

*“Η σημασία της παρουσίας των  
φαινολικών συστατικών στο κρασί”*



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΘΗΝΑ ΜΠΑΣΟΥΡΑΚΟΥ**

**Τεχν. Γεωπονίας**

**Καλαμάτα, Οκτώβριος 2009**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία έγινε στο τμήμα Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων του Τ.Ε.Ι. Καλαμάτας. Η επίβλεψη της εργασίας έγινε από την καθηγήτρια Πελαγία Κάτσου.

Απευθύνω ευχαριστίες στην επιβλέπουσα καθηγήτρια κυρία Πελαγία Κάτσου, χωρίς αυτήν δεν θα ήταν δυνατή η ανάληψη και υποστήριξη της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Θα ήταν επίσης παράβλεψη να μην εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου και τις θερμές ευχαριστίες μου στον κύριο Χρήστο Παππά, όπως και στον κύριο Νίκο Θεοδωρακάκο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου την οικογένειά μου, για όλη τη στήριξη και συμπαράστασή τους.

**Αθηνά Μπασουράκου**



*Σπάρτη, Οκτώβριος 2009*

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

---

Περίληψη .....	5
1. Εισαγωγή.....	1
2. Οι Πολυφαινόλες.....	2
2.1. Γενικά .....	2
2.2 Μη Φλαβονοειδείς Φαινόλες.....	4
2.3. Φλαβονοειδείς Φαινόλες.....	6
2.3.1. Φλαβονόλες .....	6
2.3.2. Φλαβανόνες .....	7
2.3.3 Φλαβανονόλες .....	7
2.3.4 Κατεχίνες .....	7
2.3.5. Προκυανιδίνες.....	8
2.3.6. Ταννίνες.....	10
2.3.7 Ανθοκυάνες.....	11
3. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ .....	16
3.1 Ποικιλία .....	16
3.2 Βαθμός ωριμότητας.....	20
3.3 Κλιματικές συνθήκες .....	21
3.4 Καλλιεργητικές τεχνικές.....	21
3.5 Τεχνική οινοποίησης.....	22
4. Πορεία Εξελίξης των Πολυφαινολικών Συστατικών κατά την Ερυθρή Οίνοποίηση	23
4.1 Έκθλιψη και αποβοστρύχωση των σταφυλών .....	23
4.2 Μεταφορά της σταφυλομάζας.....	24
4.3 Αλκοολική ζύμωση - Εκχύλιση.....	25
4.3.1 Αιθυλική αλκοόλη.....	26
4.3.2 Διάρκεια παραμονής του γλεύκους με τα στέμφυλα .....	28
4.3.3 Θερμοκρασία αλκοολικής ζύμωσης.....	31
4.3.4 Διαβροχή των στεμφύλων με το γλεύκος.....	31
4.3.5 Αναλογία γλεύκους και στεμφύλων.....	32

4.3.6	Θειώδης ανυδρίτης.....	32
4.3.7	Είδος της ζύμης.....	32
4.3.8	Προσθήκη ενζύμων.....	33
4.3.9	Προζυμωτική κρυσεκχύλιση.....	33
4.4	Διαχωρισμός γλεύκους από τα στέμφυλα – πίεση στεμφύλων.....	34
4.5	Μηλογαλακτική ζύμωση.....	34
4.6	Ωρίμανση οίνου.....	35
4.6.1	Η μοριακή δομή των ανθοκυανών.....	37
4.6.2	Το pH του οίνου.....	37
4.6.3	Ο θειώδης ανυδρίτης.....	38
4.6.4	Παρουσία μετάλλων.....	39
4.6.5	Σχηματισμός έγχρωμων συμπλόκων.....	39
4.6.5.1	Σχηματισμός έγχρωμων ενώσεων Ταννινών-Ανθοκυανών.....	40
4.6.6	Συσσωματώσεις – Καθιζήσεις.....	41
4.6.7	Οξειδώσεις φαινολικών συστατικών.....	43
4.6.8	Πολυμερισμός ταννινών.....	44
5.	Παλαιωση.....	46
5.1	Η ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ.....	46
5.2	Σε τι συνίσταται η ωρίμανση.....	47
5.3	Οξειδωση.....	48
5.3.1	Διαλυτότητα του οξυγόνου.....	48
5.4	Μετατροπή του χρώματος.....	49
5.5	Μετατροπή των αρωματικών ουσιών.....	53
5.6	Πολυπλοκότητα.....	55
5.7	Αποτελεσματικότητα ωρίμανσης.....	56
6.	Συμπεράσματα.....	58
7.	Βιβλιογραφία.....	60

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Τα φαινολικά συστατικά αποτελούν σημαντικό κεφάλαιο της οινολογίας ως θεωρίας και πρακτικής, γιατί από αυτά εξαρτάται το χρώμα των έγχρωμων οίνων και οι αποχρώσεις του, αλλά και από αυτά καθορίζονται οι ιδιαίτεροι γευστικοί χαρακτήρες τους. Εξάλλου τα φαινολικά συστατικά υπεισέρχονται στους αρωματικούς χαρακτήρες των οίνων και είναι οι κύριοι υπεύθυνοι για τις θετικές οι αρνητικές μεταβολές της οινιτικής ποιότητας κατά την συντήρηση και παλαίωση. Οι ταννίνες καθώς και οι ανθοκυάνες αποτελούν τις δύο μεγάλες τάξεις των φαινολικών συστατικών.

Έχει επικρατήσει να χαρακτηρίζονται ως ταννίνες ουσίες φυτικής προέλευσης διαφορετικής χημικής δομής που έχουν κοινή ιδιότητα να ενώνονται με τις πρωτεΐνες και άλλα πολυμερή. Σε αυτή μάλιστα την ιδιότητα τους οφείλεται η στύφουσα γεύση τους. Στη φύση απαντούν δύο ομάδες ταννινών, οι υδρολυόμενες και οι συμπυκνωμένες, στη δεύτερη αυτή ομάδα ανήκουν οι ταννίνες των οίνων.

Οι ανθοκυάνες αποτελούν σημαντική οικογένεια των φαινολικών συστατικών και ανήκουν στην κατηγορία των φλαβοειδών φαινολών. Το μεγαλύτερο μέρος των χημικών ουσιών που δίνουν τα άνθη, τους καρπούς, τα φύλλα και καμιά φορά στο περίβλημα των σπόρων το πορφυρό, ερυθρό, πορτοκαλί, κυανό και ιώδες χρώμα τους είναι οι ανθοκυάνες. Οι ανθοκυάνες απαντώνται στη φύση υπό μορφή ετεροζιτών, οι οποίοι υδρολύονται εύκολα προς ένα άγλυκο και ένα ή περισσότερα μόρια σακχάρων. Τα άγλυκα που προκύπτουν λέγονται ανθοκυανιδίνες και η πιο διαδεδομένη είναι η κυανιδίνη.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

*«Είναι ευκολότερο να μετρηθούν όλοι  
οι κόκκοι της άμμου στην ακτή, από το  
να ονομαστεί κάθε ποικιλία αμπέλου»*

*...έγραψε ο ρωμαίος ποιητής Βιργίλιος για τους  
ελληνικούς οίνους...*

Η Ελλάδα είναι ένας τόπος όπου οι εδαφοκλιματικές συνθήκες ευνοούν σε μεγάλο βαθμό την παραγωγή σταφυλών και οίνων υψηλής ποιότητας. Το κλίμα, με το θερμό, μεγάλης διάρκειας, χωρίς βροχές καλοκαίρι και τον ήπιο χειμώνα, το έδαφος, με τις ιδιαίτερες ιδιομορφίες του ανά περιοχή, αλλά και η πληθώρα των ελληνικών γηγενών ποικιλιών πληρούν όλες τις κατάλληλες και ιδανικές προϋποθέσεις για δημιουργία σταφυλών και οίνων εξαιρετικής ποιότητας.

Είναι λοιπόν κρίμα που η ελληνική αμπελοκαλλιέργεια και οινοποιία δεν έχει τη θέση που της αξίζει στο παγκόσμιο οινικό στερέωμα. Είναι γεγονός ότι μέχρι και πολύ πρόσφατα το ελληνικό κρασί ταυτιζόταν στο εξωτερικό με κακής ποιότητας ρετσίνα. Αναμφίβολα έχουν γίνει πολύ σημαντικές προσπάθειες τα τελευταία χρόνια προς την πλευρά της ποιότητας, και οι συνεχείς διακρίσεις στο εξωτερικό το επιβεβαιώνουν, ωστόσο ακόμα και σήμερα η 'ρετσίνα' της κακής εικόνας του ελληνικού κρασιού είναι δύσκολο να ξεπεραστεί. Η χώρα μας εξακολουθεί να υστερεί και να μην ανταγωνίζεται επάξια 'μεγάλες' οινοπαραγωγικές χώρες, όπως Γαλλία, Ιταλία, Ισπανία και δυστυχώς το σημαντικότερο, δεν έχει καθιερώσει και αναδείξει τον πλούτο των ελληνικών ποικιλιών και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι πολύ μεγάλος αριθμός των παραγόμενων κρασιών αλλά και των διεθνών διακρίσεων, αφορά τις επονομαζόμενες και κοσμοπολίτικες ποικιλίες (Cabernet Sauvignon, Merlot, Chardonnay κτλ.) ή στην καλύτερη των περιπτώσεων, συνδυασμό ελληνικών και κοσμοπολίτικων ποικιλιών.

Για την αλλαγή αυτής της κατάστασης απαιτούνται αναμφίβολα πολλά βήματα από όλους, τόσο από πλευράς εικόνας όσο και από πλευράς ουσίας, ώστε να αναδειχθούν στο μέγιστο οι ιδιαιτερότητες και ο πλούτος των ελληνικών ποικιλιών και να επιτευχθεί η άριστη ποιότητα σταφυλών και οίνων με το μέγιστο φαινολικό και αρωματικό τους δυναμικό.

## 2. ΟΙ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ

---

### 2.1. Γενικά

Τα πολυφαινολικά συστατικά αποτελούν ένα από τα σημαντικότερα κεφάλαια της οινολογίας, καθώς παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εξασφάλιση της ποιότητας των οίνων. Συμβάλλουν στη διαμόρφωση του χρώματος, καθορίζουν τους ιδιαίτερους γευστικούς χαρακτήρες, ενώ πολλά φαινολικά παράγωγα υπεισέρχονται και στους αρωματικούς χαρακτήρες. Επιπλέον, τα πολυφαινολικά συστατικά είναι οι κύριοι υπεύθυνοι για τις θετικές ή αρνητικές μεταβολές της οινικής ποιότητας κατά τις διάφορες φάσεις της παραγωγής, της ωρίμανσης, της συντήρησης και της παλαίωσης των οίνων (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Εξ άλλου, στις πολυφαινολικές ενώσεις αποδίδεται η αποδεδειγμένη πια ευεργετική επίδραση του οίνου, ιδιαίτερα του ερυθρού, στον ανθρώπινο οργανισμό. Οι αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες των συστατικών αυτών είναι πρωταρχικής σημασίας για βιολογικές λειτουργίες, όπως προστασία από καρκινογένεση, νεοπλασίες, γήρανση κυττάρων και καρδιακές διαταραχές.

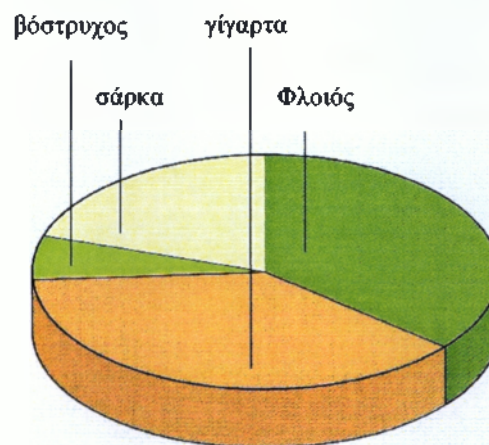
Ολοένα και αυξανόμενος είναι ο αριθμός των επιδημιολογικών μελετών που υποστηρίζουν ότι μια καθημερινή, μικρή, κατανάλωση κρασιού, από ένα μέχρι τρία ποτήρια την ημέρα, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της θνησιμότητας, που οφείλεται σε παθήσεις της στεφανιαίας νόσου, κατά 20 – 60 % σε σχέση με αυτήν που παρατηρείται σε άτομα που δεν πίνουν. Το 'γαλλικό παράδοξο', κατά το οποίο οι Γάλλοι των νότιων κυρίως περιοχών της Γαλλίας ενώ καταναλώνουν τροφές πλούσιες σε λιπαρά, εντούτοις έχουν μικρό ποσοστό καρδιακών παθήσεων, και για το ίδιο επίπεδο παραγόντων κινδύνου, ο αριθμός των καρδιακών νοσημάτων είναι κατά 55% χαμηλότερο στη Γαλλία απ' ότι στις Η.Π.Α., αποδίδεται στην κατανάλωση ερυθρού οίνου.

Άλλες έρευνες με αντικείμενο την επίδραση του ερυθρού οίνου στην HDL ('καλή' χοληστερίνη) και την LDL ('κακή' χοληστερίνη), λιποπρωτεΐνες υψηλής και χαμηλής πυκνότητας αντίστοιχα, έδειξαν ότι αυξάνεται η HDL, αναστέλλεται η οξειδωση της LDL, καταλήγοντας σε μείωσή της στον ορό του αίματος, επιβραδύνεται η αθηρογένεση, ενώ παράλληλα ευνοείται η δραστηριότητα της βιταμίνης C και E. Λειτουργεί επίσης, ως δραστικός αναστολέας της συσσώρευσης αιμοπεταλίων στους μύες, διαμορφώνει συνθέσεις κατάλληλες να είναι προστατευτικές της στεφανιαίας νόσου και αναδειχνει δυναμικές αντικαρκινικές ιδιότητες.

Είναι λογικό επομένως, τα πολυφαινολικά συστατικά να αποτελούν αντικείμενο μελέτης όλο και περισσότερων ερευνητικών εργασιών, με στόχο την πιο ολοκληρωμένη αποσαφήνιση των χημικών δομών των πολυφαινολικών συστατικών και παραγώγων τους,

της βιοσύνθεσής τους και των ιδιοτήτων τους, αλλά και την παραγωγή οίνων καλύτερης ποιότητας.

Οι φαινολικές ενώσεις βρίσκονται στις σταφυλές και μάλιστα, όπως φαίνεται στο Σχήμα, το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών βρίσκεται στους φλοιούς και στα γίγαρτα. Η παρουσία τους στον οίνο οφείλεται λόγω της εκχύλισης ή διάχυσής τους από τα στέμφυλα κατά την οινοποίηση ή λόγω της εκχύλισής τους από δρύινα βαρέλια. Πολύ μικρές ποσότητές τους, τέλος, σχηματίζονται κατά τον μεταβολισμό των ζυμών. Η εφαρμοζόμενη τεχνική οινοποίησης καθορίζει την εκχύλισή τους και τις μετέπειτα αντιδράσεις των εν λόγω μορίων, συνεισφέροντας έτσι με ουσιαστικό τρόπο στην πολυφαινολική σύσταση των οίνων.



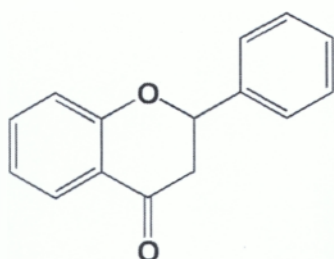
Ποσοστά φαινολικών ουσιών στα μέρη της σταφυλής

(Πηγή: Dominé, 2006)

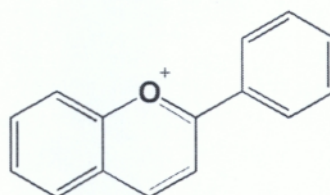
Ο όρος φαινολικές ενώσεις περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό φυτικών συστατικών τα οποία έχουν στο μόριο τους έναν τουλάχιστον αρωματικό δακτύλιο υποκατεστημένο με ένα ή περισσότερα υδροξύλια. Ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις φλαβονοειδείς και τις μη φλαβονοειδείς φαινόλες. Οι πρώτες είναι ουσιαστικά οι πολυμοριακές φαινόλες που προέρχονται από την ίδια μητρική ένωση που είναι η φλαβόνη και διακρίνονται σε δύο μεγάλες ομάδες:

- α) στα παράγωγα της φλαβόνης (κυρίως φλαβονοειδή)
- β) στα παράγωγα του κατιόντος φλαβυλίου (ανθοκυάνες ή ανθοκυανίνες) (Σχ. 3.2).





(α)



(β)

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

Οι μη φλαβονοειδείς φαινόλες είναι ουσιαστικά οι μονομοριακές φαινόλες, όπως το γαλλικό και το καφεϊκό οξύ. (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982, Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Ο όρος πολυφαινόλες περιλαμβάνει επίσης και τα παράγωγα των φαινολικών συστατικών (εστέρες, μεθυλεστέρες, γλυκοζίτες κ.ά.) που προκύπτουν με υποκατάσταση της βασικής τους δομής.

## 2.2 Μη Φλαβονοειδείς Φαινόλες

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τα φαινολικά οξέα ή φαινολοξέα, που είναι μονομοριακά φαινολικά παράγωγα και διακρίνονται σε :

- Βενζοϊκά οξέα (απλή μονοκυκλική φαινόλη)
- Κινναμωμικά οξέα (ένας αρωματικός δακτύλιος πάνω στον οποίο είναι συνδεδεμένη μια πλευρική αλυσίδα τριών ανθράκων)
- Στιλβένια.

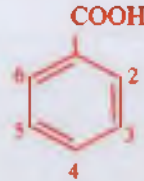
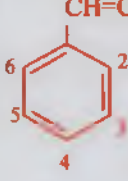
Οι κύριοι εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής στις σταφυλές είναι τα παράγωγα του βενζοϊκού και κινναμωμικού οξέος, των οποίων ένα ή περισσότερα υδρογόνα των ατόμων άνθρακα του δακτυλίου έχουν αντικατασταθεί με υδροξυλομάδες και μεθόξυ ομάδες. Τα φαινολοξέα απαντούν στα χυμοτόπια των κυττάρων του φλοιού και της σάρκας των ραγών ως ετεροζίτες ή εστέρες. Έρευνες έδειξαν ότι το κλάσμα των μη φλαβονοειδών φαινολών είναι μεγαλύτερο στη σάρκα παρά στους φλοιούς και ομοίως μεγαλύτερο σε ερυθρές

ποικιλίες απ' ότι σε λευκές. Στους ερυθρούς οίνους, η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται μεταξύ 100-200 mg/L, ενώ στους λευκούς μεταξύ 10-20 mg/L. Τα φαινολικά οξέα μάλιστα, είναι το κυριότερο φαινολικό συστατικό της σάρκας της ράγας.

Τα **βενζοϊκά οξέα** δε βρίσκονται ελεύθερα στη σταφυλή, αλλά με μορφή σύνθετων χημικών ενώσεων στις οποίες συμμετέχουν και ανθοκυάνες. Συμμετέχουν επίσης στη δομή των ταννινών, αποτελώντας ένα από τα κύρια συστατικά τους. Η σταφυλή περιέχει κυρίως το γαλλικό οξύ, το οποίο βρίσκεται συνήθως, υπό τη μορφή εστέρων των 3-φλαβονολών (κατεχίνες). Τα **κινναμωμικά οξέα** δε βρίσκονται επίσης ελεύθερα στη σταφυλή, αλλά απαντώνται υπό μορφή ενώσεων με τις ανθοκυάνες και με το τρυγικό οξύ.

Στην τρίτη κατηγορία των μη φλαβονοειδών φαινολών ανήκουν τα **στιλβένια**, ενώσεις με δύο βενζολικούς δακτυλίους, οι οποίοι συνδέονται συνήθως με ένα αιθάνιο ή πιθανώς με μια αιθυλενική αλυσίδα. Από τα στιλβένια αξίζει να αναφερθεί η ρεσβερατρόλη (3,5,4-τρι-υδροξυ-στιλβένιο) που βρίσκεται υπό τη μορφή *trans*, καθώς και το παράγωγό της με τη γλυκόζη. Θεωρείται το σπουδαιότερο στιλβένιο της σταφυλής, καθώς στην εν λόγω ουσία αποδίδονται θεραπευτικές, αντικαρκινικές και αντιθρομβωτικές ιδιότητες, αλλά φαίνεται πως παίζει ρόλο και στην αντίσταση των σταφυλών στην προσβολή τους από κρυπτογαμικές ασθένειες, όπως π.χ. ο *Botrytis cinerea*. Είναι ένα αντιοξειδωτικό που καταπολεμά τον καρκίνο, μέσω αναστολής μιας πρωτεΐνης, της NF-kappaB, που προστατεύει τα καρκινικά κύτταρα από την αντικαρκινική δράση της χημειοθεραπείας. Επιπλέον μπλοκάρει και την κυτταρική φλεγμονή που συνδυάζεται με αρθρίτιδες και άλλες νόσους. Η ρεσβερατρόλη βρίσκεται μόνο στους φλοιούς της σταφυλής, συνεπώς μόνο σε ερυθρούς οίνους και εκχυλίζεται κυρίως κατά την αλκοολική τους ζύμωση σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 1 έως 3 mg/L, ανάλογα την ποικιλία.

Τα κυριότερα φαινολοξέα των σταφυλών

Βασικό οξύ	Βασικός τύπος	Όνομασία φαινολοξέων	Θέση πρόσθετων ομάδων	
			- OH	- OCH <sub>3</sub>
Βενζοϊκό		σαλικυλικό οξύ	2	
		π-υδροξυβενζοϊκό οξύ	4	
		γαλλικό οξύ	3, 4, 5	
		πρωτοκατεχινικό οξύ	3, 4	
		βανιλλικό οξύ	4	3
		συριγγικό οξύ	4	3, 5
		γενπσικό οξύ	2, 5	
Κινναμωμικό		π-κουμαρικό οξύ	4	
		καφεϊκό οξύ	3, 4	
		χλωρογενικό οξύ	3, 4	
		φερουλικό οξύ	4	3

### 2.3. Φλαβονοειδείς Φαινόλες

Τα φλαβονοειδή χαρακτηρίζονται από ένα βασικό σκελετό με 15 άτομα άνθρακα του τύπου της φλαβόνης. Στην κατηγορία αυτή των φαινολικών συστατικών των σταφυλών υπάγονται οι φλαβονόλες, οι φλαβανόνες, οι φλαβανονόλες, οι κατεχίνες, οι προκυανιδίνες, οι ανθοκυάνες και τα πολυμερισμένα τους παράγωγα, οι ταννίνες.

#### 2.3.1. Φλαβονόλες

Οι φλαβονόλες ή 3-υδροξυ-φλαβόνες ή ανθοξανθίνες ( λόγω του ανοιχτού κίτρινου χρώματος) απαντούν μόνο στους φλοιούς των ραγών (στις σπιβάδες του υποδέρματος), τόσο των ερυθρών όσο και των λευκών σταφυλών, υπό μορφή γλυκοζύτων στη θέση 3 ή μονογλυκουρονοζύτων-3. Σχηματίζονται με την προσκόλληση στη θέση -3 του κεντρικού δακτυλίου (βενζοπυρόνη) ενός μορίου μονοζαχαρίτη (κυρίως γλυκόζης) ή ενός μορίου γλυκουρονικού οξέος. Αποτελούν τις κίτρινες χρωστικές των φυτών. Στον Πίν. 3.2 παρουσιάζεται ο χημικός τύπος της άγλυκης μορφής των τεσσάρων βασικών φλαβονολών της σταφυλής.

Στη σταφυλή βρέθηκαν οχτώ μονογλυκοζίτες και τρεις διγλυκοζίτες των φλαβονολών, οι οποίοι κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης υδρολύονται εύκολα, με αποτέλεσμα σε οίνους να συναντώνται τα άγλυκα μέρη αυτών. Από τους μονογλυκουρονοζίτες-3 απαντά μόνο εκείνος της κερκετίνης. Οι μορφές των γλυκοζιτών απαντούν σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες, αλλά βρίσκονται και σημαντικές ποσότητες των εστέρων τους με το γλυκουρονικό οξύ. Τα άλλα σάκχαρα που απαντούν είναι η γαλακτόζη, η ξυλόζη και η αραβινόζη. Τόσο οι λευκές όσο και οι ερυθρές ποικιλίες αμπέλου περιέχουν τις ίδιες ποσότητες φλαβονολών, διαφέρουν όμως στην ποιοτική τους σύσταση. Η περιεκτικότητα των φλαβονολών στις σταφυλές ποικίλει από 10–100 mg/Kg ραγών. Στους λευκούς οίνους, λόγω της απουσίας φλοιών κατά την οινοποίηση, απαντούν στην ποσότητα των 1-3 mg/L ανάλογα με την ποικιλία της σταφυλής. Τα παράγωγα της κερκετίνης είναι πάντοτε κυρίαρχα, ενώ αυτά της μυρικετίνης και του γλυκοζίτη-3 της ισοραμνετόλης φαίνεται ότι απαντούν μόνο στις ερυθρές ποικιλίες.

### **2.3.2. Φλαβανόνες**

Οι φλαβανόνες διαφέρουν από τις φλαβονόλες κυρίως λόγω της απουσίας του δραστικού –OH στη θέση 3. Στον Πίν. 3.2 παρουσιάζονται οι δύο σημαντικότερες. Οι φλαβανόνες είναι ελάχιστα διαδεδομένες στη φύση και τα παράγωγά τους δεν είναι συστατικά των σταφυλών, αλλά ανήκουν στα φαινολικά συστατικά του ξύλου της δρυός. Επομένως, η παρουσία τους έχει διαπιστωθεί μόνο σε οίνους που παλαιώσαν σε δρύινα βαρέλια..

