

ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ (Α.Τ.Ε.Ι.)  
ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Τ Ε Ι Κ Α Λ Α Μ Α Τ Α Σ  
Τ Μ Η Μ Α  
Ε Κ Δ Ο Σ Ι Ε Ω Ν & Β Ι Β Λ Ι Ο Θ Η Κ Η Σ

## ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΑ  
ΤΗΝ ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ



ΣΥΝΤΑΚΤΗΣ  
ΚΑΝΑΚΗ ΓΕΩΡΓΙΑ  
Α.Μ. : 2003022

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ  
ΚΑΤΣΟΥ ΠΕΛΑΓΙΑ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ 2011

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στα πλαίσια των σπουδών μου στο Τμήμα Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων της Σχολής Τεχνολογίας Γεωπονίας του Ανώτατου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Καλαμάτας, εκπόνησα την πτυχιακή μελέτη με θέμα : « Οι χημικές διεργασίες κατά την παλαίωση των οίνων ». Η εργασία αυτή, σκοπό είχε την ανάλυση και μελέτη των χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την παλαίωση των οίνων . Αφορά δηλαδή ένα σημαντικό τμήμα της διαδικασίας παραγωγής ποιοτικών οίνων και αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι του κλάδου της οινοποιίας, που έχει συνδεθεί παρά πολύ στενά με την Ελληνική παράδοση και ιστορία.

Για την πραγματοποίηση αυτής της μελέτης οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την επιβλέπουσα καθηγήτρια Κάτσου Πελαγία για τις οδηγίες , τις συμβουλές και γενικότερα για τη συνεργασία μας με την επίβλεψη της πτυχιακής μου μελέτης.

Κανάκη Γεωργία

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Τ Ε Ι Κ Α Λ Α Μ Α Τ Α Σ  
Τ Μ Η Μ Α  
Ε Κ Δ Ο Σ Ε Ω Ν & Β Ι Β Λ Ι Ο Θ Η Κ Η Σ

<u>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</u>	<u>1</u>
<u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	<u>4</u>
<u>ΔΡΥΣ</u>	<u>6</u>
ΕΙΔΗ ΔΡΥΟΣ	7
ΕΥΡΩΠΑΪΚΑ ΕΙΔΗ ΔΡΥΟΣ	9
ΓΑΛΛΙΚΑ ΔΑΣΗ ΔΡΥΟΣ	14
<u>ΔΡΥΣ ΚΑΙ ΒΑΡΕΛΟΠΟΠΑ</u>	<u>16</u>
<u>ΑΝΑΤΟΜΙΑ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΔΡΥΟΣ</u>	<u>18</u>
<u>ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΜΙΑΣ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΒΑΡΕΛΙΟΥ</u>	<u>22</u>
<u>ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΔΡΥΟΣ</u>	<u>25</u>
<u>ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΔΡΥΟΣ</u>	<u>28</u>
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΥΤΤΑΡΙΚΟΥ ΤΟΙΧΩΜΑΤΟΣ	28
ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ, ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ ΚΑΙ ΛΙΓΝΙΝΕΣ	28
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΥΤΤΑΡΟΥ	30
ΤΑΝΝΙΝΕΣ	30
ΥΔΡΟΛΥΟΜΕΝΕΣ ΤΑΝΝΙΝΕΣ	32
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΕΣ ΤΑΝΝΙΝΕΣ	34
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΤΑΝΝΙΝΩΝ	35
ΟΙ ΤΑΝΝΙΝΕΣ ΤΗΣ ΔΡΥΟΣ ΣΤΟΝ ΟΙΝΟ	37
ΆΛΛΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΥΤΤΑΡΟΥ	39
<u>ΠΑΡΑΛΛΑΓΕΣ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΤΗΣ ΔΡΥΟΣ</u>	<u>39</u>

<b>ΦΥΣΙΚΗ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑ</b>	<b>39</b>
Οι ιδιότητες του ξύλου.	40
Το είδος της δρυός και η περιοχή προέλευσής της.	40
<b>ΆΛΛΕΣ ΑΙΤΙΕΣ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ</b>	<b>44</b>
Ξήρανση των βαρελοσανίδων	44
Φυσική ξήρανση	44
Ξήρανση σε φούρνο (kiln-drying)	46
Θέρμανση (κάψιμο) των βαρελοσανίδων.	46
Χρήση των βαρελιών	48
<b><u>Η ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΛΙΩΝ</u></b>	<b><u>49</u></b>
<b>ΤΟ ΚΟΨΙΜΟ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ</b>	<b>49</b>
<b>ΣΤΕΓΝΩΜΑ (ΞΗΡΑΝΣΗ)</b>	<b>51</b>
<b>ΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ</b>	<b>54</b>
<b>ΚΑΨΙΜΟ ΤΩΝ ΒΑΡΕΛΙΩΝ</b>	<b>55</b>
<b>ΣΤΕΓΝΩΜΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΒΑΡΕΛΙΩΝ</b>	<b>64</b>
<b><u>ΩΦΕΛΙΜΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΖΩΗΣ</u></b>	<b><u>68</u></b>
<b><u>ΜΕΓΕΘΟΣ ΤΟΥ ΒΑΡΕΛΙΟΥ</u></b>	<b><u>71</u></b>
<b><u>ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ</u></b>	<b><u>72</u></b>
<b><u>ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΛΑΙΩΣΗΣ</u></b>	<b><u>73</u></b>
<b>ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΛΑΙΩΣΗΣ</b>	73
<b>ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ - ΥΓΡΑΣΙΑ</b>	74
<b><u>ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ ΣΤΟ ΒΑΡΕΛΙ</u></b>	<b><u>75</u></b>
<b>ΕΞΑΤΜΙΣΗ</b>	75
<b>ΕΚΧΥΛΙΣΗ</b>	77
<b>ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ</b>	77
<b>ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</b>	79
<b>ΟΞΕΙΔΩΣΗ</b>	81
<b>ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΑΛΑΙΩΣΗΣ ΣΤΙΣ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ</b>	84
<b><u>ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΤΟΥ ΒΑΡΕΛΙΟΥ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΑΡΩΜΑ ΚΑΙ ΤΗ ΓΕΥΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ</u></b>	<b><u>85</u></b>



<b>ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ</b>	<b>85</b>
ΥΔΡΟΛΥΟΜΕΝΕΣ ΤΑΝΝΙΝΕΣ	86
ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΟΞΕΑ	88
ΛΙΓΝΙΝΕΣ	88
ΠΗΚΤΙΚΕΣ ΦΑΙΝΟΛΕΣ	89
ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ	92
ΛΑΚΤΟΝΕΣ	93
ΆΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	95
<b><u>ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΟΙΝΟΥ ΣΕ ΒΑΡΕΛΙΑ ΑΛΛΟΥ ΤΥΠΟΥ</u></b>	<b>96</b>
<b>ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΟΙΝΟΥ ΣΕ ΒΑΡΕΛΙΑ WHISKEY (ΟΥΙΣΚΥ)</b>	<b>96</b>
<b>ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΟΙΝΟΥ ΣΕ ΒΑΡΕΛΙΑ BRANDY</b>	<b>97</b>
<b><u>ΕΠΙΛΟΓΟΣ</u></b>	<b>98</b>
<b><u>ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ</u></b>	<b>99</b>
<b><u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u></b>	<b>100</b>

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πήλινοι αμφορείς ήταν για πολλούς αιώνες το μόνο μέσο που χρησιμοποιήθηκε για την αποθήκευση και τη μεταφορά του οίνου. Άργότερα αντικαταστάθηκαν από το βαρέλι. Στην αρχαία Ελλάδα τα βαρέλια φαίνεται ότι ήταν άγνωστα. Πρώτος ο Πλίνιος (Α' αιώνας μ. Χ.) αναφέρει την ύπαρξη ξύλινων δοχείων που έφεραν κυκλικά στεφάνια τα οποία χρησιμοποιούσαν οι κάτοικοι των Άλπεων για την τοποθέτηση του οίνου (Πλιν. XIV 27). Πράγματι, φυσικό ήταν η πρώτη εμφάνιση του βαρελιού να προέλθει από χώρες ψυχρών κλιμάτων, οι οποίες είχαν μεγάλες δασικές εκτάσεις και άρα ευνοούνταν η χρησιμοποίηση του ξύλου για την κατασκευή των βαρελιών μέσα στα οποία προφυλάσσονταν τα υγρά από την πήξη στη διάρκεια των παγετώνων. Ακόμη, ίσως το βαρέλι πρωτοεμφανίστηκε εκεί γιατί η κεραμική τέχνη δεν ήταν τόσο προηγμένη σ' αυτούς τους λαούς όσο στους Έλληνες και στους Ρωμαίους οι οποίοι χρησιμοποιούσαν πήλινα παθάρια για την αποθήκευση των οίνων τους (Τσακίρης 1996, ΜΕΓΑΛΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ

Το βαρέλι είναι ένα ξύλινο δοχείο που αποτελείται από σανίδες (δούγκες, βαρελοσανίδες) κυκλικά σφιγμένες με μεταλλικά στεφάνια (τσέρκια) με δυο παράλληλους επίπεδους πυθμένες (φούντια). Τα βαρέλια διακρίνονται σε αυτά που οι δούγκες σχηματίζουν τόξο και έχουν μια μικρή οπή και σε αυτά που έχουν σχήμα κόλουρου κώνου, τα οποία συνήθως διαθέτουν ανθρωποθυρίδα στο πάνω μέρος και μπορούν να φτάσουν σε χωρητικότητα τα 400 hl (Τσακίρης 1996, ΜΕΓΑΛΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ

Η χρησιμοποίηση ξύλινων βαρελιών για την παραγωγή, διατήρηση και παλαίωση των οίνων έχει βαθιές ρίζες στην παράδοση των οινοπαραγωγών, με

αποδεδειγμένα αποτελέσματα στην ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος. Το ξύλο από το οποίο κατασκευάζεται το βαρέλι δε μπορεί να θεωρηθεί αδρανές μια που συνεισφέρει στις ιδιότητες του οίνου. Είναι βασικός παράγοντας στην ωρίμανση του οίνου. Για την παραγωγή και παλαίωση κρασιών ποιότητας χρησιμοποιούνται κυρίως βαρέλια από ξύλο δρυός. Η παλαίωση του οίνου σε δρύινα βαρέλια θεωρείται αναπόσπαστο μέρος της παραγωγής του, καθώς προσδίδει στον οίνο σταθερότητα και βελτιωμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Towey and Waterhouse 1996, Πολίτης 1997, Τσακίρης 1996, Martinez et al. 1996, Matricardi and Waterhouse 1999).

Ακόμα, στη βιβλιογραφία αναφέρεται η παλαίωση του οίνου σε βαρέλια Whiskey και Brandy καθώς και σε ανοξείδωτα δοχεία αλλά οι παραπάνω πρακτικές παρουσιάζουν προβλήματα και έχουν περιορισμένη εφαρμογή (Πολίτης, 1997).

Τα τελευταία χρόνια, οι γυάλινες φιάλες έχουν αντικαταστήσει τα δρύινα βαρέλια ως οι κύριοι περιέκτες που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά του οίνου. Η χρήση των δρύινων βαρελιών έχει επίσης περιοριστεί και από τις προτιμήσεις των καταναλωτών που στρέφονται πλέον προς περισσότερο ελαφρούς, νεαρούς και φρουτώδεις οίνους. Έτσι, τα δρύινα βαρέλια χρησιμοποιούνται πρωταρχικά για την παραγωγή λεπτών (premium) λευκών και ερυθρών οίνων και ακόμα για κάποιους φυσικά γλυκούς οίνους (vin doux naturel). Το άρωμα και η ελαφρά οξείδωση που αποκτά ο οίνος που ωριμάζει στα βαρέλια, του χαρίζουν χαρακτηριστικά που εκτιμώνται ιδιαίτερα στους λεπτούς οίνους (Jackson, 1994).

## ΔΡΥΣ

Το γένος δρυς περιλαμβάνει περίπου 300 είδη δέντρων και θάμνων που είναι γνωστά με την κοινή ονομασία βαλανιδιές. Συναντώνται σε όλες τις θερμές περιοχές του βόρειου ημισφαιρίου (όπου σχηματίζουν μεγάλα δάση, τους δρυμούς ή δρυμώνες) αλλά ευδοκούν επίσης και σε μεγάλα υψόμετρα πολλών τροπικών περιοχών. Είναι από τα σπουδαιότερα δασικά δέντρα. Στην Ελλάδα συνιστούν το 30% περίπου του συνόλου των δασών (καταλαμβάνουν μια έκταση 7.500.000 στρεμμάτων) (ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ 1983, ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ ΠΑΠΥΡΟΣ ΛΑΡΟΥΣ ΜΠΡΙΤΑΝΙΚΑ 1984, Τσακίρης 1996).

Είναι φυτά φυλλοβόλα, αειθαλή ή ημαιοθαλή, δέντρα, δενδρύλια ή θάμνοι, και το ύψος τους παρουσιάζει διακυμάνσεις: ανάλογα με το είδος κυμαίνεται από 3-50 μέτρα. Θεωρούνται γενικά ανθεκτικά φυτά και μπορούν να ζήσουν μέχρι και 700 χρόνια (ή και περισσότερα). Αναπτύσσονται καλά σε γόνιμα, μετρίως υγρά εδάφη ή σε ξηρά και αμμώδη εδάφη και έχουν ανάγκη από άφθονο ηλιακό φως (ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ 1983, ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ ΠΑΠΥΡΟΣ ΛΑΡΟΥΣ ΜΠΡΙΤΑΝΙΚΑ 1984).

Έχουν μεγάλη οικονομική σημασία κυρίως για το ξύλο τους το οποίο έχει πολλές χρήσεις. Το ξύλο των περισσότερων ειδών είναι πολύ συμπαγές, βαρύ, σκληρό, ελαστικό, με χρώμα καστανό έως χρυσοκάστανο, αρκετά ανθεκτικό σε προσβολές μυκήτων και εντόμων. Έχει πολύ εμφανείς κυματισμούς (νερά) που οφείλονται στην ποικίλη διάταξη των ετήσιων δακτυλίων και των δεσμικών ακτινών. Χρησιμοποιείται σ' όλες σχεδόν τις ξυλουργικές εργασίες: στη ναυπηγική, την οικοδομική, την επιπλαποιία, τη βαρελοποιία καθώς και στην παραγωγή ξυλάνθρακα. Ακόμη από το φλοιό ενός είδους δρυός (*Q. suber*) παράγεται ο φελλός

(ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ 1983, ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ ΠΑΠΥΡΟΣ ΛΑΡΟΥΣ ΜΠΡΙΤΑΝΙΚΑ 1984).

## **ΕΙΔΗ ΔΡΥΟΣ**

Υπάρχουν πολλά είδη δρυός που αναπτύσσονται σε διάφορες περιοχές του κόσμου ω δίνοντας διάφορες ποιότητες ξύλου. Ταξινομούνται σε ερυθρές και λευκές. Από τα πολλά είδη δρυός μόνο λίγα είναι κατάλληλα για την κατασκευή των βαρελιών (ορισμένα είδη λευκής δρυός). Τα είδη που κυρίως χρησιμοποιούνται είναι τα *Quercus alba*, *Q. Robur* και *Q. Sessilis*. Οι δύο περιοχές που κυρίως παράγουν ξυλεία για την παραγωγή των δρύνων βαρελιών είναι η Γαλλία και οι Η.Π.Α. (Mosedale et al. 1999, Τσακίρης 1996).

Στην Αμερική, από τα 58 εγχώρια είδη δρυός, μόνο τα 10 έχουν αναφερθεί ότι χρησιμοποιούνται για την κατασκευή βαρελιών. Παρόλο που τα δάση δρυός αποτελούν φυσική χλωρίδα στις 47 από τις 48 πολιτείες, ο κύριος όγκος της ξυλείας (94%) παράγεται σε μια περιοχή που βρίσκεται ανατολικά από το μεσημβρινό που έχει γεωγραφικό μήκος 97° (το μεγαλύτερο μέρος της ξυλείας που χρησιμοποιείται στην κατασκευή δρύνων βαρελιών προέρχεται από τις πολιτείες Kentucky, Missouri, Arkansas και Michigan). (Εικόνα ) Το είδος *Quercus alba* προμηθεύει το 45% του συνόλου της ξυλείας λευκής δρυός που παράγεται στη Βόρεια Αμερική. Έχει τη μεγαλύτερη κατανομή από όλα τα Αμερικάνικα είδη και ακόμα, το μέγεθος και τη δομή που προτιμώνται για εκλεκτή ξυλεία. Ανάμεσα στα άλλα είδη αναφέρονται οι *Q. garryana*, *Q. bicolor*, *Q. stellata*, *Q. macrocarpa*, *Q. lyrata*, *Q. prinus* και *Q. virginiana* (Jackson 1994, Mosedale et al. 1999).

Στην Ευρώπη, τα είδη που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο είναι τα *Q. Robur* (*Q. pedunculata* ή έμμισχη δρυς) και *Q. sessilis* (*Q. petraea* ή *Q. sessiliflora* ή

άμμισχη δρυς). Και τα δύο είδη ευδοκούν στο μεγαλύτερο μέρος της Ευρωπαϊκής ηπείρου. Ανάμεσα στις περιοχές όπου απαντώνται τα Ευρωπαϊκά είδη δρυός αναφέρονται η Γαλλία, Πορτογαλία, Τσεχία, Σλοβακία, Ρωσία, Σλοβενία, Ουγγαρία, Αυστρία και Πολωνία. Η κάθε περιοχή χαρακτηρίζεται από διαφορετική ποιότητα ξύλου ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος, τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν, καθώς και το είδος και την ποικιλία του δέντρου. Η αναλογία του κάθε είδους σε κάποια περιοχή εξαρτάται από το έδαφος και τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή (Jackson 1994, Mosedale et al. 1999, Πολίτης 1997).

Στην Αμερική δεν υπάρχει τάση να διαχωρίζεται η ξυλεία που προέρχεται από διαφορετικές πολιτείες. Αντίθετα, στην Ευρώπη, η εξακρίβωση της ταυτότητας της ξυλείας είναι ευρέως διαδεδομένη. Ο γεωγραφικός προσδιορισμός μπορεί να υποδηλώνει τη χώρα, τη περιοχή, την περιφέρεια ή το δάσος απ' όπου προέρχεται το ξύλο γιατί ακόμη και τα ίδια είδη αν αναπτυχθούν σε διαφορετικές κλιματικές, γεωλογικές και γεωγραφικές συνθήκες εμφανίζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά ανάπτυξης και δίνουν κορμούς με διαφορετικά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά. (Jackson 1994, Τσακίρης 1996).

Υπάρχουν και άλλα είδη δρυός τα οποία πιθανώς είναι κατάλληλα για την κατασκευή βαρελιών καθώς χαρακτηρίζονται από ιδιότητες που είναι παρόμοιες με αυτές των ειδών που ήδη χρησιμοποιούνται. Ορισμένα είδη δρυός της Ιαπωνίας και της ανατολικής Ασίας όπως τα *Q. dentate*, *Q. mongolica* και *Q. crispula* ενδέχεται να είναι κατάλληλα. Όμως, η γεωγραφική τους θέση και η περιορισμένη παραγωγή τους, εμποδίζουν τη χρήση τους προς αυτή την κατεύθυνση. Υπάρχουν αναφορές για τη χρήση και άλλων ειδών όπως τα *Q. mibeckii* και *Q. afares* (της βόρειας Αφρικής), η αξιοπιστία τους όμως είναι αβέβαιη (Mosedale et al., 1999).

## ΕΥΡΩΠΑΪΚΑ ΕΙΔΗ ΔΡΥΟΣ

Τα δύο Ευρωπαϊκά είδη που αναφέραμε αναγνωρίζονται με βάση μορφολογικά χαρακτηριστικά του φύλλου ή του καρπού αλλά γενικά η διάκριση μεταξύ τους είναι δύσκολη (απαιτεί μέτρηση μιας ποικιλίας μορφολογικών ιδιοτήτων). Τα είδη της δρυός ανήκουν γενετικά στα πιο διαφοροποιημένα φυτικά είδη. Οι πλάγιες σανίδες (δούγες) των βαρελιών που παράγονται από ξύλο που προέρχεται από διαφορετικά ευρωπαϊκά είδη δρυός δεν ξεχωρίζουν μεταξύ τους με γυμνό μάτι (το ίδιο συμβαίνει και για τα κύρια αμερικάνικα είδη). Μπορούν να διαχωριστούν με βεβαιότητα μόνο με τη βοήθεια του μικροσκοπίου. Γενετικοί και περιβαλλοντικοί παράγοντες συγχέουν τις λιγοστές ανατομικές διαφορές που ξεχωρίζουν το κάθε είδος από το άλλο (Jackson 1994, Mosedale et al. 1999, Τσακίρης 1996).

