή, αλλά η έκθεση του οίνου σε σημαντικές ποσότητες αέρα είναι ανεπιθύμητη, δεδομένης της ανάπτυξης του μπουκέτου της φιάλης (Boulton, 2001).

Η ορθολογική ανάμειξη μπορεί να επηρεάσει τόσο την πολυπλοκότητα όσο και τη μεταμόρφωση του οίνου, η οποία τείνει να βελτιώσει το χαρμάνι. Η υπερίσχυση ενός μέρους του οίνου, που επανεισάγεται στο υπόλοιπο χαρμάνι, μπορεί να εξισορροπήσει τον οίνο με μικρότερο κίνδυνο από την επεξεργασία ολόκληρου του οίνου. Ωστόσο, ο σχηματισμός και ο αντίκτυπος που έχουν οι ανταγωνιστικές αντιδράσεις μπορεί να συμπληρώσει τις προσπάθειες που απαιτούνται για να επιταχυνθεί και να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα της παλαίωσης και της ωρίμανσης. Ας υποθέσουμε ότι η οξείδωση βελτιώνεται με τη διοχέτευση μιας ορισμένης ποσότητας αέρα σε έναν συγκεκριμένο οίνο. Εάν αυτή η ποσότητα αέρα προστεθεί στην κορυφή του βαρελιού αμέσως, μπορούν να αναπτυχθούν αερόβια βακτήρια, όπως τα βακτήρια του οξικού οξέος. Ακόμη και αν η ανάπτυξη των βακτηρίων μπορούσε να αποτραπεί, αναμένεται να έχει διαφορά αν το κρασί αναδεύεται ή όχι. Η ανάδευση δεν είναι σημαντική σε μεγάλες δεξαμενές κρασιού που αποθηκεύονται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Εάν οι οίνοι δεν αναδεύονται, αναμένεται να είναι περισσότερο οξειδωμένοι στην επιφάνεια και να έχουν χαμηλότερη ή υψηλότερη οξύτητα στον πυθμένα. Η ανάδευση αναμένεται να οδηγήσει σε πιο σύνθετη γεύση (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

Η φροντίδα που δεν φαίνεται να απαιτεί παλαίωση είναι συχνά εξίσου καλή και φθηνή με τη φροντίδα που συνδέεται με την παλαίωση. Για παράδειγμα, οι οίνοι με υψηλή περιεκτικότητα σε τανίνη μπορούν να αντισταθούν στη διαδικασία οξείδωσης, αλλά απαιτούν ικανοποιητικό οξυγόνο, κατά την παλαίωσή τους, προκειμένου η οξύτητα και η πικράδα να προσεγγίσουν τα επιθυμητά όρια. Η

μειωμένη επαφή με τα σταφύλια κατά την ζύμωση, σε συνδυασμό με τη μειωμένη έκθεση στην οξείδωση, μπορεί να συντομεύσει σημαντικά τον χρόνο που απαιτείται για την ωρίμανση. Στις διαδικασίες ωρίμανσης περιλαμβάνονται τόσες πολλές μεταβλητές, που δεν είναι εύκολο να διαχωριστούν πλήρως από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά. Οι διαδικασίες αυτές είναι λειτουργικές, όμως με βάση τις γνώσεις που υπάρχουν σήμερα, δεν υπάρχει κάποια ένδειξη για μια πιο γρήγορη και αποδοτική διαδικασία (Koundouras et al., 2006).

6. Συμπεράσματα

Η φασματοσκοπία αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για την ανάλυση των συστατικών του οίνου. Διαφορετικές φασματοσκοπικές τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων στο κρασί.