### **2.3.3 Φλαβανονόλες**

Οι ενώσεις που ανήκουν στην οικογένεια των φλαβανονολών είναι γλυκοζίτες και ταυτοποιήθηκαν σε φλοιούς λευκών ποικιλιών. Πρόκειται για τη διυδροκερκετίνη και τη διυδροκαμφερόλη και έχουν πολύ ανοιχτό κίτρινο χρώμα. Οι φλαβανονόλες απαντούν επίσης και στους βοστρύχους.

### **2.3.4 Κατεχίνες**

Το σύνολο των φυσικών ουσιών που έχουν τη δομή της 3-φλαβανόλης με δύο –OH στον πλευρικό πυρήνα, είναι γνωστές ως κατεχίνες. Οι ενώσεις αυτές έχουν δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα στις θέσεις 2 και 3 και επομένως παρουσιάζουν τέσσερις οπτικώς ισομερείς μορφές, την (+) και (-) κατεχίνη και την (+) και (-) επικατεχίνη. Όλες οι μορφές είναι γνωστές στη φύση, αλλά στις σταφυλές και στους οίνους, απαντούν κυρίως η (+) κατεχίνη και η (-) επικατεχίνη. Οι κατεχίνες απαντούν κυρίως στους φλοιούς και στα γίγαρτα των ραγών. Στους λευκούς οίνους η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται μεταξύ 10-50 mg/L, ενώ στους ερυθρούς μπορεί να φθάσει 200 mg/L.

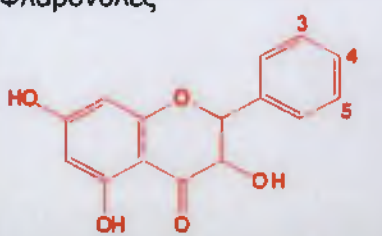
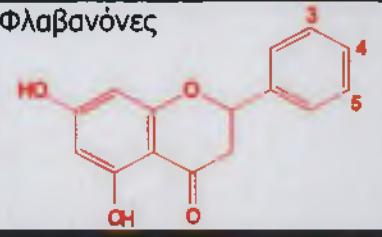
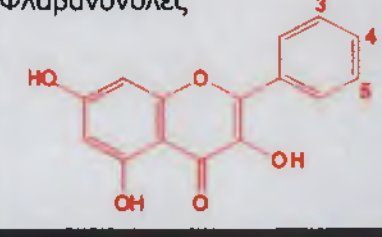
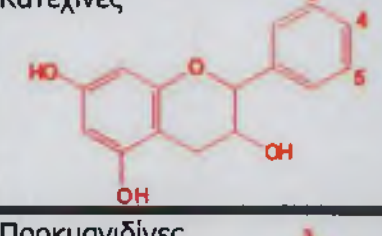
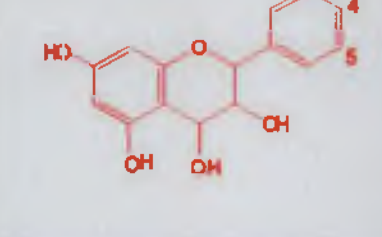
### 2.3.5. Προκυανιδίνες

Από το 1910, ο Laborde επισήμανε την παρουσία άχρωων ουσιών στις σταφυλές και τους οίνους, οι οποίες μετατρέπονται σε ανθοκυάνες με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον. Γι' αυτό και τις ονόμασε λευκοανθοκυάνες. Αργότερα, καθορίστηκε η δομή τους και αποδείχθηκε ότι πρόκειται για τις 3,4-φλαβανοδιόλες, οι οποίες είναι αφυδρογονωμένες κατεχίνες. Επικράτησε για τις ουσίες αυτές ο όρος προκυανιδίνη, λόγω του σχηματισμού κυανιδίνης. Οι αφυδρογονώσεις μπορούν να συνεχισθούν με συνενώσεις περισσότερων μορίων προς σχηματισμό συμπυκνωμένων προκυανιδινών. Τα μόρια της κατεχίνης έχουν την τάση να ενώνονται μεταξύ τους ή με μόρια της επικατεχίνης προς διμερείς προκυανιδίνες, οι οποίες με τη σειρά τους ενώνονται προς μεγαλύτερα μόρια.

Οι ενώσεις αυτές σπαντούν στους φλοιούς, κυρίως όμως στα γίγαρτα των ραγών. Κατά την ωρίμανση και παλαίωση των οίνων, οι προκυανιδίνες ενώνονται μεταξύ τους, καθώς και με άλλα μόρια, προς σχηματισμό πολυμερών μεγαλύτερου μοριακού βάρους (2000-3000), που αντιστοιχούν στις συμπυκνωμένες ταννίνες. Αντίθετα από τις ανθοκυάνες και φλαβονόλες, δεν έχουν τη μορφή γλυκοζιτών, μπορούν όμως να ενωθούν με πολυσακχαρίτες των σταφυλών και να εκχυλιστούν ως σύμπλοκα κατά την οινοποίηση.

Από έρευνες που έγιναν σχετικά με την παρουσία κατεχινών και προκυανιδινών σε σταφυλές, διαπιστώθηκε ότι από όλα τα μέρη της σταφυλής, τα γίγαρτα είναι αυτά που περιέχουν τις περισσότερες κατεχίνες (Μ.Ο. 65%) και προκυανιδίνες (Μ.Ο. 56%). Οι βόστρυχοι και οι φλοιοί δεν παρουσιάζουν μεταξύ τους μεγάλες διαφορές από πλευράς μέσων όρων (περίπου 20% και για τις κατεχίνες και για τις προκυανιδίνες), ενώ ο χυμός είναι απαλλαγμένος αυτών των ουσιών. Επομένως, είναι φανερό ότι οι πρόδρομοι των συμπυκνωμένων ταννινών που διαμορφώνουν τη δομή και το 'σώμα' των ερυθρών οίνων και καθορίζουν την αντοχή τους στο χρόνο, βρίσκονται στα γίγαρτα.

Οι φλαβονοειδείς φαινόλες της σταφυλής

Βασική ένωση	Βασικός τύπος	Άγλυκο φαινολικό παράγωγο	Θέση πρόσθετων ομάδων	
			- OH	- OCH <sub>3</sub>
Φλαβονόλες 		καμφερόλη	4	
		κερκετίνη	3, 4	
		μυρικετίνη	3, 4, 5	
		ισοραμνετόλη	4	3
Φλαβανόνες 		Ναριγγενίνη	4	
		Εσπεριτίνη	3	4
Φλαβανονόλες 		διυδροκαμφερόλη	4	
		διυδροκερκετίνη	3, 4	
Κατεχίνες 		κατεχίνη	3, 4	
		γαλλοκατεχίνη	3, 4, 5	
Προκυανιδίνες 		προκυανιδίνη	3, 4	
		προδελφινιδίνη	3, 4, 5	
		προμαλβιδίνη	4	3, 5
		προπετουνιδίνη	4, 5	3

Άλλο ένα σημαντικό συμπέρασμα αυτής της έρευνας είναι πως οι κατεχίνες και οι προκυανιδίνες που απαντούν στα διάφορα μέρη της σταφυλής δεν έχουν την ίδια σύσταση. Έτσι, οι βόστρυχοι περιέχουν σχεδόν αποκλειστικά (+) κατεχίνη, και ενώ δεν είναι πλούσιοι σε προκυανιδίνες, επικρατούν οι ακυλωμένες προκυανιδίνες, που αντιπροσωπεύουν 50-74% των ολικών προκυανιδινών των βοστρύχων και είναι υπεύθυνες για τη στυφή γεύση τους. Στα γίγαρτα η (-) επικατεχίνη συναγωνίζεται σε μεγάλο βαθμό την (+) κατεχίνη και είναι το

πλουσιότερο στερεό μέρος της σταφυλής σε προκυανιδίνες. Στους φλοιούς βρίσκεται σε υψηλό ποσοστό η (+) κατεχίνη, διμερείς προκυανιδίνες, καθώς και τριμερή και τετραμερή παράγωγά τους, που σε ορισμένες ποικιλίες αντιπροσωπεύουν υψηλό ποσοστό της ολικής περιεκτικότητας σε προκυανιδίνες.

### 2.3.6. Ταννίνες

Οι ταννίνες απαντούν στα στερεά μέρη της σταφυλής (γίγαρτα μέχρι 65%, βόστρυχοι μέχρι 22%, φλοιοί μέχρι 12% και σάρκα μόλις 1%) και από χημική άποψη είναι μεγαλομόρια με φαινολικό δακτύλιο, που προκύπτουν από τον πολυμερισμό στοιχειωδών μορίων με φαινολική ομάδα. Εξ ορισμού, είναι ουσίες ικανές να δώσουν σταθερές ενώσεις με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες. Για να δώσουν σταθερές ενώσεις με τις πρωτεΐνες θα πρέπει να είναι ογκώδεις όχι όμως υπερβολικά, γιατί σ' αυτή την περίπτωση ενδέχεται να μη μπορούν να ενωθούν με τις δραστικές θέσεις των πρωτεϊνών. Τα Μ.Β. των δραστικών ταννινών κυμαίνονται από 600 έως 3.500 (.

Στις ταννίνες των σταφυλών γίνεται διαχωρισμός μεταξύ των ταννινών των γιγάρτων και του φλοιού. Στο φλοιό οι ταννίνες είτε εντοπίζονται στα χυμοτόπια, σχηματίζοντας πυκνά συμπλέγματα στα κύτταρα που είναι κοντά στην επιδερμίδα, είτε είναι ισχυρά συνδεδεμένες με την πρωτεΐνο-φωσφολιπιδική μεμβράνη, είτε είναι ενωμένες με το κυτταρικό τοίχωμα. Στα γίγαρτα βρίσκονται στην εφυμενίδα και στον κερατοειδή ιστό του κελύφους και αποδεσμεύονται στο περιβάλλον μόνο όταν η επιδερμίδα γίνει διαλυτή.

Ανάλογα με τη φύση της βασικής μονάδας, οι ταννίνες διακρίνονται σε συμπυκνωμένες (ή ταννίνες της κατεχίνης) και σε υδρολυόμενες (ή ταννίνες του γαλλικού οξέος). Η μεγάλη διαφοροποίηση στη δομή των ενώσεων – διμερείς, τριμερείς, ολιγομερείς, συμπυκνωμένες – εξηγεί την παρουσία, στις σταφυλές των διαφόρων ποικιλιών και στους αντίστοιχους οίνους, ταννινών με διαφορετικές ιδιότητες, ιδίως γευστικές. Η θέρμανση των ταννινών σε όξινο περιβάλλον οδηγεί στο σχηματισμό κυρίως ερυθρής κυανιδίνης, αποδίδοντάς τους τον όρο προκυανιδίνες.

Οι **υδρολυόμενες ταννίνες** αποτελούνται από ένα μόριο σακχάρου, κυρίως γλυκόζη, πάνω στο οποίο προσκολλώνται διάφορες φαινολικές ενώσεις, κυρίως γαλλικό και ελλαγικό οξύ. Αναφέρονται συχνά και σαν γαλλοταννίνες ή ελλαγικές ταννίνες. Δεν περιέχονται στη σταφυλή, αλλά βρίσκονται στους οίνους, καθώς αποτελούν τις κύριες εμπορικές ταννίνες που χρησιμοποιούνται στις διάφορες κατεργασίες τους και αφθονούν στο ξύλο της δρυός.

Οι σημαντικότερες υδρολυόμενες ταννίνες που υπάρχουν στο ξύλο της δρυός που χρησιμοποιείται για την κατασκευή βαρελιών είναι η βεσκαλαγίνη και η κασταλαγίνη, οι οποίες με μερική υδρόλυση δίνουν μικρότερα μόρια, τη βεσκαλίνη και την κασταλίνη. Η

σύνθεση γενικά των ελλαγικών ταννινών που εκχυλίζονται από το ξύλο εξαρτάται από τα είδη βελανιδιάς. Στα είδη της ευρωπαϊκής βελανιδιάς υπάρχουν τέσσερα μονομερή και τέσσερα διμερή ελλαγικών ταννινών, ενώ στο αμερικάνικο είδος δεν ανιχνεύονται διμερή.

Οι **συμπυκνωμένες ταννίνες** είναι οι φυσικές ταννίνες της σταφυλής, που απαντώνται σε όλα τα στερεά μέρη της και προέρχονται από τον πολυμερισμό της 3-φλαβανόλης (κατεχίνης), και συγκεκριμένα της (+) κατεχίνης και της (-) επικατεχίνης, αλλά και της 3,4-φλαβανοδιόλης (προκυανιδίνης). Τα μόρια αυτών των φλαβονοειδών φαινολών μπορεί να είναι ακυλιωμένα ή γλυκοζυλιωμένα. Αποτελούνται από περισσότερα των δέκα μορίων φλαβανολών με Μ.Β. μεγαλύτερο του 3.000. Στους οίνους εκχυλίζονται κατά την παραμονή του γλεύκους με τα στέμφυλα. Η περιεκτικότητα ενός ερυθρού οίνου σε ταννίνες εξαρτάται από την ποικιλία και τις συνθήκες οινοποίησης και κυμαίνεται μεταξύ των 1-4 g/L. Στην περίπτωση των λευκών οίνων επηρεάζεται από την ένταση της απολάσπωσης και είναι της τάξης των 100 mg/L ή 200-300 mg/L σε μη απολασπωμένα γλεύκη.

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες αποτελούν ουσιαστικά το 'σώμα' του οίνου. Αντιπροσωπεύουν το 30-60 % των ολικών φαινολικών παραγώγων και το ποσοστό τους αυξάνεται με την ηλικία του οίνου. Οι αλυσίδες τους σχηματίζουν ένα είδος σκελετού, στον οποίο προστίθενται και άλλα μόρια, όπως πολυσακχαρίτες, ανόργανα στοιχεία ή μόρια νερού.

Τα χαρακτηριστικά των ταννινών είναι επομένως το Μ.Β., ο αριθμός και το είδος των πολυμερών. Η ομάδα έρευνας του Ribéreau-Gayon (2000), ταυτοποίησε τους διαφορετικούς τύπους των ταννινών στους φλοιούς, στα γίγαρτα και στους βοστρύχους για διάφορες ποικιλίες και για τα τρία στάδια ανάπτυξης της ράγας. Βρέθηκε ότι οι ταννίνες των γιγάρτων είναι προκυανιδίνες με σχετικά μικρό βαθμό πολυμερισμού στο στάδιο του περκασμού, που αυξάνεται κατά την πορεία ωρίμανσης και είναι χαρακτηριστικές για την έντονη στυπτικότητα τους. Οι ταννίνες των φλοιών έχουν πιο πολύπλοκη δομή και η μεταβολή του βαθμού πολυμερισμού είναι μικρή. Είναι στην πλειονότητά τους διμερείς και τριμερείς προκυανιδίνες και κατά την πορεία ωρίμανσης βαθμιαία απενεργοποιούνται με πρωτεΐνες, χάνοντας την στυπτικότητα και επιθετικότητα τους. Βρέθηκαν επίσης, αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις συμπλοκών ταννινών – πολυσακχαριτών και ταννινών – πρωτεϊνών που δίνουν την αίσθηση της στρογγυλότητας, ενώ ο συνδυασμός ανθοκυανών και ταννινών τους δίνει μια ιδιαίτερη πικράδα. Οι ταννίνες των βοστρύχων είναι πολυμερισμένες προκυανιδίνες με παρόμοια συμπεριφορά των ταννινών των γιγάρτων και παρόμοιας έντονης στυπτικότητας.

### **2.3.7 Ανθοκυάνες**

Οι ανθοκυάνες αποτελούν ίσως τη σημαντικότερη κατηγορία των φαινολικών συστατικών της σταφυλής, καθώς είναι οι ερυθρές χρωστικές στις οποίες οφείλουν το πορφυρό, ερυθρό, πορτοκαλί, κυανό ή ιώδες χρώμα τους. Απαντούν μόνο στο φλοιό των



ραγών των *cv vinifera*, πλην των 'βαφικών ποικιλιών' στις οποίες βρίσκονται στη σάρκα των ραγών (π.χ. *Alicante bouschet*) ή ορισμένων ραγών σε στάδιο υπερωρίμανσης, λόγω γήρανσης κυττάρων και διάχυσης χρωστικών στη σάρκα. Είναι επίσης παρούσες στα φύλλα, κυρίως κατά το τέλος της περιόδου ανάπτυξης, όπου και χρωματίζονται ερυθρά. Στις περισσότερες λευκές ποικιλίες, οι ανθοκυάνες απουσιάζουν τελείως (π.χ. *Sauvignon blanc*, *Chardonnay*), ενώ σε ορισμένες απαντούν σε ίχνη (π.χ. *Pinot blanc*, *Ugni blanc*) (Ribéreau-Gayon et al., 2000). Από τον ποσοτικό προσδιορισμό των ολικών ανθοκυανών στους φλοιούς των πιο διαδεδομένων ελληνικών ερυθρών ποικιλιών, προέκυψε ότι αυτές κυμαίνονται από 100 mg μέχρι 1.500 mg/Kg ραγών.

Συγκεκριμένα, η σύνθεση και αποθήκευση των ανθοκυανών γίνεται κυρίως στα χυμοτόπια των κυττάρων της πρώτης υποδερμικής στιβάδας των φλοιών της ράγας των ερυθρών σταφυλών. Οι επόμενες δύο υποδερμικές στιβάδες μπορεί να περιέχουν μικρά ποσά ανθοκυανών τα οποία τείνουν στο ελάχιστο έως την έκτη υποδερμική στιβάδα όπου σπάνια εμφανίζεται χρωματισμός. Οι ανθοκυάνες αρχίζουν να εμφανίζονται στο στάδιο του περκασμού. Τη στιγμή αυτή, οι πράσινοι καρποί χάνουν τη χλωροφύλλη και αρχίζουν να χρωματίζονται. Καθώς οι σταφυλές ωριμάζουν καταλαμβάνουν αυξανόμενο χώρο στο κυτόπλασμα. Η συγκέντρωση των ανθοκυανών παρουσιάζει μια θετική μεταβολή από το εξωτερικό προς το εσωτερικό μέρος της ράγας, καθώς τα γειτονικά κύτταρα της σάρκας είναι περισσότερο χρωματισμένα από αυτά της επιδερμίδας.

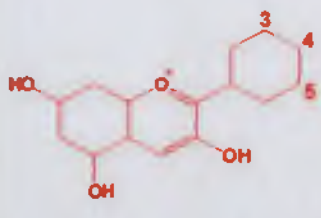
Οι ανθοκυάνες είναι ετεροζίτες, των οποίων το άγλυκο μέρος είναι υδροξυλιωμένο και μεθυλιωμένο παράγωγο του φαινυλ-2-βενζοπυρυλίου και το σάκχαρο είναι πάντα αλδόζη, κυρίως, γλυκόζη (ενίοτε αραβινόζη, ραμνόζη, γαλακτόζη, ξυλόζη). Στα σταφύλια και στους οίνους απαντούν ανάλογα με την υποκατάσταση του πλευρικού δακτυλίου, πέντε είδη ανθοκυανών. Αυτά τα μόρια είναι πολύ πιο σταθερά υπό μορφή γλυκοζιτών (ανθοκυάνες) από ότι υπό μορφή άγλυκου (ανθοκυανιδίνες), ώστε τα τελευταία να μην απαντούν ελεύθερα στη φύση. Οι ανθοκυανιδίνες διαφέρουν μεταξύ τους μόνο ως προς τον αριθμό των -OH και -CH<sub>3</sub> που υπεισέρχονται στον πλευρικό δακτύλιο. Ο αριθμός αυτός επηρεάζει τόσο τη σταθερότητα της ανθοκυάνης όσο και το χρώμα της.

Από τις ανθοκυανιδίνες, η πιο διαδεδομένη στη φύση είναι η κυανιδίνη, παρ' όλο που είναι, όπως και η δελφινιδίνη, η πιο ασταθής, λόγω φαινολικών -OH σε ο-θέση. Η μαλβιδίνη επικρατεί σε ποσοστό που ανάλογα με την ποικιλία κυμαίνεται από 50% (*Sangiovese*) μέχρι και 90% (*Grenache*). Δικαιολογημένα λοιπόν θεωρείται η βάση του χρώματος των ερυθρών σταφυλιών και οίνων, και της έχει αποδοθεί από πολλούς ο χαρακτηρισμός οινίνη .

Στις σταφυλές των ποικιλιών *Vinifera* βρίσκονται μόνο μονογλυκοζίτες των ανθοκυανιδινών,. Αντίθετα, σε είδη και ποικιλίες των διαφόρων γενών της βορειο-

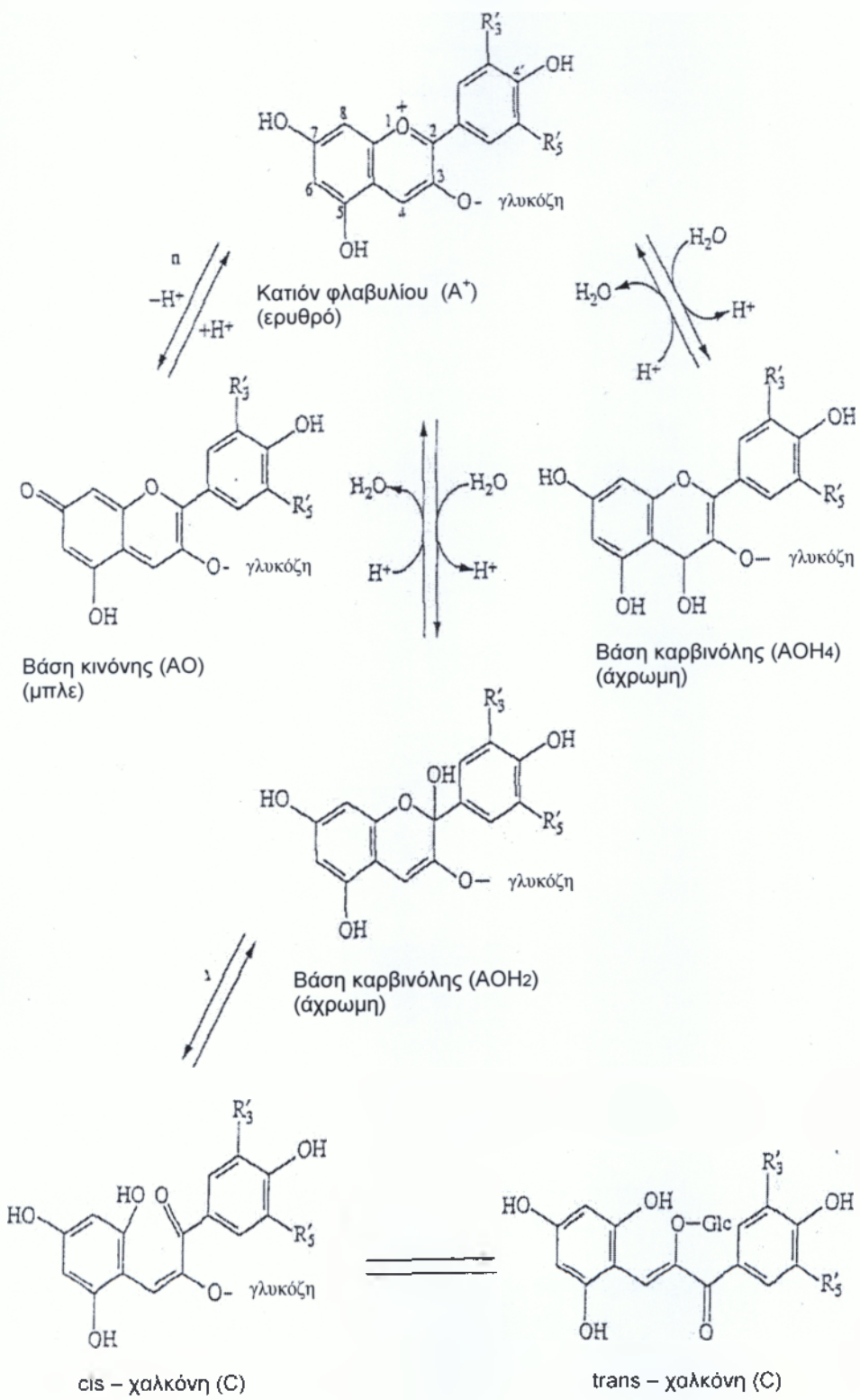
αμερικανικής ηπείρου, όπως τα είδη *Vitis riparia* και *Vitis rupestris*, οι παραπάνω ενώσεις απαντούν ως διγλυκοζίδες. Η προσκόλληση του σακχάρου γίνεται στη θέση 3 του μορίου της ανθοκυανιδίνης ή για την περίπτωση των διγλυκοζιδών στις θέσεις 3 και 5 (Κουράκου-Δραγώνα, 1998, Σουφλερός, 2000/α). Η παρουσία των διγλυκοζιδών σε οίνους αποκαλύπτει και την προέλευσή τους (ευρωπαϊκές ποικιλίες ή διάφορα υβρίδια). Από τις ελληνικές ποικιλίες αμπέλου έχει αναφερθεί η παρουσία διγλυκοζιδών μόνο στη cv Κολλινιατικό.