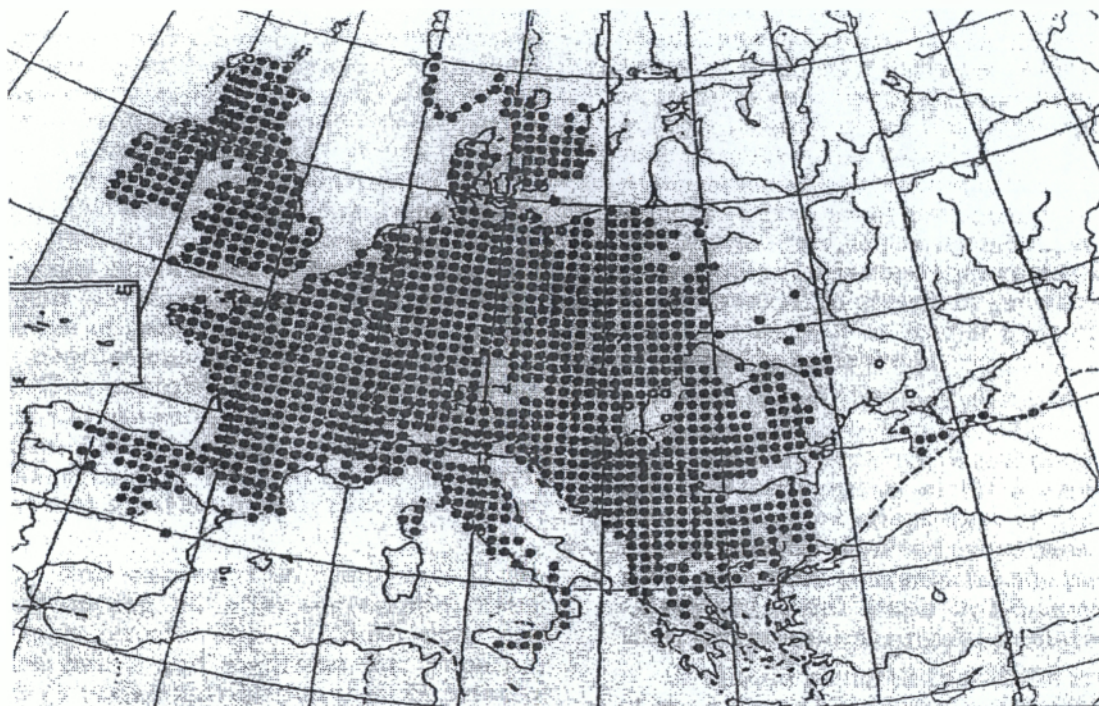
Πάντως, τα δύο είδη παρουσιάζουν διαφορές τόσο στα βιολογικά τους χαρακτηριστικά όσο και στην ικανότητα προσαρμογή τους στο ίδιο ή και σε διαφορετικά περιβάλλοντα.

- Κατανομή και οικολογία

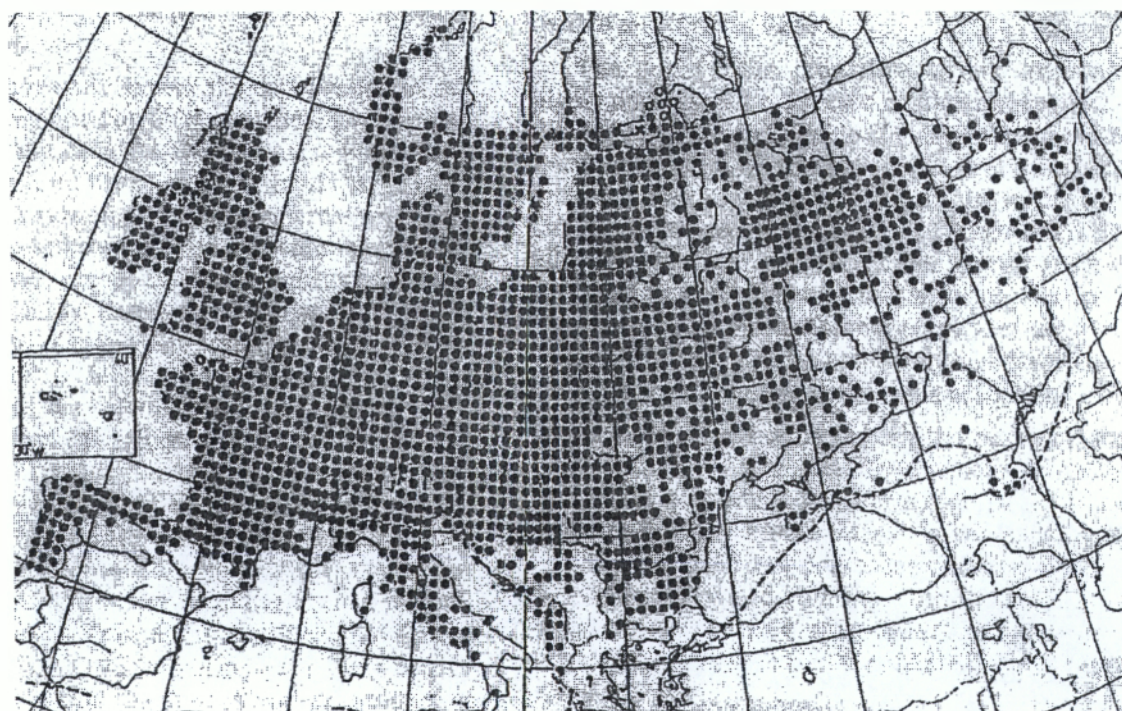
Τα δύο Ευρωπαϊκά είδη παρουσιάζουν μια σχετικά διαχωρισμένη κατανομή στα ευρωπαϊκά δάση και συναντώνται τόσο σε μικτά δάση όσο και το καθένα μόνο του. Το είδος *Q. robur* παρουσιάζει μια πιο ευρεία εξάπλωση απ' ό τι το είδος *Q. sessilis*· συναντάται σε όλη την Ευρώπη, από το βόρειο τμήμα της Ιβηρικής χερσονήσου μέχρι τα Ουράλια και τον Καύκασο. Μπορούμε να το συναντήσουμε ακόμη και ανατολικότερα της Ουκρανίας και αποτελεί το είδος που είναι επικρατές στις περιοχές των Ρωσικών δασών. Δεν υπάρχει σε περιοχές με σχετικά ξηρό κλίμα και στο βόρειο τμήμα της σκανδιναβικής χερσονήσου. Το είδος *Q. sessilis* είναι λιγότερο εξαπλωμένο. Εκτείνεται από τη βόρεια άκρη της Ιβηρικής χερσονήσου μέχρι τη



μεσημβρινή Σκανδιναβία και το ανατολικό του όριο είναι η Ρωσία (Εικόνες 1 και 2)  
(Mosedale et al. 1999, Τσακίρης 1996).



Εικόνα 1: Κατανομή του είδους *Quercus sessilis* (Mosedale et al., 1999).



Εικόνα 2: Κατανομή του είδους *Quercus robur* (Mosedale et al., 1999).

Τα δύο είδη χαρακτηρίζονται από ευδιάκριτες οικολογικές προτιμήσεις.

- Το είδος *Q. robur* εμφανίζει γρηγορότερους ρυθμούς ανάπτυξης και έχει λιγότερες απαιτήσεις: επικρατεί σε γόνιμα εδάφη με ικανοποιητικά αποθέματα νερού (ευνοείται σε βαθιά, πλούσια, υγρά εδάφη). Είναι ένα ηλιόφιλο είδος που προσαρμόζεται καλύτερα σε δασικά περιβάλλοντα όπου η ανάπτυξη είναι γρήγορη και η διαχείριση του δάσους όχι και τόσο εντατική.
- Από την άλλη μεριά το είδος *Q. sessilis* αντέχει περισσότερο στην ξηρασία και είναι περισσότερο προσαρμοσμένο σε ξηρά και όξινα εδάφη (εμφανίζει μεγαλύτερη ανοχή στις διακυμάνσεις του εδαφικού pH). Είναι περισσότερο ανεκτικό στον ανταγωνισμό (για πόρους όπως είναι το νερό και το φως) και κυριαρχεί σε πυκνά δασικά περιβάλλοντα όπου η ανάπτυξη γίνεται με αργούς ρυθμούς (Mosedale et al. 1999, Sauvageot and Feuillat 1999, Feuillat et al. 1999).

Συνεπώς, θα περίμενε κανείς η κατανομή των δύο ειδών να είναι διαφορετική, ανάλογα με τις διαφορετικές οικολογικές προτιμήσεις τους, αλλά κάτι τέτοιο δε συμβαίνει για δύο κυρίως λόγους. Κατ' αρχήν τα δύο είδη κατέχουν διαφορετικά στάδια στη διαδοχή του δάσους. Το είδος *Q. robur* εμφανίζεται πρώτο στη διαδοχή και ακολουθείται στη συνέχεια από άλλα είδη ανάμεσα στα οποία και το *Q. sessilis*. Και κατά δεύτερο η φύτευση των δασών στην Ευρώπη συχνά γίνεται χωρίς να διαχωρίζονται οι σπόροι των δύο ειδών. Το είδος *Q. robur* χαρακτηρίζεται από πιο μαζική και συχνή παραγωγή σπόρων κι έτσι οι σπόροι που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία φυτειών και φυταρίων ανήκουν κυρίως σ' αυτό το είδος. Το αποτέλεσμα όλων αυτών είναι ότι η κατανομή των ειδών στα Ευρωπαϊκά δάση συχνά απέχει πολύ από τις ευνοϊκότερες συνθήκες ανάπτυξής τους (Mosedale et al. 1999, Sauvageot and Feuillat 1999, Feuillat et al. 1999).



- Φυσικές ιδιότητες του ξύλου

Το ξύλο της δρυός εμφανίζει ετήσιους δακτυλίους από τους οποίους φαίνεται καθαρά η ετήσια ανάπτυξη του δέντρου. Ο κάθε δακτύλιος αποτελείται από δύο ευδιάκριτους τύπους ξύλου: εαρινό ή πρώιμο ξύλο και θερινό ή όψιμο ξύλο. Το πρώιμο ξύλο αποτελείται από φαρδιά, λεπτότοιχα αγγεία τα οποία παράγονται στη διάρκεια της άνοιξης όταν οι ανάγκες του δέντρου για μετακίνηση θρεπτικών συστατικών και αύξηση είναι αυξημένες. Το όψιμο ξύλο αποτελείται από αγγεία περισσότερο παχύτοιχα και με εύρος το οποίο συνεχώς μειώνεται έως την παύση της παραγωγής τους κατά το τέλος του φθινοπώρου. Το πάχος της ζώνης του όψιμου ξύλου είναι αυτό που επηρεάζεται περισσότερο ανάλογα με τους ρυθμούς ανάπτυξης του δέντρου: όταν οι ρυθμοί ανάπτυξης είναι υψηλοί, παρουσιάζονται μεγαλύτεροι ετήσιοι δακτύλιοι και μεγαλύτερη αναλογία όψιμου ξύλου σε σχέση με το πρώιμο (Mosedale et al. 1999, Δεληβόπουλος 1994).

Έχουν αναφερθεί διαφορές ανάμεσα στα δύο Ευρωπαϊκά είδη που εξετάζουμε τόσο στις ανατομικές όσο και στις φυσικές τους ιδιότητες. Η διαφορετική οικολογική προσαρμογή των δύο ειδών ενδέχεται να επηρεάζει και τις ιδιότητες του ξύλου. Οι υψηλοί ρυθμοί ανάπτυξης που χαρακτηρίζουν τα δέντρα του είδους *Q. robur* στα γαλλικά δάση της περιοχής Limousin έχουν σαν αποτέλεσμα αυτά να εμφανίζουν μεγαλύτερους ετήσιους δακτυλίους (Mosedale et al., 1999).

Όσον αφορά το φαινόμενο των τυλώσεων, διαφορές στη δομή τους αναφέρονται ως μέσο διαχωρισμού των Ευρωπαϊκών ειδών από το Αμερικάνικο (Mosedale et al., 1999).

- Δασικό περιβάλλον και διαχείριση

Το *Q. robur* είναι το επικρατέστερο στα γαλλικά δάση της περιοχής Limousin (τα οποία φημίζονται για την παραγωγή δέντρων με μεγάλους ετήσιους δακτυλίους) ενώ το *Q. sessilis* κυριαρχεί στην περιοχή Tronçais (όπου παράγονται κατά κύριο λόγο δέντρα με μικρό εύρος ετησίων δακτυλίων). Οι διάφορες περιοχές στις οποίες αναπτύσσεται κάθε είδος χαρακτηρίζονται από διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες· ακόμα διαφέρουν και οι δασοπονικές μέθοδοι που ακολουθούνται για τη διαχείριση του κάθε δάσους. Η ποιότητα και οι ιδιότητες της ξυλείας επηρεάζονται ισχυρά από αυτές τις τεχνικές (π.χ. το πλάτος των ετήσιων δακτυλίων έχει στενή συνάρτηση με τις εφαρμοζόμενες τεχνικές δασοπονίας). Η αναγνώριση αυτής της σχέσης οδηγεί σε μετασχηματισμό των μέχρι τώρα εφαρμοζόμενων πρακτικών. Γίνεται προσπάθεια να αυξηθεί το ποσοστό των σπόρων του *Q. sessilis* στο σύνολο των σπόρων που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία των φυτειών (εκτός βέβαια από τις περιπτώσεις όπου οι περιβαλλοντικές συνθήκες του δάσους ευνοούν περισσότερο την ανάπτυξη του *Q. robur*) (Mosedale et al. 1999, Sauvageot and Feuillat 1999, Feuillat et al. 1999).

Όλοι οι παραπάνω παράγοντες (το είδος της δρυός, το κλίμα, οι συνθήκες ανάπτυξης, οι καλλιεργητικές πρακτικές) είναι στενά αλληλοεξαρτώμενοι και επηρεάζουν ο ένας τον άλλο. Η παραλλακτικότητα που παρουσιάζουν είναι κυρίως υπεύθυνη για τις διάφορες παραλλαγές που συναντάμε στις ιδιότητες της ξυλείας που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των βαρελιών (Mosedale et al., 1999).

## **ΓΑΛΛΙΚΑ ΔΑΣΗ ΔΡΥΟΣ**

Η γαλλική δρυς, κόκκινη και λευκή σε χρωματισμό, καταλαμβάνει το μεγαλύτερο όγκο στην Ευρώπη (γύρω στα 50.000.000 στρέμματα). Σημασία έχουν μόνο τα είδη *Q. Robur* και *Q. sessilis* της λευκής δρυός που είναι κατάλληλα για την κατασκευή βαρελιών τα οποία απαντώνται στην Ευρώπη σε έκταση περίπου 25.000.000 στρεμμάτων. Κάθε περιοχή χαρακτηρίζεται από διαφορετική ποιότητα ξύλου. Στη συνέχεια αναφέρονται τα πιο αξιόλογα γαλλικά δάση (Εικόνα 3) στα οποία αναπτύσσονται οι πλέον κατάλληλες δρυς για κατασκευή βαρελιών (Πολίτης, 1997).

### **Δάσος Allier**

Τα δέντρα έχουν αργή ανάπτυξη και λεπτή υφή. Δίνουν πολύ αργά τις ταννίνες και τις αρωματικές ουσίες τους και μπορούν να παλαιώνουν οίνους για πολύ καιρό χωρίς να χρειάζονται συχνή αντικατάσταση.

### **Δάσος Tronçais και Vosges**

Προτείνονται κυρίως για λευκούς οίνους.

### **Δάσος Nièvre**

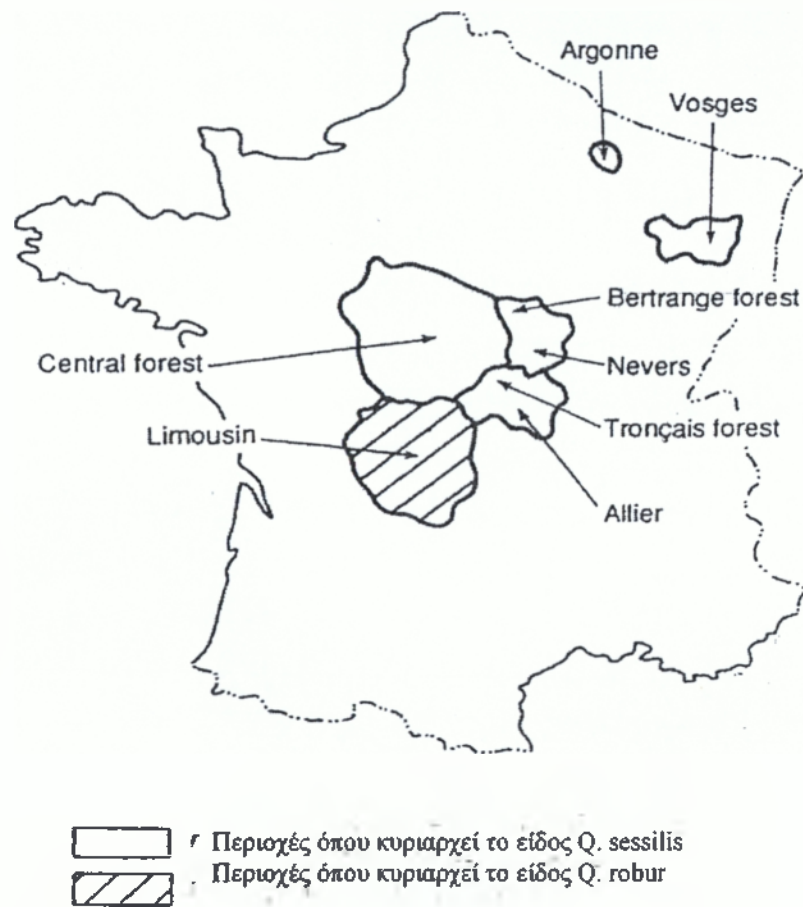
Βρίσκεται στην κεντρική Γαλλία. Η δρυς που αναπτύσσεται εδώ δίνει πολλές ταννίνες, αλλά με αργό ρυθμό. Είναι δέντρο κατάλληλο για παλαίωση κρασιών και δίνει γεύση βανίλιας στον οίνο.

### **Δάσος Limousin**

Η απελευθέρωση ταννινών και άλλων αρωματικών ουσιών γίνεται γρηγορότερα από το ξύλο που παράγεται σ' αυτό το δάσος και έτσι γίνεται γρηγορότερα και η παλαίωση. Μπορεί να διατηρήσει και να παλαιώσει κρασί για πολύ χρόνο, όμως το κόστος επεξεργασίας του είναι υψηλό.

## Δάσος Βουργουνδίας

Η δρυς αυτή έχει καθιερωθεί για τα ιδιαίτερα αρώματα που δίνει στους οίνους της Βουργουνδίας (Πολίτης, 1997).



Εικόνα 3: Γαλλικά δάση δρυός (Jackson, 1994).

## ΔΡΥΣ ΚΑΙ ΒΑΡΕΛΟΠΟΙΑ

Το ξύλο της δρυός (βαλανιδιά) χρησιμοποιείται στην Ευρώπη για τη μεταφορά και την ωρίμανση του οίνου για περισσότερο από 2000 χρόνια. Υπάρχουν ιστορικές αναφορές που μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι ωφέλειες της ωρίμανσης του οίνου σε βαρέλια ήταν γνωστές από την αρχαιότητα. Ο Ρωμαίος φιλόσοφος Πλίνιος (Α' αιώνας μ. Χ.) έχει αναφερθεί σε τεχνικές οινοπαραγωγής και κατασκευής βαρελιών που αφορούν τόσο τη σύγχρονη με αυτόν εποχή όσο και παλαιότερα χρόνια. Ο Παστέρ είχε παρατηρήσει ότι τα δρύινα βαρέλια μπορούν να επηρεάσουν το άρωμα του οίνου μέσω της επίδρασης του οξυγόνου (Jackson 1994, Hale et al. 1999).