Η ανάπτυξη νέων φασματοσκοπικών μεθόδων και η χρήση της τεχνητής νοημοσύνης μπορούν να βελτιώσουν την ακρίβεια και την ευαισθησία των μετρήσεων. Η σημαντική βελτίωση της ποιότητας του ελληνικού λευκού κρασιού, το διάστημα των τελευταίων χρόνων μαζί με τις φασματοσκοπικές τεχνικές, μπορεί να δικαιολογηθεί σε σημαντικό βαθμό στον εκσυγχρονισμό του μηχανολογικού εξοπλισμού. Όσον αφορά τα ερυθρά κρασιά, είναι σαφές ότι οι πρόδρομες ουσίες που υπάρχουν στις συμπυκνωμένες τανίνες οδηγούν στη διαμόρφωση της δομής και του σώματός τους, όπως και στον καθορισμό της μακροχρόνιας σταθερότητάς τους. Με αφορμή αυτό το παράδειγμα αξίζει να αναφέρουμε τις προκλήσεις που μπορούν να συναντήσουν οι φασματοφωτομέτρικές τεχνικές οι οποίες είναι :

- Πολυπλοκότητα της χημικής σύστασης του οίνου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών
- Διακυμάνσεις στην ποιότητα και την ωρίμανση
- Εξάρτηση από την ποικιλία και την οινοποίηση

Τα φαινολικά συστατικά είναι κυρίως υπεύθυνα για το σύνολο των διαφορών που υπάρχουν στους λευκούς και ερυθρούς οίνους.

Το χρώμα του κόκκινου οίνου σχετίζεται σε σημαντικό βαθμό με τον πλούτο σε ανθοκυανίνες του φλοιού, την ωριμότητα των σταφυλιών, που καθιστά τον ζυμωμένο χυμό πλούσιο σε προκυανιδίνες, και την μέθοδο που εφαρμόζεται για την οινοποίηση, η οποία διαμορφώνει τις συνθήκες εκχύλισης.

Οι διαφορετικές αναλογίες ανθοκυανών στις διάφορες ποικιλίες σταφυλιών υποδηλώνουν διαφορές στη βιοσύνθεση των ανθοκυανών, ιδίως στην ενζυμική δράση που είναι υπεύθυνη για τη μετατροπή τους.

Δεδομένου ότι το παλιό κρασί δεν περιέχει ελεύθερες ανθοκυανίνες και τα πολυμερή T-A διαφέρουν ως προς το χρώμα από τις ελεύθερες ανθοκυανίνες, το χρώμα του παλιού κρασιού δεν είναι πορφυρό ή κόκκινο, αλλά κεραμιδί, το οποίο γίνεται εντονότερο όσο μικρότερο είναι το ποσοστό των ερυθρωπών ενώσεων T-A (αφού όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός πολυμερισμού, τόσο πιο κιτρινωπές είναι οι τανίνες).

Το ποσοστό των ολικών ανθοκυανινών ενός οίνου με την ερυθρή μορφή φλαβυλίων δείχνει τον βαθμό ιονισμού των ανθοκυανινών, ενώ το ποσοστό των πολύμερικών ανθοκυανινών δείχνει τον βαθμό πολυμερισμού.

Χωρίς αυτές τις μελέτες στο φάσμα, η γνώση των ποικιλιών των οίνων θα ήταν ακόμη εμπειρική. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές όπως η χρήση της HPLC, UV – Vis, FTIR κ.α συμπληρώνουν αυτή τη γνώση και βοηθούν στην κατανόηση των λόγων που διαφέρουν οι οίνοι κάθε ποικιλίας. Η φασματοσκοπία αποτελεί ένα ερευνητικό πεδίο με ραγδαία εξέλιξη. Νέες τεχνικές και εφαρμογές αναπτύσσονται συνεχώς.