Οι ανθοκυανιδίνες της σταφυλής

Βασική ένωση	Βασικός τύπος	Άγλυκο φαινολικό παράγωγο	Θέση πρόσθετων ομάδων	
			- OH	- OCH <sub>3</sub>
		κυανιδίνη	3	
		δελφινιδίνη	3, 5	
		μαλβιδίνη		3, 5
		πετουνιδίνη	5	3
		παιονιδίνη		3

Κατά τα τελευταία στάδια ωρίμανσης της σταφυλής, σχηματίζονται και οι ακυλιωμένες μορφές των ανθοκυανών, που είναι αρκετά διαδεδομένες στη φύση. Σε αυτές τις χρωστικές, το -OH της θέσης 6 του σακχάρου, είναι εστεροποιημένο με ένα οργανικό οξύ της αλειφατικής σειράς (π.χ. οξικό οξύ) ή της αρωματικής (π.χ. π-κουμαρικό οξύ, καφεϊκό οξύ). Συνήθης στις ελληνικές ερυθρές ποικιλίες αμπέλου είναι η παρουσία του μονογλυκοζιτη-3 της μαλβιδίνης, ακυλιωμένου με οξικό οξύ, κυρίως όμως με π-κουμαρικό οξύ (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Οι ελεύθερες ανθοκυάνες απαντούν στα χυμοτόπια με τέσσερις διαφορετικές μορφές που βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους.



Ισορροπία ανάμεσα στις διαφορετικές μορφές των ελεύθερων ανθοκυανών

Οι μορφές αυτές διακρίνονται σε:

- κατιόντα του φλαβυλίου με ερυθρό χρώμα ( $A^+$ )
- άνυδρες βάσεις, χρώματος ιώδους (AO)
- άχρωμες ψευδοβάσεις (AOH)
- χαλκόνες, πολύ ανοιχτού κίτρινου χρώματος (C)

Κάθε ένα από τα παραπάνω μοριακά είδη έχει έναν αριθμό ταυτομερών μορφών στις οποίες μετατρέπεται ταχέως. Επιπλέον, οι χαλκόνες εμφανίζονται είτε με την *-cis* είτε με την *-trans* μορφή, κάτι που δημιουργεί ακόμη μεγαλύτερη πολυπλοκότητα.



### **3. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ**

---

Είναι σημαντικό για παραγωγή προϊόντων, σταφυλών και κυρίως οίνων, να καθορίζεται το φαινολικό δυναμικό των σταφυλών. Μια ώριμη, καλής ποιότητας σταφυλή χαρακτηρίζεται από φλοιούς πλούσιους σε ανθοκυάνες και ταννίνες με πολύπλοκη δομή και σχετικά ανενεργές με τα άλλα συστατικά, με μεγάλο βαθμό εκχυλισματικότητας, και από γιγάρτα με μικρό ποσοστό πολυμερισμένων ταννινών που αντιδρούν ισχυρά με πρωτεΐνες.

Γενικά, η αναλογία των φαινολικών συστατικών της ράγας και κατ' επέκταση του οίνου, εξαρτάται από την ποικιλία, το βαθμό ωριμότητας της σταφυλής, τις εδαφο-κλιματικές συνθήκες, τις καλλιεργητικές τεχνικές, αλλά και την τεχνική οινοποίησης (Arozarena et al., 2000).

#### **3.1 Ποικιλία**

Ο χρόνος ωρίμανσης των σταφυλών, καθώς και η ποιότητα και η σύσταση αυτών, αλλά και του παραγόμενου οίνου, εξαρτώνται σημαντικά από την ποικιλία της σταφυλής και ειδικότερα από τον καλλιεργούμενο κλώνο. Έτσι, οι επιμέρους χαρακτήρες ποιότητας θα προσδιορίζονταν ακριβέστερα αν αναφέρονταν σε κάθε συγκεκριμένο κλώνο. Μέχρι σήμερα όμως, δεν έχει πραγματοποιηθεί κλωνική επιλογή, επομένως οι αναλύσεις θα αναφέρονται στην πολυκλωνική ποικιλία.

Σε γενικές γραμμές, η περιεκτικότητα των φαινολικών συστατικών είναι μεγαλύτερο σε ερυθρές ποικιλίες απ' ότι σε λευκές. Όσον αφορά τις φλαβονόλες, από ποικιλία σε ποικιλία διαφέρει η ποσοτική και η ποιοτική τους σύσταση (Andrade et al., 2001), για παράδειγμα η μυρικετίνη απαντά μόνο στις ερυθρές ποικιλίες. Η συγκέντρωση επίσης, των κατεχινών και προκυανιδινών διαφέρει σημαντικά, με ιδιαίτερα πλούσιες τις ποικιλίες με μεγάλο ποσοστό γιγάρτων λόγω μικρών ραγών, όπως το Pinot noir ή με μεγάλο αριθμό γιγάρτων ανά ράγα σταφυλών, όπως το Ξινόμαυρο (Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Κάθε ποικιλία χαρακτηρίζεται από τον ανθοκυανικό της πλούτο, αλλά και από το ποσοστό και το είδος των πολυμερισμένων ταννινών, καθώς ο βαθμός πολυμερισμού εξαρτάται από την ποικιλία της σταφυλής. (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

Άλλες ποικιλίες έχουν μία φυσική χαμηλή συγκέντρωση (Cabernet Sauvignon) και άλλες χαρακτηρίζονται από υψηλά επίπεδα ταννινών (Cabernet Franc, Pinot noir) (Ribéreau-Gayon et al., 2000). Για παράδειγμα, το Αγιωργίτικο, η Μανδηλαριά και η Μαυροδάφνη χαρακτηρίζονται από έντονο χρώμα και ως πλούσιες ανθοκυανικά ερυθρές ποικιλίες, ενώ από

λευκές ποικιλίες το Ασύρτικο και η Βηλάνια παρουσιάζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες σε σχέση με το Σαββατιανό και το Sauvignon blanc (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982).

### **3.1.1 ΓΝΩΣΤΟΤΕΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΣΤΑΦΥΛΙΩΝ**

#### **3.1.1.1 ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ**

**Cabernet Sauvignon (ερυθρή):** Είναι ο πατριάρχης της οικογένειας των Cabernet. Είναι ποικιλία που ωριμάζει σχετικά πρώιμα και γι' αυτό ταιριάζει σε σχετικά θερμές περιοχές. Βγάζει κρασιά σκουρόχρωμα, γεμάτα τανίνη, με άρωμα κέδρου, μενεξέ, καπνού και μαύρης σταφίδας, γεμάτη γεύση, σταθερή δομή και είναι κατάλληλα για μακρόχρονη αποθήκευση σε δρύινα βαρέλια.

**Merlot (ερυθρή):** Είναι γνωστά από τη σύνδεση τους με τα κρασιά του Μπορντώ. Είναι πρώιμα και παράγει κρασιά με σχετικά υψηλό αλκοολικό βαθμό, χαμηλή οξύτητα, βελούδινα και είναι χαμηλότερα σε τανίνη από το Cabernet Sauvignon για αυτό αυτές οι ποικιλίες σταφυλιών χρησιμοποιούνται σαν συμπλήρωμα ή μια στις ιδιότητες της άλλης. Τα αρώματα θυμίζουν κόκκινα φρούτα, όπως κεράσια αλλά μερικές φορές και κόκκινη σταφίδα.

**Pinot Noir (ερυθρή):** Είναι το κόκκινο σταφύλι της Βουργουνδίας και είναι πρώιμη ποικιλία. Τα κρασιά που παράγει σε γενικές γραμμές είναι πιο λεπτά και πιο πλούσια σε γεύση, καθόλου βαριά. Είναι λιγότερο ξινό και τανικό από αυτό των Cabernet. Το χρώμα του δεν είναι υπερβολικό, δεδομένου ότι ο χυμός της ποικιλίας είναι άχρωμος μπορεί να δώσει λευκά και ρόζε κρασιά.

**Syrah (ερυθρή):** Είναι ποικιλία εκλεκτής ποιότητας με την προϋπόθεση ότι η παράγωγή είναι μικρή. Δίνει κρασί με υψηλό αλκοολικό βαθμό, τανικό, με σώμα, βαθύ χρώμα και πλούσιο άρωμα. Απαιτεί μακρά ωρίμανση στο μπουκάλι επί ορισμένο χρόνο. Αναγνωρίζεται εύκολα από το πικάντικο και καυτό άρωμα, το οποίο προέρχεται από ωριμασμένα στον ήλιο φρούτα με άρωμα βατόμουρου, βιολέτας, αγριόχορτων, γλυκόριζας και διαφόρων καρυκευμάτων.

**Chardonnay (λευκή):** Από τα πιο γνωστά κρασιά της Βουργουνδίας και της Κομπανίας. Είναι σχετικά πρώιμη ποικιλία. Θεωρείται η εκλεκτικότερη ποικιλία για παραγωγή λευκών ξηρών κρασιών. Παράγει κρασί δροσερό και ευχάριστο όταν δεν ωριμάζει σε δρύινα βαρέλια, τα αρώματα που ξεχωρίζουν είναι εξωτικά φρούτα, ροδάκινο, πεπόνι, ανανάς και

εσπεριδοειδή. Όταν ωριμάσει γίνεται πλούσιο, αφράτο με χαρακτηριστική γεύση και άρωμα, τα οποία θυμίζουν φρεσκοψημένο ψωμί, αλειμμένο με βούτυρο.

**Riesling (λευκή):** Είναι ηρώμη ποικιλία. Είναι πιο λεπτή από όλες τις αρωματικές ποικιλίες. Έχει καλή γευστική ισορροπία. Μπορεί να δώσει ξηρά κρασιά με καλή ισορροπία και αυξημένη πολυπλοκότητα. Τα νέα Riesling είναι δροσερά έχουν γεύση φρούτων και θυμίζουν άνθη και χορταρικά τα αρώματα τους θυμίζουν φρέσκα μήλα και εσπεριδοειδή. Ενώ τα ώριμα ξεχωρίζουν από τη γεύση και το άρωμα τους τα οποία τείνουν προς το μέλι και τα πλήρως ανθισμένα λουλούδια.

**Sauvignon Blanc (λευκή):** Είναι το πλέον γνωστό σταφύλι, το οποίο παράγει εξαιρετικά κρασιά στις περιοχές του Μπορντό, Λίγηρα αλλά είναι και πολύ φημισμένα τα κρασιά τις Νέας Ζηλανδίας. Έχει καλύτερη γεύση όταν είναι νέο. Τα κρασιά του Sauvignon Blanc αποκαλύπτουν τα αρώματα της μαύρης σταφίδας και του φραγκοστάφυλου και συνδυάζουν την φρέσκια οξύτητα με ασυναγώνιστους μεταλλικούς τόνους.

**Chenin Blanc (λευκή):** Διάσημη γαλλική ποικιλία με καταγωγή από τον Λίγηρα. Έχει δροσερή οξεία γεύση, η οποία εκτιμάται στους ξηρούς και αφρώδεις οίνους. Στα γλυκά κρασιά έχει λεπτή οξύτητα και διατηρούνται επί 30 και πλέον χρόνια. Όταν ωριμάσουν πλήρως τα αρώματα που ξεχωρίζουν είναι μέλι, ροδάκινο, βερίκοκο, αρωματικά άνθη, φουντουκιά και πολλά άλλα αναλόγως με το έδαφος στο οποίο καλλιεργήθηκαν.

### 3.1.1.2 ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ

**Αγιωργίτικο (ερυθρή):** Η πιο ευγενική ελληνική ποικιλία μαζί με το Ξυνόμαυρο. Καλλιεργείται σχεδόν αποκλειστικά στην περιοχή της Νεμέας και δίνει διαφορετικού τύπου κρασιά, ανάλογα στο υψόμετρο στο οποίο καλλιεργείται. Κάτω από τα 300μ. το σταφύλι ωριμάζει γρήγορα, η οξύτητα είναι πολύ χαμηλή και είναι πιο κατάλληλο για παραγωγή ερυθρών επιδόρπιων οίνων. Τα κρασιά είναι βαθύχρωμα με έντονο φρουτώδη χαρακτήρα.

**Ξυνόμαυρο (ερυθρή):** Η κυρίαρχη ερυθρή ποικιλία του μακεδονικού αμπελώνα. Δίνει κρασιά βαθύχρωμα και με υψηλή οξύτητα. Το κρασί διακρίνεται για τον τανικό χαρακτήρα και την σχετική έλλειψη χρώματος.

**Μανδηλαριά (ερυθρή):** Η κυρίαρχη ερυθρή ποικιλία του αιγαιοπελαγίτικου αμπελώνα. Κύριο χαρακτηριστικό της είναι ο βαφικός χαρακτήρας. Δίνει κρασιά μέτρια σε ποιότητα. Συνήθως χρησιμοποιείται για καλύτερα αποτελέσματα σε συνδυασμό με άλλες

αιγαιοπελαγίτικες ποικιλίες όπως το Κοτσιφάλι στην Κρήτη και η Μαλβαζία στην Πάρο.

**Μαυροδάφνη (ερυθρή):** Κλασσική ελληνική ποικιλία που καλλιεργείται κατά κύριο λόγο στην Πελοπόννησο κοντά στην Πάτρα και σε μικρές ποσότητες στην Κεφαλονιά. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή γλυκών κρασιών και συμμετέχει σε μικρό ποσοστό μαζί με άλλες ποικιλίες στην παραγωγή ξηρών κρασιών. Το κρασί που βγαίνει από σταφύλια της ποικιλίας αυτής, διακρίνεται για το ξεχωριστό του άρωμα που με το πέρασμα του χρόνου εξελίσσεται σε εντυπωσιακό μπουκέτο.

**Κοτσιφάλι (ερυθρή):** Ποικιλία πλούσια σε σάκχαρα, πτωχή σε οξύτητα, χρώμα και ταννίνες. Καλλιεργείται κυρίως στην Κρήτη, στο νομό Ηρακλείου. Το Κοτσιφάλι δίνει κρασί με ευχάριστη γεύση και άρωμα, αλλά χωρίς σταθερό χρώμα. Για το λόγο αυτό, στους ΟΠΑΠ οίνους «Αρχάνες» και «Πεζά», το Κοτσιφάλι συνοινοποιείται με τη βαφική ποικιλία «Μαντηλαριά».

**Λήμνιο (ερυθρή):** Ποικιλία που καλλιεργείται κυρίως στα νησιά του βορείου Αιγαίου και τη Χαλκιδική. Από το Λημνιό παράγονται λεπτά κόκκινα κρασιά που στερούνται "σώματος". Στη Χαλκιδική συνοινοποιούνται με τα Cabernets (Franc και Sauvignon).

**Σαββατιανό (λευκή):** Η κυρίαρχη ελληνική ποικιλία, από άποψη όγκου καλλιέργειας. Καταλαμβάνει τον κύριο όγκο των αμπελουργικών εκμεταλλεύσεων της Στερεάς και της Εύβοιας και είναι η μοναδική λευκή ποικιλία που καλλιεργείται στην Αττική. Κύριο χαρακτηριστικό της είναι η έλλειψη οξύτητας που την καταδικάζει στο να μην μπορεί να δώσει κρασιά πολύ υψηλής ποιότητας. Χρησιμοποιείται κατά κόρον για την παραγωγή ρετσίνας.

**Ροδίτης (λευκή):** Ροδόχρους ποικιλία, που καλλιεργείται στην ηπειρωτική Ελλάδα, στην Πελοπόννησο, στην περιοχή της Αγχιάλου, στη Μακεδονία και αλλού. Ευδοκίμει καλύτερα σε σχετικά μεγάλα υψόμετρα, ωριμάζει σχετικά αργά και χαρακτηρίζεται από ικανοποιητική οξύτητα.

**Ασύρτικο (λευκή):** Ποικιλία υψηλών προδιαγραφών, που δίνει υψηλές οξύτητες παρά το θερμό κλίμα των περιοχών στις οποίες καλλιεργείται. Είναι ευοξειδωτη και απαιτεί προσοχή στην οινοποίηση. Δεν διακρίνεται για έντονα αρωματικό δυναμικό. Το ασύρτικο που καλλιεργείται, κυρίως στη Σαντορίνη, χρησιμοποιείται και για την παραγωγή γλυκών κρασιών τύπου λιαστού. Το Visanto είναι ένα κλασικό παράδειγμα. Ακόμα χρησιμοποιείται για



βελτίωση της οξύτητας σε συνοινοποίηση με άλλες ποικιλίες.

**Μοσχοφίλερο (λευκή):** Οικογένεια ποικιλιών (φιλέρια) με λευκό, κίτρινο ή ροζέ χρώμα. Καλλιεργείται σχεδόν αποκλειστικά στο κέντρο της Πελοποννήσου, στο νομό Αρκαδίας. Δίνει κρασιά ισορροπημένα με ικανοποιητική οξύτητα και άρωμα. Τα κρασιά με χαρακτηριστικά αρώματα μοσχάτου προέρχονται μόνο από το ροδόχρουν Μοσχοφίλερο.

**Ποικιλίες λιγότερο διαδεδομένες:** Αθήρι, Αϊδάνι, Βερτζαμί, Βηλάνα, Βλάχικο, Γουστουλίδι, Ζακυνθινό, Θειακό, Κακοτρύγης, Κραστάτο, Λανόρθι, Λιάτικο, Μεσενικόλα, Μοσχάτο άσπρο, Μοσχόμαυρο, Μπατίκι, Μπεκάρι, Νεγκότσκα, Ντεμπίνα, Παύλος, Πετροκόρυθος, Ρομπόλα, Ρωμείο, Σέφκα, Σιδερίτης, Σκιαδόπουλο, Σταυρωτό, Συκιώτης, Τσαούσι, Φιλέρι, Φωκιανό.

### 3.2 Βαθμός ωριμότητας

Σημαντικό ρόλο στη φαινολική σύσταση παίζει και ο βαθμός ωριμότητας των σταφυλών. Αρχικά, λαμβάνει χώρα συσσώρευση φαινολικών συστατικών μέχρι ενός βαθμού ωριμότητας χαρακτηριστικού της κάθε ποικιλίας. Ακολουθεί μία περίοδος στασιμότητας και εν συνεχεία, αρχίζει να μειώνεται η περιεκτικότητα σε ανθοκυάνες, ενώ η ποσότητα των ολικών φαινολών ουσιαστικά δε μεταβάλλεται. Η συγκέντρωση των ταννινών του φλοιού ακολουθεί ίδια πορεία με αυτή των ανθοκυανών, απλά ξεκινά από υψηλότερη συγκέντρωση στην περίοδο του περκασμού, ενώ την ίδια περίοδο, η συγκέντρωση των ταννινών των γιγάρτων φθάνει σε μέγιστη τιμή και εν συνεχεία μειώνεται φθάνοντας μια σταθερή τιμή (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982, Ribéreau-Gayon et al., 2000). Σε ώριμες σταφυλές επίσης, η συγκέντρωση των μη φλαβονοειδών φαινολών είναι πολύ μικρότερη από ότι σε άωρες.

Συγκεκριμένα για τις ταννίνες, ο βαθμός ωριμότητας των σταφυλών επηρεάζει σημαντικά και το βαθμό πολυμερισμού τους, που είναι υπεύθυνος για το σχηματισμό διαφόρων ενώσεων, τη διαφοροποίηση του χρώματος και τη στυφή τους γεύση. Καθώς η σταφυλή ωριμάζει ο βαθμός πολυμερισμού αυξάνεται. Για το λόγο αυτό οι άωρες σταφυλές είναι ιδιαίτερα στυφές σε σχέση με τις ώριμες (Σταυρακάκης, 1999).

Σταφυλές με μη καλή ωριμότητα, έχουν χαμηλή τιμή εκχυλισματικότητας ανθοκυανών και προκυανιδινών των φλοιών και υψηλή τιμή εκχυλισματικότητας προκυανιδινών των γιγάρτων. Έτσι, οίνοι από μη ώριμες σταφυλές είναι ιδιαίτερα στυφοί (Del Laudy et al., 2008). Από την άλλη, ο βαθμός ωριμότητας επηρεάζει σημαντικά και την ένταση του χρώματος του παραγόμενου οίνου και τις αποχρώσεις του (Pérez-Magariño and González-San José, 2006).

Επίσης, η υγιεινή κατάσταση των σταφυλών επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την περιεκτικότητα των οίνων σε ανθοκυάνες και ειδικότερα τη σταθερότητα του χρώματος. Είναι γνωστό ότι από σάπιες σταφυλές λαμβάνονται ερυθροί οίνοι, φτωχοί σε χρώμα και ολικές φαινόλες και χαρακτηρίζονται από έντονα καφέ απόχρωση (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982).

### **3.3 Κλιματικές συνθήκες**

Η εξέλιξη της σύνθεσης των ανθοκυανών και των ταννινών των σταφυλών επηρεάζεται σε πολύ σημαντικό βαθμό από τις κλιματικές συνθήκες, όχι μόνο αυτές που διαμορφώνουν το μεσοκλίμα της περιοχής, αλλά κυρίως, αυτές που καθορίζουν το μικροκλίμα του αμπελώνα της κάθε χρονιάς. Οι διαφορές μάλιστα, ανάμεσα σε δύο χρονιές για την ίδια ποικιλία, μπορεί να είναι μεγαλύτερες από τις διαφορές που παρουσιάζουν διαφορετικές ποικιλίες την ίδια χρονιά.

Οι κλιματικές συνθήκες φαίνεται να είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την κατάσταση του φλοιού της ράγας και επομένως, το συντελεστή εκχυλισματικότητας ανθοκυανών των ραγών, που ουσιαστικά αντικατοπτρίζει την ικανότητα των ραγών να κατακρατούν τις ανθοκυάνες και να μην τις διαχέουν στο γλεύκος. Ο συντελεστής εκχυλισματικότητας των ανθοκυανών παρουσιάζει διαφορετικές τιμές από το ένα έτος στο άλλο για τους ίδιους αμπελώνες και λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές όταν οι σταφυλές είναι φτωχότερες σε ανθοκυάνες (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Οι παράμετροι του κλίματος που ενδιαφέρουν περισσότερο είναι η ηλιακή ακτινοβολία, η θερμοκρασία και η υγρασία, και είναι αυτές που συμβάλλουν στον καθορισμό των *millesimes* (χρονιές με εξαιρετική ποιότητα πρώτης ύλης). Αυτοί οι παράγοντες σε συνδυασμό με το έδαφος και το υψόμετρο στο οποίο βρίσκεται ο αμπελώνας καθορίζουν το μικροκλίμα του αμπελώνα και παίζουν σημαντικότερο ρόλο στην πορεία ωρίμανσης των ραγών και στη σύσταση των φαινολικών συστατικών τους (Koundouras et al., 2006).

### **3.4 Καλλιεργητικές τεχνικές**

Οι καλλιεργητικές τεχνικές επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό, θετικά ή αρνητικά τη σύνθεση των φαινολικών συστατικών. Άλλωστε, το σχήμα μόρφωσης και το μέγεθος της φυλλικής επιφάνειας των πρέμνων, καθώς και η κατεύθυνση και οι αποστάσεις των γραμμών φύτευσης επηρεάζουν σημαντικά την πρόσληψη της ηλιακής ακτινοβολίας από τον αμπελώνα.

Επίσης είναι γνωστό, πως η ποιότητα των ερυθρών σταφυλών συνδυάζεται με χαμηλές στρεμματικές αποδόσεις, πολύ περισσότερο σε σχέση με την αντίστοιχη των λευκών σταφυλών. Μεγάλες στρεμματικές αποδόσεις έχουν ως αποτέλεσμα, εκτός από τη μείωση

των σακχάρων των σταφυλών και τη μείωση των κατεχινών και προκυανιδινών (Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Έτσι, η αύξηση της απόδοσης και της ζωηρότητας έχει ως αποτέλεσμα η ωρίμανση να καθυστερεί και οι παραγόμενες σταφυλές να έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ανθοκυάνες και ταννίνες (Σταυρακάκης, 1999). Σημαντικό ρόλο επομένως, στη φαινολική σύσταση παίζει το χειμωνιάτικο κλάδεμα, τα χλωρά κλαδέματα, η λίπανση, η άρδευση αλλά και η επιλογή του υποκειμένου και του συστήματος μόρφωσης.

### 3.5 Τεχνική οινοποίησης

Είναι λογικό διαφορετικές οινοποιήσεις της ίδιας ποικιλίας της ίδιας σοδειάς, να επικφέρουν διαφορετικά αποτελέσματα ως προς τη σύσταση των φαινολικών συστατικών στο τελικό προϊόν. Εδώ άλλωστε, εισέρχεται και όλη η 'τέχνη' του οινολόγου, να μπορέσει να μετατρέψει μια κοινή ποικιλία σε έναν 'μεγάλο' οίνο.



Κατά την κλασική μέθοδο ερυθρής οινοποίησης διεξάγονται ταυτόχρονα δύο φαινόμενα: Η **αλκοολική ζύμωση** των σακχάρων του γλεύκους, παρουσία των στερεών μερών της σταφυλής και η **εκχύλιση** των συστατικών των στερεών μερών της σταφυλής από το υδροαλκοολικό διάλυμα που σχηματίζεται (Κοτσερίδης, 2005/α).

Η εκχύλιση των ερυθρών οίνων είναι υπεύθυνη για τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους (χρώμα, άρωμα, γεύση), τα οποία τους διαφοροποιούν από τους λευκούς οίνους. Εμπλουτίζονται σε φαινολικά συστατικά, τα οποία συμμετέχουν στο χρώμα και στη γενικότερη δομή των ερυθρών οίνων, καθώς και σε αρωματικά συστατικά, αζωτούχες ενώσεις, πολυσακχαρίτες και ανόργανα συστατικά.