Διάφορα είδη ξύλου εκτός από της δρυός έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς για την κατασκευή βαρελιών (καστανιά, σφένδαμος, μαυροκερασιά, ακακία, μουριά) αλλά η χρήση τους έχει περιοριστεί στην κατασκευή μεγάλων αποθηκευτικών δεξαμενών. Το ξύλο δρυός, εκτός από την παραπάνω χρήση χρησιμοποιείται και για την κατασκευή μικρών βαρελιών που χρησιμοποιούνται για τη ζύμωση, ωρίμανση (παλαίωση) και μεταφορά του οίνου. Το ξύλο των διαφόρων ειδών λευκής δρυός κατέχει τις απαραίτητες ιδιότητες που απαιτεί η βαρελοποιία (ανατομικές όσο και χημικές ιδιότητες) και, επιπρόσθετα, η παραδοσιακή της χρήση έχει οδηγήσει στην εξοικείωση και την εκτίμηση του εκλεπτυσμένου της αρώματος. Χάρη στις μηχανικές ιδιότητές του εξασφαλίζει την απαραίτητη στεγανότητα για την ωρίμανση και παλαίωση του οίνου επιτρέποντας την αργή είσοδο του απαραίτητου οξυγόνου. Ακόμη εμπλουτίζει τον οίνο με ταννίνες και άλλα αρωματικά συστατικά που βελτιώνουν τις οργανοληπτικές του ιδιότητες. Όσον αφορά άλλα είδη ξύλου, αυτά



είτε χαρακτηρίζονται από ανεπιθύμητα δομικά ή αρωματικά χαρακτηριστικά, είτε έχουν μελετηθεί ανεπαρκώς οπότε η αποδοχή τους είναι περιορισμένη (Matricardi and Waterhouse 1999, Jackson 1994, Τσακίρης 1996, Perez et al. 1999).

## ΑΝΑΤΟΜΙΑ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΔΡΥΟΣ

Η βαρελοποιία απαιτεί πολύ συγκεκριμένα χαρακτηριστικά για το ξύλο που θα χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή των βαρελιών. Δομικά, το ξύλο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από ελαττώματα που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν προβλήματα στην βαρελοποιία. Το ξύλο πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένο, που σημαίνει ότι τα αγγεία και οι ίνες του πρέπει να είναι διατεταγμένα παράλληλα προς τον κεντρικό άξονα κατά μήκος του κορμού, και να μην υπάρχουν μοτίβα κυματιστής ανάπτυξης ή αγγεία που διαπλέκονται. Επιπρόσθετα το ξύλο πρέπει να διαθέτει τόσο αντοχή όσο και ελαστικότητα (ευκαμψία). Επίσης, δεν πρέπει να έχει έντονες ή ανεπιθύμητες οσμές που θα μπορούσαν να χαλάσουν τον οίνο. Απ' όλες αυτές τις απόψεις, τα είδη *Quercus alba*, *Q. robur* και *Q. sessilis* υπερέχουν. Επίσης τα δέντρα είναι μεγάλα, ψηλά και ίσια κι έτσι ελαχιστοποιούνται οι απώλειες σε ξύλο κατά την παραγωγή των βαρελιών. Επιπρόσθετα, η λευκή δρυς εμφανίζει δύο χαρακτηριστικά (ακτίνες και τλώσεις) χάρη στα οποία το ξύλο της είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για στεγανά βαρέλια (Jackson, 1994).

Όλα τα δέντρα εμφανίζουν δεσμικές ακτίνες, δηλαδή συλλογές από επιμήκη κύτταρα τα οποία τοποθετούνται ακτινωτά κατά μήκος του άξονα του κορμού. Η λειτουργία των ακτινών συνίσταται στη διαχείριση του νερού και των θρεπτικών συστατικών ακτινωτά ανάμεσα στο φλοιό και στους ξυλώδεις ιστούς του κορμού. Στη βαλανιδιά οι ακτίνες είναι ασυνήθιστα μεγάλες. Σε εγκάρσια τομή, οι ακτίνες μοιάζουν με επιμήκεις φακούς. Οι πλάγιες σανίδες των βαρελιών κόβονται (σχίζονται ή πριονίζονται) κατά μήκος των ακτινών του κορμού, επομένως η φαρδιά επιφάνεια της σανίδας είναι παράλληλη προς τις ακτίνες. Αυτή η ακτινωτή επιφάνεια γίνεται η εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια του βαρελιού. Η υψηλή αναλογία του ακτινωτού

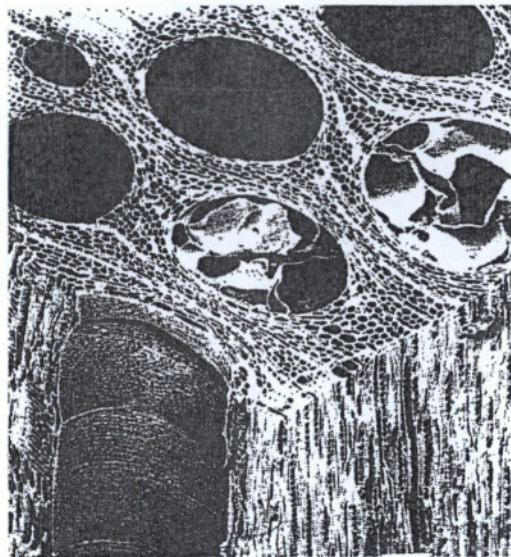
ιστού (~28%) και η τοποθέτηση του παράλληλα προς την περιφέρεια του βαρελιού καθιστά τις ακτίνες ένα μείζων σύνορο ανάμεσα στον οίνο και τη διάχυση του αέρα (Jackson, 1994).

Η τοποθέτηση των κυττάρων των ακτινών στην περιφέρεια του βαρελιού συντελεί στην κατασκευή στεγανών βαρελιών. Ο μεγάλος αριθμός των ακτινών επιτρέπει το ελάχιστο δυνατό φούσκωμα στην περιφέρεια του βαρελιού. Το φούσκωμα αυτό (~4%) όμως, βοηθάει επαρκώς τις πλάγιες σανίδες στη συμπίεσή τους και στο σφράγισμα των αρμών (Jackson, 1994).

Η υψηλή αναλογία ακτινών προσδίδει στη βαλανιδιά την ευκαμψία και την ελαστικότητα που τη χαρακτηρίζουν. Σε αντίθετη περίπτωση, οι πλάγιες σανίδες θα ήταν πολύ σκληρές με αποτέλεσμα όταν λύγιζαν να ράγιζαν και έτσι δε θα μπορούσε να σχηματιστεί το κυρτό σχήμα (η κοιλιά) του βαρελιού. Αυτή η κοιλιά επιτρέπει σε βαρέλια που μπορεί να ζυγίζουν αρκετές εκατοντάδες κιλά να μπορούν να κυλήσουν με ευκολία (Jackson, 1994).

Όλα τα είδη δρυός παράγουν ιδιαίτερα ευρύπορα αγγεία ξυλώματος στη διάρκεια της άνοιξης, τα οποία είναι τόσο μεγάλα ώστε είναι ευδιάκριτα ακόμα και με γυμνό μάτι. Τα αγγεία διευκολύνουν τη μαζική ροή νερού και θρεπτικών συστατικών (που προσλαμβάνονται από τη ρίζα) με ανοδική κίνηση μέσω του βλαστού στα φύλλα. Η χρήση ξύλου αυτού του είδους θα έκανε τα βαρέλια ιδιαίτερα πορώδη, επιτρέποντας έτσι στον οίνο να περνά διαμέσου των άκρων των πλαϊνών σανίδων. Αυτό όμως δε συμβαίνει καθότι στη λευκή βαλανιδιά τα αγγεία αποφράσσονται πλήρως καθώς το σομφό ξύλο μετασχηματίζεται σε εγκάρδιο. Η απόφραξη είναι αποτέλεσμα των προεκβολών των παρακείμενων παρεγχυματικών κυττάρων μέσα στα αγγεία. Οι προεκβολές αυτές ονομάζονται τυλώσεις (Εικόνα 4). Η παραγωγή

τυλώσεων είναι τόσο εκτενής ώστε τα αγγεία γίνονται ουσιαστικά αδιαπέραστα στην κίνηση υγρών ή αερίων (Jackson, 1994).

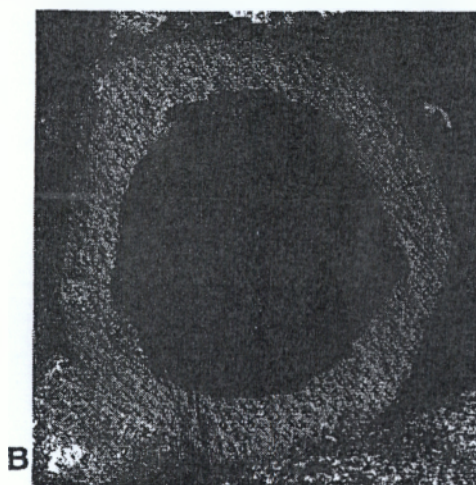


*Εικόνα 4: Ευρύπορα αγγεία λευκής δρυός αποφραγμένα με τυλώσεις (Jackson, 1994).*

Η αποενεργοποίηση τμημάτων του ξύλου συνοδεύεται ορισμένες φορές και από άλλες χημικές και δομικές μεταβολές του. Διάφορες ουσίες όπως ρητίνες, έλαια, πολυφαινόλες και άλλες αρωματικές ενώσεις αποτίθενται στο χώρο των αγγείων, καθώς τα κυτταρικά τοιχώματα των παρεγχυματικών κυττάρων ξυλοποιούνται ακόμα περισσότερο. Οι ταννίνες επίσης οξειδώνονται και δίνουν άλλες σκουρόχρωμες ουσίες. Έτσι, το κεντρικό τμήμα, δηλαδή το λειτουργικώς ανενεργό μέρος του ξύλου, γίνεται σκουρότερο, πιο αρωματικό και περισσότερο ανθεκτικό στην αποσύνθεση (λόγω των φαινολών), ονομάζεται δε εγκάρδιο ξύλο (Εικόνα 5). Αντίθετα, η εξωτερική περιφερειακή περιοχή του ξύλου, δηλαδή το λειτουργικώς ενεργό τμήμα αυτού, παραμένει πιο ανοιχτόχρωμο και καλείται σομφό ξύλο. Επειδή το εγκάρδιο ξύλο περιέχει μόνο νεκρά κύτταρα, η περιεκτικότητά του σε υγρασία είναι η ελάχιστη

κι έτσι, το ακατέργαστο ξύλο είναι λιγότερο πιθανό να ραγίσει ή να λυγίσει κατά τη διάρκεια της ξήρανσής του. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά δίνουν στο εγκάρδιο ξύλο της δρυός τις ιδιότητες που απαιτούνται για να αποτελέσει ξυλεία βαρελοποιίας εξαιρετικής ποιότητας. Συνεπώς, μόνο το εγκάρδιο ξύλο χρησιμοποιείται στην παραγωγή στεγανών βαρελιών (Δεληβόπουλος 1994, Jackson 1994).

Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων των ακτινών και των τυλώσεων περιορίζουν δραστικά τη διάχυση του οίνου ή του αέρα διαμέσου του ξύλου (Jackson, 1994).



*Εικόνα 5: Σκουρόχρωμο, εγκάρδιο ξύλο στο κέντρο και ανοιχτόχρωμο, σομφό ξύλο στην περιφέρεια του κορμού (Δεληβόπουλος, 1994).*

# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΜΙΑΣ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΣΤΙΣ

## ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΒΑΡΕΛΙΟΥ

Η καταλληλότητα του ξύλου δρυός για την παραγωγή βαρελιών οφείλεται στις ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν: η αντοχή, η ευκαμψία και η σχετική στεγανότητα στα υγρά. Όλες οι παραπάνω ιδιότητες επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την ανατομία του ξύλου (Feuillat and Keller, 1997).

Η δομή του ξύλου των βαρελιών, μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα του οίνου με διάφορους μηχανισμούς. Η διανομή των εκχυλισμάτων στους ιστούς μπορεί να επηρεάσει την κίνηση εκχυλισμάτων, υγρών και αερίων (ατμοί νερού και οξυγόνο), διαμέσου της δούγας γεγονός που συνεπακόλουθα μπορεί να επηρεάσει τις οργανοληπτικές ιδιότητες του οίνου. Ακόμη, τα ανατομικά χαρακτηριστικά του ξύλου μπορούν να σχετίζονται με χημικές ιδιότητές του, που επηρεάζουν την ωρίμανση (παλαιώση). Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι εκτός από τα συστατικά του εγκάρδιου ξύλου, και τα δομικά χαρακτηριστικά του (το πλάτος των ετήσιων δακτυλίων, η συνολική δομή, το πλάτος του πρώιμου ξύλου, οι τυλώσεις των μεγάλων αγγείων, οι δεσμικές ακτίνες και η συνολική παρουσία πόρων) επηρεάζουν τις ιδιότητες του βαρελιού. Επομένως, η ανατομία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για την επιλογή της δρυός που είναι η πιο κατάλληλη για την κατασκευή του βαρελιού (Feuillat and Keller, 1997).

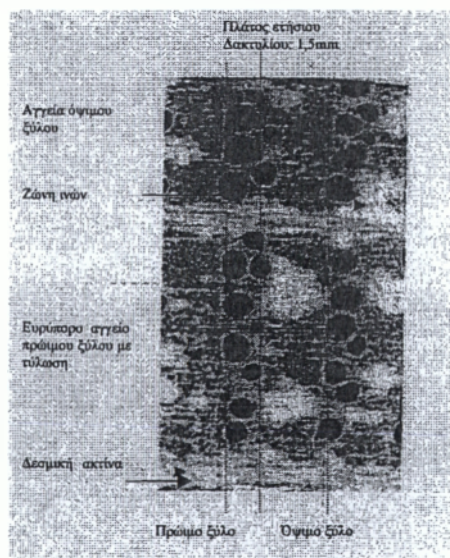
Οι διακυμάνσεις των δομικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν οι δούγες και το κατά πόσο αυτές επηρεάζουν τις ιδιότητες του βαρελιού μελετήθηκαν από τους Feuillat και Keller. Εξετάστηκε η μεταβλητότητα των χαρακτηριστικών ανάμεσα σε διαφορετικά δέντρα, δάση, είδη και ρυθμούς ανάπτυξης. Τα είδη *Quercus robur* και *Quercus sessilis* παρουσιάζουν τόσο ανατομικές (π.χ. πλάτος του πρώιμου ξύλου) όσο



και φυσιολογικές διαφορές (π.χ. πυκνότητα) ακόμα και όταν το πλάτος των ετήσιων δακτυλίων είναι το ίδιο. Η δομή της έμμισχης δρυός (*Quercus robur*) είναι περισσότερο πορώδης από την αντίστοιχη άμμισχη (*Quercus sessilis*) με το ίδιο πλάτος ετήσιων δακτυλίων. Η επίδραση που έχει το δάσος προέλευσης του ξύλου έχει λιγότερη επίδραση στα δομικά χαρακτηριστικά απ' ό,τι το είδος του δέντρου (Feuillat and Keller, 1997).

Το πλάτος των ετήσιων δακτυλίων έχει σημαντική επίδραση στην ποιότητα του ξύλου (Εικόνες 6 και 7). Άλλωστε αποτελεί το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο κριτήριο για την ταξινόμηση της ξυλείας. Επηρεάζει την πυκνότητα του ξύλου η οποία σχετίζεται με το συνολικό πορώδες του ξύλου (η πυκνότητα αυξάνει με το πλάτος των ετήσιων δακτυλίων). Επιτάχυνση στο ρυθμό ανάπτυξης έχει σαν αποτέλεσμα σημαντική αύξηση της πυκνότητας όταν οι ετήσιοι δακτύλιοι έχουν πλάτος 1 με 2 mm.

Αν το πλάτος είναι μεγαλύτερο από 3 mm η συσχέτιση των δύο παραγόντων εκμηδενίζεται (Feuillat and Keller, 1997).



Εικόνα 6: Δομή του ξύλου της δρυός (*Quercus petraea* Liebl.) (Feuillat and Keller, 1997).





*Εικόνα 7: Εγκάρσια τομή κορμού με ευδιάκριτους τους ετήσιους δακτυλίους  
(Δεληβόπουλος, 1994).*

## ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΔΡΥΟΣ

Μεγάλη σημασία στην ποιότητα του ξύλου έχει το μέγεθος των πόρων, το είδος των ταννινών και εκχυλισματικών ουσιών που περιέχονται σ' αυτό, καθώς και ο ρυθμός αποδέσμευσης τους προς τον οίνο. Για διατήρηση και παλαίωση χρειαζόμαστε ξύλο με μικρό μέγεθος πόρων, ώστε να έχουμε φαινόμενα οξειδοαναγωγής μικρού βαθμού, ενώ σε οινοπνεύματα και αποστάγματα που έχουν ανάγκη μεγαλύτερης οξυγόνωσης χρειαζόμαστε ξύλο με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων. Σε ορεινές, βόρειες περιοχές έχουμε ξύλο με περισσότερο κανονική αύξηση και μικρούς πόρους, κατάλληλο για παλαίωση κρασιών που έχουν ανάγκη μικρότερης οξυγόνωσης. Αντίθετα, περιοχές παραθαλάσσιες και θερμές δίνουν ξύλο με μεγαλύτερους πόρους που είναι πιο δύσκολο στην κατεργασία του, αλλά δίνει καλύτερα αποτελέσματα στα αποστάγματα όπου οι ανάγκες οξείδωσης είναι μεγαλύτερες (Πολίτης 1997, Τσακίρης 1996).

Οι συνθήκες που επηρεάζουν την ανάπτυξη επηρεάζουν επίσης την ανατομία και τη χημική δομή του ξύλου. Βραδεία ανάπτυξη έχει συνήθως ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη λιγότερο συμπαγούς εγκάρδιου ξύλου εξαιτίας της μεγαλύτερης αναλογίας ευρύπορων αγγείων που παράγονται κυρίως την άνοιξη. Συνεπακόλουθα, στα ευρύπορα ανοιξιάτικα αγγεία συσσωρεύονται περισσότερες φαινόλες απ' ότι στα μικρότερης διαμέτρου αγγεία που παράγονται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Η απόθεση φαινολών λαμβάνει χώρα κυρίως 10 – 15 χρόνια μετά το σχηματισμό των αγγείων όταν το σομφό ξύλο διαφοροποιείται σε εγκάρδιο. Οι φαινόλες, εκτός από το ότι αυξάνουν την αντίσταση του ξύλου στη σήψη, συνεισφέρουν και στο άρωμα που εκχυλίζεται στον οίνο κατά την ωρίμανση του μέσα στο βαρέλι (Jackson, 1994).

Το ξύλο βραδείας ανάπτυξης είναι περισσότερο τρυφερό (soft) ακριβώς λόγω της ύπαρξης ευρύπορων αγγείων σε μεγάλη αναλογία. Το ξύλο περιέχει μικρότερο ποσοστό κυτταρικού τοιχώματος κι έτσι εμφανίζεται πιο εύκαμπτο από ξύλο που αναπτύχθηκε με γρήγορους ρυθμούς. Στη Γαλλία, οι ιδιότητες του ξύλου του είδους *Q. sessilis* βραδείας ανάπτυξης που εντοπίζεται στα δάση Nevers και Allier συνήθως προτιμώνται για την ωρίμανση του οίνου. Οι ιδιότητες και η καταγωγή του ξύλου που σε κάθε περίπτωση προτιμάται, εξαρτάται από την αναλογία ανάμεσα στο χαρακτήρα της ποικιλίας του σταφυλιού και στο δρύινο χαρακτήρα που επιδιώκουμε στον τελικό οίνο (Jackson, 1994).

Εκτός από τις διακυμάνσεις που οφείλονται στο ρυθμό ανάπτυξης, διαφορές στην ανατομία και χημεία του ξύλου εμφανίζονται επίσης κατά μήκος του δέντρου. Το επίπεδο της συγκέντρωσης ταννινών είναι συνήθως υψηλότερο στο εγκάρδιο ξύλο που βρίσκεται κοντά στη βάση του δέντρου απ' ότι κοντά στην κορυφή. Επίσης υψηλότερα επίπεδα ταννινών εμφανίζονται στην πλευρά του εγκάρδιου ξύλου που βρίσκεται κοντά στο σομφό και αυτό είναι μία ένδειξη αυξημένης αποικοδόμησης φαινολών καθώς το δέντρο μεγαλώνει (Jackson, 1994).

Μολονότι οι παραλλαγές στη χημική δομή απορρέουν από διαφορές στο ρυθμό ανάπτυξης και στην ηλικία του δέντρου, ακόμη περισσότερες παραλλαγές προκύπτουν από γενετικές ανομοιότητες ανάμεσα στα είδη. Οι πιο σημαντικές διαφορές παρουσιάζονται ανάμεσα στο Αμερικάνικο είδος *Quercus alba* (και τα συναφή του είδη) και στα Ευρωπαϊκά είδη *Q. sessilis* και *Q. robur*. Οι παραγωγοί οίνου που επιθυμούν υψηλά επίπεδα ταννινών και φαινολών μπορούν να επιλέξουν ξύλο δρυός όπως αυτό που προέρχεται από την περιοχή Limousin, ενώ αυτοί που προτιμούν χαμηλότερα επίπεδα μπορούν να επιλέξουν κάποιο Αμερικάνικο είδος

δρυός ή ένα πιο ήπιο Ευρωπαϊκό είδος όπως αυτά που βρίσκονται στη Γερμανία .  
(Jackson, 1994)

Παρ' όλο που υπάρχουν αξιοσημείωτες διαφορές στα επίπεδα των ταννινών ανάμεσα στα Αμερικάνικα και στα Ευρωπαϊκά είδη, η ένταση του αρώματος δρυός είναι παρόμοια μολονότι διαφορετική στο χαρακτήρα (Jackson, 1994).