7. Βιβλιογραφία

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Andrade, P.B., Mendes, G., Falco, V., Valentao, P. and Seabra, R.M. (2001), Preliminary study of flavonols in Port wine grape varieties, Food Chemistry, Vol. 73, pp. 397-399
- Arozarena, I., Casp, A., Marin, R. and Navarro, M. (2000), Multivariate differentiation of Spanish red wines according to region and variety. Journal of the Science of Food and Agriculture, Vol. 80, pp. 1909-1917
- Atanasova, V., Fulcrand, H., Cheynier, V. and Moutounet, M. (2002), Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring In the course of wine-making, Analytica Chimica Acta, Vol. 458, pp. 15-27
- Bakker, J., Bellworthy, S. J., Reader, H. P. and Watkins, S. J. (1999), Effect of Enzymes During Vinification on Color and Sensory Properties of Port Wines, American Journal of Enology and Viticulture, Vol. 50, Issue 3, pp. 271-276
- Berg, H. and Akiyoshi, M. (1962), Color Behavior During Fermentation and Aging of Wines, American Journal of Enology and Viticulture, Vol. 13, pp. 126-132
- Boulton, R. (2001), The Copigmentation of Anthocyanins and its Role in the Color of Red Wine: A Critical Review, American Journal of Enology and Viticulture, Vol. 52, Issue 2, pp. 67-87
- Cheynier, V., Fulcrand, H., Brossaud, F., Asselin, C. and Moutounet, M. (1998), Phenolic Composition as Related to Red Wine Flavor, Chemistry of Wine Flavor, Chapter 10, American Chemical Society, ACS Symposium Series 714, Washington, pp. 124-141
- Christian Callec ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΚΡΑΣΙΑ, Εκδόσεις ΚΑΡΑΚΩΤΣΟΓΛΟΥ 2005.

- Del Laudy, M.C., Canals, R., Canals, J.M. and Zamora, F. (2008), Influence of ripening stage and maceration length on the contribution of grape skins, seeds and stems to phenolic composition and astringency in wine-simulated macerations, *Eur. Food Res. Technology*, Vol. 226, pp. 337-344
- Dominé, A. (2006), Οίνος, Tandem Verlag GmbH, Ελληνική Έκδοση Γ.Κ. Ελευθερουδάκης Α.Ε.
- Gerogiannaki-Christopoulou, M., Polissiou, M., Tarantilis, P., Provolisianou-Gerogiannaki, I. and Anagnostaras, E. (2008), Determination of Pectinesterase Activity in Grape Varieties (*Vitis vinifera* L.) During Vinification, *Journal of Food Technology*, Vol. 6, Issue 3, pp. 125-129
- Glories, Y. (1984), La couleur de vins rouges, 2e Partie: Mesure, Origine et interpretation, *Connaiss. Vigne Vin*, Vol. 18, Issue 4, pp. 253-271
- Jackman, R.L., Yada, R.Y., Tung, M.A. and Speers, R.A. (1987), Anthocyanins as food colorants - A Review, *Journal of Food Biochemistry*, Vol. 11, pp. 201-247
- Jackson, R.S. (1994), *Wine Science, Principles, Practice, Perception*, 2nd Edition, Academic Press, San Diego, California
- Kelebek, H., Canbas, A., Cabaroglu, T. and Selli, S. (2007), Improvement of anthocyanin content in the cv. Oküzgozü wines by using pectolytic enzymes, *Food Chemistry*, Vol. 105, pp. 334-339
- Koundouras, S., Marinos, V., Gkoulioti, A., Kotseridis, Y. and Leeuwen, C.V. (2006), Influence of Vineyard Location and Vine Water Status on Fruit Maturation of Nonirrigated Cv. Agiorgitiko (*Vitis vinifera* L.), Effects on Wine Phenolic and Aroma Components, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 54, pp. 5077-5086
- Noble, A.C. (1998), Why do Wines taste Bitter and feel Astringent?, *Chemistry of Wine Flavor*, Chapter 12, American Chemical Society, ACS Symposium Series 714, Washington, pp. 156-165