Σε όλα τα στάδια της κλασικής μεθόδου ερυθρής οινοποίησης και ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περίπτωση, οι πολυφαινολικές ενώσεις, ιδιαίτερα οι ανθοκυάνες και οι ταννίνες, που ενδιαφέρουν και περισσότερο, συνεχώς μεταβάλλονται. Ο ρόλος του οινολόγου είναι σημαντικός, καθώς οφείλει με τη γνώση και τα μέσα που διαθέτει, να ευνοήσει την επικράτηση των κατάλληλων συνθηκών που θα επιφέρουν έναν ερυθρό οίνο με πλούσιο χρώμα, πολυσύνθετο άρωμα και γεμάτο σώμα, ανάλογα βέβαια με τον τύπο του οίνου που επιδιώκει.

Για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης της οινοποίησης στη φαινολική σύσταση του οίνου, ακολουθεί μια λεπτομερής ανάλυση της επίδρασης του κάθε σταδίου της κλασικής μεθόδου ερυθρής οινοποίησης στις φαινολικές ενώσεις.

##### 4.1 Έκθλιψη και αποβοστρύχωση των σταφυλών

Έκθλιψη, καλείται το σπάσιμο των ραγών των σταφυλών, οπότε ο χυμός που βρίσκεται στα χυμοτόπια των κυττάρων της σάρκας ελευθερώνεται και έρχεται σε επαφή με τα στερεά μέρη των σταφυλών. Οι ζύμες μεταφέρονται από τους φλοιούς στο γλεύκος, ενώ ταυτόχρονα το γλεύκος αερίζεται. Με την έκθλιψη, επιτυγχάνεται πιο εύκολη μεταφορά και ομοιογενής θείωση των σπασμένων σταφυλών, ενώ παράλληλα διευκολύνεται η επαφή του γλεύκους με τα στέμφυλα.

Αποβοστρύχωση, καλείται η απομάκρυνση των βοστρύχων της σταφυλής, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου της σταφυλομάζας κατά 30% περίπου και συνεπώς την εξοικονόμηση του χρησιμοποιούμενου όγκου των πιεστηρίων και δεξαμενών. Επιπλέον, η παρουσία βοστρύχων κατά τη ζύμωση, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του αλκοολικού

τίτλου του οίνου, λόγω της υψηλής τους συγκέντρωσης σε νερό, καθώς και τη μείωση της οξύτητάς του, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης καλίου των βοστρύχων.

Η έκθλιψη και αποβοστρύχωση γίνονται συνήθως με το ίδιο μηχάνημα (εκραγιστήριο-θλιπτήριο) και μάλιστα, συνήθως προηγείται η αποβοστρύχωση (Κοτσερίδης, 2005/α).

Με την αποβοστρύχωση, επιτυγχάνεται η απομάκρυνση ουσιών υπεύθυνων για τα χορτώδη αρώματα, καθώς και ταννινών με στυφή και πικρή γεύση που υπάρχουν στους βοστρύχους. Επίσης, αποφεύγεται η δέσμευση των χρωστικών απ' αυτούς, με αποτέλεσμα καλύτερου χρωματισμού του οίνου (Spranger et al., 2004). Ωστόσο, η μη αφαίρεση των βοστρύχων, μπορεί να επιδράσει θετικά λόγω εμπλουτισμού του γλεύκους σε ταννίνες και πολυφαινόλες (Spranger et al., 2004), ιδιαίτερα σε περίπτωση σταφυλών από νεαρά κλήματα, με αποτέλεσμα την καλύτερη διατήρηση του χρώματος και τον εμπλουτισμό σώματος κατά την παλαίωση των οίνων. Σε όλες τις οινοαμπελουργικές περιοχές ονομασίας προέλευσης συνίσταται η αποβοστρύχωση, καθώς οι ερυθρές ποικιλίες είναι συνήθως αρκετά πλούσιες σε ταννίνες, ενώ επιβάλλεται σε μη ώριμες σταφυλές, όπου η παρουσία των πράσινων βοστρύχων προσδίδει στυφή και χορτώδη γεύση (Σουφλερός, 2000/β).

Ειδικά στην περίπτωση σταφυλών προσβεβλημένων από σήψη σε ποσοστό πάνω από 30%, θεωρείται σκόπιμο ν' αποφεύγεται η έκθλιψη και η αποβοστρύχωση. Σε τέτοιες συνθήκες τα οξειδωτικά ένζυμα είναι άφθονα και οποιαδήποτε μηχανική επεξεργασία εμπλουτίζει τη σταφυλομάζα με οξυγόνο, οδηγώντας σε οξειδώσεις καταστροφικές για το χρώμα των οίνων (Σουφλερός, 2000/β).

## **4.2 Μεταφορά της σταφυλομάζας**

Μετά την έκθλιψη και αποβοστρύχωση, ο σταφυλοπολτός πια μεταφέρεται στις δεξαμενές ζύμωσης ή στους οινοποιητές, ενώ ταυτόχρονα θειώνεται με την κατάλληλη ποσότητα SO<sub>2</sub>. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται αντλίες προώθησης της σταφυλομάζας (μονοδόμπες ή ογκομετρικές) (Κοτσερίδης, 2005/α).

Η απόσταση που θα διανύσει ο σταφυλοπολτός μέσω των αντλιών θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο μικρή, ώστε να αποφευχθεί ο θρυμματισμός των φλοιών και η κακομεταχείριση της σταφυλομάζας. Για το λόγο αυτό, σε μικρές μονάδες, προτιμούνται τα φορητά θλιπτήρια, τα οποία τοποθετούνται στην οροφή της δεξαμενής και η μεταφορά γίνεται απλά με τη βαρύτητα (Κοτσερίδης, 2005/α).

Οι δεξαμενές ζύμωσης μπορεί να είναι δεξαμενές από ξύλο, από σπλισμένο σκυρόδεμα (τσιμέντο), από ανοξείδωτο χάλυβα ή οινοποιητές. Οι οινοποιητές είναι ανοξείδωτες

δεξαμενές αυτόματης ανακύκλωσης, όπου προκαλείται αυτόματη έκπλυση των στεμφύλων και συνήθως προγραμματισμένη ανακύκλωση και μηχανική εκκένωση της σταφυλομάζας. Τελευταία λέξη της τεχνολογίας αποτελούν οι οινοποιητές 'γανυμήδης', όπου η αυτόματη εκχύλιση προκαλείται με το CO<sub>2</sub> που παράγεται από την αλκοολική ζύμωση του γλεύκους και όχι με μηχανικό τρόπο.

Η επιλογή της δεξαμενής όπου θα μεταφερθεί ο σταφυλοπολτός για τη διεξαγωγή της αλκοολικής ζύμωσης παίζει σημαντικότατο ρόλο. Για παράδειγμα, οι δεξαμενές από ξύλο, όταν είναι νέες προσδίδουν στον οίνο το χαρακτηριστικό άρωμα του ξύλου, γεύση μαλακή, με λιγότερο στυφές ταννίνες, αλλά όταν είναι παλιές, το ξύλο τους γίνεται εστία μόλυνσεων και δυσάρεστων οσμών και γεύσεων (Κοτσερίδης, 2005/α). Από την άλλη, στους οινοποιητές η ανακύκλωση του γλεύκους γίνεται αυτοματοποιημένα, χωρίς χρήση αντλίας που ταλαιπωρεί τη σταφυλομάζα, αλλά και προγραμματισμένα, ώστε να μπορεί να γίνει ακόμα και κατά τη διάρκεια της νύχτας.

### 4.3 Αλκοολική ζύμωση - Εκχύλιση

Κατά την αλκοολική ζύμωση αποικοδομούνται τα σάκχαρα του χυμού της σταφυλής με σχηματισμό αιθυλικής αλκοόλης, διοξειδίου του άνθρακα και μικρών ποσοτήτων ενός μεγάλου αριθμού δευτερευόντων προϊόντων. Γενικά, η αλκοολική ζύμωση πραγματοποιείται από τον ζυμομύκητα *Saccharomyces cerevisiae*, ο οποίος μπορεί να φθάσει την περιεκτικότητα της αλκοόλης μέχρι και 13-14%. Προς το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης και μάλιστα σε γλεύκη πλούσια σε σάκχαρα, εμφανίζεται ο *Saccharomyces bayanus*, είδος πιο ανθεκτικό στην αλκοόλη, το οποίο δύναται να παράγει ποσότητες αλκοόλης μέχρι 16-18% v/v (Jackson, 1994).

Σημαντικό ρόλο κατά την αλκοολική ζύμωση παίζει η θερμοκρασία ζύμωσης, η επιλογή της οποίας είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων και κυρίως του τύπου οίνου που θέλουμε να παρασκευάσουμε. Για μια γρήγορη και χωρίς προβλήματα έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης απαιτείται μια αρχική θερμοκρασία του σταφυλοπολτού περίπου 20°C, ενώ μια θερμοκρασία της τάξης 26-28 °C θα δημιουργήσει δυσκολίες στην ολοκλήρωση της ζύμωσης και έχει συνήθως ως αποτέλεσμα την αυξημένη παραγωγή πτητικής οξύτητας από τις ζύμες. Αν η θερμοκρασία ζύμωσης υπερβεί τους 30 °C και ο αερισμός είναι ανεπαρκής, ο κίνδυνος διακοπής της ζύμωσης είναι αυξημένος (Κοτσερίδης, 2005/α).

Μεγάλη σημασία για την πορεία της αλκοολικής ζύμωσης ερυθρών οίνων έχει η ανακύκλωση και ο αερισμός του γλεύκους. Με την ανακύκλωση το ζυμούμενο γλεύκος ομογενοποιείται ως προς τη θερμοκρασία, τα σάκχαρα και τον πληθυσμό των ζυμών, δεδομένου ότι η ζύμωση είναι πιο έντονη στο στρώμα των στεμφύλων. Ευνοεί εξάλλου, το

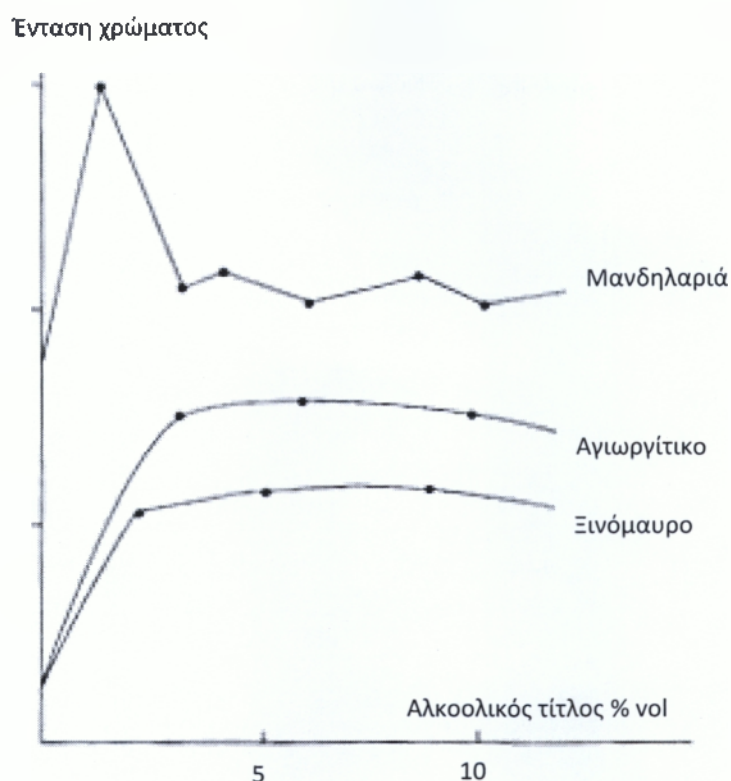
σχηματισμό στερολών, που αποτελούν παράγοντες αύξησης και πολλαπλασιασμού των ζυμών, με συνέπεια την καλύτερη και πληρέστερη ζύμωση. Σε αυτό το στάδιο γίνεται, αν χρειαστεί, η διόρθωση των σακχάρων ή της οξύτητας με χημική επεξεργασία. Η παρακολούθηση της πορείας της αλκοολικής ζύμωσης είναι απαραίτητη γιατί επιτρέπει τον έλεγχο των μεταβολών που λαμβάνουν χώρα και την άμεση επέμβαση αν κριθεί αναγκαίο. Η πορεία της ζύμωσης ελέγχεται με την καθημερινή μέτρηση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας του γλεύκος. Η αναλυτική μέτρηση των αναγωγικών σακχάρων, και εφ' όσον η περιεκτικότητά τους είναι ίση ή μικρότερη από 2 g/L οίνου, βεβαιώνει το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

#### **4.3.1 Αιθυλική αλκοόλη**

Η αλκοόλη διαδραματίζει πρωτεύοντα ρόλο τόσο στην εκχύλιση των ανθοκυανών και των φαινολικών παραγώγων, όσο και στην παραλαβή των ουσιών που συμβάλλουν στη δημιουργία αρώματος. Τα διάφορα φαινολικά συστατικά εμφανίζουν διαφορετικό βαθμό διαλυτότητας και διάχυσης μεταξύ τους, σε σχέση με την υδάτινη και αλκοολική φάση.

Μόνο το 1/3 των συνολικών φαινολών του σταφυλιού είναι εκχυλίσσιμο στο γλεύκος και κατ' επέκταση στον παραγόμενο οίνο (Zoecklein et al., 1995). Απ' αυτά, τα μη φλαβονοειδή και οι ανθοκυάνες διαλύονται στην υδάτινη φάση. Οι κατεχίνες και οι προκυανιδίνες, είναι περισσότερο διαλυτές σε αλκοόλη απαιτώντας περισσότερες μέρες εκχύλισης για την παραλαβή τους. Τέλος, άλλα συστατικά του σταφυλιού όπως οι πολυσακχαρίτες και οι αζωτούχες ενώσεις, είναι υδατοδιαλυτά και παρουσία αλκοόλης μερικώς καθιζάνουν (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

Η ποσότητα των ανθοκυανών που παραλαμβάνει το γλεύκος από τα στέμφυλα κατά την αλκοολική ζύμωση, καθώς και η ένταση του χρώματος, αυξάνεται ταχύτατα στα πρώτα στάδια εντατικής παραγωγής αλκοόλης και στη συνέχεια παρουσιάζει μια ελάττωση λιγότερο ή περισσότερο απότομη (Σχ. 4.1) (Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Υπάρχουν και οι υποστηρικτές της άποψης ότι η αλκοόλη είναι ο κυριότερος παράγοντας που επιδρά στην εκχύλιση των χρωστικών και ότι όταν αυτή φθάσει περί τους 3% v/v, έχει επιτευχθεί και το μέγιστο της έντασης του χρώματος (Berg and Akiyoshi, 1962).



**Σχ. 4.1:** Καμπύλες μεταβολής της έντασης του χρώματος συναρτήσει της παραγόμενης αλκοόλης κατά τη διάρκεια ερυθρής οινοποίησης σταφυλών ερυθρών ποικιλιών (Κουράκου-Δραγώνα, 1998)

Μάλιστα, οι ελεύθερες ανθοκυάνες εκχυλίζονται γρηγορότερα από τις ακυλιωμένες, ενώ οι συμπυκνωμένες ανθοκυάνες εκχυλίζονται πολύ βραδέως ή καθόλου. Γι' αυτό τυχόν υψηλός βαθμός συμπύκνωσης των ανθοκυανών στις σταφυλές εκτιμάται ως αρνητικός παράγοντας κατά την ερυθρή οινοποίηση (Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Ταχύτατα εκχυλίζονται και οι αρωματικές ουσίες που βρίσκονται στους φλοιούς, ενώ για τις ολικές φαινόλες παρατηρείται μια συνεχής αύξηση. Η αλκοόλη θεωρείται ότι συμμετέχει στην καταστροφή των φυτικών ιστών και κατά συνέπεια στη διάλυση των συστατικών των στερεών μερών στο γλεύκος και είναι πολύ σημαντική στην εκχύλιση των ταννινών των γιγάρτων.

Η παρατηρούμενη ελάττωση του χρώματος μπορεί να οφείλεται στην ένωση των ανθοκυανών με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες, σε απορρόφησή τους από τα στέμφυλα και τις ζύμες, καθώς και σε καταστροφή τους από την προσβολή της αιθανόλης των συμπλόκων των ανθοκυανών με τις συν-χρωστικές ουσίες (Zoecklein et al., 1995).



#### 4.3.2 Διάρκεια παραμονής του γλεύκος με τα στέμφυλα

Οι ολικές φαινόλες διαχέονται ταχύτατα στο γλεύκος ήδη από τις πρώτες μέρες της αλκοολικής ζύμωσης και εξακολουθούν να διαχέονται στο ζυμούμενο γλεύκος καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής του με τα στέμφυλα. Παράλληλα, οι ανθοκυάνες και η ένταση του χρώματος του γλεύκος αυξάνονται και φθάνουν σε μέγιστη τιμή τις πρώτες μέρες της ζύμωσης και στη συνέχεια παρουσιάζουν μικρότερη ή μεγαλύτερη ελάττωση (Σχ. 5.2) (Zoecklein et al., 1995). Σύμφωνα με τους Del Laudy et al. (2008), οι ανθοκυάνες αυξάνονται ταχύτατα τις πρώτες 3-4 ημέρες εκχύλισης και στη συνέχεια σταθεροποιούνται. Η συγκέντρωση των φλαβονολών ακολουθεί ανοδική πορεία για διάστημα δύο εβδομάδων, ενώ οι προδελφινιδίνες διαχέονται γρηγορότερα από τις προκυανιδίνες (Cheynier et al., 1998). Η συγκέντρωση των ταννινών αυξάνεται συνεχώς με αυξανόμενες τις ημέρες εκχύλισης κατά την οινοποίηση (Zimman et al., 2002).

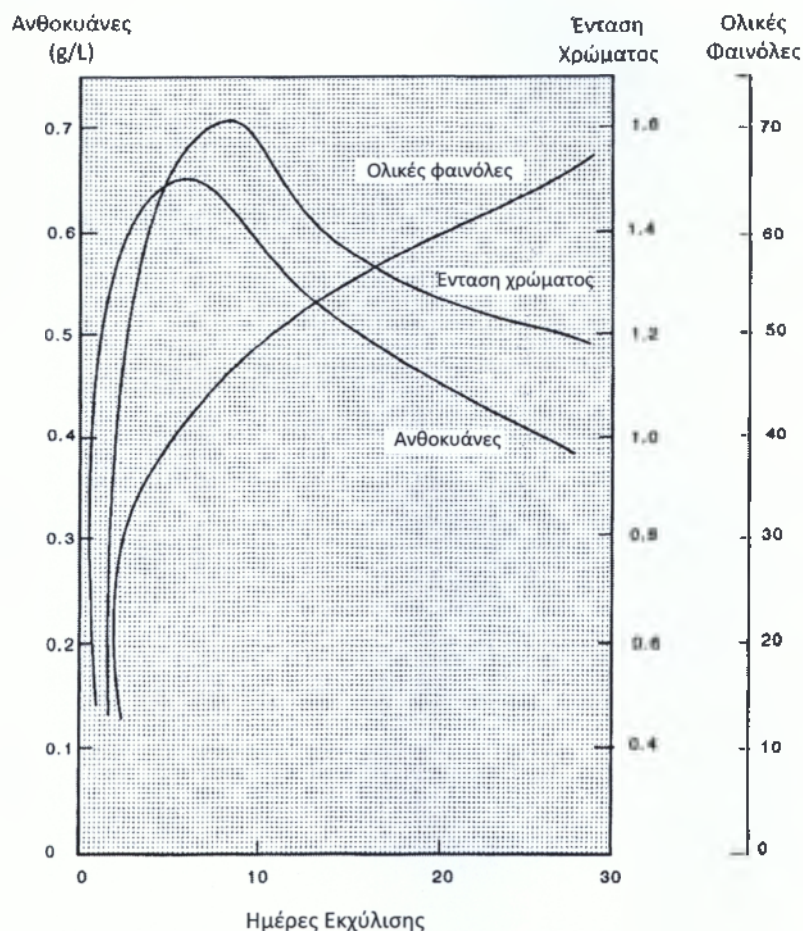
Από έρευνα των Ribéreau-Gayon et al. (1976), αναφέρεται ότι το μέγιστο του χρώματος παρατηρείται μεταξύ έκτης και όγδοης ημέρας, ενώ από έρευνα της Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου το 1982, επιτυγχάνεται μεταξύ τρίτης και πέμπτης ημέρας παραμονής του γλεύκος με τα στέμφυλα, ανεξάρτητα της ποικιλίας, του βαθμού ωριμότητας και του αλκοολικού τίτλου.

Άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι εμφανίζεται δεύτερη φάση εκχύλισης συστατικών μετά από 15 ημέρες (Soleas et al., 1998), ενώ για οίνους μακράς παλαίωσης συχνά η συμπαραμονή γλεύκος-στεμφύλων είναι τουλάχιστον τρεις εβδομάδες (Jackson, 1994).

Η διαφορά εκχύλισης των ανθοκυανών και των ολικών φαινολών, οφείλεται στο γεγονός ότι οι ανθοκυάνες βρίσκονται αποκλειστικά στα χυμοτόπια των κυττάρων των φλοιών, απ' όπου διαχέονται εύκολα στο γλεύκος αμέσως μόλις υποστούν τα κύτταρα πλάσμούση. Το χρώμα του γλεύκος αυξάνεται ήδη από τις πρώτες ώρες μετά την έκθλιψη, ακόμα και προτού αρχίσει ο σχηματισμός αλκοόλης. Ωστόσο, ακόμα και μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης το ποσοστό των ανθοκυανών που ανευρίσκονται στους οίνους, κυμαίνεται συνήθως περίπου στο 30-35% της αρχικής ποσότητας που περιείχαν τα στέμφυλα (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982).

Αντίθετα, οι ταννίνες, αλλά και οι κατεχίνες και οι προκυανιδίνες, που αποτελούν τις πρόδρομες ουσίες των ταννινών, βρίσκονται κυρίως στα γίγαρτα και δευτερευόντως στους φλοιούς. Έτσι, ενώ η παραλαβή των ταννοειδών ουσιών των φλοιών γίνεται γρήγορα και διευκολύνεται από την παραγόμενη αλκοόλη, αυτή των γιγάρτων είναι περισσότερο ή λιγότερο αργή ανάλογα με το στάδιο ωριμότητας των γιγάρτων και απαιτεί μεγαλύτερη διάρκεια συμπαραμονής στεμφύλων-γλεύκος (Del Laudy et al., 2008). Το μέγιστο της εκχύλισης των κατεχινών των φλοιών επιτυγχάνεται μετά από 24 ώρες, ενώ το μέγιστο

εκχύλισης των κατεχινών των γιγάρτων μετά από 3 εβδομάδες (González-Manzano et al., 2004). Στην περίπτωση του σταδίου φυσιολογικής ωριμότητας των σταφυλών, τα γιγάρτα ελευθερώνουν ευκολότερα τα συστατικά τους.



**Σχ. 4.2:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της έντασης του χρώματος, των ανθοκυανών και των ολικών φαινολών κατά την παραμονή του ζιμούμενου γλεύκους με τα στέμφυλα (Πηγή: Zoecklein et al., 1995)

Οι πολυμερισμένες ταννίνες μάλιστα, διαχέονται βραδύτερα από τις μικρότερου μοριακού βάρους ταννίνες (Cheynier et al., 1998). Συγκεκριμένα οι προκυανιδίνες απαντώνται στους οίνους μόνο με μικρά μοριακά βάρη, συνήθως 600-900, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι προκυανιδίνες μεγαλύτερου βαθμού συμπύκνωσης εκχυλίζονται δύσκολα. Γίνεται σαφές επομένως, ότι για την παραγωγή ερυθρών οίνων παλαίωσης, όπου απαιτείται η παρουσία ταννινών, αλλά ιδιαίτερα της (-) επικατεχίνης επιβάλλεται μεγάλο διάστημα συμπαραμονής γλεύκους με τα στέμφυλα (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Βασικός παράγοντας για την επιλογή του χρόνου παραμονής του γλεύκους με τα στέμφυλα, αποτελεί και η ευαισθησία των ελεύθερων ανθοκυανών στις οξειδώσεις. Οι οίνοι που δεν έχουν ικανή ποσότητα ταννινών για να σχηματισθούν σταθερά πολυμερή ανθοκυανών-ταννινών, χάνουν σύντομα το ερυθρό τους χρώμα και καφετιάζουν. Ο βαθμός

οξειδωσης των ανθοκυανών μπορεί να εκτιμηθεί με την απόχρωση του οίνου (μεγάλες τιμές απόχρωσης υποδηλώνουν έντονη οξειδωση του χρώματος). Ποικιλίες που είναι φτωχές σε ανθοκυάνες και ταννίνες παρουσιάζουν υψηλή απόχρωση, σε περίπτωση γρήγορου διαχωρισμού του γλεύκους τους από τα στέμφυλα. Αντίθετα, ποικιλίες που είναι πλούσιες σε αυτά τα συστατικά παρουσιάζουν χαμηλή απόχρωση, οπότε και έχουν επάρκεια ταννινών από τις πρώτες μέρες της οινοποίησης, άρα δεν απαιτείται μεγάλος χρόνος παραμονής των στεμφύλων με το ζυμούμενο γλεύκος. Έτσι, ο ισχυρισμός που θέλει το διαχωρισμό του γλεύκους από τα στέμφυλα όταν επιτυγχάνεται η μέγιστη τιμή της έντασης του χρώματος, ώστε ο τελικός οίνος να έχει το μέγιστο δυνατόν χρώμα, είναι αναληθής (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Επίσης, σε αντίστοιχη έρευνα κατά την οινοποίηση της ερυθρής ποικιλίας Monastrell, όπου μελετήθηκε η επίδραση της διαφορετικής διάρκειας ημερών εκχύλισης (4, 5 και 10 ημέρες) πάνω στη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών, παρατηρήθηκε πως όσο αυξανόταν η διάρκεια εκχύλισης τόσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση, όχι μόνο των ταννινών και κατεχινών, αλλά και των ανθοκυανών, της έντασης χρώματος και του βαθμού ιονισμού. Ακόμα και όταν η ανάλυση των ίδιων οίνων έγινε μετά από ένα χρόνο αποθήκευσής τους, ο οίνος της 10<sup>ης</sup> ημέρας εκχύλισης είχε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ανθοκυανών και έντασης χρώματος, ενώ αυτός της 4<sup>ης</sup> ημέρας είχε τη μεγαλύτερη απόχρωση και το μικρότερο ποσοστό φαινολικών ουσιών (Gómez-Plaza et al., 2001). Από την άλλη, σε παρόμοια έρευνα κατά την οινοποίηση των ποικιλιών *Vitis vinifera* Bogazkere και Öküzgözü με διαφορετικές ημέρες εκχύλισης (3, 6 και 10 ημέρες), παρατηρήθηκε μέγιστο ολικών ανθοκυανών την 6<sup>η</sup> ημέρα εκχύλισης και στη συνέχεια σταθεροποίησή τους (Kelebek et al., 2006).