Σημαντικές διαφορές υπάρχουν ακόμη και ανάμεσα στα δύο Ευρωπαϊκά είδη ή ακόμα και στο ίδιο είδος που όμως προέρχεται από διαφορετικές περιοχές (Jackson, 1994). Ακόμη και όταν οι συνθήκες ανάπτυξης είναι οι ίδιες, το ξύλο της έμμισχης δρυός (*Q. robur*) φαίνεται λιγότερο πυκνό (λόγω της ύπαρξης περισσότερων ευρύπορων αγγείων και λιγότερων ινών) άρα περισσότερο πορώδες από το ξύλο της άμμισχης δρυός (*Q. sessilis*). Ο κορμός του είναι πιο μεγάλος αλλά η ζώνη του σομού ξύλου εμφανίζεται στενότερη γεγονός που καθιστά τη χρησιμοποίηση του εξαιρετικά συμφέρουσα αφού το ξύλο που μας ενδιαφέρει στην κατασκευή των βαρελιών είναι το εγκάρδιο ξύλο όπως έχει ήδη αναφερθεί (Feuillat et al. 1999, Feuillat and Keller 1997).

Η εξοικείωση με το άρωμα τοπικού ξύλου δρυός πιθανώς εξηγεί την προτίμηση για ένα είδος έναντι κάποιου άλλου. Οι Ευρωπαίοι έχουν αναπτύξει ιστορικά δεσμούς με ξύλο δρυός που προέρχεται από συγκεκριμένες περιοχές. Για παράδειγμα οι Ισπανοί παραγωγοί οίνου συνήθως προτιμούν Αμερικάνικα είδη, ενώ αντίστοιχα οι Γάλλοι προτιμούν ξύλο δρυός από τα δικά τους εκτενή δάση. Στην Καλιφόρνια η επιλογή του ξύλου μπορεί να εξαρτάται από τις προτιμήσεις των οινοπαραγωγών, την επιθυμητή ένταση του αρώματος του οίνου και το στυλ του οίνου που επιδιώκεται. Αν και η συσχέτιση του ξύλου της δρυός με τον οίνο παραμένει ακόμα μια τέχνη, η πρόοδος στην χημική ανάλυση του ξύλου θα διευκολύνει παρόμοιες αποφάσεις (Jackson, 1994).

## **ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΔΡΥΟΣ**

Δεν παρουσιάζονται ιδιαίτερες διαφορές ανάμεσα στη χημική σύσταση του εγκάρδιου ξύλου δρυός και άλλων δέντρων. Αφού το εγκάρδιο ξύλο αποτελείται κυρίως από νεκρά κύτταρα, τα κυριότερα συστατικά του είναι αυτά που περιέχονται στο κυτταρικό τοίχωμα. Επιπρόσθετα, το εγκάρδιο ξύλο περιέχει διηθημένες ουσίες που έχουν αποτεθεί κατά τη διαφοροποίηση του σομού ξύλου σε εγκάρδιο (Jackson 1994).

### **ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΥΤΤΑΡΙΚΟΥ ΤΟΙΧΩΜΑΤΟΣ**

#### **ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ, ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ ΚΑΙ ΛΙΓΝΙΝΕΣ**

Τα κυτταρικά τοιχώματα του ξυλώματος περιέχουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνες. Η κυτταρίνη συναντάται σε μακριές ίνες (μικροϊνίδια). Το μικροϊνίδιο είναι η βασική δομική μονάδα του κυτταρικού τοιχώματος. Στην κεντρική περιοχή του μικροϊνιδίου τα μόρια της κυτταρίνης συγκροτούν ομάδες που ονομάζονται μικκήλια. Τα ινίδια εναποτίθενται σε διαφορετικά επίπεδα, σχηματίζοντας πολυσύνθετα συμπλέγματα που μοιάζουν με τις πτυχές ενός λάστιχου αυτοκινήτου. Αυτά τα συμπλέγματα βρίσκονται βυθισμένα σε μια μήτρα από πολυμερή ημικυτταρίνης και λιγνίνης. Στη δρυ οι ημικυτταρίνες είναι κυρίως πολυμερή της ξυλόζης. Οι λιγνίνες είναι σύνθετα φαινολικά πολυμερή (Jackson 1994).

Το ξύλο οφείλει την αντοχή του καθώς και την ελαστικότητά του κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη, ενώ οι λιγνίνες ελαττώνουν τη διαπερατότητά του σε νερό και του προσδίδουν δομική αντοχή. Οι ημικυτταρίνες δρουν ως συνδετικοί παράγοντες

οι οποίοι, μαζί με τις πηκτίνες, συγκρατούν την κυτταρίνη με τις λιγνίνες (Jackson 1994).

Η κυτταρίνη εμφανίζει υψηλή αντίσταση στην αποικοδόμηση (είτε αυτή είναι ενζυματική είτε μη ενζυματική. Συνεπώς, η κυτταρίνη πιθανότατα δεν εμπλέκεται στην ανάπτυξη του αρώματος του ξύλου της δρυός. Αντίθετα, οι ημικυτταρίνες υδρολύονται με αργό ρυθμό όταν εκτεθούν στο όξινο περιβάλλον του οίνου, ελευθερώνοντας τόσο σάκχαρα όσο και ακέτυλο- ομάδες. Οι τελευταίες, μπορούν να μετατραπούν σε οξικό οξύ κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Η υδρόλυση αυξάνει σημαντικά κατά τη διάρκεια του καψίματος των σανίδων του βαρελιού που συμβαίνει κατά τη συναρμολόγηση του. Το κάψιμο επίσης μετατρέπει ένα μέρος των σακχάρων σε φουρανικές αλδεύδες, όπως φουρφουράλη (Jackson 1994).

Η λιγνίνη είναι ένα μεγαλομοριακό αρωματικό φαινυλ-προπανικό πολυμερές. Στο εγκάρδιο ξύλο της δρυός οι φαινυλ-προπανικές μονάδες περιέχουν είτε υδροξυ- είτε μέθοξυ- ομάδες (Jackson, 1994).

## ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΥΤΤΑΡΟΥ

### TANNINES

Καθώς μεγαλώνει η ηλικία του ξύλου, ορισμένα αγγεία του σταδιακά παύουν να λειτουργούν και τα αντίστοιχα παρεγχυματικά τους κύτταρα νεκρώνονται. Όταν τα κύτταρα νεκρώνονται, το κυτόπλασμα αποσυντίθεται και στη θέση του απομένει μια κεντρική κοιλότητα που μορφοποιείται από το παραμένον κυτταρικό τοίχωμα. Στη συνέχεια καθώς το σομφό ξύλο δίνει τη θέση του στο εγκάρδιο, σ' αυτή την κοιλότητα είναι δυνατό να έχουμε απόθεση φαινολικών ενώσεων ανάμεσα στις οποίες οι πλέον συνηθισμένες στο ξύλο της δρυός είναι οι ταννίνες (Jackson 1994, Puech et al. 1999, Δεληβόπουλος 1994).

Οι ταννίνες είναι μια μεγάλη ομάδα υδατοδιαλυτών φυτικών πολυφαινολών, με κυριότερο χαρακτηριστικό τους γνώρισμα την ικανότητα τους να δεσμεύουν πρωτεΐνες. Σ' αυτή τους την ιδιότητα οφείλουν κυρίως τη βιολογική τους δράση καθώς και τη στυφάδα που τις χαρακτηρίζει. Το μεγαλύτερο μέρος των ταννινών που απαντώνται στη δρυ σε αντίθεση με αυτές του αμπελιού υδρολύονται (υδρολύομενες), αν και υπάρχουν και κάποιες που είναι συμπυκνωμένες (Puech et al., 1999). Το περιεχόμενο του ξύλου δρυός σε ταννίνες ποικίλει ανάλογα με:

Το είδος του δέντρου (γεωγραφική και βιολογική προέλευση): Έχουν παρατηρηθεί μεγάλες διακυμάνσεις στο επίπεδο των περιεχομένων ελλαγιταννινών ανάμεσα στα διαφορετικά είδη της δρυός όπως επίσης και ανάμεσα σε διαφορετικά δέντρα του ίδιου είδους. Η πιο ξεκάθαρη διαφοροποίηση στο επίπεδο των φαινολικών εκχυλισμάτων παρατηρήθηκε ανάμεσα στα Ευρωπαϊκά και Αμερικάνικα είδη δρυός. Πολλές εργασίες (Chatonnet et al. 1998, Masson et al. 1994, Mosedale et al. 1997,



Quinn and Singleton 1985, Rous and Anderson 1983 από Puech et al. 1999) έχουν επισημάνει ότι τα εκχυλίσματα Αμερικάνικης δρυός είναι πιο φτωχά σε φαινολικές ενώσεις και ελλαγιταννίνες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα εκχυλίσματα Ευρωπαϊκής δρυός.

Όσον αφορά τα δύο κύρια είδη Ευρωπαϊκής δρυός δεν υπάρχουν αναφορές που να τα διαχωρίζουν σαφώς (Puech et al., 1999).

Την ηλικία του δέντρου: Η μεγαλύτερη ποσότητα ελλαγιταννινών εκχυλίζεται από το εξωτερικό, νεότερο μέρος του εγκάρδιου ξύλου του δέντρου. Το εσωτερικό, παλαιότερο εγκάρδιο ξύλο χαρακτηρίζεται από υψηλότερα επίπεδα ελεύθερου ελλαγικού οξέος. Αυτή η διαφοροποίηση μπορεί να εξηγηθεί αφενός λόγω των αντιδράσεων υδρόλυσης και αφετέρου λόγω του συν-πολυμερισμού των ελλαγιταννινών με συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος που λαμβάνουν χώρα καθώς το εγκάρδιο ξύλο μεγαλώνει σε ηλικία (Puech et al., 1999).

Τη θέση του ξύλου που εξετάζουμε στο δέντρο: Η αρχική απόθεση ταννινών γίνεται κυρίως στα κενοτόπια των παρεγχυματικών κυττάρων κατά τη διαμόρφωση του εγκάρδιου ξύλου. Η καταστροφή των κενοτοπίων ακολουθείται από την αποσύνθεση του κυττάρου κι έτσι οι ταννίνες διαχέονται σε άλλους ξυλώδεις ιστούς. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ταννινών παρατηρούνται σε ξυλώδεις ιστούς που περιέχουν υψηλή αναλογία παρεγχυματικών κυττάρων, κυρίως στις ακτίνες του ξύλου. Οι ταννίνες απαντώνται είτε ελεύθερες, είτε ενωμένες με πολυσακχαρίτες. Ακόμα όμως και αν συνδέονται με πολυσακχαρίτες διατηρούν την υδατοδιαλυτότητά τους. Η άνιση κατανομή των ταννινών στους ξυλώδεις ιστούς μας οδηγούν να συμπεράνουμε ότι διαφορές στην ανατομία του ξύλου (λόγω διαφορετικού ρυθμού ανάπτυξης και άλλων παραγόντων) μπορούν να επηρεάσουν τη συνολική συγκέντρωση των ελλαγιταννινών. Ο προσανατολισμός που έχουν οι δούγκες του

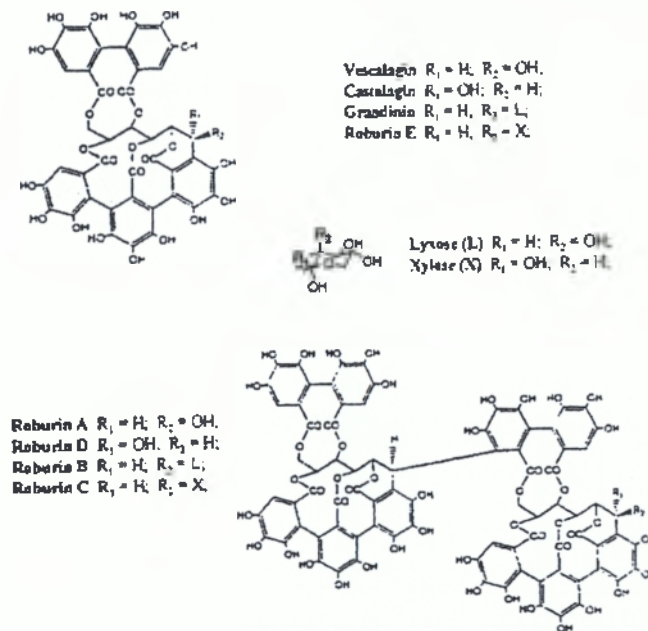
βαρελιού αφήνει εκτεθειμένη στον οίνο τη μεγαλύτερη επιφάνεια των ακτινών του ξύλου κι έτσι μπορεί να διευκολύνει την εκχύλιση (Jackson 1994, Puech et al. 1999).

## ΥΔΡΟΛΥΟΜΕΝΕΣ ΤΑΝΝΙΝΕΣ

Οι υδρολύομενες ταννίνες είναι κατά κύριο λόγο πολυμερή του ελλαγικού οξέος (διμερές του γαλλικού οξέος) και της γλυκόζης. Είναι ένα σύνθετο μίγμα ολιγομερών του γαλλικού οξέος και της γλυκόζης με διπλούς οξειδωτικούς και εστερικούς δεσμούς (Pocock et al. 1994), και είναι χημικά πολύ διαφορετικές από τις συμπυκνωμένες ταννίνες των σταφυλιών. Η βασική δομική τους μονάδα είναι μια πολύ-υδρική αλκοόλη (polyhydric) η οποία συνήθως είναι η D-γλυκόζη, οι υδροξυλικές ομάδες της οποίας είναι εστεροποιημένες είτε με γαλλικό οξύ, είτε με εξα-υδροξυ-διφενικό οξύ (HHDP). Υδρολύονται εύκολα (ενζυμικά ή σε διαλύματα βάσεως ή οξέος) για να δώσουν ελεύθερο γαλλικό οξύ ή HHDP το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε ελλαγικό. Τις κατατάσσουμε σε ελλαγιταννίνες ή γαλλοταννίνες, ανάλογα με το είδος του οξέος που σχηματίζεται (Puech et al. 1999, Τσακίρης 1996).

Ελλαγιταννίνες: συνιστούν το 10% της ξηράς ουσίας του εγκάρδιου ξύλου της δρυός αλλά το διαλυτό τμήμα τους ελαττώνεται όσο προχωράμε από την περιφέρεια του κορμού προς το κέντρο. Οι δύο κυριότερες είναι η βεσκαλαγίνη και η κασταλαγίνη, δύο ισομερή που απομονώθηκαν και περιγράφηκαν από τον Mayer (Vivas and Glories, 1996) ενώ έχουν αναγνωριστεί και άλλες έξι δευτερεύουσες (ρομπουρίνη A, B, C, D, E και γραντιδίνη) οι οποίες προέρχονται από τις δύο κύριες και είναι είτε διμερή τους ή χαρακτηρίζονται από την προσθήκη μιας πεντόζης

(Penhoat et al. 1991 από Vivas and Glories, 1996). Ακόμη, σε εκχυλίσματα ξύλου δρυός έχουν βρεθεί οι κασταλίνη και βεσκαλίνη. Όλες αυτές διαφέρουν μεταξύ τους στο μοριακό βάρος (που κυμαίνεται από 900 έως 2000) και το κεντρικό τους μόριο (γλυκόζη ή ξυλόζη) (Εικόνα 8) (Puech et al. 1999, Vivas and Glories 1996, Singleton, 1995).

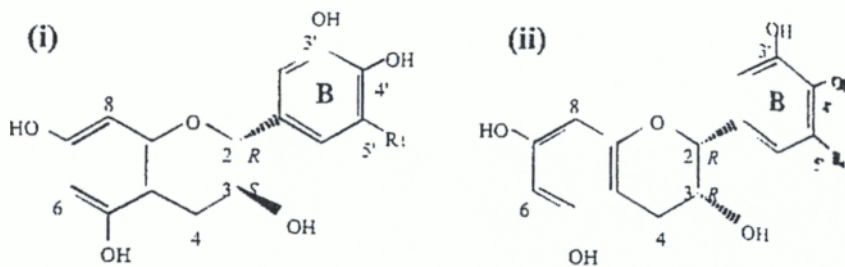


Εικόνα 8: Η δομή των 8 κυριότερων ελλαγιταννινών που έχουν ταυτοποιηθεί στο ξύλο της δρυός (Puech et al., 1999).

Γαλλοταννίνες: Παρόλο που έχει επισημανθεί η παρουσία τους στα είδη *Q.alba* και *Q. robur* η δομή τους δεν έχει αναγνωριστεί κι έτσι οι γνώσεις μας γι αυτές είναι ελάχιστες (Puech et al. 1999).

## ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΕΣ ΤΑΝΝΙΝΕΣ

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες είναι λιγότερο ευαίσθητες στην υδρόλυση απ' ό τι οι υδρολυόμενες αν και όταν θερμανθούν με ισχυρά οξέα απελευθερώνουν ανθοκυανιδίνες κόκκινου χρώματος γι αυτό και επονομάζονται και προ-ανθοκυανιδίνες. Διαχωρίζονται ανάλογα με τη φύση του πολυμερούς που τις απαρτίζει σε προκυανιδίνες (ή κατεχινικές ταννίνες) και σε προδελφινιδίνες (ή γαλλοκατεχινικές ταννίνες). Αποτελούνται από μονομερή κατεχίνης και γαλλοκατεχίνης αντίστοιχα (Εικόνα 9), και απελευθερώνουν κυανιδίνη και δελφινιδίνη κατά την κατεργασία τους με οξέα.



Εικόνα 9: Χημική δομή των ισομερών της κατεχίνης ( $R1=H$ ) και της γαλλο-κατεχίνης ( $R1=OH$ ) (Puech et al., 1999).

Η παρουσία τους στο εγκάρδιο ξύλο της δρυός έχει ανιχνευθεί, αλλά οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα κι έτσι δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ οίνου και βαρελιού. Αντίθετα, βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα στα σταφύλια και αυτό εξηγεί την ανίχνευση τους στους οίνους (Puech et al. 1999).

## ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΤΑΝΝΙΝΩΝ

Λόγω της μικρής παρουσίας των συμπυκνωμένων ταννινών στο ξύλο της δρυός και του περιορισμένου ρόλου τους θα αναφερθούμε στις ιδιότητες των υδρολυόμενων ταννινών. Οι ιδιότητες τους είναι δυνατόν να παρουσιάζουν παραλλαγές οι οποίες οφείλονται σε διαφορές στο μέγεθος, στη δομή και στη διαμόρφωσή τους.

- Διαλυτότητα και σταθερότητα των ελλαγιταννινών: η διαλυτότητά τους ποικίλει ανάλογα με τον τύπο τους, το μέγεθος και τις αντιδράσεις τους με άλλες ενώσεις. Γενικά όμως η διαλυτότητά τους ελαττώνεται όσο αυξάνει το μοριακό βάρος και συνεπώς, ο πολυμερισμός τους οδηγεί σε μείωση του ποσοστού των διαλυτών ταννινών. Ο πολυμερισμός επίσης τροποποιεί τόσο τον τοξικό τους χαρακτήρα όσο και τη στυφάδα που τις χαρακτηρίζει και αυτή μπορεί να είναι μια εξήγηση για τη μείωση της αντοχής του εγκάρδιου ξύλου και της αντίστασης του στις προσβολές του από μύκητες.

Παρά τη διαλυτότητα τους, οι ελλαγιταννίνες δεν εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα σε υδατο-αλκοολικά διαλύματα. Η βεσκαλαγίνη εμφανίζει μικρότερη σταθερότητα από την κασταλαγίνη σε πρότυπα διαλύματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Mertz, 1996 από Puech et al., 1999). Αυτό εξηγείται (Vivas, 1997 από Puech et al., 1999) από το ότι η διαμόρφωση της βεσκαλαγίνης εμφανίζει περισσότερο πολικό χαρακτήρα, έχει περισσότερο υδρόφιλο χαρακτήρα, διαφορετικό ηλεκτροστατικό χαρακτήρα και τα αλκοολικά της διαλύματα είναι πιο ευαίσθητα στην οξείδωση από τα αντίστοιχα της κασταλαγίνης (Puech et al., 1999).