- Pardo, F., Salinas, M.R., Alonso, G.L., Navarro, G. and Huerta, M.D. (1999), Effect of diverse enzyme preparations on the extraction and evolution of phenolic compounds in red Wines, *Food Chemistry*, Vol. 67, Issue 2, pp. 135-142
- Pérez-Magarino, S., Gonzalez-San José, M.L. (2006), Polyphenols and colour variability of red wines made from grapes harvested at different ripeness grade, *Food Chemistry*, Vol. 96, pp. 197-208
- Ribéreau - Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. and Dubourdieu, D. (2000), *Handbook of Enology, Vol. 2, The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments*
- Soleas, G. J., Tomlinson, G. and Goldberg, D.M. (1998), Kinetics of polyphenol release into wine must during fermentation of different cultivars, *Journal of Wine Research*, Vol. 9, pp. 27-42
- Spranger, M.I., Climaco, M.C., Sun, B., Eiriz, N., Fortunato, C., Nunes, A., Leandro, M.C., Avelar, M.L. and Belchior, A.P. (2004), Differentiation of red winemaking technologies by phenolic and volatile composition, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 513, pp. 151-161
- Wightman, J.D., Price, S.F., Watson, B.T., and Wrolstad, R.E. (1997), Some Effects of Processing Enzymes on Anthocyanins and Phenolics in Pinot noir and Cabernet Sauvignon Wines, *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol 48, Issue 1, pp. 39- 48
- Zimman, A., Joslin, W.S., Lyon, M.L., Meier, J. and Waterhouse, A.L. (2002), Maceration variables affecting Phenolic composition in commercial-scale Cabernet sauvignon winemaking trials, *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 53, Issue 2, pp. 93- 98
- Zoecklein, B.W., Fugelsang, K.C., Gump, B.H. and Nury, F.S. (1995), *Wine analysis and production*, The Chapman and Hall Enology Library, New York.

ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Αργύρης Τσακίρης ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΟΙΝΟΓΝΩΣΙΑ, Εκδόσεις ΨΥΧΑΛΟΥ 2003.

- Γιώργος Βέκιος, Διονύσης Κούκης, Αργύρης Τσακίρης ΤΟ ΒΙΒΛΙΟ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ Εκδόσεις ΨΥΧΑΛΟΥ, Τρίτη έκδοση, Αθήνα 2001.
- Ευάγγελος Σουφλερός ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΓΝΩΣΙΑ ΤΟΜΟΣ ΙΙ, Έκδοση 1997.
- Κοτσερίδης, Γ. (2005/α), Σημειώσεις/Εργαστηριακές Ασκήσεις Οινολογίας Ι, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα επιστήμης και τεχνολογίας τροφίμων, Αθήνα
- Κοτσερίδης, Γ. (2005/β), Σημειώσεις Οινολογίας ΙΙ, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα επιστήμης και τεχνολογίας τροφίμων, Αθήνα
- Κουράκου - Δραγώνα, Σ. (1998), Θέματα Οινολογίας Επιστήμη και Τεχνολογία στον τομέα της οινοποιητικής τεχνικής, Εκδόσεις Τροχαλία, Αθήνα
- Παναγιώτη Τσετούρα ΟΙΝΟΤΕΧΝΙΑ, Εκδόσεις ΑΘ. ΣΤΑΜΟΥΛΗΣ, Αθήνα 2003.
- Σουφλερός, Ε.Η. (2000/α), Οινολογία Επιστήμη και Τεχνολογία, τόμος Ι, Θεσσαλονίκη Σουφλερός Ε.Η. (2000/β), Οινολογία Επιστήμη και Τεχνολογία, τόμος ΙΙ, Θεσσαλονίκη Σταυρακάκης, Μ.Ν. (1999), Ειδική Αμπελουργία, ΙΙ. Φυσιολογία και οικολογία της αμπέλου, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Εργαστήριο Αμπελολογίας, Αθήνα
- Χαρβαλιά, Α. και Μπενά - Τζούρου, Ε. (1982), Τα φαινολικά συστατικά και το χρώμα των ελληνικών οίνων, Ελληνικά Οινολογικά Χρονικά, τόμος 2, pp. 1-77, Ινστιτούτο Οίνου, Αθήνα