Η διάρκεια παραμονής του ζυμούμενου γλεύκους με τα στέμφυλα επηρεάζει πολύ τη γευστική ισορροπία των οίνων, καθώς η επιμήκυνση του χρόνου τους εμπλουτίζει σε συστατικά που αυξάνουν το σώμα. Εξάλλου, η αρωματική ένταση είναι τόσο πιο έντονη και πλούσια, όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό των ταννοειδών ουσιών, ενώ η φρουτώδης γεύση χάνει την έντασή της.

Έτσι, ανάλογα με την ποιότητα των σταφυλών και τον επιζητούμενο τύπο οίνου, η επαφή του γλεύκους με τα στέμφυλα μπορεί να είναι μικρότερης ή μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας. Οι 'πρώιμοι οίνοι' (nouveau), που καταναλώνονται νέοι, παράγονται με εκχύλιση μικρής διάρκειας, καθώς πρέπει να διαθέτουν φρουτώδες άρωμα και μαλακή γεύση, χαρακτήρες που είναι αντίστροφα ανάλογοι με την περιεκτικότητά τους σε φαινολικά συστατικά. Αντίθετα, οι 'οίνοι παλαιώσης' παράγονται μετά από μακρά εκχύλιση, καθώς χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε ταννίνες, τραχεία γεύση, και πλούσιο σώμα (Κοτσερίδης, 2005/α).

### 4.3.3 Θερμοκρασία αλκοολικής ζύμωσης

Η θερμοκρασία διεξαγωγής της αλκοολικής ζύμωσης αποτελεί επίσης έναν πολύ σημαντικό παράγοντα για την καλύτερη εκχύλιση των φαινολικών συστατικών. Η θερμότητα νεκρώνει τα κύτταρα των φλοιών και κάνει πιο έντονη τη διάλυση των συστατικών τους στο γλεύκος. Έτσι, η περιεκτικότητα των οίνων σε ανθοκυάνες και ολικές φαινόλες, καθώς και η ένταση του χρώματός τους είναι μεγαλύτερη όταν η ζύμωση διεξάγεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (30-35 °C). Για τις ανθοκυάνες όμως, η αρχή αυτή ισχύει μόνο για την παραμονή στεμφύλων και γλεύκους για σύντομο χρονικό διάστημα.

Δεν πρέπει να παραλείπεται και το γεγονός ότι οι ζύμες δεν επιβιώνουν πολύ πέραν των 35°C. Ως εκ τούτου, το στάδιο της αλκοολικής ζύμωσης πρέπει να διεξάγεται σε τέτοια θερμοκρασία που να ευνοείται η εκχύλιση των χρωστικών, χωρίς να επιβραδύνεται η δράση των σακχαρομυκήτων και να μειώνεται η αρωματική ένταση.

Για τους οίνους πρώιμης κατανάλωσης, που χαρακτηρίζονται από έντονο ερυθρό χρώμα και φρουτώδη χαρακτήρα, συνιστάται μέτρια θερμοκρασία ζύμωσης (25°C). Αντίθετα, για οίνους παλαίωσης, που το χαρακτηριστικό τους είναι η πλούσια ταννική δομή, μια θερμοκρασία ζύμωσης 30 °C είναι προτιμότερη (Κοτσερίδης, 2005/α).

### 4.3.4 Διαβροχή των στεμφύλων με το γλεύκος

Η διαβροχή των στεμφύλων με το γλεύκος (ανακύκλωση) παίζει έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες στην εκχύλιση των φαινολικών συστατικών, αλλά και στην ομογενοποίηση του γλεύκους και στην πληρέστερη ζύμωσή του. Το διοξείδιο του άνθρακα που εκλύεται κατά την αλκοολική ζύμωση ωθεί με μεγάλη πίεση τα στέμφυλα προς το επάνω μέρος της δεξαμενής δημιουργώντας μια συμπαγή στερεή φάση, κοινώς 'καπέλο', διαχωρισμένη από το μεγάλο όγκο της υγρής φάσης, με αποτέλεσμα την ατελή εκχύλιση των συστατικών των φλοιών. Επιπλέον, τα επιπλέοντα στέμφυλα που παραμένουν εκτεθειμένα στον αέρα, οδηγούν σε ανάπτυξη οξικών βακτηρίων και παραγωγή οίνων με αυξημένη πτητική οξύτητα (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Έτσι, η ανακύκλωση του γλεύκους κρίνεται απαραίτητη κατά την ερυθρή οινοποίηση, ώστε το καπέλο να παραμένει όσο το δυνατόν περισσότερο χρονικό διάστημα βυθισμένο στο γλεύκος και μάλιστα, αύξηση του αριθμού ανακυκλώσεων οδηγεί σε αύξηση της εκχύλισης των φαινολικών συστατικών. Όταν επιτυγχάνεται η διατήρηση της βύθισης των στεμφύλων στο γλεύκος, η εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων αυξάνει κατά 10-20% (Σουφλερός, 2000/β). Η ρύθμιση όμως, του αριθμού και της έντασης των ανακυκλώσεων απαιτεί μεγάλη προσοχή για να μην οδηγήσει σε στυφούς και επιθετικά άγριους στη γεύση οίνους.

Η χρονική στιγμή επίσης, της ανακύκλωσης επηρεάζει την εκχύλιση των ταννινών των φλοιών και των γιγάρτων. Οι πρώτες ανακυκλώσεις ευνοούν την εκχύλιση των ταννινών των

φλοιών (οινοποίηση για παραγωγή πρώιμων οίνων), ενώ προς το τέλος της ζύμωσης ευνοούν την εκχύλιση των ταννινών των γιγάρτων (οινοποίηση για παραγωγή οίνων παλαίωσης) (Κοτσερίδης, 2005/α).

#### **4.3.5 Αναλογία γλεύκους και στεμφύλων**

Η σχέση στερεής/υγρής φάσης κατά την ερυθρή οινοποίηση, καθορίζει την ποσότητα των χρωστικών ουσιών που θα εκχυλιστούν στο γλεύκος, όταν όλοι οι άλλοι παράγοντες είναι ίδιοι. Η ένταση του χρώματος και ο πλούτος τους σε ανθοκυάνες και ολικές φαινόλες, είναι αντιστρόφως ανάλογος με την απόδοση των σταφυλών σε χυμό. Επομένως, μεταβάλλοντας την αναλογία στερεής/υγρής φάσης, μπορούμε να μεταβάλλουμε και την ποσότητα των εκχυλιζόμενων ουσιών του παραγόμενου οίνου. Γι' αυτό στη Γαλλία, συνηθίζεται κατά την οινοποίηση ερυθρών ποικιλιών με υψηλό ποσοστό χυμού, αφαιρείται ένα μέρος του γλεύκους (μερική αφαίμαξη) πριν την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης, ώστε να αυξηθεί η αναλογία της στερεής φάσης (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

#### **4.3.6 Θειώδης ανυδρίτης**

Η παρουσία θειώδη ανυδρίτη διευκολύνει την εκχύλιση των διαφόρων φαινολικών συστατικών στο ζυμούμενο γλεύκος, με συνέπεια την παραγωγή οίνων με πιο έντονο χρώμα και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες. Η θείωση του σταφυλοπολτού στην ερυθρή οινοποίηση, προκαλεί την καταστροφή των κυττάρων των φλοιών των ραγών, με αποτέλεσμα να ευνοεί την εύκολη διάχυση των συστατικών τους, όπως οργανικά οξέα, ανόργανα συστατικά και κυρίως ανθοκυάνες και ταννίνες (Κοτσερίδης, 2005/α).

Σε περίπτωση που δεν έχει εκδηλωθεί ακόμη η αλκοολική ζύμωση, προσθήκη 50 mg/L SO<sub>2</sub> ευνοεί την εκχύλιση των ανθοκυανών κατά 6-8 φορές περισσότερο. Στην περίπτωση σάπιων σταφυλών, το SO<sub>2</sub> δεν δρα βελτιώνοντας την εκχύλιση των χρωστικών, αλλά παρεμποδίζοντας την καταστροφή τους από το ένζυμο λακάση του *Botrytis cinerea*.

#### **4.3.7 Είδος της ζύμης**

Η ποσότητα των φαινολικών συστατικών που απαντούν στους οίνους και κατά ακολουθία το χρώμα των οίνων, επηρεάζεται και από το είδος της ζύμης. Οίνοι που παράγονται από ζυμώσεις που διεξάγονται με καθαρή καλλιέργεια *Saccharomyces oviformis* και *Schizosaccharomyces pombe*, έχουν μεγαλύτερη αναλογία ανθοκυανών, ενώ όταν η ζύμωση διεξάγεται με *Saccharomyces rosei* οι ανθοκυάνες είναι λιγότερες και η ένταση του χρώματος μικρότερη (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982).

Μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης επίσης, παρατηρείται μείωση των κινναμωνικών οξέων κατά 20%, λόγω απορρόφησή τους από τις ζύμες (Zoecklein et al., 1995).

#### 4.3.8 Προσθήκη ενζύμων

Η προσθήκη ενζύμων στην φάση της εκχύλισης, έχει ως στόχο την αποδιοργάνωση των κυτταρικών τοιχωμάτων και τη γρηγορότερη διάλυση των φαινολικών συστατικών από την υδατινή κιόλας φάση. Τα ένζυμα που έχουν χρησιμοποιηθεί γι' αυτόν τον σκοπό, είναι τα πηκτινολυτικά ένζυμα ή πηκτινάσες, που καταλύουν την αποδόμηση των πηκτινικών ουσιών.

Τα ένζυμα αυτά συνήθως κυκλοφορούν εμπορικά σε μίγματα με άλλα ένζυμα. Για κάποιους ερευνητές, η χρήση αυτών των μιγμάτων ενζύμων κατά την εκχύλιση, αυξάνει την εκχύλιση αρωματικών ουσιών από τη ράγα (Bakker et al., 1999), αλλά κυρίως την εκχύλιση των φαινολικών συστατικών, δίνοντας υψηλότερες τιμές έντασης χρώματος, καλύτερη ποιότητα χρώματος, χαμηλότερες τιμές απόχρωσης, περισσότερες ανθοκυάνες και υψηλότερο δείκτη ολικών φαινολών στους παραγόμενους οίνους (Pardo et al., 1999, Kelebek et al., 2007). Επίσης, με τη χρήση τέτοιων ενζύμων επιτυγχάνεται αύξηση της απόδοσης γλεύκους από 3 έως 9% (Zoecklein et al., 1995). Κατά άλλους ερευνητές όμως, η μη καθαρότητα αυτών των ενζύμων, μπορεί να προκαλέσει ακόμα και μείωση της συγκέντρωσης των ανθοκυανών και της έντασης του χρώματος (Wightman et al., 1997). Πάντως, η χρήση τέτοιων ενζύμων πρέπει να γίνεται με μέτρο, καθώς οδηγούν σε σχηματισμό και αύξηση κατά την οινοποίηση μεθανόλης (Gerogiannaki-Christoroulou et al., 2008).

#### 4.3.9 Προζυμωτική κρυσεκχύλιση

Κατά την προζυμωτική αυτή επεξεργασία, το γλεύκος παραμένει με τα στέμφυλα σε χαμηλή θερμοκρασία (4 - 15 °C) για ορισμένο χρονικό διάστημα (2-4 ημέρες), πριν από την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης, όπου και πραγματοποιούνται ανακυκλώσεις, προκειμένου να γίνει εκχύλιση των συστατικών των στερεών μερών σε υδατινή φάση, χωρίς την παρουσία αλκοόλης. Στη συνέχεια, ακολουθεί εμβολιασμός του γλεύκους με επιλεγμένες ζύμες και αφήνεται η θερμοκρασία να ανέβει φυσιολογικά. Η θερμοκρασία της αλκοολικής ζύμωσης κυμαίνεται μεταξύ 22-25°C.

Με την τεχνική αυτή, πραγματοποιείται η εκχύλιση των υδατοδιαλυτών συστατικών των στεμφύλων, όπως είναι οι αρωματικές ουσίες, οι ανθοκυάνες και μέρος των ταννινών των φλοιών. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή οίνων με πλούσιο, πολύπλοκο φρουτώδες άρωμα, έντονο χρώμα και γεύση, όπου απουσιάζει η στυφάδα και η τραχύτητα (Jackson, 1994). Συγκεκριμένα, σε μελέτη που έγινε για το Ξινόμαυρο, αποδείχθηκε ότι ο οίνος με προζυμωτική εκχύλιση είχε πιο έντονο χρώμα κατά 46% σε σχέση με το μάρτυρα και αύξηση των ανθοκυανών κατά 38,4%, καθώς και αύξηση των ταννινών κατά 17,4% (Γκουράβας, 2004). Για την εφαρμογή της προζυμωτικής κρυσεκχύλισης απαιτείται ποικιλία με καλή υγιεινή κατάσταση, καλή ωριμότητα και πλούσιο αρωματικό και φαινολικό δυναμικό.

#### 4.4 Διαχωρισμός γλεύκους από τα στέμφυλα – πίεση στεμφύλων

**Απομάκρυνση γλεύκους εκροής:** Πρόκειται για διαδικασία διαχωρισμού του γλεύκους εν ζυμώσει λόγω της βαρύτητας και μόνο από την δεξαμενή ζύμωσης σε άλλη δεξαμενή, όπου θα ολοκληρωθούν η αλκοολική και η μηλογαλακτική ζύμωση. Η φάση αυτή, καλείται πρώτη μετάγγιση ή «τράβηγμα του οίνου», ενώ το προϊόν που παραλαμβάνεται ονομάζεται οίνος εκροής, είναι μάλιστα πιο πλούσιο σε αρωματικά συστατικά και χρώμα. Ωστόσο, παραμένει εγκλωβισμένος χυμός στα στερεά μέρη των σταφυλών που παραλαμβάνεται με ισχυρότερη πίεση. Ο οίνος της πίεσης αυτής έχει πολύ στυφή και χορτώδη γεύση και συνήθως συλλέγεται σε χωριστή δεξαμενή.

Μετά την πρώτη αυτή μετάγγιση, η ένταση του χρώματος του νέου οίνου αυξάνεται. Ο αερισμός που λαμβάνει χώρα, ευνοεί την οξειδωση των ελεύθερων ανθοκυανών διευκολύνοντας το σχηματισμό ενώσεων με τις προκυανιδίνες και τις ταννίνες, με συνέπεια τη δημιουργία έγχρωμων ενώσεων. Ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί στη δεξαμενή ζύμωσης, λόγω του έντονα αναγωγικού περιβάλλοντος.

#### 4.5 Μηλογαλακτική ζύμωση

Η μηλογαλακτική ζύμωση, είναι μια σημαντική διαδικασία της ερυθρής οινοποίησης, που πραγματοποιείται σήμερα στους περισσότερους ερυθρούς οίνους. Πρόκειται ουσιαστικά για μια αποκαρβοξυλίωση του μηλικού οξέος, κατά την οποία η έκλυση του CO<sub>2</sub>, αν και μικρή, γίνεται αντιληπτή και αποτελεί την πρώτη ένδειξη της εκδήλωσης μηλογαλακτικής ζύμωσης.

Για να ξεκινήσει η μηλογαλακτική ζύμωση, απαιτείται ένας συγκεκριμένος πληθυσμός γαλακτικών βακτηρίων. Αυτό σημαίνει ότι μια φυσική γηγενής τέτοια ζύμωση, χωρίς εμβολιασμό, μπορεί να πάρει εβδομάδες ή και μήνες μετά την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης. Συγκεκριμένα, τα γαλακτικά βακτήρια είναι ευαίσθητα σε επίπεδα αλκοόλης άνω του 8 – 10% v/v, όπως επίσης και σε επίπεδα θείωσης του οίνου άνω των 20 mg/L ελεύθερου SO<sub>2</sub> και 70 mg/L ολικού SO<sub>2</sub> (Jackson, 1994). Ο πολλαπλασιασμός των βακτηρίων ευνοείται σε περίπτωση υψηλού pH του οίνου (πάνω από 3.2), καθώς και σε περίπτωση θερμοκρασίας 20–25 °C. Η μηλογαλακτική ζύμωση, μπορεί να πραγματοποιηθεί με αργό ρυθμό και στους 15 °C, ενώ πάνω από τους 30 °C τα γαλακτικά βακτήρια πεθαίνουν.

Οι χημικές μεταβολές που υφίσταται ο οίνος σε αυτό το στάδιο είναι αρκετά πολύπλοκες. Με την ολοκλήρωση της μηλογαλακτικής ζύμωσης, η οξύτητα του οίνου μειώνεται, ενώ το pH αυξάνεται, σε βαθμό που εξαρτάται από την περιεκτικότητα του οίνου σε μηλικό οξύ, και συνεπώς από το βαθμό ωριμότητας των σταφυλών. Επέρχεται μείωση της έντασης του ερυθρού χρώματος από τις αλλαγές των ισορροπιών μεταξύ των μορφών των

ανθοκυανών. Παράλληλα, σχηματίζεται οξικό οξύ λόγω της αποικοδόμησης του κιτρικού οξέος, αλλά και των πεντοζών.

Το σημαντικότερο όμως αποτέλεσμα της μηλογαλακτικής ζύμωσης και ίσως ο σημαντικότερος λόγος καθιέρωσής της στην ερυθρή οινοποίηση, είναι ότι επέρχεται η βιολογική τους σταθεροποίηση απέναντι σε μια περαιτέρω ανάπτυξη οποιονδήποτε στελεχών γαλακτικών βακτηρίων, καθώς έχουν ήδη προκαλέσει μια κένωση των θρεπτικών μικροστοιχείων, ικανών να αναπτύξουν ανεπιθύμητους μικροοργανισμούς (Κοτσερίδης, 2005/α). Με τη μηλογαλακτική ζύμωση, αυξάνεται ο βαθμός πολυμερισμού των ταννινών και των ανθοκυανών, μειώνεται η στυφάδα των ταννινών και σταθεροποιείται το ερυθρό χρώμα του οίνου (Κοτσερίδης, 2005/α).

#### **4.6 Ωρίμανση οίνου**

Μετά την ολοκλήρωση της μηλογαλακτικής ζύμωσης γίνεται η δεύτερη μετάγγιση του ερυθρού οίνου με αερισμό και ταυτόχρονη θείωση. Ο αερισμός βοηθά την απομάκρυνση πιθανών δυσάρεστων οσμών, όπως υδρόθειου, εξ' αιτίας του αναερόβιου περιβάλλοντος. Για οίνους υψηλής ποιότητας, που η παλαίωσή τους γίνεται σε βαρέλια, η δεύτερη μετάγγιση συμπίπτει με τη μεταφορά τους σε αυτά. Ο οίνος αφήνεται πια να 'ωριμάσει'.

Κατά την ωρίμανση και παλαίωση των οίνων λαμβάνουν χώρα διάφορα φαινόμενα, φυσικά, χημικά ή βιοχημικά, όπως συσσωματώσεις, καθιζήσεις, οξειδώσεις, αναγωγές, εστεροποιήσεις κ.ά., που μεταμορφώνουν αισθητά τους οίνους. Με το πέρασμα του χρόνου, τα συστατικά του οίνου συνδέονται αρμονικά, για να του δώσουν τελικά το χαρακτηριστικό του μπουκέτο και την πληρότητα της ποιότητάς του. Η ένταση του χρώματος μπορεί να μειωθεί μέχρι 33%, σε σχέση με αυτήν του τέλους της αλκοολικής ζύμωσης, καθώς εκτός των διάφορων φαινομένων, υπεισέρχεται και η μείωση του χρώματος από τεχνικές επεξεργασίες του οίνου, όπως φιλτράρισμα, κολλάρισμα, τρυγική σταθεροποίηση (Zoecklein et al., 1995).

Όσον αφορά τις μη φλαβονοειδείς φαινόλες, φαίνεται να πραγματοποιείται μια βραδεία υδρόλυσή τους, καθώς στους οίνους τα φαινολοξέα εξακολουθούν μεν να ανευρίσκονται υπό τις μορφές συμπλόκων, απαντούν όμως και ελεύθερα. Παράλληλα, κατά την παλαίωση σε ξύλινα βαρέλια, οι ερυθροί οίνοι εμπλουτίζονται σε φαινολοξέα σε ποσότητες που ποικίλλουν ανάλογα με την προέλευση του ξύλου και τις συνθήκες αποξήρανόσής του, αλλά και σε άλλα φαινολικά παράγωγα, προϊόντα εκχύλισης του ξύλου, προσδίδοντας στον οίνο οσμές καπνιστού, ψημένου ή καμένου (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982, Κουράκου-Δραγώνα, 1998).



Σημαντική είναι και η ευκολία με την οποία τα φαινολοξέα οξειδώνονται μετατρέπόμενα σε κινόνες (φαιά απόχρωση), ιδιαίτερα όσα έχουν δύο ομάδες -OH σε θέση ορθό-, όπως το γαλλικό και το καφεϊκό οξύ. Τα φαινολικά οξέα είναι άχρωμα όταν βρίσκονται σε αλκοολικό διάλυμα, αλλά αποκτούν κίτρινο χρώμα όταν οξειδωθούν. Δεν έχουν ιδιαίτερη γεύση ή οσμή, αλλά αποτελούν πρόδρομες ενώσεις πτητικών φαινολών που παράγονται από κάποιους μικροοργανισμούς, όπως ζύμες του γένους *Brettanomyces* και ορισμένα βακτήρια. Οι αιθυλοφαινόλες έχουν οσμές ζώου και απαντώνται σε ερυθρούς οίνους, όπως και οι αιθυλογουαϊσκόλες. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκει και η τυροσόλη, η οποία παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση από την τυροσίνη και η συγκέντρωσή της παραμένει σταθερή κατά την παλαίωση του οίνου προσδίδοντας άρωμα μελιού (Jackson, 1994, Ribéreau-Gayon et al., 2000). Επίσης, πολλά παράγωγά τους έχουν ευχάριστες χαρακτηριστικές οσμές, όπως η φαινυλο-2-αιθανόλη (με άρωμα τριαντάφυλλου), η γουαϊακόλη, η ευγενόλη, η βανιλίνη κ.ά. (Jackson, 1994, Κουράκου-Δραγώνα, 1998, Σουφλερός, 2000/α).

Η ένταση του χρώματος του οίνου, αλλά και η σταθεροποίησή του, επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η μοριακή δομή των ανθοκυανών, το pH του οίνου, η παρουσία θειώδη ανυδρίτη, η παρουσία μετάλλων, το φαινόμενο του συν-χρωματισμού (Spranger, 1992).

#### 4.6.1 Η μοριακή δομή των ανθοκυανών

Δομικοί παράγοντες, όπως οι ομάδες των υδροξυλίων και μεθοξυλίων, ο αριθμός των σακχάρων, καθώς και η ακυλίωση, έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στην ένταση του χρώματος και στη σταθερότητα των ανθοκυανών.