□ Αντιοξειδωτικές ιδιότητες: Ενώ φαίνεται ότι οξειδώνονται εύκολα, οι ταννίνες της δρυός εμφανίζουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες παρόμοιες με άλλα πολυφαινολικά συστατικά του οίνου. Ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν και τη συγκέντρωσή της η ίδια ένωση μπορεί είτε να αυξήσει είτε να μειώσει την οξείδωση. Η αντιοξειδωτική φύση των ταννινών μπορεί να ερμηνευθεί με τους παρακάτω μηχανισμούς:

1. Η ευκολία με την οποία οξειδώνονται οι ταννίνες μειώνει τη διαθεσιμότητα του οξυγόνου για άλλες αντιδράσεις.
2. Η ένωση τους με μεταλλικά κατιόντα τα οποία είναι σημαντικοί καταλύτες στην οξειδωτικές αντιδράσεις (Vivas and Glories 1996).
3. Αναχαιτίζουν το σχηματισμό ελεύθερων ριζών (Puech et al. 1999).

□ Αντιμικροβιακές ιδιότητες: Κατά το σχηματισμό του εγκάρδιου ξύλου της δρυός παρατηρείται απόθεση μεγάλων ποσοτήτων πολυφαινολών οι οποίες πιστεύεται ότι λειτουργούν σαν μια παθητική αντίσταση του ξύλου στη βιολογική αποσύνθεση. Όσον αφορά τις ελλαγιταννίνες αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι αναστέλλουν την ανάπτυξη αρκετών μυκήτων που προσβάλλουν το ξύλο σε συγκεντρώσεις 0,5 έως 20 g/l. Αυτή η αντιμικροβιακή τους δράση μπορεί να ερμηνευθεί με τους παρακάτω μηχανισμούς:

1. Αναχαιτίζουν την έκκριση των μικροβιακών ενζύμων
2. Συνδέονται με τα υποστρώματα κι έτσι περιορίζεται η διαθεσιμότητα τους στους μικροοργανισμούς
3. Συνδέονται με συστατικά μέρη της μικροβιακής μεμβράνης



4. Η σύνδεση τους με μεταλλικά ιόντα μειώνει την ανάπτυξη των μικροβίων και τη λειτουργία ορισμένων ενζύμων (Ruech et al. 1999).

## ΟΙ ΤΑΝΙΝΕΣ ΤΗΣ ΔΡΥΟΣ ΣΤΟΝ ΟΙΝΟ

Οι ταννίνες του ξύλου συνεργάζονται αρμονικά με τις ταννίνες του οίνου και με τα φαινόμενα οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα δημιουργείται το τέλειο παλαιωμένο προϊόν. Η ποσότητα ταννινών που ελευθερώνεται από το ξύλο για ένα βαρέλι 250lt. είναι περίπου 200mg τον πρώτο χρόνο για καινούριο βαρέλι και γύρω στα 50mg/έτος από το δεύτερο χρόνο κι έπειτα. Η παρουσία όμως των ελλαγιταννινών σε οίνους που έχουν ωριμάσει σε δρύινα βαρέλια κινείται σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα (Vivas and Glories, 1996). Η συγκέντρωσή τους παρουσιάζει βέβαια διακυμάνσεις, αλλά οι μέγιστες τιμές που αναφέρονται (Moutounet et al., 1989 από Ruech et al., 1999) είναι 21 mg/l για την κασταλαγίνη και 7mg/l για τη βεσκαλαγίνη. Όπως ήδη αναφέρθηκε αυτές οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλότερες από τις αναμενόμενες δεδομένου ότι οι ενώσεις αυτές εμφανίζονται σε υψηλά επίπεδα στο ξύλο της δρυός (Ruech et al. 1999, Vivas and Glories 1996, Πολίτης 1997).

Οι παράγοντες που συντελούν στο παραπάνω φαινόμενο είναι οι ακόλουθοι:

Η κατεργασία του ξύλου κατά την κατασκευή των βαρελιών: η διεργασία του καψίματος είναι γνωστό ότι μειώνει τις συγκεντρώσεις των ελλαγιταννινών. Η ελάχιστη απαιτούμενη θερμική κατεργασία μειώνει το επίπεδο της βεσκαλαγίνης κατά 73%, ενώ η αντίστοιχη μείωση για την κασταλαγίνη είναι της τάξεως του 46% στην επιφάνεια του ξύλου. Πιο υψηλή θέρμανση σχεδόν εξαλείφει τις ελλαγιταννίνες από την επιφάνεια του ξύλου αν και ακόμη και μετά την υψηλότερη θερμική

κατεργασία η συγκέντρωση τους επηρεάζεται μόνο σ' ένα επιφανειακό στρώμα λίγων χλιοστών. Αυτή η μείωση της συγκέντρωσης των ελλαγιταννινών κατά το κάψιμο εξηγεί μερικώς τις χαμηλές τους συγκεντρώσεις στους παραγόμενους οίνους (Puech et al., 1999).

Η αναλογία των διαθέσιμων ελλαγιταννινών του ξύλου που εκχυλίζονται από το βαρέλι: ενώ οι ταννίνες εκχυλίζονται γρήγορα από πριονίδια ξύλου δρυός στο εργαστήριο (σε υδατικό διάλυμα αλκοόλης) η διαδικασία εκχυλίσεως τους από τα βαρέλια δεν είναι τόσο άμεση. Η διαπερατότητα του ξύλου επηρεάζει το ποσό των ταννινών που θα εκχυλιστεί. Αυτό, εξαρτάται τόσο από τη δομή του ξύλου όσο και από τις κατεργασίες που αυτό έχει δεχθεί (Puech et al., 1999).

Η γημική μετατροπή των ταννινών κατά την εκχύλιση τους στον οίνο ή μετά την εκχύλιση: ανάμεσα σ' αυτές τις μετατροπές αναφέρονται η οξειδωση τους από την υπεροξειδάση και αλληλεπιδράσεις με πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες ζυμών κατά την ωρίμανση του οίνου (Vivas and Glories 1996). Ο ρόλος της οξειδωσης, του πολυμερισμού και των αντιδράσεων υδρόλυσης στη μειωμένη συγκέντρωση των ταννινών στον οίνο παραμένει υποθετικός και χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση. Αντίθετα, έχει βρεθεί η ύπαρξη ημικεταλικών παραγώγων στον οίνο που προέρχονται από την αντίδραση της βεσκαλαγίνης και κασταλαγίνης με την αιθανόλη. Αυτή η μετατροπή των ταννινών (όταν έρχονται σε επαφή με τον οίνο) σε ημικεταλικά ή κεταλικά παράγωγα εξηγεί σε μεγάλο βαθμό τις ελαττωμένες τους συγκεντρώσεις (ή ακόμα και την απουσία τους) σε οίνους που ωριμάζουν σε βαρέλια (Puech et al. 1999, Vivas and Glories, 1996).

Εκτός από τους τρεις παράγοντες που αναφέρθηκαν η έρευνα εστιάζεται και στις διάφορες μετατροπές που υφίστανται οι ταννίνες αφού έχουν εκχυλιστεί στον οίνο (Puech et al., 1999).

## **ΑΛΛΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΥΤΤΑΡΟΥ**

Άλλες φαινολικές ενώσεις που μπορούν να αποσπαστούν από το ξύλο της δρυός περιλαμβάνουν παράγωγα του κιναμικού οξέος, δηλαδή p-κουμαρικό και φερουλικό οξύ. Οι ζύμες και τα γαλακτικά βακτήρια μπορούν να μετατρέψουν τις ενώσεις αυτές σε αρωματικές φαινόλες όπως η 4-αιθυλφαινόλη, 4-βινυλγουαϊκόλη και 4-αιθυλγουαϊκόλη (Jackson, 1994).

Άλλα συστατικά του κυττάρου τα οποία όμως συναντώνται σε μικρές ποσότητες στο εγκάρδιο ξύλο της δρυός είναι στερόλες, ρητίνες, λακτόνες και λίπη. Η δομή κάποιων από αυτά τροποποιείται κατά τη διάρκεια του καψίματος κι έτσι αυξάνει η συγκέντρωση της β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνης (Jackson 1994).

## **ΠΑΡΑΛΛΑΓΕΣ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΤΗΣ ΔΡΥΟΣ**

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στην παραλλακτικότητα που εμφανίζεται στις συγκεντρώσεις των συστατικών του εγκάρδιου ξύλου της δρυός οι οποίες επιδρούν στο άρωμα και τη γεύση του οίνου (Mosedale et al. 1999).

### **ΦΥΣΙΚΗ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑ**

Τα συστατικά του ξύλου της δρυός παρουσιάζουν διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις τους. Οι παράγοντες που ευθύνονται είναι οι ακόλουθοι:

## **Οι ιδιότητες του ξύλου.**

Τα ανατομικά χαρακτηριστικά του ξύλου σχετίζονται έμμεσα με τις χημικές του ιδιότητες. Η ανατομία του ξύλου επηρεάζει:

- τη σχετική αφθονία συγκεκριμένων χημικών ενώσεων λόγω της ανομοιογενούς κατανομής τους στους ξυλώδεις ιστούς,
- το βαθμό και την ταχύτητα εκχύλισής τους και
- τις συνθήκες ωρίμανσης. Αναφέρεται ότι η ανατομία του ξύλου επηρεάζει τη διάχυση του οξυγόνου στο βαρέλι.

Πάντως η παραλλακτικότητα που εμφανίζεται στην ανατομία του ξύλου δρυός δεν επηρεάζει τόσο την εκχύλιση όσο οι αρχικές συγκεντρώσεις των εκχυλιζόμενων ουσιών (Mosedale et al. 1999, Towey and Waterhouse 1996, Feuillat et al. 1997).

## **Το είδος της δρυός και η περιοχή προέλευσής της.**

Οι συγκεντρώσεις των εκχυλιζόμενων συστατικών του ξύλου της δρυός διαφέρουν ανάμεσα στα Αμερικάνικα και Γαλλικά βαρέλια. Η Αμερικάνικη δρυς σε σύγκριση με τα γαλλικά είδη χαρακτηρίζεται από:

- υψηλότερες συγκεντρώσεις πτητικών συστατικών (ειδικά όσον αφορά το *cis*-ισομερές της β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνης - Hale et al. 1999),
- υψηλότερες συγκεντρώσεις φουρφουράλης (Perez et al. 1999) και
- χαμηλότερα ποσά μη-πτητικών ταννινών (Laszlavik et al. 1995).

Τα Αμερικανικά είδη κατέχουν το 40% των εκχυλιζόμενων φαινολών που συναντούμε στα Ευρωπαϊκά είδη. Παρ' όλα αυτά δεν εμφανίζουν όλα τα δείγματα των Ευρωπαϊκών ειδών υψηλά φαινολικά επίπεδα. Το είδος *Quercus sessilis* συνήθως περιέχει αξιοσημείωτα λιγότερες εκχυλίσιμες φαινόλες από το είδος *Q. robur* (Mosedale et al. 1999, Marco et al. 1994, Jackson 1994).

Ανάμεσα στις έρευνες που έχουν γίνει σ' αυτόν τον τομέα υπάρχει και αυτή των Perez et al. οι οποίοι συγκρίνοντας εκχυλίσματα ξύλου αμερικάνικης (*Q. alba*) και γαλλικής δρυός (*Q. sessilis* από την περιοχή Vosges) βρήκαν ότι η συγκέντρωση του *cis*-ισομερούς της β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνης ήταν μεγαλύτερη στη γαλλική δρυ (Perez et al., 1999). Οι Towey και Waterhouse (από Mosedale et al., 1999) αναφέρουν ότι οίνοι που ωρίμασαν σε βαρέλια κατασκευασμένα από ξύλο δρυός του είδους *Quercus garryana* περιέχουν εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις της β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνης. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι στις περισσότερες έρευνες δεν έχει καθοριστεί επακριβώς το είδος της Αμερικάνικης δρυός που αναλύεται κάθε φορά, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρέπει να διατηρούμε κάποιες επιφυλάξεις για τα αποτελέσματα που δημοσιεύονται αντιπροσωπεύουν το σύνολο των ειδών της Αμερικάνικης δρυός (Mosedale et al. 1999).

Όσον αφορά τα δύο Ευρωπαϊκά είδη δρυός η έρευνα έχει εστιαστεί στα γαλλικά βαρέλια και αναφέρεται ότι η επίδραση του βαρελιού στον οίνο έχει στενή εξάρτηση με την προέλευση του ξύλου από το οποίο αυτό είναι κατασκευασμένο. Αυτό άλλωστε γίνεται φανερό και από τις συγκρίσεις που γίνονται ανάμεσα στα δύο γαλλικά δάση των περιοχών Τρονζαίς και Limousin και το είδος του ξύλου που παράγεται στο καθένα. Η καταγωγή του ξύλου από το ένα ή το άλλο δάσος συνδέεται με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που αφορούν το εύρος των ετησίων δακτυλίων, το είδος, τις συνθήκες του περιβάλλοντος στα οποίες αναπτύχθηκε και τις δασοπονικές μεθόδους που έχουν εφαρμοστεί (Mosedale et al. 1999).

Τα αποτελέσματα των ερευνών που έχουν γίνει σ' αυτό το θέμα παρουσιάζουν μεγάλη παραλλακτικότητα στις συγκεντρώσεις πτητικών και μη-πτητικών εκχυλισμάτων αλλά δεν έχουν μπορέσει να αποδώσουν αυτές τις διαφορές σε ένα και μόνο παράγοντα όπως το είδος ή την ταχύτητα ανάπτυξης ή ακόμη το δασικό

περιβάλλον. Πάντως, το ξύλο δρυός που προέρχεται από την περιοχή Τρονζαίς χαρακτηρίζεται από υψηλότερες συγκεντρώσεις πτητικών συστατικών (ευγενόλη και β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνη) και από χαμηλότερες συγκεντρώσεις των πολυφαινολικών συστατικών σε σύγκριση με ξύλο δρυός που προέρχεται από την περιοχή Limousin (Mosedale et al. 1999, Feuillat et al. 1997). Όσον αφορά την β-μεθυλ-γ-οκταλακτόνη, ενώ αφθονεί στο ξύλο του είδους *Q. sessilis*, σχεδόν απουσιάζει από το ξύλο του είδους *Q. robur* και η συγκέντρωσή της είναι ο καλύτερος δείκτης για τις επακόλουθες διαφορές στο άρωμα των οίνων. Ωστόσο, ακόμη και μέσα στο ίδιο είδος είναι δυνατό να υπάρχουν μεμονωμένα δέντρα των οποίων τα χαρακτηριστικά να διαφέρουν πολύ από τα τυπικά χαρακτηριστικά του είδους (Feuillat et al., 1999).

Μελέτες που έγιναν στην περιοχή Cîteaux έδειξαν ότι δέντρα του είδους *Q. robur* παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ολικές φαινόλες και ολικές ελλαγιταννίνες (βεσκαλαγίνη, κασταλαγίνη και ρομπουρίνες A, B και D) και χαμηλότερες συγκεντρώσεις β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνης απ' ό,τι δέντρα του είδους *Q. sessilis* που μεγάλωσαν στις ίδιες θέσεις. Η συγκέντρωση ελλαγιταννινών σε εκχυλίσματα δρυός ποικίλει σε μεγαλύτερο βαθμό από δέντρο σε δέντρο του ίδιου είδους απ' ό,τι ανάμεσα στα είδη (Masson et al. 2000, Marco et al. 1994). ακόμη και η θέση του ξύλου στο δέντρο (η ποσότητα των ελλαγιταννινών στο εγκάρδιο ξύλο μειώνεται από την περιφέρεια προς το κέντρο του κορμού) μπορεί να είναι παράγοντας διαφοροποίησης της συγκέντρωσής τους. Έτσι εξηγούνται τα αποτελέσματα των Scalbert et al. (1986) και Masson et al. (1995) οι οποίοι δεν παρατήρησαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα δύο είδη (Mosedale et al. 1999, Towey and Waterhouse 1996, Feuillat et al. 1997).

Ακόμη έχει μελετηθεί και ξύλο δρυός που προέρχεται από τη Ρωσία και βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των εκχυλιζομένων συστατικών του ξύλου είναι



παρόμοιες με αυτές που βρίσκουμε σε γαλλικό ξύλο. Το κυρίαρχο αν όχι μοναδικό είδος δρυός που συναντάμε στη Ρωσία είναι το *Q. robur* (Mosedale et al. 1999).

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονίσουμε ότι οι αναφερόμενες διαφορές ανάμεσα στα δύο Ευρωπαϊκά είδη (όσον αφορά τα συστατικά του εγκάρδιου ξύλου) ακόμη κι όταν τα δείγματα που αναλύθηκαν αντιπροσωπεύουν ικανοποιητικά τους αντίστοιχους πληθυσμούς δεν μπορούν να έχουν εφαρμογή στο σύνολο του πληθυσμού των δύο ειδών. Ακόμη, η παραλλακτικότητα που παρουσιάζουν τα συστατικά του εγκάρδιου ξύλου των δύο ειδών δεν συνεπάγεται απαραίτητα διαφοροποιήσεις σε οίνους που παλαιώνουν σε διαφορετικά βαρέλια. Μένει ακόμη να διερευνηθεί κατά πόσο αυτή η παραλλακτικότητα επηρεάζει το άρωμα και τη γεύση του κρασιού και σε τι βαθμό, και πόσο σημαντική είναι αυτή η επίδραση αν λάβουμε υπόψη και την παραλλακτικότητα που εμφανίζουν τα βαρέλια λόγω των διαφόρων επεξεργασιών που υφίσταται το ξύλο κατά τη μετατροπή του σε βαρέλι (Mosedale et al. 1999).

## **ΆΛΛΕΣ ΑΙΤΙΕΣ ΠΑΡΑΛΛΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ**

Ο ίδιος οίνος διαφέρει ποιοτικά αν ωριμάσει σε διαφορετικά βαρέλια. Οι οινοπαραγωγοί αναφέρουν μεγάλες διαφορές στο άρωμα και τη γεύση ακόμη και οίνων που παλαιώσαν σε υποτίθεται παρόμοια βαρέλια (από την ίδια βαρελοποιία, με ξύλο από την ίδια περιοχή ή δάσος, ίδιο επίπεδο καψίματος και ίδιο χρόνο αγοράς). Οι παράγοντες που δημιουργούν αυτές τις διαφορές βρίσκονται τόσο στην εγγενή παραλλακτικότητα που εμφανίζει το ξύλο της δρυός όσο και στη μικρή ικανότητα αναπαραγωγής του ίδιου ακριβώς βαρελιού που χαρακτηρίζει τις μεθόδους παραγωγής των βαρελιών. Οι επεξεργασίες που υφίσταται το ξύλο της δρυός κατά την κατασκευή του βαρελιού έχουν κι αυτές το μερίδιό τους στις διαφορές που παρατηρούνται στα συστατικά του εγκεκαυμένου ξύλου της δρυός (Mosedale et al. 1999, Towey and Waterhouse 1996, Marco et al. 1994, Τσακίρης 1996, Kadim and Mannheim 1999). Παράγοντες διαφοροποίησης είναι οι:

### **Ξήρανση των βαρελοσανίδων**

Υπάρχουν δύο τρόποι ξήρανσης του ξύλου δρυός: η φυσική ξήρανση και η ξήρανση σε φούρνο (kiln-drying). Και οι δύο επιδρούν στη χημική σύσταση του ξύλου όπως αναλύεται στη συνέχεια:

#### **Φυσική ξήρανση**

Κατά τη διάρκεια της φυσικής ξήρανσης των βαρελοσανίδων παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στα χημικά χαρακτηριστικά του ξύλου: οι συγκεντρώσεις των συστατικών του διαφοροποιούνται (Marco et al. 1994, Simon et al. 1999).

Κατά τη φυσική ξήρανση η θέση της δούγας (βαρελοσανίδας) στη στοίβα επηρεάζει την πορεία της ξήρανσης αλλά ο βαθμός στο οποίο αυτό έχει κάποια

επίδραση στη χημική σύσταση του ξύλου δεν είναι ακόμη γνωστός (Towey and Waterhouse, 1996).

Οι Simon et al. (1999) παρατήρησαν μια αύξηση στη συγκέντρωση της βανιλίνης, της συρινγκαλδεΐδης και της σιναπαλδεΐδης, καθώς επίσης και του βανιλλικού και συριγγικού οξέος κατά τη φυσική ξήρανση ισπανικού ξύλου δρυός. Η παρουσία αυτών των συστατικών στο ξύλο της δρυός οφείλεται στην αποικοδόμηση της λιγνίνης. Αυτή δεν είναι δυνατό να γίνει από τα βακτήρια ή τους μύκητες που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του ξύλου, άρα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για το αποτέλεσμα της συνδυασμένης δράσης του νερού και του οξυγόνου που επιδρούν στο ξύλο στη διάρκεια της ξήρανσης. Η αποικοδόμηση της λιγνίνης γίνεται λοιπόν με χημικό τρόπο (Simon et al. 1999).

Ακόμη αυξήθηκε η συγκέντρωση του ελλαγικού οξέος και ειδικά του γαλλικού. Η εξήγηση πιθανώς να βρίσκεται στη βιοχημική δραστηριότητα διαφόρων μυκήτων που αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας τις ελλαγιτανίνες ως πηγή άνθρακα (Simon et al. 1999).