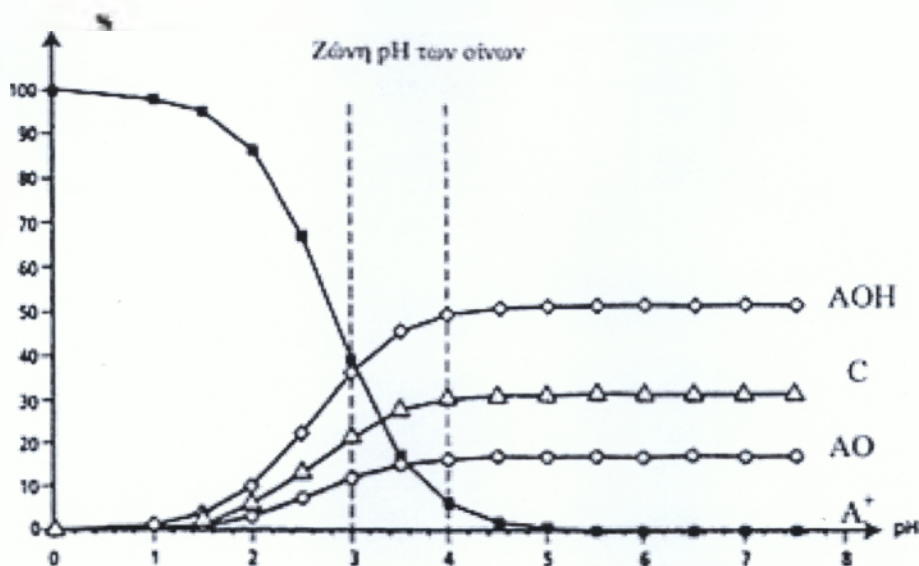
Οι ανθοκυάνες που περιέχουν περισσότερα υδροξύλια είναι λιγότερο σταθερές, σε αντίθεση με αυτές με περισσότερα μεθοξύλια. Η γλυκοζυλίωση επίσης, προσφέρει σταθερότητα και αυξάνει τη διαλυτότητα των χρωστικών μορίων, καθώς οι ανθοκυανιδίνες είναι πολύ ασταθείς. Σταθεροποίηση των ανθοκυανών προκαλεί και η εστεροποίηση της γλυκόζης, με αποτέλεσμα οι ακυλιωμένες ανθοκυάνες να παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα χρώματος (Jackman et al., 1987).

Όσον αφορά το χρωματισμό των ανθοκυανών, αφ' ενός η υποκατάσταση του πλευρικού δακτυλίου μετατοπίζει το μέγιστο της απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (φαινόμενο βαθυχρωμίας – χρώμα προς βιολετί), αφ' ετέρου η ένωση με τη γλυκόζη και η ακυλίωσή της μετατοπίζουν το μέγιστο της απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος (φαινόμενο υψιχρωμίας - χρώμα προς πορτοκαλί) (Ribéreau-Gayon et al., 2000, Κοτσερίδης, 2005/β).

#### 4.6.2 Το pH του οίνου

Το pH έχει αξιοσημείωτη επίδραση στο χρώμα των διαλυμάτων των ανθοκυανών. Όσον αφορά την οξύτητα, και ειδικότερα τη σχέση των σακχάρων προς τα οξέα, το χρώμα των ανθοκυανών μεταβάλλεται από ερυθρό - σε όξινο περιβάλλον - προς κυανό - σε αλκαλικό περιβάλλον (Κουράκου-Δραγώνα, 1998). Το ερυθρό χρώμα στο όξινο περιβάλλον οφείλεται στους διπλούς δεσμούς του πυριλίου των ανθοκυανιδινών ( $A^+$ ). Όταν το pH αρχίζει ν' ανέρχεται, η ανθοκυανιδίνη δεσμεύει στη θέση 2 ένα OH, εξαφανίζοντας το διπλό δεσμό και μετατρέπεται σε άχρωμη μορφή (AOH). Ο μέγιστος αποχρωματισμός τους παρατηρείται για τιμές pH από 3,2 έως 3,5 (Ribéreau-Gayon et al., 2000). Η διαδικασία είναι αντιστρεπτή. Αν για οποιοδήποτε λόγο, το pH μειωθεί τότε το ερυθρό χρώμα επανέρχεται (Σουφλερός, 2000/α).

Αν το pH εξακολουθήσει να αυξάνεται ( $pH > 4$ ), τότε αρχίζει να εμφανίζεται κυανός χρωματισμός, λόγω του σχηματισμού κινόνης, (AO). Για pH ουδέτερα ή αλκαλικά το χρώμα τους γίνεται κίτρινο, (C). Οι μεταβολές αυτές συνδέονται με τις διαφορετικές δομές του μορίου των ανθοκυανών (Σχ. 3.3) (Ribéreau-Gayon et al., 2000).



**Σχ. 4.3** Μεταβολές του ποσοστού των διαφόρων μορφών των ανθοκυανών σε συνάρτηση με το pH των οίνων (Glories, 1984)

Τα ποσοστά των διαφόρων μορφών των ανθοκυανών σε συνάρτηση με το pH, ειδικά για το pH του οίνου που κυμαίνεται μεταξύ 3 και 4 φαίνεται στο Σχ. 4.3. Σε αυτό το εύρος του pH, οι ανθοκυάνες δεν θα έπρεπε να προσφέρουν πολύ χρώμα, αφού μόνο περίπου το 20-25% των ελεύθερων ανθοκυανών βρίσκονται υπό τη μορφή του κόκκινου φλαβυλίου, ενώ περίπου το 75% αυτών είναι υπό την άχρωμη μορφή τους (Jackson, 1994). Ωστόσο, οι ανθοκυάνες έχουν συσχετιστεί με έντονους χρωματισμούς που σταθεροποιούνται από κάποιους φυσικοχημικούς παράγοντες, όπως ο σχηματισμός έγχρωμων συμπλόκων.

#### 4.6.3 Ο θειώδης ανυδρίτης

Εκτός από την επίδραση του pH, σημαντικό ρόλο στο χρώμα των ανθοκυανών παίζει και η συγκέντρωση του ελεύθερου  $\text{SO}_2$ . Τα διαλύματα των ανθοκυανών με προσθήκη  $\text{SO}_2$  αποχρωματίζονται έντονα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο pH των οίνων κυριαρχεί, κατά 96%, η μορφή  $\text{HSO}_3^-$  του διοξειδίου του θείου, η οποία αντιδρά με το κατιόν του φλαβυλίου και δίνει ένα άχρωμο προϊόν προσθήκης (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

Η αντίδραση είναι αμφίδρομη και το χρώμα του οίνου επανέρχεται στην αρχική του ένταση, όταν μειωθεί η περιεκτικότητα του θειώδη ανυδρίτη λόγω οξειδωσης, οπότε οι άχρωμες ενώσεις ανθοκυανών- $\text{SO}_2$  διασπώνται προς απελευθέρωση μοριακού  $\text{SO}_2$ . Πρέπει να σημειωθεί ότι ο αποχρωματισμός με θειώδη ανυδρίτη παρατηρείται μόνο σε νέους οίνους και όχι σε παλιούς, καθώς στους παλιούς οίνους έχει επέλθει συμπύκνωση και πολυμερισμός των

ανθοκυανών, οπότε και δεν ενώνονται με το SO<sub>2</sub> (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982, Κοτσερίδης, 2005/β).

Από έρευνα του Usseglio-Tomaset το 1985, προκύπτει ότι σε διαφορετικά pH του οίνου και για διαφορετικές συγκεντρώσεις SO<sub>2</sub>, οι ανθοκυάνες απαντούν στον οίνο ενωμένες με SO<sub>2</sub> σε ποσοστό 70-85%. Για τις ίδιες συγκεντρώσεις SO<sub>2</sub> το ποσοστό είναι μεγαλύτερο όσο μικρότερο είναι το pH (85,5% σε pH 3 και 82% σε pH 3,8).

#### **4.6.4 Παρουσία μετάλλων**

Σημαντικό ρόλο στο χρωματισμό παίζει και η παρουσία τρισθενούς σιδήρου και αλουμινίου. Σε αυτή την περίπτωση, οι ανθοκυάνες που έχουν στο πλευρικό τους δακτύλιο δύο -OH σε θέση ορθό- (όπως η κυανιδίνη, η δελφινιδίνη και η πετουινιδίνη) δίνουν σύμπλοκα χρώματος κυανού. Όσο το pH είναι υψηλότερο, τόσο πιο εύκολα γίνεται η αντίδραση. Δύο τέτοιοι τύποι συμπλόκων σταθεροποιούν τη δομή των μορίων υπό τη μορφή του φλαβυλίου (A<sup>+</sup>) ή τη μορφή της βάσης της κινόνης (AO), εμποδίζοντας το σχηματισμό της άχρωμης βάσης της καρβινόλης (AOH) (Σχ. 3.3). Η ίδια ανθοκυανιδίνη λοιπόν μπορεί να είναι υπεύθυνη για περισσότερους χρωματισμούς ή αποχρώσεις στο φυτικό βασίλειο (Ribéreau-Gayon et al., 2000, Κοτσερίδης, 2005/β).

Η ιδιότητα αυτή φαίνεται να παίρνει μέρος και στο σιδηρικό θόλωμα των ερυθρών οίνων, το οποίο είναι αποτέλεσμα σχηματισμού αδιάλυτων συμπλόκων του σιδήρου με τις ανθοκυάνες και τις ταννίνες. Επίσης, βάση αυτής της ιδιότητας, μπορεί να εξηγηθεί ίσως και η αύξηση του χρώματος των ερυθρών οίνων που ακολουθεί την οινοποίηση. Ο αερισμός που γίνεται στους οίνους σε αυτό το στάδιο, ευνοεί την οξειδωση του δισθενή σιδήρου σε τρισθενή και επομένως, το σχηματισμό συμπλόκων που είναι υπεύθυνα για τον εντονότερο χρωματισμό.

#### **4.6.5 Σχηματισμός έγχρωμων συμπλόκων**

Ο σχηματισμός έγχρωμων συμπλόκων, συνήθως με δεσμούς χαμηλής ενέργειας (δεσμός υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις υδρόφοβων δεσμών), λαμβάνει χώρα ή μεταξύ των ανθοκυανών (υδρόφιλη ένωση) ή μεταξύ ανθοκυανών και άλλων άχρωμων φαινολικών συστατικών, π.χ. φαινολικά οξέα (υδρόφοβη ένωση) στο υγρό του χυμοτοπίου των κυττάρων των φλοιών και οδηγεί σε μεταβολή του χρώματος προς κυανό, αύξηση της έντασης και σταθεροποίησης του χρώματος.

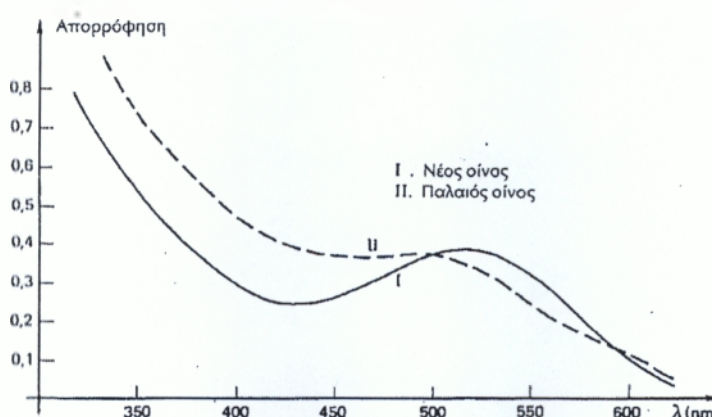
Ο σχηματισμός των έγχρωμων συμπλόκων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος και η συγκέντρωση των ανθοκυανών και των ενωμένων συστατικών, το pH και η θερμοκρασία (Davies and Mazza, 1993, Boulton, 2001). Αυξανόμενης της συγκέντρωσης των ανθοκυανών, αυξάνεται και η βαθυχρωμική μετατόπιση, ενώ με την αύξηση του βαθμού

μεθοξυλίωσης και γλυκοζυλίωσης των ανθοκυανών, αυξάνει και η ένταση του φαινομένου του συν-χρωματισμού. Επίσης, η ευνοϊκότερη περιοχή pH για το φαινόμενο αυτό είναι μεταξύ 3 και 5 (pH οίνων). Κάθε διαταραχή, όπως η αύξηση της θερμοκρασίας, η προσθήκη άλλου διαλύτη, π.χ. αιθανόλη, ή η προσθήκη ενός άλατος, μειώνει την ένταση του φαινομένου (Boulton, 2001). Ο σχηματισμός τέτοιων συμπλόκων, είναι ο βασικός παράγοντας διαφοροποίησης του χρώματος των ερυθρών σταφυλών, αν και όλες οι ποικιλίες περιέχουν τις ίδιες ανθοκυάνες με μικρές διαφορές στα ποσοστά τους (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

#### 4.6.5.1 Σχηματισμός έγχρωμων ενώσεων Ταννινών-Ανθοκυανών

Ένα σημαντικό ποσοστό της μείωσης των ελευθέρων ανθοκυανών κατά την ωρίμανση των οίνων, οφείλεται στη συμπύκνωσή τους με τις ταννίνες, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό άλλων ενώσεων πολύπλοκης δομής πιο σταθερού χρώματος (Κοτσερίδης, 2005/β). Μέχρι το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης, περίπου το 25% της συγκέντρωσης των ανθοκυανών μπορεί να έχει πολυμερισθεί με ταννίνες, ενώ το ποσοστό αυτό μπορεί να φθάσει το 40%, μέσα σε ένα περίπου χρόνο και σχεδόν το 100% μετά από μερικά χρόνια. Το φαινόμενο αυτό δεν απαιτεί παρουσία οξυγόνου, αλλά ευνοείται από χαμηλές τιμές pH (Jackson, 1994).

Οι μεταβολές αυτές γίνονται αισθητές και οργανοληπτικά, καθώς το χρώμα των οίνων μετατρέπεται από έντονο ερυθρό σε κεραμιδί και η στυφή γεύση τους μειώνεται. Οι κεραμιδέις αποχρώσεις είναι τόσο πιο έντονες, όσο λιγότερο το ποσοστό των ενώσεων ανθοκυανών-ταννινών. Έτσι, το φάσμα απορρόφησης των ερυθρών οίνων παρουσιάζει ένα μέγιστο στα 520nm, που οφείλεται στο ερυθρό χρώμα των ανθοκυανών, το οποίο ελαττώνεται με την παλαίωση, ενώ στα 420nm, παρουσιάζεται ένα ελάχιστο, που οφείλεται στις διάφορες μορφές των ταννινών, και κατά την παλαίωση παραμένει σταθερό ή και αυξάνει (Σχ. 5.4) (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982).



**Σχ. 4.4:** Φάσμα απορρόφησης ερυθρών οίνων

(Πηγή: Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982)

Το σημαντικότερο όμως αποτέλεσμα αυτής της συμπύκνωσης είναι η εξασφάλιση της σταθερότητας του χρώματος. Ένας από τους λόγους που υπάρχουν διαφορές στη σταθερότητα του χρώματος ανάμεσα στους ερυθρούς οίνους οφείλεται στη διαφορετική περιεκτικότητα ταννινών που αντιδρούν με τις ανθοκυάνες. Η ιδανική αναλογία συγκέντρωσης ανθοκυανών : ταννινών για σταθεροποίηση του χρώματος είναι 1:10. Σε περίπτωση που οι ελεύθερες ανθοκυάνες είναι περισσότερες από την αναλογία αυτή, η απόχρωση του οίνου μεταβάλλεται από το ερυθρό προς το κίτρινο (Zoecklein et al., 1995). Με τη συμπύκνωση των ανθοκυανών με τις ταννίνες, τα μόρια των ανθοκυανιδίων προστατεύονται από την οξειδωση ή από τον αποχρωματισμό τους λόγω παρουσίας θειώδη ανυδρίτη ή υψηλού pH και αποκτούν σταθερότητα.

Οι ενώσεις ανθοκυανών και των ταννινών μπορεί να πραγματοποιηθούν με πολλούς μηχανισμούς:

- Με συμπύκνωση Ανθοκυανών-Ταννινών

Οι ανθοκυάνες υπό τη μορφή του φλαβυλίου ( $A^+$ ) αντιδρούν με τις κορυφές των δακτυλίων των προκυανιδινών (P) που έχουν αρνητικό φορτίο και σχηματίζουν μια άχρωμη ένωση (A-P). Όταν η ένωση αυτή οξειδωθεί παίρνει τις έγχρωμες μορφές ( $A^+-P$ ) και (AO-P) που βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους. Αυτό συμβαίνει όπως αναφέρθηκε, κατά την ερυθρή οίνοποίηση, όταν κατά το διαχωρισμό του οίνου από τα στέμφυλα, λόγω αερισμού, ο νέος οίνος 'αποκτά χρώμα' ή κατά την παλαίωση των οίνων σε βαρέλια, λόγω διείσδυσης οξυγόνου από τους πόρους του ξύλου.

- Με συμπύκνωση Ταννινών-Ανθοκυανών

Οι προκυανιδίνες σχηματίζουν καρβοκατιόν και αντιδρούν με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια όπως οι ανθοκυάνες υπό τη μορφή της βάσης της καρβινόλης (AOH). Το σχηματιζόμενο σύμπλοκο είναι άχρωμο και χρωματίζεται μετά από αφυδάτωση. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε πλήρη απουσία αέρα και ευνοείται από την υψηλή θερμοκρασία (Κοτσερίδης, 2005/β)

- Με συμπύκνωση με γέφυρα αιθυλίου

Κατά την παλαίωση των οίνων σε βαρέλι, όπου πραγματοποιείται ένας ήπιος αερισμός, σχηματίζονται μικρές ποσότητες ακεταλδεϋδης από την οξειδωση της αιθανόλης. Η ακεταλδεϋδή ενώνεται με τις ανθοκυάνες και τις ταννίνες και επέρχεται συμπύκνωση (Atanasova et al., 2002, Κοτσερίδης, 2005/β).

#### 4.6.6 Συσσωματώσεις – Καθιζήσεις

Είναι γνωστό, πως κατά την ωρίμανση και παλαίωση των οίνων, η συγκέντρωση των ελεύθερων ανθοκυανών είναι μειωμένη σημαντικά κατά τους πρώτους μήνες και σχεδόν μηδενική μετά από κάποια χρόνια. Ένα μέρος της μείωσης αυτής οφείλεται στην καταβύθισή

τους (κολλοειδής κατάσταση των χρωστικών) (Κοτσερίδης, 2005/β). Κατ' αυτήν επέρχεται μια συμπύκνωση των μορίων προς σχηματισμό αδιαλύτων κολλοειδών που καθιζάνουν. Το ποσοστό των ανθοκυανών που καθιζάνουν με αυτό τον τρόπο, δεν είναι μεγαλύτερο του 10%, ενώ των ταννινών είναι μικρότερο του 5% (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982).

Οι αλληλεπιδράσεις επίσης, των ταννινών των οίνων με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες οδηγούν σε συσσωματώσεις και καθιζήσεις, αν και δεν έχει εξακριβωθεί πλήρως ο μηχανισμός της αντίδρασης. Πάντως, το μοντέλο της αντίδρασης και καταβύθισης των ταννινών-πρωτεϊνών που περιέγραψε ο Haslam το 1981 χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα. Στην περίπτωση μικρών ποσοτήτων πρωτεϊνών, οι πολυφαινόλες ενώνονται σε ένα ή περισσότερα σημεία της επιφάνειας της πρωτεΐνης, σχηματίζοντας μια μονοστοιβάδα, λιγότερο υδρόφιλη από την πρωτεΐνη. Έτσι επέρχεται συσσωμάτωση και καθίζηση των εν λόγω σωματιδίων. Όταν η συγκέντρωση των πρωτεϊνών αυξηθεί, ένα παρόμοιο φαινόμενο λαμβάνει χώρα με τις φαινολικές ενώσεις να διασπείρονται στην επιφάνειά τους, ενώ ταυτόχρονα να σχηματίζονται γέφυρες από ταννίνες μεταξύ διαφόρων μορίων των πρωτεϊνών. Επομένως, οι σχετικές συγκεντρώσεις ταννινών και πρωτεϊνών επηρεάζουν το σχηματισμό και την καθίζηση των συμπλόκων μεταξύ τους (Κοτσερίδης, 2005/β).

Οι αλληλεπιδράσεις ταννινών-πρωτεϊνών εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά των ταννινών (μέγεθος, δομή, φορτίο) και τη σύστασή τους (ενώσεις ταννινών – ανθοκυανών, ταννινών – πολυσακχαριτών, συμπυκνωμένες ταννίνες). Το φορτίο των ταννινών είναι διαφορετικό ανάλογα με τη δομή τους και εξαρτάται από το pH του μέσου. Ομοίως, τα χαρακτηριστικά των πρωτεϊνών (σύσταση σε αμινοξέα, δομή, μέγεθος, φορτίο) παίζουν σημαντικό ρόλο. Έχει βρεθεί πως οι όξινοι πολυσακχαρίτες (πηκτίνες) με κύρια μονάδα το α-D-γαλακτουρονικό οξύ και οι αραβινογαλακτάνες δίνουν πολύ σταθερές αντιδράσεις με τις ταννίνες (Ribéreau-Gayon et al., 2000, Κοτσερίδης, 2005/β).

Η αποτελεσματικότητα της συσσωμάτωσης ταννινών-πρωτεϊνών, εκμεταλλεύεται από τους οινολόγους για την επίτευξη της διαύγασης των οίνων. Έτσι, σε ερυθρούς οίνους συνηθίζεται η προσθήκη πρωτεϊνών για απομάκρυνση τυχόν υπερβολικής ποσότητας ταννινών, ενώ σε λευκούς οίνους συνίσταται η προσθήκη ταννινών για την απομάκρυνση κολλοειδών πρωτεϊνών (Jackson, 1994).

Επίσης, σε έντονα οξειδωτικό περιβάλλον, παράλληλα με τον πολυμερισμό των προκυανιδινών, σχηματίζονται και ελεύθερες ρίζες με αποτέλεσμα, λόγω οξειδώσεων, τη δημιουργία μοριακών συσσωμάτων μεγάλου όγκου τα οποία καθιζάνουν. Στην περίπτωση ήπιου αερισμού (π.χ. οίνος σε βαρέλι), ο πολυμερισμός των προκυανιδινών γίνεται πιο γρήγορα, καθώς ευνοείται από την παρουσία της ακεταλδεΐδης, λόγω οξειδωσης της αλκοόλης.

#### 4.6.7 Οξειδώσεις φαινολικών συστατικών

Επίσης, η μείωση της συγκέντρωσης των ανθοκυανών κατά την ωρίμανση και παλαίωση των οίνων, μπορεί να οφείλεται στην αποικοδόμησή τους, εξαιτίας της θερμοκρασίας, του φωτός ή του οξυγόνου (Κοτσερίδης, 2005/β).

Έτσι, οι ανθοκυάνες αποικοδομούνται με θέρμανση στους 100 °C, χάνοντας το ερυθρό τους χρώμα καθώς η θέρμανση προχωρά, και μάλιστα η μαλβιδίνη, το κυρίαρχο συστατικό των ανθοκυανών, είναι πιο ευαίσθητη κατά τη θέρμανση απ' ό,τι η κυανιδίνη. Γι' αυτό πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή στη θερμοκρασία κατά την παλαίωση οίνων σε βαρέλια ή φιάλες (Ribéreau-Gayon et al., 2000). Επίσης, οι ανθοκυάνες σε όξινο αλκοολικό διάλυμα χάνουν το χρώμα τους μετά από μερικές ημέρες έκθεσης στο φως. Φαίνεται πως η αντίδραση επηρεάζεται από τη συγκέντρωση και τον τύπο της αλκοόλης, ενώ το οξυγόνο και το φως δρουν ως καταλύτες της αντίδρασης (Κοτσερίδης, 2005/β).

Από την άλλη, η παρουσία δύο δραστικών ομάδων -OH σε θέση ορθό- στα μόρια των κατεχινών, των προκυανιδινών και ορισμένων ανθοκυανών, τα καθιστούν ευαίσθητα υποστρώματα χημικών και ενζυματικών οξειδώσεων. Ιδιαίτερα οι κατεχίνες, πολυμερίζονται με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον προς αδιάλυτες μεγαλομοριακές ενώσεις ευρύτατα διαδεδομένων στη φύση, τα φλοιοβαφένια. Το χρώμα αυτών των διαλυμάτων είναι αρχικά κίτρινο και ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού σκουραίνει και μπορεί να φθάσει μέχρι καστανόμαυρο. Σε τέτοιας φύσεως οξειδώσεις και συνενώσεις οφείλεται το 'καφέτισμα' των οίνων, γι' αυτό και η παρουσία κατεχινών στους λευκούς οίνους είναι ανεπιθύμητη, ενώ η οξείδωση των ελεύθερων ανθοκυανών είναι η αιτία αστάθειας του χρώματος των ροζέ και φρέσκων ερυθρών οίνων (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982, Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Σημαντική ιδιότητα των ταννινών και γενικότερα των φαινολικών συστατικών, αποτελεί η προστατευτική δράση τους έναντι οξειδώσεων, χημικών ή ενζυμικών. Οι μηχανισμοί οξείδωσης είναι εξαιρετικά πολύπλοκοι, ιδίως σε όξινο περιβάλλον. Το φως, η θερμοκρασία, η παρουσία ορισμένων μετάλλων ευνοούν το σχηματισμό των ελευθέρων ριζών οξυγόνου. Στη φύση τα φαινολικά συστατικά αποτελούν ένα ανεκτίμητο αμυντικό μηχανισμό. Ο θετικός ρόλος τους έγκειται στο ότι οξειδώνονται πρώτα αυτά έναντι άλλων μορίων, όπως σακχάρων, πρωτεϊνών, ακόρεστων λιπιδίων κ.α. Ενδεικτικά αναφέρεται η οξείδωση των φαινολικών συστατικών της σταφυλής από το ένζυμο τυροσινάση της σταφυλής και το ένζυμο λακκάση του *Botrytis cinerea* (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

Η οξείδωση πολύπλοκων φαινολικών συστατικών διαπιστώθηκε ότι πραγματοποιείται παρουσία του ενζύμου πολυφαινολο-οξειδάση, καταλύοντας αλυσιδωτές οξειδώσεις, όπου ένα απλό φαινολικό συστατικό δρα ως το αρχικό υποστρώμα και οξειδώνεται προς κινόνη. Έπειτα, οξειδώνονται πιο πολύπλοκα μόρια πολυφαινολών, τα οποία με τη σειρά τους θα



καταλήξουν στην αρχική ελεύθερη μορφή τους. Πιστεύεται ότι το καφεοτρυγικό οξύ δρα με τον παραπάνω τρόπο στους ερυθρούς οίνους (Cheynier et al., 1990).

#### **4.6.8 Πολυμερισμός ταννινών**

Ένας από τους σημαντικότερους ρόλους κατά την ωρίμανση των οίνων, είναι αυτός των ταννινών. Με το πέρασμα του χρόνου, ο βαθμός πολυμερισμού των ταννινών αυξάνεται, με αποτέλεσμα το χρώμα τους να ποικίλλει από ελαφρό κίτρινο (μικρού M.B.:1000-2000) μέχρι καφέ (μεγαλύτερου M.B.) (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982). Έτσι, υψηλό ποσοστό πολυμερισμού, λόγω για παράδειγμα κακής αποθήκευσης, σε οίνους που δεν έχουν τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες των παλαιών οίνων, υποδηλώνουν το πρόωρο γέραςμα τους. Για να παραμείνει λοιπόν ο οίνος ερυθρός και να ευνοηθούν επομένως, οι ενώσεις ανθοκυανών-ταννινών, χωρίς τον έντονο και γρήγορο πολυμερισμό τους επιβάλλονται συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών και απουσία ηλιακού φωτός. Το ποσοστό πολυμερισμένων ταννινών επίσης, μειώνεται μετά από κατεργασία κολλαρίσματος, επίδραση ενός κρύου χειμώνα και με την μακρόχρονη παραμονή του οίνου στη φιάλη (Ribéreau-Gayon, 2000).

Ο βαθμός πολυμερισμού των ταννινών επηρεάζει και μια άλλη ιδιότητά τους, τη στυφή γεύση τους. Όπως προαναφέρθηκε, οι ταννίνες με M.B. κυμαινόμενο μεταξύ 500 και 3000, χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να ενώνονται με πρωτεΐνες και άλλες πολυμερείς ουσίες, όπως πολυσακχαρίτες. Στην ένωση των ταννινών αυτών με τις πρωτεΐνες του εκκρίματος των σιαλογόνων αδένων, οφείλεται η στυφή γεύση τους, ενώ επιπλέον, αναστέλλουν τη δράση των ενζύμων του εκκρίματος, με συνέπεια την παρεμπόδιση εκροής σιέλου. Έτσι, προκαλείται μια αίσθηση ξηρότητας και τραχύτητας σε όλη τη στοματική κοιλότητα (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982, Κοτσερίδης, 2005/β).

Με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού των ταννινών κατά την ωρίμανση, ο οίνος χάνει τη στυφή του γεύση και γίνεται πιο μαλακός. Η παρεμβολή ειδικότερα πολυσακχαριτών και πεπτιδίων στην αλυσίδα των ταννινών, οδηγεί σε ένα είδος ανενεργοποίησης των ιδιοτήτων των συμπυκνωμένων ταννινών, που εκδηλώνεται με μειωμένη δραστηριότητα επί των πρωτεϊνών και επομένως με γευστικό 'μαλάκωμα' των οίνων κατά την ωρίμανση και παλαίωσή τους. Άλλωστε, οι πολυσακχαρίτες των οίνων, κατά ένα μεγάλο ποσοστό εκχειλίζονται από το ξύλο του βαρελιού κατά την διάρκεια της παλαίωσης.

Τα φαινορικά συστατικά και κυρίως οι ταννίνες, παίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των σταφυλών και των οίνων. Είναι υπεύθυνα για το σώμα, το χαρακτήρα, την πληρότητα, τη λιπαρότητα και τη στρογγυλότητα των 'μεγάλων' ερυθρών οίνων, αλλά και για την πικράδα, την τραχύτητα και τη στυπτικότητα των λιγότερο ποιοτικών οίνων. Ανάλογα με τον τύπο και τη συγκέντρωση των ταννινών, μπορεί να παραχθεί μια

μαλακή, ισορροπημένη εντύπωση ή αντίθετα μια δυσάρεστη επιθετικότητα (Noble, 1998, Κοτσερίδης, 2005/β).



## 5. ΠΑΛΑΙΩΣΗ

---

### 5.1 Η ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ

Ο φρεσκοζυμωμένος οίνος είναι θολός στην όψη, τραχύς και στυφός στη γεύση, με οσμή μαγιάς και χωρίς bouquet (μπουκέτο= ευωδία). Μέσα απ' αυτά τα μειονεκτήματα μπορούμε, ωστόσο, να διακρίνουμε, συγκαλημένα κάπως, διάφορα χαρακτηριστικά αρώματα που προέρχονται από ορισμένες ποικιλίες σταφυλιών, όπως π.χ. το Μοσχάτο. Ποιο θα είναι όμως το μπουκέτο (ανοσμία) του οίνου αυτού, δεν μπορεί να προβλεφθεί. Η «βίαια» αυτή εντύπωση ή το περίσσειμα της «νιότης» του οίνου αδυνατίζουν σιγά-σιγά και από την πρώτη ακόμα χρονιά παρατηρείται κάποιο «λαμπίρισα» στην όψη, ένα «μαλάκωμα» στη γεύση και μια «καθαρή» (συγκεκριμένη) οσμή, ενώ αργότερα θ' αρχίσει η ανάπτυξη του μπουκέτου και η εξέλιξη του χρώματος.

Όλες αυτές οι μεταβολές οφείλονται σε μια σειρά από φυσικά, χημικά, φυσικοχημικά ή βιοχημικά φαινόμενα, όπως: συσσωματώσεις, καθιζήσεις, οξειδώσεις, αναγωγές ζυμώσεις κλπ., που μεταμορφώνουν αισθητά τους οίνους. Με το πέρασμα του χρόνου, τα συστατικά του οίνου συνδέονται αρμονικά (χωνεύονται μεταξύ τους), για να του δώσουν τελικά το χαρακτηριστικό του μπουκέτο και την πληρότητα της ποιότητας του.



Ο απαιτούμενος χρόνος της παλαίωσης, αλλά και ο χρόνος κατά τη διάρκεια του οποίου ο οίνος παραμένει ευχάριστος για κατανάλωση, δεν είναι σταθερός για όλους τους οίνους. Ο χρόνος αυτός κυμαίνεται αισθητά και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μερικοί από τους οποίους είναι: ο τύπος του οίνου, η προέλευση του, η χρονιά παραγωγής, η τεχνική οινοποίησης και πολλοί άλλοι.

Στην περίπτωση των ερυθρών οίνων, η περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις και το ύψος της οξύτητας ασκούν πρωταρχικό ρόλο στη διάρκεια της ζωής του οίνου. Συχνά, η ζωή του οίνου παραλληλίζεται μ' εκείνη κάποιας ζωντανής ύπαρξης και χωρίζεται σε διάφορα στάδια, όπως: η «γέννηση», η περίοδο της «νιότης», «η ώριμη ηλικία», τα «γηρατειά», η «φθίνουσα περίοδος» ή το αδυνάτισμα του σώματος ( αποσύνθεση οίνου) και τέλος ο «θάνατος». Η «γέννηση» συμπίπτει με τη γλυκοποίηση και με την παραγωγή του οίνου κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Η «νιότη» συνδυάζεται με τη μεταζυμωτική περίοδο, όπου ο οίνος, ακόμα ακατέργαστος, είναι αφής, τραχύς, θολός, ασχημάτιστος με τις μυρωδιές της ζύμης νωπές. Η «νιότη» επεκτείνεται και στο στάδιο των επεξεργασιών, στις οποίες υποβάλλεται ο νέος οίνος προκειμένου να δοθεί στην κατανάλωση πρώιμα και συνοδεύεται από τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και εκείνα των ζυμώσεων. Η «ώριμη ηλικία» θ' αντιστοιχούσε στην περίοδο, κατά την οποία ο οίνος αρχίζει να αναπτύσσει τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά και αποκτά τη διαύγεια και τη σταθερότητα του. Η εποχή αυτή συμπίπτει με την παραμονή του οίνου στο βαρέλι ή στις δεξαμενές, περίοδος κατά την οποία το οξυγόνο παρεμβαίνει στην εξέλιξη του. Τα «γηρατειά» του οίνου αντιστοιχούν στο ίδιο στάδιο της ζωής του, που περνά κλεισμένος μέσα στη φιάλη, και συμπίπτουν με την περίοδο εκείνη, κατά την οποία η εξέλιξη του οίνου οφείλεται σε φαινόμενα που εκδηλώνονται σε αναγωγικό περιβάλλον. Η «φθίνουσα περίοδος» συνδυάζεται με το αδυνάτισμα του οίνου από κάθε άποψη, με το ρίξιμο των χρωστικών, με το χάσιμο του «σώματος», με την υποβάθμιση της διαύγειας και οδηγείται γρήγορα στην αποσύνθεση και στο «θάνατο».

Πιο παραστατικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι παλαίωση είναι το σύνολο των φαινομένων που μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά του οίνου, που προέρχονται από το σταφύλι και τις ζύμες και δημιουργούν καινούργια, τα οποία δεν έχουν, θα τολμούσαμε να πούμε, καμία σχέση με τα προηγούμενα .

## **5.2 ΣΕ ΤΙ ΣΥΝΙΣΤΑΤΑΙ Η ΩΡΙΜΑΝΣΗ**

Πριν προχωρήσουμε σε λεπτομέρειες, γύρω από τα διάφορα φαινόμενα που αποτελούν την παλαίωση, σκόπιμο είναι ν' αναφερθούν ορισμένες γενικότητες που θα βοηθήσουν στην καλύτερη κατανόηση των λεπτομερειών. Ανάλογα με τους τύπους των οίνων, μπορούμε να διακρίνουμε δυο τρόπους παλαίωσης και συντήρησης, μεταξύ των οποίων, υπάρχουν αρκετοί άλλοι ενδιάμεσοι τρόποι.

Στην πρώτη περίπτωση, οι οίνοι οφείλουν την παλαίωση τους και τη βελτίωση τους σε φαινόμενα προχωρημένης οξειδωσης. Πρόκειται για οίνους Rancio, Porto, Jerez, Madere, ορισμένους vins doux naturels και οίνους ενισχυμένους με αλκοόλη, οι οποίοι παρασκευάζονται κυρίως στις μεσογειακές περιοχές με θερμό κλίμα, μετά από μακρόχρονη παραμονή σε βαρέλια και εμπλουτισμό σε αλκοόλη.

Στη δεύτερη περίπτωση, οι οίνοι, αντίθετα με τους προηγούμενους, διατηρούνται πάντα σε αναερόβιο σχεδόν περιβάλλον και προστατεύονται από το οξυγόνο, χρησιμοποιώντας διάφορα αντιοξειδωτικά (π.χ. SO<sub>2</sub>). Πρόκειται για τους λεπτούς οίνους που παλαιώνουν στη φιάλη, μετά από βραχύχρονη βέβαια παραμονή σε βαρέλι (1-2 χρόνια), και αναπτύσσουν το άριστο των οργανοληπτικών τους χαρακτηριστικών σε αναγωγικό περιβάλλον.

Στα πλαίσια των δυο προηγούμενων τρόπων παλαίωσης, οφείλουμε να διακρίνουμε την παλαίωση των ερυθρών οίνων καθώς και εκείνη των λευκών. Τόσο στους ερυθρούς όσο και στους λευκούς οίνους η παλαίωση, που αφορά στο δεύτερο τρόπο παλαίωσης περιλαμβάνει:

- Την ωρίμανση των οίνων ή εκλέπτυνση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους, που οφείλεται σε οξειδωτικά φαινόμενα (βραχύχρονη παραμονή σε βαρέλι).
- Την ανάπτυξη του μπουκέτου (bouquet), που οφείλεται σε αναγωγικά φαινόμενα (παραμονή σε φιάλη).

Το σύνολο των μετατροπών, που συμβαίνουν κατά την ωρίμανση, αλλά και κατά την παλαίωση (ανάπτυξη του μπουκέτου) αναλύεται στα παρακάτω φαινόμενα:

### **5.3 ΟΞΕΙΔΩΣΗ**

Ο οίνος είναι άπληστος σε οξυγόνο. Περιέχει πάρα πολλά συστατικά τα οποία οξειδώνονται εύκολα, έτσι ώστε να μην υπάρχει ελεύθερο διαλυτό οξυγόνο, τόσο στους παλιούς όσο και στους νέους οίνους. Όταν ο οίνος έρθει σε επαφή με τον αέρα, τότε παρατηρούνται δυο φαινόμενα σχετικά με την οξείδωση: Το πρώτο είναι η διαλυτοποίηση του οξυγόνου στον οίνο (φυσικό φαινόμενο) και δεύτερο η δέσμευση αυτού από τα διάφορα συστατικά του (χημικό φαινόμενο).

#### **5.3.1 Διαλυτότητα του οξυγόνου**

Η ένταση του φαινομένου αυτού διαφέρει από οίνο σε οίνο και εξαρτάται από τον αλκοολομετρικό του τίτλο και τη θερμοκρασία του. Περισσότερο οξυγόνο διαλυτοποιείται στους οίνους που έχουν υψηλότερο αλκοομετρικό τίτλο και χαμηλότερη θερμοκρασία. Για

κάθε λίτρο του ίδιου οίνου, μπορούν να διαλυθούν  $6\text{cm}^3$  οξυγόνου στους  $20^\circ\text{C}$  και  $8\text{cm}^3$  στους  $0^\circ\text{C}$ . Από άποψη χρόνου η διαλυτοποίηση ανέρχεται σε  $1,5\text{cm}^3/\text{h}$  και ανά λίτρο οίνου και για ελεύθερη επιφάνεια  $100\text{cm}^2$ .

Η ενσωμάτωση του οξυγόνου στον οίνο γίνεται:

- ο Κατά τις διάφορες μεταγγίσεις ( $3-4\text{cm}^3 \text{O}_2/\text{l}$ /μετάγγιση)
- ο Από τον αέρα που υπάρχει σε μισογεμισμένα βαρέλια ή μισογεμισμένες δεξαμενές.
- ο Από τον αέρα που διαπερνά το ξύλο των βαρελιών ( $2-5 \text{cm}^3 \text{O}_2/\text{l}$ /έτος).
- ο Κατά τις διάφορες αναδεύσεις, συμπληρώσεις, διηθήσεις, εμφιαλώσεις.

Συχνά, θεωρείται σπουδαία η ποσότητα του οξυγόνου, που προέρχεται από τον αέρα που εγκλωβίζεται στο λαιμό της φιάλης, ανάμεσα στο πώμα και στον οίνο, και προκαλεί τη γνωστή ασθένεια της φιάλης.

Η χρησιμοποίηση αδρανών αερίων, για την απογέμιση των κενών που παρουσιάζονται στις δεξαμενές και στις φιάλες, καθώς και η διεξαγωγή των διαφόρων εργασιών στο κελάρι με επιμέλεια ή σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου μπορούν να περιορίσουν αισθητά τον υπέρμετρο ή τον ανεπιθύμητο εμπλουτισμό του οίνου σε οξυγόνο, έτσι ώστε η οξειδωση αυτού να είναι ελεγχόμενη.

#### **5.4 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ**

Κατά την παλαίωση, το χρώμα του οίνου μεταβάλλεται αισθητά, ανάλογα με την ηλικία του και το βαθμό οξειδωσης του. Το ζωνρό χρώμα των νέων ερυθρών οίνων, που οφείλεται στο μπλε και στο ερυθρό χρώμα των ανθοκυανών, με την πάροδο του χρόνου γίνεται ερυθρό- πορτοκαλόχρουν ή κεραμιδί, όπως συνηθίζεται να λέγεται. Το χρώμα αυτό περιέχει περισσότερη κίτρινη απόχρωση και αποχρωματίζεται σιγά-σιγά στους πολύ γερασμένους οίνους. Αντίθετα, το κίτρινο χρώμα των νέων λεύκων οίνων μετατρέπεται σε σκούρο κίτρινο και μετά από μακρόχρονη παλαίωση συγκλίνει περίπου και αυτό το χρώμα ενός ερυθρού παλαιωμένου οίνου (γίνεται κίτρινο- πορτοκαλόχρουν).

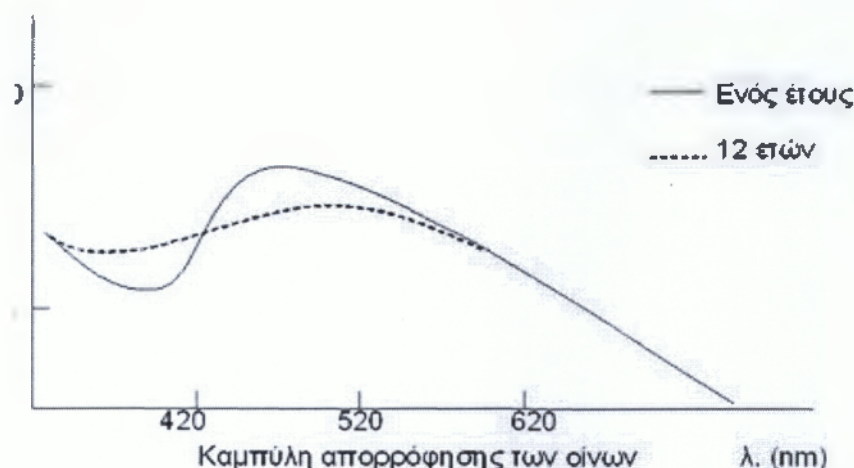
Σύμφωνα με όσα γνωρίζουμε από έρευνες για τις φαινολικές ενώσεις, προκύπτει ότι η μετατροπή του ερυθρού χρώματος των οίνων κατά τη διάρκεια της παλαίωσης οφείλεται:

- Κατ' άλλους στην εξαφάνιση ή μετουσίωση των ελεύθερων ανθοκυανών, έτσι ώστε οι ταννίνες να ελέγχουν πλέον το χρωματισμό μόνες ή σε συνδυασμό με τα προϊόντα της μετουσίωσης των ανθοκυανών και
- Κατ' άλλους στη συμμετοχή των ανθοκυανών και των πολυμερισμένων και οξειδωμένων ταννινών στο σχηματισμό ενώσεων υπεύθυνων για το χρώμα των παλαιωμένων οίνων. Οι ταννίνες, ωστόσο, με τις προαναφερόμενες μορφές τους φαίνεται να είναι οι περισσότερο υπεύθυνες για το χρώμα του παλιού οίνου.

Αρκετές ενδείξεις συνηγορούν υπέρ αυτής της άποψης όπως:

- Η κατάληξη ερυθρών και λευκών οίνων στο ίδιο χρώμα, αν και οι λευκοί οίνοι δεν περιέχουν ανθοκυάνες.
- Ο αποχρωματισμός των νέων ερυθρών οίνων με την προσθήκη του SO<sub>2</sub> και όχι των παλιών ερυθρών. Η ιδιότητα αυτή είναι χαρακτηριστική μόνο των ανθοκυανών.
- Ο αποχρωματισμός, μετά από μετρικούς μήνες, ορισμένων ερυθρών οίνων με έντονο χρώμα και η ενίσχυση (με την παλαίωση) ορισμένων άλλων που δεν είχαν έντονο ερυθρό χρώμα. Τα φαινόμενα αυτά ερμηνεύονται, αν παραδεχθούμε ότι οι πρώτοι οίνοι ήταν πλούσιοι σε ανθοκυάνες και φτωχοί σε ταννίνες, ενώ οι δεύτεροι ήταν φτωχοί σε ανθοκυάνες και πλούσιοι σε ταννίνες. Υπεύθυνες, δηλαδή, για το χρώμα ενός παλαιωμένου οίνου φαίνεται να είναι κατά κύριο λόγο οι ταννίνες.
- Η μείωση της περιεκτικότητας των ανθοκυανών κατά την παλαίωση. Θα πρέπει ν' αναφερθεί ωστόσο ότι τα φαινόμενα που απαριθμούνται παραπάνω είναι μάλλον ενδείξεις και όχι αποδείξεις.

Πιο παραστατική εξήγηση στη μετατροπή του χρώματος των ερυθρών οίνων δίνεται, λέγοντας ότι οι χρωστικές ουσίες (ανθοκυάνες, ταννίνες) κατά την παλαίωση πολυμερίζονται και σχηματίζουν μεγαλομοριακές ενώσεις. Με τη μορφή αυτή περνούν από τη διαλυτή κατάσταση στην κολλοειδή και στη συνέχεια γίνονται αδιάλυτες ενώσεις, οι οποίες καθιζάνουν. Σύμφωνα με ορισμένους συγγραφείς, η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην εξαφάνιση της γλυκόζης που περιέχεται στο μόριο των ανθοκυανών και στη μετατροπή αυτών σε ανθοκυανιδίνες. Αλλά ο μετασχηματισμός των φαινολικών ενώσεων δε σταματάει εκεί. Ο πυρήνας τους αποσυντίθεται προοδευτικά, όπως μαρτυρεί η εμφάνιση του γαλλικού ή του πρωτακατεχικού οξέος. Παράλληλα, κατά την παλαίωση, παρατηρείται μείωση του χλωρογενικού οξέος και αύξηση του καφεϊκού. Συμπληρωματικά, αναφέρεται ότι ο πολυμερισμός των μορίων των χρωστικών ουσιών ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η καθίζηση αυτών ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παριστάνοντας γραφικά την απορρόφηση (οπτική πυκνότητα) που παρουσιάζει ένας ερυθρός οίνος, μετρούμενη με τη βοήθεια ενός φασματοφωτόμετρου, διαπιστώνουμε ότι ο νέος οίνος εμφανίζει το μέγιστο της απορρόφησης (D.O.) σε μήκος κύματος 520 nm (εκεί όπου το ερυθρό χρώμα έχει τη μέγιστη απορρόφηση), ενώ η απορρόφηση στα 420 nm είναι μικρή.



Αντίστοιχες μετρήσεις, που γίνονται σε παλαιωμένους ερυθρούς οίνους, δείχνουν ότι η απορρόφηση στα 520 nm μικραίνει και αυξάνει εκείνη που μετριέται στα 420 nm (εκεί όπου το κίτρινο χρώμα έχει τη μέγιστη απορρόφηση). Αυτό σημαίνει ότι με την παλαίωση λιγοστεύει το ερυθρό χρώμα και αυξάνει το κίτρινο. Για τον πληρέστερο προσδιορισμό του χρώματος, δοκιμάστηκαν μετρήσεις της απορρόφησης και στα 620 nm, εκεί όπου δηλαδή απορροφά το κυανό χρώμα. Σημειώνεται ότι το κυανό χρώμα οφείλεται στις ανθοκυάνες που παρουσιάζουν μορφή κινόνης και η οποία μορφή είναι ποσοτικά σημαντική, κυρίως, σε οίνους που παρουσιάζουν pH γύρω στο 4. Σχετικά με τους λευκούς οίνους, αναφέρεται ότι το σκούρο χρώμα, που προκύπτει κατά την παλαίωση, οφείλεται στην οξειδωση των φαινολικών ενώσεων. Τα συστατικά αυτά, κυρίως οι ορθοδιαφαινόλες, μετατρέπονται αρχικά σε βενζοκινόνες, οι οποίες μετά τον πολυμερισμό τους καταλήγουν σε σώματα φαιού χρώματος γνωστά ως μελανίνες. Υπεύθυνες επίσης, για το σκούρο χρώμα του παλαιού λευκού οίνου ενδέχεται να είναι α) οι ουσίες φαιού χρώματος που σχηματίζονται κατά την αντίδραση ζαχάρων και πρωτεϊνών και β) οι αζωτούχες ουσίες, κυρίως με μορφή οργανική. Οι ουσίες αυτές παθαίνουν μια οξειδωτική απαμίνωση με αποτέλεσμα τη συσσώρευση αλδεϋδών, οι οποίες δίνουν στους οίνους τη γεύση και τον τόνο μαδερισμού. Ο τελευταίος αυτός μηχανισμός, από άλλους ερευνητές, δε θεωρείται ικανοποιητικός για το σχηματισμό του σκούρου χρώματος των παλαιωμένων λευκών οίνων. Σχετικά με τους μηχανισμούς εξέλιξης του χρώματος των λευκών οίνων, δεν είμαστε σε θέση να δώσουμε πληροφορίες με μεγάλη βεβαιότητα, αφού ακόμη δεν ξέρουμε καλά-καλά ποια είναι τα στοιχεία που συνιστούν το



χρώμα τους. Σχετικές ερευνητικές εργασίες δίνουν ορισμένες πληροφορίες γύρω από τη σύσταση του χρώματος των λευκών οίνων. Τα συστατικά αυτά είναι:

- 1) κατά 50% οι φαινολικές ενώσεις στις οποίες ανήκουν:
  - Τα φαινολικά οξέα και κυρίως οι εστέρες των υδροξυκινναμωμικών οξέων με το τρυγικό οξύ.
  - Οι φλαβανόλες, αλλά σε πολύ μικρές περιεκτικότητες.
  - Η τυροσόλη, σε ικανοποιητικές ποσότητες (σχηματίζεται από την τυροσίνη κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης).
  - Οι κατεχίνες και οι διμερείς προκυανιδίνες.
  - Οι ταννίνες που περιέχονται σε σημαντικές ποσότητες (10-150mg/l). Οι ουσίες αυτές αποτελούν, ίσως, το συστατικό με τη μεγαλύτερη αναλογία στο χρώμα του λευκού οίνου και

- 2) κατά 50%, επίσης, οι μη φαινολικές ενώσεις, που περιλαμβάνουν αζωτούχες ενώσεις και πολυσακχαρίτες.