Οι Chatonnet et al. σύμφωνα με τους Masson et al. (2000) παρατήρησαν ότι οι υδρολύμενες ταννίνες (μονομερή και διμερή) παρουσίασαν μείωση στη συγκέντρωσή τους. Αυτό μπορεί να συνέβη:

- επειδή απομακρύνθηκαν από το ξύλο παρασυρόμενες από τα νερά της βροχής (λόγω της υδατοδιαλυτότητάς τους), ή
- λόγω υδρόλυσης ή οξειδωσης (είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες ενώσεις), ή
- λόγω ενζυματικής τους αποικοδόμησης από μύκητες (Simon et al. 1999, Masson et al. 2000).

Όσον αφορά τις φαινολικές ενώσεις η φυσική ξήρανση δεν επηρεάζει την ποσότητά τους που μπορεί να εκχυλιστεί από το ξύλο της δρυός, αλλά τις

οργανοληπτικές τους ιδιότητες (αλλάζοντας τα επίπεδα ανίχνευσης τους εν τούτοις με έναν τρόπο που ακόμη δεν είναι προβλέψιμος). Η φυσική ξήρανση θεωρείται ακόμη ότι απομακρύνει από το ξύλο της δρυός τις δριμείες «πράσινες» ταννίνες (Pocock et al. 1994).

Οι συνθήκες ξήρανσης επηρεάζουν τη συγκέντρωση και την αναλογία των δύο ισομερών της β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνης (Feuillat et al. 1997).

#### **Ξήρανση σε φούρνο (kiln-drying)**

Η ξήρανση των βαρελοσανίδων σε φούρνο έχει, σύμφωνα με τους Masson et al. (2000) επιδράσεις στη χημική σύσταση του ξύλου δρυός (η έρευνα τους έγινε με ξύλο του είδους *Q. sessilis*).

Εξετάστηκαν διάφοροι συνδυασμοί φυσικής ξήρανσης και ξήρανσης σε φούρνους και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Όταν γίνεται συνδυασμός των δύο μεθόδων (φυσική ξήρανση για 3 μήνες και στη συνέχεια ξήρανση σε φούρνο στους 40°C ή 65°C, δεν επηρεάζεται η συγκέντρωση των ελλαγιταννινών του ξύλου. Αντίθετα, όταν το ξύλο ξηραίνεται απευθείας σε φούρνο, παρατηρείται μια μικρή μείωση της συγκέντρωσης.
- Η ξήρανση σε φούρνο προκαλεί αλλαγές και στις πτητικές ενώσεις του ξύλου: παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στις συγκεντρώσεις των λακτονών και των πτητικών φαινολών η οποία είναι ακόμη μεγαλύτερη όταν το ξύλο τοποθετείται απευθείας στους φούρνους ξήρανσης και όσο πιο υψηλή είναι η θερμοκρασία (Masson et al. 2000).

#### **Θέρμανση (κάψιμο) των βαρελοσανίδων.**

Η θέρμανση (κάψιμο) των βαρελοσανίδων προάγει το σχηματισμό νέων ενώσεων: οι κυριότερες είναι οι φαινολικές αλδεΐδες και φουρανικές ενώσεις (η

συγκέντρωση τους αυξάνει σημαντικά μετά το κάψιμο- Laszlavik et al. 1995, Matricardi and Waterhouse 1999) που προκύπτουν από την αποικοδόμηση της λιγνίνης και της ημικυταρρίνης αντίστοιχα και δεν ανιχνεύονται σε ξύλο δρυός που δεν έχει υποστεί θέρμανση. Όταν όμως το ύψος της θέρμανσης είναι πολύ υψηλό (κάτι που μπορεί να συμβεί όταν η τεχνική του καψίματος περιορίζει την κυκλοφορία του αέρα), οι φουρφουράλες πολυμερίζονται, πιθανώς με τη λιγνίνη, και παράγουν αδιάλυτες ρητίνες (Matricardi and Waterhouse 1999). Ακόμη η θέρμανση προκαλεί την αποικοδόμηση και κάποιων άλλων ενώσεων: οι ελλαγιταννίνες είναι οι πιο ευαίσθητες. Από τη θερμική τους αποικοδόμηση παράγονται ενώσεις με μειωμένο στυφό χαρακτήρα. Τα παραπάνω φαινόμενα περιορίζονται στο επιφανειακό στρώμα του ξύλου (οι συγκεντρώσεις των προϊόντων της θερμικής αποικοδόμησης εμφανίζουν τις μέγιστες τιμές τους στην επιφάνεια και μειώνονται σημαντικά όσο προχωρούμε προς το εσωτερικό του ξύλου- Hale et al. 1999) ενώ η διαβροχή του με οίνο φτάνει σε βάθος 4-5 mm (Mosedale et al., 1999).

Τα δύο ισομερή της β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνης επηρεάζονται σε πολύ μικρό βαθμό από τις συνήθειες συνθήκες θέρμανσης (Mosedale et al., 1999).

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η συγκέντρωση των ελλαγιταννινών μειώνεται (όσο το κάψιμο προχωράει από το ελαφρύ προς το έντονο) και το ελεύθερο ελλαγικό οξύ εμφανίζει τη μέγιστη συγκέντρωσή του στα βαρέλια με μέτριο κάψιμο (σ' ένα εύρος θερμοκρασιών 150°C έως 180°C). Πιθανώς, υψηλότερη θέρμανση καταστρέφει αυτές τις ενώσεις ενώ η εφαρμογή ήπιας θέρμανσης δεν επαρκεί για να αυξηθεί σημαντικά η συγκέντρωσή τους (Hale et al. 1999).

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, το επίπεδο καψίματος καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων του ξύλου. Αν λάβουμε υπόψη και το γεγονός ότι δεν υπάρχει μια ενιαία και αντικειμενική μέθοδος για τον καθορισμό

του επιπέδου ψησίματος του ξύλου (αφού αυτό ελέγχεται εμπειρικά με οπτική επιθεώρηση από το βαρελοποιό) καταλαβαίνουμε πώς είναι δυνατό βαρέλια του ίδιου βαθμού καψίματος που έχουν παραχθεί από την ίδια βαρελοποιία να διαφέρουν σημαντικά στο βαθμό καψίματος και άρα και στη χημική τους σύνθεση. Έτσι, η συγκεκριμένη επεξεργασία των βαρελοσανίδων έρχεται να συμπληρώσει την παραλλακτικότητα που ήδη εμφανίζει το ξύλο της δρυός (Mosedale et al. 1999, Towey and Waterhouse 1996, Marco et al. 1994, Martinez et al. 1996, Matricardi and Waterhouse 1999).

### **Χρήση των βαρελιών**

Η επανειλημμένη χρησιμοποίηση του βαρελιού οδηγεί στη μείωση των εκχυλιζόμενων συστατικών του ξύλου και της επίδρασης τους στα άρωμα και τη γεύση του οίνου, γι αυτό και συνήθως ξύνουμε την εσωτερική επιφάνεια του βαρελιού (ώστε να εκθέσουμε νέο ξύλο που δεν έχει εκχυλιστεί ακόμη στον όγκο του οίνου που θα παλαιώσει στο βαρέλι) και επαναθερμαίνουμε το βαρέλι. Έτσι όμως οι ουσίες που κυριαρχούν στο βαρέλι είναι μόνο αυτές που προέρχονται από την αποικοδόμηση των μακρομορίων του ξύλου (Mosedale et al., 1999).



## **Η ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΛΙΩΝ**

Κατά την κατασκευή των βαρελιών το ξύλο της δρυός υφίσταται διάφορες επεξεργασίες οι οποίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την παλαίωση του οίνου. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι η διαδικασία της ξήρανσης και του καψίματος οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του αρώματος του οίνου (Hale et al. 1999).

### **ΤΟ ΚΟΨΙΜΟ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ**

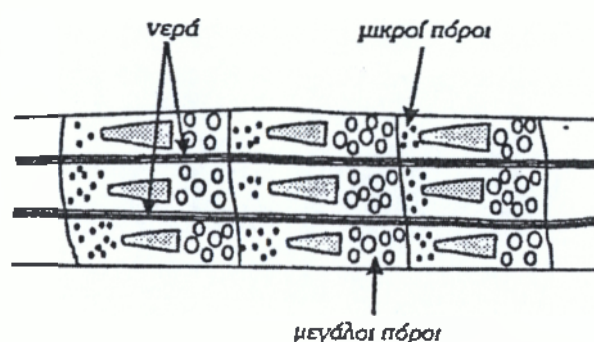
Ο κορμός του δέντρου, που φτάνει τα 25-30 μέτρα ύψους κόβεται σε κομμάτια ανάλογα με το μέγεθος του βαρελιού που πρόκειται να κατασκευαστεί. Για παράδειγμα, για ένα βαρέλι 500 λίτρων ο κορμός κόβεται σε κομμάτια λίγο μεγαλύτερα του ενός μέτρου. Στη συνέχεια, κάθε κομμάτι σχίζεται με μηχανική σχίζα κάθετα (σχιστή ξυλεία). Με σκοπό τη μείωση του κόστους τα κομμάτια του κορμού μπορούν να κοπούν με πριόνι αφού έτσι έχουμε πληρέστερη χρησιμοποίηση του ξύλου (πριονιστή ή πριστή ξυλεία) (Τσακίρης 1996). Το ξύλο της δρυός που προορίζεται για την κατασκευή των βαρελιών δεν κόβεται με τον ίδιο τρόπο που κόβεται ξύλο που προορίζεται για άλλες χρήσεις (δηλαδή σε κομμάτια παράλληλα προς τον άξονα του κορμού). Το ξύλο κόβεται ακτινοειδώς από το κέντρο προς την περιφέρεια και κατά τη διεύθυνση των δεσμικών ακτινών (των «νερών»), για να εξασφαλίζεται η στεγανότητα του βαρελιού όπως ήδη έχει αναφερθεί (βλ. ανατομία του ξύλου δρυός) (Παπιτσής, 19\_\_).

Το αν η δούγα προέρχεται από σχιστή ή πριονιστή ξυλεία γίνεται αντληπτό σχετικά εύκολα. Τα «νερά» της δούγας (δεσμικές ακτίνες) στο σχιστό ξύλο είναι κάθετα προς τις γραμμώσεις που δημιουργούν οι πόροι του ξύλου (Εικόνα 10). Οι

γραμμώσεις αυτές εμφανίζονται ως διαδοχικά στρώματα πάχους μερικών χιλιοστών (Τσακίρης 1996). Το κάθε στρώμα, που οι πόροι του διακρίνονται με γυμνό μάτι, αντιστοιχεί:

Στην εαρινή περίοδο, την περίοδο δηλαδή της αργής ανάπτυξης του δέντρου με πόρους μεγάλους και ξύλο αραιό και μαλακό, και

Στη φθινοπωρινή περίοδο με μικρούς πόρους, πολυάριθμες ίνες και ξύλο συμπαγές και σκληρό (Τσακίρης 1996).



*Εικόνα 10: Νερά και πόροι της δούγας (Τσακίρης, 1996).*

Κάθε ένα από τα τέσσερα κομμάτια κόβεται πλέον πριονιστά σε δούγες, οι οποίες μεταφέρονται στο βαρελοποιείο. Ακολουθεί το στάδιο της ξήρανσης (Τσακίρης 1996).

## ΣΤΕΓΝΩΜΑ (ΞΗΡΑΝΣΗ)

Σύμφωνα με την παραδοσιακή μέθοδο ξήρανσης, οι δούγες και τα καπάκια του βαρελιού (φούντια) αφού έχουν κοπεί στοιβάζονται στην ύπαιθρο (εκτεθειμένες στον αέρα, στη βροχή, στον ήλιο) (Εικόνα 11). Η παραμονή τους εκεί προκαλεί την αφυδάτωση του ξύλου μέχρι το ποσοστό υγρασίας του να φτάσει στα επίπεδα της υγρασίας του περιβάλλοντος του. Υπολογίζεται ότι για κάθε εκατοστό πάχους χρειάζεται ένας χρόνος. Δεδομένου ότι το πάχος της δούγας είναι 3-4 εκατοστά απαιτούνται μέχρι και τέσσερα χρόνια παραμονής στην ύπαιθρο (Τσακίρης 1996), ενώ κατά τους Masson et al. (2000) συνήθης χρόνος θεωρούνται τα 3 έτη. Αναφέρεται επίσης από άλλους ερευνητές (Simon et al. 1999) ότι ανεξάρτητα από τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στον περιβάλλοντα χώρο και από το πάχος των βαρελοσανίδων, η φυσική ξήρανση διαρκεί 10 με 12 μήνες.



*Εικόνα 11: Ξήρανση βαρελοσανίδων στην ύπαιθρο (www.winemakersemporium.com).*

Σε αυτό το χρονικό διάστημα παρατηρείται συστολή των ινών του ξύλου και η υγρασία του από 75-60% που ήταν αρχικά πέφτει στο 12% για ξηρές περιοχές και στο

18% σε υγρές περιοχές. Η αντίστοιχη τιμή υγρασίας για την περιοχή του Bordeaux είναι συνήθως 15%. Η όλη διαδικασία περιλαμβάνει στάδια αφυδάτωσης, επανα-ύγρανσης των πρώτων χλιοστών του ξύλου, και στάδια σταθεροποίησης της υγρασίας του ξύλου. Η βραδύτητα της όλης διαδικασίας μειώνει τον κίνδυνο εμφάνισης ρωγμών στις δούγες (Simon et al. 1999).

Η φυσική ξήρανση του ξύλου προσφέρει πολλά περισσότερα στην παραγωγή του βαρελιού από την απλή απώλεια υγρασίας. Στην πραγματικότητα αποτελεί ένα στάδιο εξευγενισμού του ξύλου που μπορεί να παρομοιαστεί με την αργή και πολύπλοκη ωρίμανση του αμπελιού. Το ακατέργαστο και «επιθετικό» ξύλο μετατρέπεται σε ξηρό και αρωματικό με απαλότερα και περισσότερο επιθυμητά διαλυτά συστατικά. Με την ξήρανση υπάρχουν απώλειες σε υδατοδιαλυτές ουσίες όπως είναι οι ταννίνες κι έτσι μειώνεται η δριμύτητα (bitterness) και η στυφάδα κυρίως στην επιφάνεια του ξύλου και σε μικρότερο βαθμό (αλλά ομοιόμορφα) και στο εσωτερικό του. Ακόμη, οι γλυκοζίτες εσκουλίνη και σκοπολίνη που χαρακτηρίζονται από πικρή γεύση, δίνουν τη θέση τους στις κουμαρίνες εσκουλετίνη και σκοπολετίνη αντίστοιχα, οι οποίες έχουν πιο ουδέτερη και απλή γεύση (Simon et al. 1999).

Ταυτόχρονα στην επιφάνεια του ξύλου και στα πιο εξωτερικά του στρώματα παρουσιάζεται ενζυμική δραστηριότητα που οφείλεται κυρίως σε μύκητες. Ένας μεγάλος αριθμός σπορίων εξακολουθεί να βρίσκεται στην επιφάνεια του ξύλου μετά την πάροδο 6 μηνών αλλά μόνο ένα μικρό μέρος αυτών είναι σε θέση να δημιουργήσει μικκύλιο. Το μικκύλιο μπορεί στη συνέχεια να διεισδύσει μέσω των τυχόν υπαρχόντων ρωγμών στο εσωτερικό του ξύλου και να δημιουργηθούν έτσι αποικίες. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία οι μύκητες που απομονώθηκαν από δούγες βαρελιών κατά την ξήρανση τους ανήκουν κυρίως στο είδος *Aureobasidium*

pullulans ενώ σαν δευτερεύοντα είδη αναφέρονται τα *Trichoderma harzianum* και *Trichoderma konigii*. Η ενζυμική δραστηριότητα που αναπτύσσεται διαφοροποιεί το προφίλ των πολυφαινολών του ξύλου και σαν συνέπεια επιφέρει μεταβολές και στις οργανοληπτικές του ιδιότητες. Σαν άλλη απόρροια της ενζυμικής δραστηριότητας αναφέρεται η επίδραση που έχει στη διαπερατότητα του ξύλου στα αέρια. Οι παραπάνω βιοχημικές αντιδράσεις δε μένουν ανεπηρέαστες από τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον· επηρεάζονται από το σύνολο των βροχών, την υπεριώδη ακτινοβολία και τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας (Simon et al. 1999).

Η φυσική ξήρανση του ξύλου είναι μια απλή διαδικασία αλλά εμφανίζει κάποια μειονεκτήματα ανάμεσα στα οποία αναφέρονται:

- έχει μεγάλη διάρκεια,
- υπάρχει ανάγκη για μεγάλους χώρους συσσώρευσης των ξύλων,
- απαιτείται μακροπρόθεσμος υπολογισμός της απαιτούμενης ξυλείας,
- η τελική υγρασία εξαρτάται από την υγρασία του περιβάλλοντα χώρου. Κυμαίνεται από 12-18% ανάλογα με την εποχή και την περιοχή όπου γίνεται η ξήρανση και
- όπως ήδη αναφέρθηκε υπάρχει ο κίνδυνος της ανάπτυξης μικροοργανισμών που οδηγεί στον υποβιβασμό των μηχανικών ιδιοτήτων του ξύλου (Masson et al., 2000).

Μια εναλλακτική μέθοδος ξήρανσης που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία είναι η ξήρανση σε φούρνο (kiln-drying). Συνήθως τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται επιτρέπουν τη ρύθμιση της θερμοκρασίας, της ταχύτητας του αέρα και της υγρασίας. Οι απαιτούμενες συνθήκες για να αποκτήσει το ξύλο την υγρασία που χρειάζεται δίνονται από ανάλογους πίνακες. Στην περίπτωση της δρυός (που

είναι από τα πλέον δύσκολα στην ξήρανση είδη) οι αντίστοιχοι πίνακες συνιστούν πολύ ήπιες συνθήκες αφυδάτωσης ώστε να αποφευχθεί η υποβάθμιση του τελικού προϊόντος (ρωγμές, παραμορφώσεις ή σκέβρωμα του ξύλου). Όταν εφαρμόζεται προσεκτικά, η ξήρανση σε φούρνο υπερνικά τα μειονεκτήματα της φυσικής (Masson et al., 2000).

Τις περισσότερες φορές για την ξήρανση των βαρελιών χρησιμοποιείται συνδυασμός των δύο μεθόδων: το ξύλο υφίσταται αρχικά φυσική ξήρανση και στη συνέχεια η περιεχόμενη υγρασία μειώνεται περαιτέρω με τη χρήση του φούρνου (Masson et al., 2000).

## **ΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ**

Όταν πια η ξυλεία είναι έτοιμη, περνά από φούρνο και την πρέσα για ίσιωμα και διαλογή. Οι δούγες περνούν από μηχανή όπου τους δίνεται το επιθυμητό σχήμα άρμωσης στα πλάγια και στα άκρα, ώστε το βαρέλι να αποκτήσει στεγανότητα. Οι δούγες που θ' αποτελέσουν το βαρέλι τοποθετούνται για συναρμολόγηση προσωρινά πάνω σε ένα στεφάνι, σχηματίζοντας το βαρέλι. Στη συνέχεια θερμαίνονται με φωτιά που καίει ανάμεσα τους ώστε να γίνουν εύπλαστες. Αφού συναρμολογηθούν, σφίγγονται με τη βοήθεια σύρματος και τοποθετούνται προσωρινά τα μεταλλικά στεφάνια. Το βαρέλι αντιστρέφεται και ακολουθείται η ίδια διαδικασία και για την άλλη μεριά. Οι στρογγυλοί πάτοι τοποθετούνται στις εγκοπές που έχουν στις εσωτερικές άκρες τους οι δούγες. Το σύνολο σφίγγεται και τοποθετούνται οριστικά τα στεφάνια. Γίνεται η οπή εισόδου, η τελειοποίηση και ο έλεγχος με νερό ώστε να είναι βέβαιη η στεγανότητά του (Τσακίρης, 1996).



## **ΚΑΨΙΜΟ ΤΩΝ ΒΑΡΕΛΙΩΝ**

Οι ιδιότητες του ξύλου δρυός που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των βαρελιών επηρεάζονται όπως έχει ήδη αναφερθεί από μια σειρά παραγόντων ανάμεσα στους οποίους η προέλευση του, το είδος της δρυός, η μέθοδος με την οποία παράγονται οι δούγες, η μέθοδος ξήρανσης (φυσική ή τεχνητή) καθώς και οι διαδικασίες που αφορούν την κατασκευή του βαρελιού (συναρμολόγηση και κάψιμο). Ανάμεσα σ' αυτούς τους παράγοντες το κάψιμο του βαρελιού κατέχει ένα σημαίνοντα ρόλο καθώς επηρεάζει σημαντικά τη σύσταση του ξύλου αφού με τη επίδραση της θερμότητας λαμβάνουν χώρα σημαντικές χημικές αντιδράσεις (Hale et al. 1999, Matricardi and Waterhouse 1999).

Το κάψιμο των βαρελοσανίδων γίνεται για να διευκολύνει το λύγισμα τους και τη διαμόρφωση του κυρτού σχήματος του βαρελιού. Η δομή και η σύνθεση του ξύλου αλλάζουν ανάλογα με την ένταση της εφαρμοζόμενης θέρμανσης και το χρονικό διάστημα που αυτή διαρκεί. Κατά το κάψιμο λαμβάνει χώρα θερμική αποικοδόμηση των συστατικών του ξύλου (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη) που έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή πολλών πτητικών, αρωματικών ενώσεων. Τα αρώματα που προκύπτουν (ψημένου και καραμέλας) παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο για τον καθορισμό της τελικής ποιότητας του καψίματος. Ακόμη αλλάζουν η δομή και οι συγκεντρώσεις των ταννινών της δρυός (Hale et al. 1999, Cutzach et al. 1999).

Η διαδικασία του καψίματος έχει ως εξής: το βαρέλι θερμαίνεται πάνω από φωτιά ενώ ψεκάζεται (ή βρέχεται με σφουγγάρι) με νερό για να μπορέσουμε να δώσουμε στις δούγες το επιθυμητό κοίλο σχήμα (ασκώντας πίεση και λυγίζοντας) χωρίς αυτές να σπάσουν και αφού έχουν λυγίσει ελαττώνουμε την πίεση. Η θερμότητα συντελεί στην συρρίκνωση των ινών του ξύλου. Στη συνέχεια βάζουμε το βαρέλι ξανά στη φωτιά ώστε να θερμανθεί η εσωτερική του επιφάνεια και να φτάσει

σε θερμοκρασία ικανή να προκαλέσει το κάψιμο και το μαύρισμα του ξύλου. Το κάψιμο προκαλεί χημικές αλλαγές στο ξύλο (συμβαίνουν κυρίως αντιδράσεις πυρόλυσης) οι οποίες επιδρούν θετικά στις οργανοληπτικές ιδιότητες του οίνου. Η όλη διαδικασία μπορεί να διαρκέσει από 30 μέχρι 60 λεπτά και απαιτεί διαρκή ρύθμιση της ισχύος της φωτιάς. Σε όλη τη διάρκεια της θέρμανσής του, το βαρέλι είναι ανοιχτό, χωρίς τους στρογγυλούς πάτους, αλλά μπορεί και να σκεπάζεται με ένα μεταλλικό κάλυμμα. Η θέρμανση συχνά συνοδεύεται από διαβροχή της εσωτερικής επιφάνειας του βαρελιού. Όταν το βαρέλι είναι καλυμμένο οι διαβροχές πρέπει να είναι συχνότερες αλλά αυτός ο τρόπος συντελεί σε περισσότερο ομοιόμορφη θέρμανση της εσωτερικής του επιφάνειας (Chatonnet, 1991 από Jackson, 1994). Η διαβροχή της εσωτερικής επιφάνειας με νερό έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ατμού, ο οποίος διευκολύνει την αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης, της λιγνίνης και των ταννινών. Ακόμη, επιβραδύνει το ρυθμό θέρμανσης του ξύλου (η εσωτερική θερμοκρασία του βαρελιού συνήθως φτάνει τους 200°C) (Matricardi and Waterhouse 1999, Jackson 1994).

Ο χρόνος καψίματος εξαρτάται από την ποικιλία της δρυός και από τον τύπο του οίνου που θα ωριμάσει στο αντίστοιχο βαρέλι. Έτσι έχουμε βαρέλια με ελαφρύ κάψιμο (όπου το χρώμα στο εσωτερικό του βαρελιού είναι ξανθό), βαρέλια με μέτριο κάψιμο (με χρώμα έντονο καφέ που μοιάζει με το χρώμα ψημένου ψωμιού) και βαρέλια με έντονο κάψιμο (όπου το χρώμα είναι σοκολατί, σχεδόν μαύρο) (Τσακίρης 1996, Hale et al. 1999). Εκτός από αυτούς τους τρεις βαθμούς καψίματος υπάρχει κι ένας τέταρτος που βρίσκεται ανάμεσα στο μέτριο και στο έντονο κάψιμο (μέτριο<sup>+</sup>) (Hale et al., 1999). Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι το χρώμα του εσωτερικού του βαρελιού (Εικόνα 12) δεν είναι απαραίτητα ενδεικτικό του βαθμού καψίματος (Τσακίρης 1996). Στο πείραμα των Matricardi και Waterhouse που αφορούσε την

επίδραση του καψίματος στο χρώμα και τη συγκέντρωση των ελλαγιταννινών του ξύλου της δρυός βρέθηκε ότι το ξύλο με το πιο σκούρο χρώμα παρουσίαζε τη μικρότερη θερμική αποικοδόμηση των ελλαγιταννινών από άλλα με ανοιχτότερο χρώμα (Matricardi and Waterhouse 1999). Ακόμη, οι διάφορες παραλλαγές που εμφανίζονται στο χρώμα των βαρελοσανίδων εξαρτώνται και από την προέλευση και τον τρόπο απόκτησής τους· ακόμη και στο ίδιο βαρέλι είναι δυνατό οι βαρελοσανίδες να μην έχουν ομοιόμορφο χρώμα (Chatonnet, 1999).

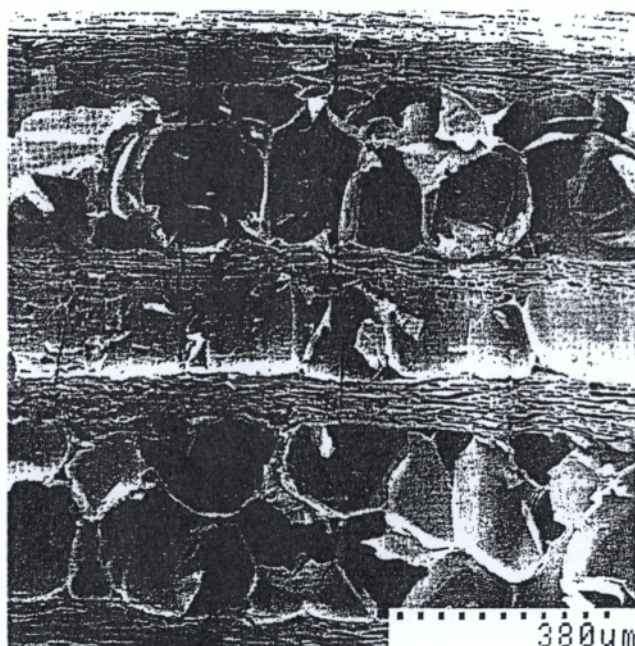


*Εικόνα 12 : Διακύμανση του χρώματος σε ξύλο που έχει υποστεί διαφορετικό επίπεδο καψίματος ([www.winemakersemporium.com](http://www.winemakersemporium.com)).*

Η θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας δεν πρέπει να είναι ούτε πολύ χαμηλή αλλά ούτε και πολύ υψηλή, ώστε να αποφύγουμε φαινόμενα εκτεταμένης πυρόλυσης που θα οδηγούσε στο σχηματισμό λιγότερο δραστικών συστατικών και στην αποσύνθεση μέρους των αρωματικών αλδεϋδων που προσδίδουν το άρωμα στον οίνο. Ένα εύρος θερμοκρασιών 165°C-215°C είναι το πλέον κατάλληλο για τη θερμική επεξεργασία του καψίματος (Martinez et al., 1996).

Οι αλλαγές στα συστατικά του ξύλου δεν προκαλούνται μόνο από τη θερμότητα· επιδρούν και άλλοι παράγοντες ανάμεσα στους οποίους αναφέρονται ο χρόνος της επεξεργασίας, η ατμόσφαιρα, η πίεση και η περιεκτικότητα του ξύλου σε

νερό (Fengel and Wegener 1984, Hillis 1984, Kollmann and Fengel 1965, Shafizadeh and Chin 1977 από Matricardi and Waterhouse, 1999). Μια μικροσκοπική δομική αλλαγή που παρουσιάζεται σε ξύλο στο οποίο έχει εφαρμοστεί έντονο κάψιμο είναι η εμφάνιση εγκάρσιων ρωγμών στην επιφάνεια του ξύλου. Αυτές βέβαια δεν είναι ορατές με γυμνό μάτι (Εικόνα 13) και δεν παρουσιάζονται όταν εφαρμόζονται ελαφρύ και μέτριο κάψιμο. Συχνά ξεκινούν από την επιφάνεια του ξύλου και προχωρούν προς το εσωτερικό του σε βάθος 600 ή και 700  $\mu\text{m}$  αν και σε κάποιες περιπτώσεις σταματούν στα 250  $\mu\text{m}$  (Hale et al., 1999).

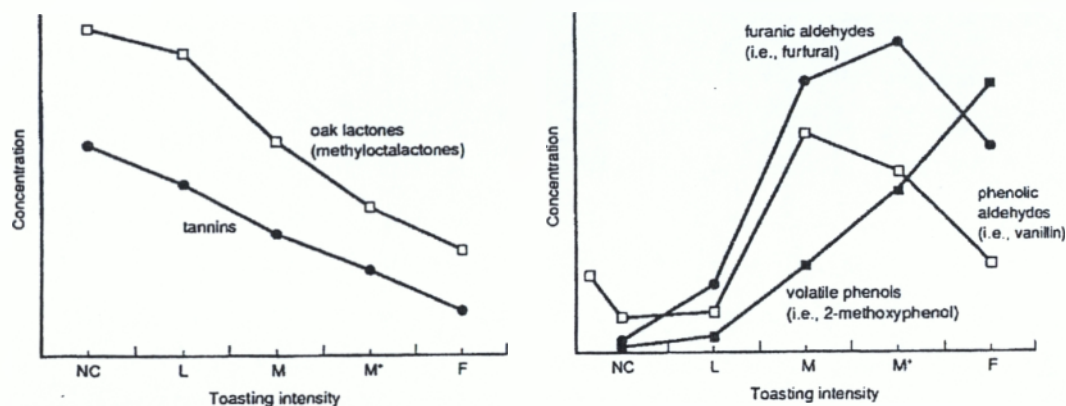


*Εικόνα 13: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπου φαίνονται οι ρωγμές στην επιφάνεια του ξύλου που έχει υποστεί έντονο κάψιμο (Hale et al., 1999).*

Η θερμότητα προκαλεί αποσύνθεση των πολυμερών του ξύλου ανάμεσα στα οποία στην ημικυτταρίνη, την κυτταρίνη, τις λιγνίνες καθώς επίσης και στις ταννίνες (διαγράμματα 1 και 2). Συμβαίνουν αντιδράσεις πυρόλυσης και υδροθερμόλυσης από τις οποίες προκύπτουν ουσίες που επηρεάζουν τις οργανοληπτικές ιδιότητες του οίνου όπως είναι οι κιναμικές και βενζοϊκές αλδεΐδες, πτητικές φαινόλες και κετοφαινόλες που χαρακτηρίζονται από αρώματα καπνού και βανίλιας. Οι αλλαγές



αυτές εξαρτώνται άμεσα από την ένταση της θέρμανσης που υφίσταται το ξύλο η οποία οδηγεί σε αυξημένες συγκεντρώσεις των παραγόμενων προϊόντων μετά το2 κάψιμο (Martinez et al. 1996, Matricardi and Waterhouse 1999).



Διαγράμματα 1 και 2: Επίδραση του βαθμού καψίματος στη συγκέντρωση των ενώσεων που εκχυλίζονται από δρύινα βαρέλια που έχουν κατασκευαστεί από ξύλο *Q. Sessilis* (Jackson, 1994).

Η έκταση της πυρόλυσης εξαρτάται κυρίως από τα χαρακτηριστικά που επιδιώκουμε να έχει ο οίνος που θα παράγουμε:

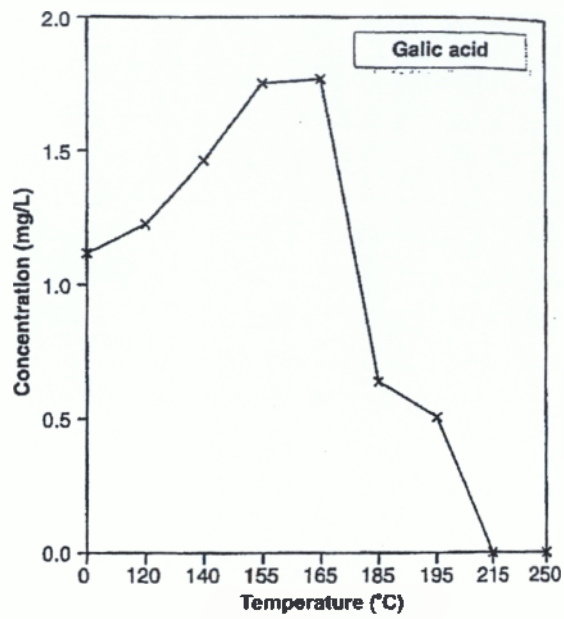
- Το ελαφρύ κάψιμο (σε ικανοποιητικό βαθμό ώστε να διευκολύνει το λύγισμα των πλάγιων σανίδων) διαρκεί περίπου 5 λεπτά, παράγει λίγα παραπροϊόντα πυρολικής φύσεως και στο τέλος του το ξύλο χαρακτηρίζεται από μια φυσική ξυλώδη όψη.
- Το μέτριο κάψιμο διαρκεί περίπου 10-15 λεπτά, παράγει πολλές φαινολικές και φουρανλικές αλδεύδες οι οποίες προσφέρουν ένα καβουρδισμένο χαρακτήρα με άρωμα βανίλιας.
- Το έντονο κάψιμο. Πιο παρατεταμένη έκθεση (περίπου 25 λεπτά) ξεροψήνει το μεγαλύτερο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας της δούγας και καταστρέφει ή περιορίζει τη σύνθεση των φαινολικών και

φουρανλικών αλδεύδων, οι οποίες αντικαθίστανται από πτητικές φαινόλες που δίνουν στο ξύλο έναν καπνισμένο, πικάντικο (spicy) χαρακτήρα. Ανάμεσα στις πολλές ενώσεις πυρολικής φύσεως που προκύπτουν από τις ταννίνες και τις ημικυτταρίνες αναφέρονται αρωματικές αλδεύδες, πυραζίνες, πυριδίνες, πυράνες, φουρφουράλες και φουράνες, ενώ η αποσύνθεση της λιγνίνης παράγει πτητικές φαινόλες όπως η γουαϊκόλη, η 4-μεθυλγουαϊκόλη, η βανιλίνη και η συρινγκαλδεύδη (Jackson, 1994).

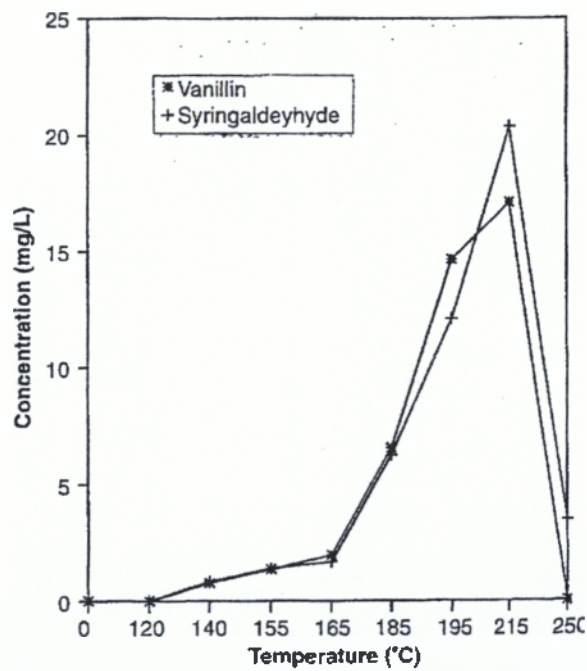
Οι πτητικές ενώσεις και τα αρώματα που σχηματίζονται κατά το κάψιμο του βαρελιού επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη σύνθεση και την ποιότητα των οίνων που ωριμάζουν σε αυτά. Η συγκέντρωση των σχηματιζόμενων προϊόντων όμως δεν παραμένει σταθερή: αυξάνει μέχρι μια μέγιστη τιμή για ένα συγκεκριμένο επίπεδο καψίματος και στη συνέχεια μειώνεται αν το κάψιμο συνεχιστεί, οπότε είναι δύσκολο να αποφανθούμε με ακρίβεια για το επίπεδο του καψίματος στηριζόμενοι σε χημικές αναλύσεις συστατικών. Επιπρόσθετα, το επίπεδο του καψίματος που αντιστοιχεί στο μέγιστο της συγκέντρωσης κάποιας χημικής ένωσης εξαρτάται από τη φύση της ένωσης (Chatonnet, 1999).

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα που ακολουθούν, η συγκέντρωση του γαλλικού οξέος αυξάνει όσο η θερμοκρασία ανεβαίνει μέχρι τους 165°C, όπου και έχουμε τη μέγιστη συγκέντρωσή του. Αν η θερμοκρασία αυξηθεί, η συγκέντρωσή του μειώνεται και τελικά μηδενίζεται (διάγραμμα 3). Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και με τη βανιλίνη και τη συρινγκαλδεύδη (διάγραμμα 4): η μέγιστη συγκέντρωσή τους παρατηρείται σ' ένα θερμοκρασιακό εύρος από 185°C έως 215°C (Martinez et al., 1996).





Διάγραμμα 3: Εξάρτηση της συγκέντρωσης του γαλλικού οξέος στον οίνο από τη θερμοκρασία του καψίματος (Martinez et al., 1996).



Διάγραμμα 4: Εξάρτηση της συγκέντρωσης της βανιλίνης και της συριγκαλδεύδης στον οίνο από τη θερμοκρασία του καψίματος (Martinez et al., 1996).

Οι κετοφαινόλες που προκύπτουν από την αποσύνθεση της λιγνίνης λόγω της θερμότητας, είναι οι μόνες ενώσεις που αυξάνουν σταθερά όσο αυξάνει το επίπεδο καψίματος. Το πρόβλημα όμως είναι ότι αυτές οι ενώσεις εμφανίζονται σε αξιοσημείωτα επίπεδα σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 200°C, δηλαδή σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν το μέσο επίπεδο καψίματος. Επομένως είναι αδύνατο να κάνουμε μετρήσεις σε θερμοκρασίες κάτω από 200°C με ακρίβεια. Επίσης, η κάθε βαρελοποιία εφαρμόζει τη δική της μέθοδο καψίματος, οπότε η σύνθεση του ξύλου παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις παρόλο που οι θερμοκρασίες καψίματος θεωρητικά εμφανίζονται να είναι οι ίδιες (Chatonnet, 1999).

Το βασικό πρόβλημα που χαρακτηρίζει τη μέθοδο είναι ότι ο έλεγχος του καψίματος δεν γίνεται με συγκεκριμένο τρόπο. Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας είναι υψηλές κατά τη διάρκεια του καψίματος αφ' ενός λόγω των μεταβολών στην ισχύ της φωτιάς και αφ' ετέρου λόγω της μεταφερόμενης θερμότητας που οφείλεται στην κίνηση του αέρα. Η διαχείριση της θερμότητας ελέγχεται από το βαρελοποιό με οπτική επιθεώρηση του ξύλου και ελέγχοντας με την αφή τη θερμοκρασία του βαρελιού. Αυτές οι μέθοδοι δεν παρέχουν ακριβείς μετρήσεις για το βαθμό του καψίματος, αλλά προς το παρόν είναι οι μόνες που εφαρμόζονται. Συνεπώς είναι δυνατόν βαρέλια τα οποία θεωρητικά έχουν δεχτεί το ίδιο επίπεδο καψίματος να διαφέρουν κατά πολύ (Matricardi and Waterhouse, 1999). Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας του ξύλου ( άμεσα ή έμμεσα) βελτιώνει κάπως τη διαδικασία αλλά και πάλι δεν εγγυάται αποτελεσματικά έλεγχο του βαθμού καψίματος. Σύμφωνα με τους Chatonnet και Boïdron (από Chatonnet, 1999) ακόμη και μικρές αλλαγές κατά τη διαδικασία του καψίματος μπορούν να διαφοροποιήσουν σημαντικά τα παραγόμενα προϊόντα, έστω και αν η τελική θερμοκρασία στην οποία φτάνει το ξύλο είναι στα επιθυμητά όρια (Chatonnet, 1999).