Η οξειδωση του λευκού οίνου, που συμβαίνει κατά την παλαίωση, προκαλεί μείωση του συνόλου των φαινολικών ενώσεων (εκτός από την τυροσόλη). Η μείωση αυτή είναι σημαντικότερη για το καφεϊκό οξύ και κυρίως για τις ταννίνες. Αντίθετα, οι μη φαινολικές ενώσεις- που συμμετέχουν στο χρώμα του λευκού οίνου- παραμένουν ίδιες πριν και μετά την οξειδωση. Μετατρέποντας την οπτική πυκνότητα ενός λευκού οίνου στα 420nm, διαπιστώνουμε ότι η οξειδωση του επιφέρει αύξηση της οπτικής πυκνότητας. Η αύξηση αυτή εξηγείται με το σχηματισμό ενώσεων κίτρινου χρώματος, που περιέχουν ομάδα κινόνης, και οι οποίες προέρχονται από την οξειδωση των φαινολικών ενώσεων. Οι μη φαινολικές ενώσεις, που απαρτίζουν τ' άλλο μισό του χρώματος του λευκού οίνου, δεν παρουσιάζουν πρακτικά καμία μεταβολή στην οπτική πυκνότητα στα 420nm, πριν ή μετά την οξειδωση. Το μέρος αυτό, επομένως, των μη φαινολικών ενώσεων αποτελεί τη σταθερή βάση του λευκού χρώματος.



## 5.5 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Όπως είναι γνωστό από προηγούμενες αναφορές, το άρωμα ενός νέου οίνου οφείλεται στις αρωματικές ενώσεις, που προέρχονται από το σταφύλι (φλοιός ράγας) και από τις διάφορες ζυμώσεις. Αντίθετα, ο παλιός οίνος χαρακτηρίζεται από το μπουκέτο (bouquet) ή ευωδία, που οφείλεται σε αρωματικά συστατικά που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της παλαίωσης.

Το άρωμα που προέρχεται από το σταφύλι ή πρωτεύον άρωμα (*arôme primaire*) αφθονεί στους νέους οίνους, αλλά εξαφανίζεται σχετικά νωρίς κατά τη διάρκεια της παλαίωσης. Αποτελείται, κυρίως, από διάφορα αιθέρια έλαια του σταφυλιού.

Το άρωμα της ζύμωσης ή δευτερεύον άρωμα (*arôme secondaire*) έχει και αυτό το μερίδιό του στο άρωμα του νέου οίνου, με το σχηματισμό των διαφόρων πτητικών ουσιών κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Τέτοιες ουσίες είναι οι αλκοόλες, οι εστέρες, οι αλδεΐδες κλπ.

Το μπουκέτο ή τριτεύον άρωμα (*arôme tertiaire*) χαρακτηρίζει αποκλειστικά παλαιούς οίνους και οφείλεται σε αρωματικές ενώσεις που σχηματίζονται, κυρίως, κατά τη διάρκεια της παλαίωσης με οξειδωτικές, αναγωγές, εστεροποιήσεις και άλλους μηχανισμούς. Σύμφωνα με το αναφερόμενο στους οίνους εξειδικευμένο λεξιλόγιο, το μπουκέτο αντιστοιχεί στη λέξη «ανοσμία» των αρχαίων ελληνικών.

Όπως υπάρχουν δυο τύποι παλαίωσης, έτσι υπάρχουν και δυο τύποι μπουκέτου: το οξειδωτικό μπουκέτο των ειδικών οίνων, που παλαιώνουν παρουσία οξυγόνου και το αναγωγικό μπουκέτο των λεπτών οίνων. Που παλαιώνουν σε απόλυτη απουσία οξυγόνου. Το πρώτο συνθέτουν κατά βάση η ακεταλδεΐδη και τα παράγωγα της, ενώ το δεύτερο έχει την προέλευση του στις αρωματικές ενώσεις, που βρίσκονται στο φλοιό των σταφυλιών- ευγενών ποικιλιών-, καθώς επίσης και στις πολυφαινόλες.

Σύμφωνα με άλλους συγγραφείς το μπουκέτο αποδίδεται στις ανώτερες αλκοόλες, στα πτητικά (λιπαρά) οξέα, στους εστέρες που σχηματίζονται από τις δυο προηγούμενες ομάδες ενώσεων, στους αιθυλικούς εστέρες των λιπαρών οξέων, στους εστέρες των μη πτητικών οξέων, στα οξέα διυδροξυμηλεκικό, δικετοηλεκτρικό και διοξυτρυγικό, στις ενώσεις βαλίνη, λευκίνη, αιθανολαμίνη και σε πολλές άλλες.

### **Εστεροποίηση:**

Ο σχηματισμός εστέρων από την αντίδραση οξέων και αλκοολών καλείται εστεροποίηση.



Οι εστέρες των οίνων έχουν τριπλή προέλευση. Μια ελάχιστη ποσότητα προέρχεται από το σταφύλι ως το συστατικό του πρωτεύοντος αρώματος, ένα άλλο μέρος παράγεται βιολογικά από τις ζύμες ή τα βακτήρια κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης και τέλος, ένα τρίτο μέρος σχηματίζεται χημικά κατά την παλαίωση του οίνου. Οι δυο τελευταίοι τρόποι σύνθεσης των εστέρων είναι οι σπουδαιότεροι. Ωστόσο, στο περιβάλλον του οίνου, η χημική εστεροποίηση είναι βραδεία και ατελής.

Η χημική οδός οδηγεί, κυρίως, στο σχηματισμό όξινων εστέρων μη πτητικών, ενώ η βιολογική οδηγεί στην παραγωγή ουδέτερων εστέρων, οι οποίοι είναι πτητικοί. Όξινοι είναι οι εστέρες που προέρχονται από οργανικά πολυοξέα των οποίων δεν εστεροποιούνται όλα τα καρβοξύλια, ενώ ουδέτεροι είναι εκείνοι που προέρχονται από μονοξέα ή από πολυοξέα στα οποία εστεροποιήθηκαν όλα τα καρβοξύλια. Στη συνέχεια δίνονται ορισμένα παραδείγματα τέτοιων εστέρων:

Όξινος τρυγικός αιθυλεστέρας:  $COOH (CHOH)_2COO-C_2H_5$

Ουδέτερος τρυγικός αιθυλεστέρας:  $C_2H_5-OOC(CHOH)_2COO-C_2H_5$

Το γεγονός ότι οι όξινοι εστέρες αφενός δεν είναι πτητικοί και αφετέρου παράγονται δια της χημικής οδού- η οποία είναι πολύ βραδεία- οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι εστέρες που παράγονται κατά την παλαίωση των οίνων, είτε δεν παίζουν κανένα σχεδόν ευεργετικό ρόλο στη διαμόρφωση του μπουκέτου τους είτε ο ρόλος αυτός είναι πολύ περιορισμένος. Μερικές

φορές μάλιστα ο σχηματισμός οξικού αιθυλεστέρα ενεργεί αρνητικά.

Από άποψη χρόνου και ποσότητας σχηματισμού των εστέρων έχει διαπιστωθεί ότι, μετά 2-3 χρόνια παλαίωσης του οίνου, υπάρχουν 6-7 meq/l εστέρων έναντι 2-3 meq/l που περιέχονται αυτόν αμέσως μετά την αλκοολική ζύμωση. Σε οίνους ηλικίας 20 ετών, περίπου, η περιεχόμενη ποσότητα εστέρων κυμαίνεται από 9-10 meq/l. Έτσι, θα μπορούσαμε να πούμε ότι ο χρόνος σχηματισμού των εστέρων περιορίζεται κυρίως στα 2-3 πρώτα χρόνια της παλαίωσης.

Αν και η χημική εστεροποίηση δε συμμετέχει στη διαμόρφωση του μπουκέτου, ωστόσο επηρεάζει κάπως τα γευστικά χαρακτηριστικά του οίνου. Με τη μετατροπή των οξέων σε εστέρες, κατά την παλαίωση των οίνων, παρατηρείται κάποια μείωση της οξύτητας που ανέρχεται στο 1/10 της αρχικής της τιμής.

## 5.6 ΠΟΛΥΠΛΟΚΟΤΗΤΑ

Για την πλειοψηφία των οίνων των οποίων οι γεύσεις δεν εξαρτώνται πρωταρχικά από τις διαδικασίες, ο χαρακτήρας ενός νέου και καλό φτιαγμένου οίνου για παράδειγμα μπορεί να είναι αρκετά ελκυστικός και υψηλής ποιότητας. Παρόλα αυτά η ενδεδειγμένη ωρίμανση και παλαίωση μπορούν να συνεισφέρουν σε πλάτος, βάθος και πολυπλοκότητα και να αυξήσουν την αξία του οίνου χωρίς να ανατρέψουν την πατροπαράδοτη φύση του. Το αποτέλεσμα μπορεί να μοιάζει με την προσθήκη οργάνων σε μια ορχήστρα κι αν παίζει την ίδια παρτιτούρα ή με την προσθήκη μιας ελάχιστης ποσότητας από διαφορετικά καρυκεύματα σε μια κομψή συνταγή φαγητού απ' ό,τι μιας μεγάλης ποσότητας ενός μπαχαρικού ή και καθόλου. Η πολυπλοκότητα και η αύξηση του ενδιαφέροντος θα έχουν αποτέλεσμα μόνο αν γίνουν σωστά. Το κονσέρτο, το γεύμα και ο οίνος θα είναι περισσότερο παράξενα, λιγότερο κουραστικά, χορταστικά εάν συνθέτουν και παρουσιάζουν πολλές όψεις στις αισθήσεις μας.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί κατά κανόνα οι αλλαγές πρέπει να είναι μικρές και λεπτές εάν θέλουμε η πολυπλοκότητα να αυξηθεί. Ο πολλαπλασιασμός των γεύσεων μπορεί να παρουσιαστεί καλύτερα από ένα παράδειγμα το οποίο βασικά είναι υποθετικό. Στο τέλος της ζύμωσης είναι υπαρκτές τέσσερις αλκοόλες, ας πούμε η αιθανόλη και τρία ισομερή αμυλ-αλκοόλης. Εάν το κάθε ένα ξεχωριστά οξειδωνόταν σε μια αλδεΐδη και αυτή μετατρεπόταν σε οξείδιο του άνθρακα τότε τα τέσσερα συστατικά θα είχαν γίνει 12. Αν κάθε αλκοόλη εστεροποιούταν με κάθε οξύ τότε θα είχαμε 16 επιπρόσθετα στοιχεία άρα σύνολο 28. Οι αλδεΐδες τώρα μπορούν να σχηματίσουν ημιακετάλες και ακετάλες με αλκοόλες και θεωρητικά θα είχαν προστεθεί τουλάχιστον 16 ημιακετάλες και 64 ακετάλες ώστε να έχουμε τελικά 108 νέο συστατικά από τα τέσσερα αρχικά. Κάθε ένα από αυτά τα στοιχεία θα

μπορούσε να δημιουργήσει μικρές ή μεγάλες επιδράσεις στην γεύση του οίνου και σίγουρα θα είχε προστεθεί στην πολυπλοκότητα. Εάν όλες οι αλκοόλες είχαν ολοκληρωτικά οξειδωθεί σε οξέα τότε θα είχαμε μόνο τέσσερα στοιχεία λιγότερα από τα 108 και λιγότερο επιθυμητά από αυτά. Η πολυπλοκότητα είναι μεγαλύτερη στα ενδιάμεσα στάδια στα οποία συναντούμε τον μεγαλύτερο αριθμό συστατικών της γεύσης, ο οποίος μειώνεται πριν και μετά από αυτό το στάδιο. Επιπλέον σ' αυτό το παράδειγμα, αφού οι εστέρες είναι περισσότερο αρωματικοί και γευστικοί από τις αλκοόλες, θα είχαμε μια αύξηση του συνολικού αρώματος στα ενδιάμεσα στάδια.

Παρότι τέτοια θέματα ηχηρά, γνωρίζουμε μόνο μια τέτοια πειραματική προσπάθεια απόδειξης του ότι η πολυπλοκότητα των γεύσεων δίνει καλύτερη ποιότητα. Ερευνητές συγκρίνανε 68 ξεχωριστούς οίνους ταξινομώντας τους κατά ζεύγη σύμφωνα με τον τύπο και την ποικιλία καθώς και μ' ένα μείγμα 50-50% από τα μέλη του ζεύγους. Σε επτά από τα 34 ζεύγη τα μείγμα ταξινομήθηκε σ' ένα πίνακα υψηλότερα απ' ό,τι ο καλύτερος οίνος εκ των δυο του ζευγαριού. Δεν υπήρχε σημαντικά υπολογίσιμη μείωση της ποιότητας κατά την σύγκριση μειγμάτων- οίνων ακόμα και όταν οι φτωχότεροι οίνοι βρίσκονταν πολύ χαμηλά στην κλίμακα της ποιότητας. Και τα 34 μείγματα κατατάχθηκαν σε καλύτερη θέση ποιότητας σε σχέση με τους οίνους από τους οποίους αποτελούνταν. Αυτό το αποτέλεσμα δεν οφειλόταν στην έλλειψη ισορροπίας ενός «επιπέδου» οίνου μ' έναν όξινο και θεωρήθηκε απόδειξη της αξίας της πολυπλοκότητας.

Σχεδόν στιδήποτε, ακόμα και η παραγωγή μιας νέας γεύσης ξένης ως προς τον οίνο μπορεί να προστεθεί στην πολυπλοκότητα αρκεί να είναι περιορισμένη και οι φροντίδες να είναι επαρκείς και απαλές. Ασυνήθιστα έντονες φροντίδες μπορούν να κάνουν ιδιαίτερα εμφανή την νέα γεύση πράγμα το οποίο δεν είναι ελκυστικό και βεβαίως οδηγεί στην μείωση της πολυπλοκότητας. Κανείς δεν ενδιαφέρεται να παρουσιάσει μη ελκυστικές γεύσεις ακόμα και αν είναι αρκετά μετριάσμενες.

## **5.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΩΡΙΜΑΝΣΗΣ**

Ο συνδυασμός των παραπάνω αντικειμένων και των φροντίδων της παλαίωσης σχεδιάστηκαν έτσι ώστε να τις προάγουν για κάθε τύπο και στύλ οίνου κάνοντας βέβαια συμβιβασμούς κάθε φορά. Αν κάποιος θέλει με τη πάροδο του χρόνου την συγκράτηση των οργανοληπτικών από έναν νέο οίνο, τότε κατάλληλη είναι η ψυχρή αποθήκευση. Αντίθετα εάν κάποιος θέλει να εντείνει την απώλεια ανεπιθύμητων γεύσεων ή την απώλεια των αποτελεσμάτων των γευστικών παραγώγων τότε ενδείκνυται η ζεστή αποθήκευση. Στην πολυπλοκότητα, η υπερβολική φροντίδα υπερνικά την επιθυμητή εξέλιξη. Έτσι ενώ ένα μικρό ποσοστό οξείδωσης μπορεί να είναι επιθυμητό σε ορισμένους επιτραπέζιους οίνους αντίθετα

η ανάπτυξη των μπουκέτων της φιάλης αντιτίθεται στην έκθεση των οίνων σε υπολογίσιμα ποσά αέρα.

Ορθολογική ανάμειξη μπορεί να έχει επίδραση στην πολυπλοκότητα όσο και στην μετατροπή οίνων με τάσεις βελτίωσης του μείγματος. Η υπερβολική φροντίδα ενός τμήματος του οίνου η οποία επαναπροστίθεται στο υπόλοιπο τμήμα μπορεί να επιτρέψει την εξισορρόπηση με μικρότερο κίνδυνο από το να μεταχειριζόμασταν ολόκληρη την ποσότητα του οίνου. Παρόλα αυτά ο σχηματισμός και οι επιδράσεις των ανταγωνιστικών αντιδράσεων μπορούν να συμπληρώσουν τις προσπάθειες έτσι ώστε να γίνουν η παλαίωση και η ωρίμανση περισσότερο γρήγορες και αποτελεσματικές. Ας υποθέσουμε ως δεδομένο ότι ένας οίνος που μας δίδεται θα βελτιωθεί με την οξειδωση παρέχοντας του ένα ορισμένο ποσό αέρα. Προσθέτοντας όλο αυτό το ποσό του αέρα με την μια στην κορυφή του βαρελιού ίσως επιτρέψει στα οξικά βακτήρια και άλλα αερόβια βακτήρια να αναπτυχθούν. Ακόμα κι αν η ανάπτυξη των μικροβίων μπορούσε να προληφθεί κάποιος θα περίμενε διαφορές, που οφείλονται στο γεγονός του ότι: εάν ο οίνος είχε αναδευτεί ή όχι. Στις μεγάλες δεξαμενές οίνου που βρίσκονται κάτω από συνεχείς χαμηλές θερμοκρασίες η ανάδευση δε παίζει σπουδαίο ρόλο. Ο οίνος θα περιμέναμε να είναι περισσότερο οξειδωμένος στην επιφάνεια με μια τάση μικρής ή μεγάλης οξύτητας στην βάση του εκτός και αν το δοχείο είχε αναδευτεί. Η ανάδευση θα περιμέναμε να έδινε μεγαλύτερη πολυπλοκότητα.

Μια φροντίδα που προλαμβάνει την ανάγκη για την φάση της παλαίωσης είναι συχνά τόσο καλή και φθηνή όσο και η φροντίδα παλαίωσης. Για παράδειγμα ένας τανικός οίνος μπορεί να αντέχει στην οξειδωση αλλά επίσης απαιτεί σημαντική παρουσία οξυγόνου κατά την διάρκεια της ωρίμανσης του ώστε η οξύτητα και η πικράδα του να φτάσουν στα επιθυμητά όρια. Μειωμένη επαφή μετά τα στέμφυλα κατά την διάρκεια της ζύμωσης συνδυασμένη με την μικρότερη έκθεση στην οξειδωση μπορεί να μειώσει την περίοδο ωρίμανσης σε μεγάλο βαθμό. Οι διαδικασίες της παλαίωσης και της ωρίμανσης περιλαμβάνουν μεγάλο αριθμό μεταβλητών και έτσι είναι δύσκολο να αποκοπούν τελείως από τις παραδοσιακές τεχνικές. Οι διαδικασίες αυτές λειτουργούν αλλά δεν υπάρχουν στοιχεία για μια ταχύτερη και ικανοποιητική διαδικασία η οποία βασίζεται στην γνώση που έχουμε σήμερα ή σ' αυτήν που θα αποκτηθεί στο μέλλον.

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Τα φαινορικά συστατικά είναι ουσιαστικά οι αποκλειστικοί υπεύθυνοι όλων των διαφορών που υφίστανται μεταξύ λευκών και ερυθρών οίνων.

Οι φλαβονόλες έχουν κίτρινο χρώμα και βρίσκονται στους φλοιούς των σταφυλιών τόσο των ερυθρών όσο και των λευκών. Η παλαιά άποψη σύμφωνα με την οποία οι φλαβονόλες συνέβαλαν στη διαμόρφωση του χρώματος των λευκών οίνων δεν επαληθεύεται.

Η θεαματική βελτίωση των ελληνικών λευκών οίνων τα τελευταία χρόνια οφείλεται κατά μεγάλο μέρος στον εκσυγχρονισμό θλιπτηριών και πιεστηρίων. Όσο για τους ερυθρούς οίνους, είναι φανερό ότι οι πρόδρομοι των συμπυκνωμένων ταννινών που διαμορφώνουν τη δομή και το σώμα τους και καθορίζουν την αντοχή τους στο χρόνο, βρίσκονται στα γίγαρτα. Συνεπάγεται ακόμα την ανάγκη παρατεταμένης παραμονής του ζυμωμένου γλεύκους με τα στέμφυλα, προκειμένου να παρασκευαστούν ερυθροί οίνοι προς παλαίωση γιατί οι φλαβανοειδείς αυτές φαινόλες εκχυλίζονται δύσκολα από τα γίγαρτα. Η συγκέντρωση των κατεχινών και των προκυανιδινών διαφέρουν από ποικιλία σε ποικιλία.

Ας σημειωθεί ακόμη ότι το υψηλό ποσοστό συμπυκνωμένων μορίων προκυανιδινών στα σταφύλια υποδηλώνει αυξημένη τάση πολυμερισμού ήδη από το στάδιο της πρωτογενούς παραγωγής, που επεκτείνεται στη συνέχεια στο οινικό προϊόν. Διαφαίνεται λοιπόν ότι η διαφορά αντοχής των οίνων στο χρόνο ανάγεται πρώτιστα σε γενετικό χαρακτήρα της ποικιλίας αμπέλου που έχει άμεση σχέση με την τάση πρόωρου πολυμερισμού των κατεχινών και προκυανιδίων.

Όσον αφορά τις ταννίνες, οι συμπυκνωμένες ταννίνες αποτελούν ουσιαστικά το σώμα του οίνου, σταθεροποιούν το χρώμα των ερυθρών οίνων και το χρώμα των παλαιών οίνων οφείλεται σε ταννίνες  $q$  σε πολυμερή ταννινών – ανθοκυανών μεγάλης συμπύκνωσης και σχεδόν καθόλου σε ελεύθερες ανθοκυάνες.

Οι διαφορές στα ποσοστά των ανθοκυανών στις σταφυλές των ποικιλιών αμπέλου υποδηλώνουν διαφορές στις ενζυματικές δράσεις που είναι υπεύθυνες για τη βιοσύνθεση των ανθοκυανών και συγκεκριμένα για τους μετασχηματισμούς τους.

Η κατάσταση του φλοιού είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει το συντελεστή εκχύλισης. Ο συντελεστής εκχύλισης των ανθοκυανών λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές όταν οι σταφυλές είναι φτωχότερες σε ανθοκυάνες.

Το χρώμα των ερυθρών οίνων είναι στενά εξαρτώμενο από τον πλούτο του φλοιού των ραγών σε ανθοκυάνες, την ωριμότητα των γιγάρτων που εμπλουτίζουν το ζυμούμενο γλεύκος σε προκυανιδίνες και τη μέθοδο οινοποίησης που καθορίζει τις συνθήκες εκχύλισης.

Οι παλαιοί οίνοι δεν περιέχουν ελεύθερες ανθοκυάνες και επειδή τα πολυμερή T-A έχουν χρώματα διαφορετικά από τις ελεύθερες ανθοκυάνες το χρώμα των παλαιών οίνων δεν είναι πια ιώδες ή ερυθρό αλλά έχει κεραμιδείς αποχρώσεις που είναι τόσο πιο έντονες όσο λιγότερο το ποσοστό των ενώσεων T-A με ερυθρό χρώμα, διότι τότε επικρατεί το κίτρινο χρώμα των ταννινών που είναι τόσο πιο έντονο, όσο μεγαλύτερος ο βαθμός πολυμερισμού.

Το ποσοστό των ολικών ανθοκυανών που βρίσκονται σε έναν οίνο υπό την ερυθρή μορφή του ιόντος φλαβιλίου δίνει το βαθμό ιονισμού των ανθοκυανών και το ποσοστό των πολυμερισμένων ανθοκυανών δίνει το βαθμό πολυμερισμού.

Χωρίς ερευνητικές εργασίες αυτού του είδους, οι γνώσεις επί των ερυθρών γηγενών ποικιλιών οινάμπελου θα ήταν ακόμη εμπειρικές. Η εφαρμογή της HPLC θα συμπληρώσει αυτές τις γνώσεις, βοηθώντας μας να αντιληφθούμε τους λόγους των διαφορών που παρατηρούνται στους οίνους της κάθε ποικιλίας, όμως η αξιολόγηση του ανθοκυανικού περιεχομένου τους και της οινολογικής αξίας του έχει ήδη γίνει από ετών.



## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

- 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
- Σουφλερός, Ε.Η. (2000/α), Οινολογία Επιστήμη και Τεχνογνωσία, τόμος Ι, Θεσσαλονίκη
- Σουφλερός, Ε.Η. (2000/β), Οινολογία Επιστήμη και Τεχνογνωσία, 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
- Andrade, P.B., Mendes, G., Falco, V., Valentão, 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., Marín, 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

- Cheyrier, 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
- 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. Öküzgözü 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-Magariño, S., González-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., Clímaco, 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
- Ευάγγελος Σουφλερός ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΓΝΩΣΙΑ ΤΟΜΟΣ ΙΙ, Έκδοση 1997.
- Αργύρης Τσακίρης ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΟΙΝΟΓΝΩΣΙΑ, Εκδόσεις ΨΥΧΑΛΟΥ 2003.
- Παναγιώτη Τσετούρα ΟΙΝΟΤΕΧΝΙΑ, Εκδόσεις ΑΘ. ΣΤΑΜΟΥΛΗΣ, Αθήνα 2003.
- Γιώργος Βέκιος, Διονύσης Κούκης, Αργύρης Τσακίρης ΤΟ ΒΙΒΛΙΟ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ Εκδόσεις ΨΥΧΑΛΟΥ, Τρίτη έκδοση, Αθήνα 2001.
- Christian Callec ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΚΡΑΣΙΑ, Εκδόσεις ΚΑΡΑΚΩΤΣΟΓΛΟΥ 2005.