Οι Chatonnet και Dubourdiou ανέπτυξαν μια μέθοδο με την οποία μια συγκεκριμένη βαρελοποιία μπορεί να ελέγξει και να διαφοροποιήσει τα επίπεδα καψίματος των βαρελιών της αναλύοντας ένα συγκεκριμένο αριθμό πτητικών και ημι-πτητικών ενώσεων (οι οποίες έχουν προκύψει από τη θερμική αποσύνθεση του ξύλου της δρυός). Αυτό γίνεται με τη χρήση ενός δικτύου μεταλλικών αισθητήρων (metal oxide sensors-MOS) οι οποίοι παρακολουθούν και ελέγχουν την ποιότητα και την ομοιογένεια του καψίματος που εφαρμόζεται στο βαρέλι (Chatonnet and Dubourdiou, 1999). Το σύστημα εφαρμόστηκε πειραματικά σε μια μονάδα παραγωγής βαρελιών και ήταν σε θέση να ελέγχει ένα μέσο όρο 160 βαρελιών, σε συνεχή ροή, με χρόνο λειτουργίας 6 ώρες ανά μέρα. Από τα αποτελέσματα δημιουργήθηκε μια βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε για τη διάκριση του βαθμού καψίματος των βαρελιών (η οποία όμως ισχύει μόνο για ένα συγκεκριμένο τύπο ξύλου και μόνο για τη συγκεκριμένη βαρελοποιία). Έτσι επιβεβαιώθηκε η τεχνική αρτιότητα του συστήματος το οποίο και μπορεί να αυτοματοποιηθεί πλήρως (Chatonnet, 1999).

## **ΣΤΕΓΝΩΜΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΒΑΡΕΛΙΩΝ**

Όπως συμβαίνει για τις περισσότερες οινοπαραγωγικές διαδικασίες οι απόψεις που αφορούν τον τρόπο προετοιμασίας των νέων βαρελιών διαφέρουν σημαντικά. Ποικίλουν ανάλογα με την προέλευση του ξύλου και τη μέθοδο που ακολουθήθηκε για την ξήρανση του. Η ελάχιστη επεξεργασία που εφαρμόζεται συνήθως περιλαμβάνει ξέπλυμα και διαβροχή με ζεστό νερό για να φουσκώσει το ξύλο και να στεγανοποιηθούν οι αρμοί (Jackson, 1994).

Το ξέπλυμα του βαρελιού μπορεί να γίνει είτε με ατμό είτε με χημικό τρόπο:

- Ατμιση: διαβιβάζουμε στο εσωτερικό του βαρελιού ατμό (πίεσης 2-3 atm) μέχρις ότου το νερό που βγαίνει από το βαρέλι (λόγω συμπύκνωσης) να είναι καθαρό (αρχικά το νερό εμφανίζεται μαύρο) (Δαμηλάκος 1988).
- Χημικός τρόπος: πλένουμε τα βαρέλια με διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Τα ξεπλένουμε με διάλυμα ανθρακικού ασβεστίου 10% και στη συνέχεια με διάλυμα θειικού οξέος (5% κατά βάρος). Στη συνέχεια τα ξεπλένουμε με καθαρό νερό (Δαμηλάκος, 1988).

Η ζύμωση μέσα στο βαρέλι είναι επίσης μια συνηθισμένη διεργασία κατά τη διάρκεια της οποίας τα πιο εύκολα αποσπώμενα συστατικά όπως είναι οι ταννίνες και οι φαινόλες, διαλύονται, πέφτουν σαν ίζημα και απομακρύνονται με τα κατακάθια του μούστου (Jackson, 1994). Η ζύμωση γλεύκους της ποικιλίας Koshu σε δρύινα βαρέλια αναφέρεται (Yokotsuka et al., 1994) ότι εξαφανίζει την πικρή γεύση από τον οίνο και του προσδίδει έναν απαλό δρύινο χαρακτήρα. Τα επιθυμητά αρώματα της δρυός διαλύονται δυσκολότερα κι έτσι δε χάνεται μεγάλο μέρος τους με αυτή τη διαδικασία. Αν και η ζύμωση είναι μια αποτελεσματική διαδικασία προετοιμασίας

του νέου βαρελιού, ωστόσο είναι επίπονη και απαιτεί καθαρισμό του βαρελιού πριν αυτό χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για την ωρίμανση του οίνου. Στη συνέχεια, τα βαρέλια προετοιμάζονται με διάλυμα ανθρακικού νατρίου ή καλίου ( $K_2CO_3$  ή  $N_2CO_3$ ) 1%. Το αλκαλικό αυτό διάλυμα επιταχύνει τόσο την εκχύλιση των φαινολών όσο και την οξείδωση. Ακολουθεί ένα ξέπλυμα με διάλυμα κιτρικού οξέος 5% και τελευταία ξέπλυμα με νερό (Jackson, 1994).

Ο οίνος τοποθετείται στο βαρέλι για παλαίωση αφού έχει πρώτα υποστεί μια αρχική διαύγαση. Έτσι ελαχιστοποιείται αφ' ενός η προσκόλληση ουσιών στο εσωτερικό του βαρελιού και αφ' ετέρου η υπερβολική συσσώρευση τρυγίας (τρυγικά άλατα ασβεστίου). Επιπρόσθετα, τα βαρέλια συνήθως ανακινούνται (racking) αρκετές φορές στη διάρκεια του χρόνου, για να αποφύγουμε τη σταδιακή απόθεση τρυγίας. Έτσι μειώνονται οι απαιτήσεις καθαρισμού τους και ελαχιστοποιείται η πιθανή μόλυνση του ξύλου με επιζήμιους μικροοργανισμούς. Παρ' όλα αυτά όμως, κάποιοι οινοπαραγωγοί αφήνουν τον οίνο με την τρυγία για αρκετούς μήνες για λόγους προσωπικής προτίμησης ή λόγω παράδοσης. Πιστεύουν ότι το στρώμα από ζύμες και τρυγικά άλατα που δημιουργείται είναι ενδεικτικό της απελευθέρωσης των αρωμάτων του ξύλου της δρυός (Jackson, 1994).

Μετά τη χρήση, τα βαρέλια χρειάζονται καθάρισμα και απολύμανση πριν ξαναχρησιμοποιηθούν. Αν το ίζημα που έχει δημιουργηθεί δεν είναι πολύ, ένα απλό ξέπλυμα με νερό υψηλής πίεσης συνήθως είναι επαρκές για τον καθαρισμό τους. Αν όμως έχει δημιουργηθεί ένα παχύ στρώμα από τρυγικά άλατα, τα βαρέλια χρειάζονται κατεργασία με διάλυμα ανθρακικού νατρίου ή καλίου ( $K_2CO_3$  ή  $N_2CO_3$ ) 0,1-1% και στη συνέχεια προσεκτικό ξέβγαλμα με νερό (Jackson 1994). Δεν πρέπει να επιτρέπουμε να σχηματίζεται παχύ στρώμα τρυγικών γιατί σ' αυτή την περίπτωση διευκολύνεται η «la toupe» εκτροπίαση του οίνου (Δαμηλάκος, 1988). Η καύση

θείου (φυτίλι θείου) μέσα στο βαρέλι συνήθως παρέχει επαρκή απολύμανση των εσωτερικών επιφανειών. Η καύση του φυτιλιού πρέπει να γίνεται πάνω από τη μέση του βαρελιού γιατί ο καπνός του θείου είναι βαρύτερος του ατμοσφαιρικού αέρα και πέφτει προς τα κάτω. Μετά τη θείωση το βαρέλι μένει κλειστό για 12 ώρες κι ύστερα ξεταπώνεται (Δαμηλάκος 1988, Jackson 1994).

Μετά τον καθαρισμό και την απολύμανση, τα βαρέλια πρέπει να ξαναγεμίζονται με οίνο όσο πιο σύντομα γίνεται. Αν πρέπει να μείνουν άδεια για περισσότερο από λίγες μέρες πρέπει να στεγνώσουν τελείως, να απολυμανθούν με ατμούς  $SO_2$  και να κλειστούν ερμητικά. Αν πρόκειται να αποθηκευτούν για περισσότερο από δύο μήνες, πρέπει να γεμιστούν με ένα όξινο θειώδες διάλυμα (περιεκτικότητας 200 ppm  $SO_2$ ). Το διοξείδιο του θείου ( $SO_2$ ) αναστέλλει την ανάπτυξη των περισσότερων μικροοργανισμών, ενώ το νερό του διαλύματος εμποδίζει τη συρρίκνωση και το ράγισμα του ξύλου. Πριν την επαναχρησιμοποίηση των βαρελιών τα κατάλοιπα του διοξειδίου του θείου απομακρύνονται με διαδοχικά ξεβγάλματα με νερό (Jackson, 1994).

Η διαβροχή της εξωτερικής επιφάνειας με διάλυμα εντομοκτόνου 1% (rotenone σε βρασμένο λινέλαιο) εμποδίζει την ανάπτυξη εντόμων που μπορούν να δημιουργήσουν ανοίγματα στο βαρέλι, αλλά δεν ελέγχει την ανάπτυξη μυκήτων. Η ανάπτυξη μούχλας στις εξωτερικές επιφάνειες του βαρελιού μπορεί να δημιουργεί κηλίδες και να επηρεάζει την εμφάνιση του βαρελιού, αλλά δεν επηρεάζει την αντοχή του βαρελιού ούτε τις οργανοληπτικές ιδιότητες του περιεχόμενου οίνου (Jackson, 1994).

Ο έλεγχος των οξικών βακτηρίων είναι απαραίτητος όταν παλαιώνουμε οίνους σε χρησιμοποιημένα βαρέλια καθώς αυτά είναι πολύ συχνά μολυσμένα με τέτοιου είδους βακτήρια. Η αποθήκευση μεταχειρισμένων βαρελιών χωρίς την επιμόλυνση



τους είναι δύσκολη λόγω της πορώδους φύσεως του ξύλου (ένα βαρέλι χωρητικότητας 225l μπορεί να απορροφήσει 5-6l οίνου) (Wilker and Dharmadhikari, 1997).

Τα οξικά βακτήρια επηρεάζουν αρνητικά την ποιότητα του οίνου λόγω της ικανότητας τους να παράγουν οξικό οξύ από αιθανόλη. Το οξικό οξύ είναι το κύριο πτητικό οξύ του οίνου αλλά συγκεντρώσεις του πάνω από 1,2 έως 1,4g/L θεωρούνται μη αποδεκτές. Τα κύρια είδη που συνδέονται με χαλασμένους οίνους είναι τα *A. aceti* και *A. pasteurianus*. Η παραγωγή υπερβολικών ποσοτήτων οξικού οξέος μπορεί να είναι αποτέλεσμα της αποθήκευσης του οίνου σε καινούρια βαρέλια λόγω της χημικής υδρόλυσης της ημικυταρρίνης του ξύλου (Wilker and Dharmadhikari, 1997).

Τα οξικά βακτήρια είναι αερόβιοι οργανισμοί κι έτσι ο αποκλεισμός του οξυγόνου και η παρουσία ελεύθερου διοξειδίου του θείου στον οίνο, συνήθως είναι επαρκή μέτρα για την αποφυγή της υποβάθμισής του. Όμως έχουν βρεθεί γένη των *A. aceti* και *A. pasteurianus* τα οποία επιβιώνουν στις ημι-αναερόβιες συνθήκες που επικρατούν σε οίνους που παλαιώνουν σε βαρέλια, όπου η ποσότητα του ελεύθερου διοξειδίου του θείου που συνήθως υπάρχει δεν επαρκεί για να προστατέψει τους οίνους από τη μεταβολική δραστηριότητα των οξικών βακτηρίων. Οι Wilker και Dharmadhikari προτείνουν την κατεργασία του βαρελιού με ζεστό απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας 85-88 για χρονικό διάστημα 20 λεπτών. Η μέθοδος αυτή είναι περισσότερο αποτελεσματική από τις αντίστοιχες χημικές μεθόδους (κατεργασία του βαρελιού με χλώριο, διοξείδιο του θείου ή αλκαλικό διάλυμα ανθρακικού καλίου) και δεν αφήνει κατάλοιπα στο βαρέλι. Πάντως χρειάζεται προσοχή στο χρόνο επαφής του νερού με το ξύλο (παρατεταμένη επαφή μπορεί να αποστραγγίσει το ξύλο από πολύτιμα εκχυλίσματα συστατικά). Αν και η μέθοδος είχε πολύ καλά αποτελέσματα σε πειραματικό επίπεδο, μένει ακόμα να δοκιμαστεί σε πραγματικά βαρέλια. Εν τούτοις,

αποτελεί την πιο αποτελεσματική αποστειρωτική μέθοδο που εφαρμόζεται προς το παρόν (Wilker and Dharmadhikari, 1997).

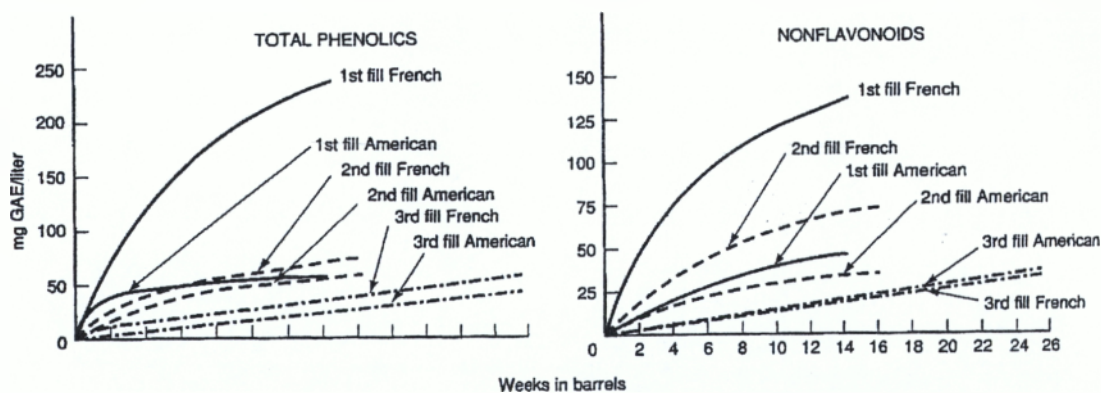
## **ΩΦΕΛΙΜΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΖΩΗΣ**

Η τεχνική κατασκευής του ξύλου καθώς και η συντήρηση-καθαριότητα, είναι οι κυριότεροι παράγοντες που επιδρούν στο χρόνο ζωής του ξύλου. Η ανανέωση των βαρελιών πρέπει να γίνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα, που εξαρτώνται από το είδος του ξύλου και την τεχνική κατασκευής του. Για ορισμένους τύπους οίνου η νομοθεσία καθορίζει το ρυθμό με τον οποίο πρέπει να αντικαθίστανται τα χρησιμοποιημένα βαρέλια. Στις περισσότερες περιοχές όμως, η χρήση των βαρελιών επαφίεται στη σύνεση του παραγωγού. Συνεπώς, το πόσες φορές θα χρησιμοποιηθεί ένα βαρέλι εξαρτάται από οικονομικούς παράγοντες όπως και από την ένταση του δρύινου χαρακτήρα που θέλουμε να χαρακτηρίζει τον οίνο. Η λήψη αυτών των αποφάσεων θα διευκολυνθεί σημαντικά από την πλήρη γνώση και κατανόηση της επίδρασης των αρωματικών συστατικών του ξύλου δρυός στον οίνο. Πάντως, το βαρέλι δεν πρέπει να χρησιμοποιείται περισσότερο από 7-8 φορές, γιατί όπως είναι φυσικό, διαδοχικές χρήσεις εξαντλούν τις ταννίνες και τα αρωματικά συστατικά του ξύλου. (Jackson 1994, Τσακίρης 1996, Πολίτης 1997).

Σύμφωνα με τους Rous και Alderson (από Singleton, 1995) κατά το δεύτερο γέμισμα του βαρελιού με οίνο η εκχύλιση δεν φτάνει ποτέ στα επίπεδα του πρώτου γεμίσματος (εκτός κι αν η διάρκεια του πρώτου ήταν πολύ μικρή) και κατά το τρίτο στη σειρά γέμισμα χρειάζεται ο διπλάσιος χρόνος για να έχουμε παραπλήσια αποτελέσματα με αυτά του δεύτερου. Αν για παράδειγμα αν γεμίζοντας ένα βαρέλι

για δεύτερη φορά (με ένα συγκεκριμένο οίνο) χρειάστηκαν 12 μήνες για να αναπτυχθεί το επιθυμητό άρωμα γεύσης του οίνου, κατά το τρίτο γέμισμα του βαρελιού ο αναμενόμενος χρόνος για το ίδιο αποτέλεσμα θα είναι 24 μήνες. Πάντως, μετά από τρία γεμίσματα τα βαρέλια αλλάζονται και χρησιμοποιούνται πλέον για κρασιά χαμηλότερης ποιότητας (Singleton, 1995).

Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 5 και 6 υπάρχουν διαφορές στην εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων και των μη-φλαβονοειδών ενώσεων. Οι διαφορές είναι περισσότερο ευδιάκριτες κατά το πρώτο γέμισμα και είναι πιο ξεκάθαρες για τα γαλλικά είδη δρυός απ' ό,τι για τα αμερικάνικα. Στη συνέχεια, οι διαφορές εξομοιώνονται. Ο ρυθμός εκχύλισης των μη-φλαβονοειδών ενώσεων δεν πέφτει τόσο γρήγορα όσο των φαινολικών ενώσεων, κι έτσι η αναλογική εκχύλιση των μη-φλαβονοειδών αυξάνει με κάθε νέο γέμισμα. Προς το παρόν η σημασία που έχει αυτή η αλλαγή στις οργανοληπτικές ιδιότητες του οίνου δεν μας είναι γνωστή (Jackson, 1994).



Διαγράμματα 5 και 6: Αλλαγές στις φαινολικές ουσίες Αμερικάνικων και Γαλλικών βαρελιών με την πάροδο του χρόνου (Jackson, 1994).

Όσον αφορά τις αρωματικές ενώσεις που αποσπώνται από το ξύλο (όπως η φουρφουράλη, οι λακτόνες της δρυός και οι φαινολικές αλδεΐδες) αυτές προοδευτικά εξαντλούνται με την επαναχρησιμοποίηση των βαρελιών πιθανώς λόγω χημικής απόσπασής τους. Αντίθετα, αυξάνει η εκχύλιση αρκετών πτητικών φαινολών με λιγότερο ευχάριστο αρωματικό χαρακτήρα (Jackson, 1994).

Η εκχύλιση ενώσεων από τις δούγες στον οίνο γίνεται σε ένα στρώμα που φτάνει σε βάθος 6 με 8 χιλιοστά. Έτσι, η αφαίρεση ενός λεπτού στρώματος από το εσωτερικό της δούγας, επιτρέπει την ανανέωση των προσπελάσιμων αρωματικών ενώσεων του ξύλου. Όμως, η επίδραση του καψίματος, ελαττώνεται όσο απομακρυνόμαστε από την εσωτερική επιφάνεια του ξύλου οπότε η παραπάνω διεργασία μπορεί να φέρει στην επιφάνεια ξύλο με διαφορετικά χημικά χαρακτηριστικά από τα αρχικά. Θα μπορούσαμε να ψήσουμε τη νέα επιφάνεια, αλλά οι συνέπειες μιας τέτοιας διεργασίας δεν έχουν ακόμα μελετηθεί (Jackson, 1994).

Για να ξεπεραστούν οι διαφορές στους παραγόμενους οίνους που προκύπτουν από την παραλλακτικότητα που εμφανίζουν τα βαρέλια, συνήθως διατηρείται μια σταθερή αναλογία καινούριων και μεταχειρισμένων βαρελιών. Οίνοι που ωρίμασαν σε διαφορετικά βαρέλια αναμιγνύονται πριν την εμφιάλωση ώστε η συνολική παραγωγή να χαρακτηρίζεται από όσο το δυνατόν πιο ομοιογενή χαρακτήρα δρυός (Jackson, 1994).

## ΜΕΓΕΘΟΣ ΤΟΥ ΒΑΡΕΛΙΟΥ

Τα βαρέλια που κατασκευάζονται είναι συνήθως χωρητικότητας 250-500 lt για να έχουμε σωστή και κανονική παλαίωση. Στα μικρότερα βαρέλια έχουμε κατά την παλαίωση περισσότερες οξειδώσεις λόγω μεγαλύτερης επαφής του ατμοσφαιρικού αέρα με τον όγκο του υγρού, ενώ σε μεγαλύτερα βαρέλια αργεί πολύ η παλαίωση (Πολίτης, 1997).

Μειώνοντας λοιπόν τη σχετική χωρητικότητα, αυξάνουμε την επιφάνεια επαφής του αέρα ανά μονάδα όγκου και έχουμε μεγάλο κίνδυνο για οξείδωση του οίνου. Έτσι, σε ένα ελλειψοειδές σχήμα βαρελιού έχουμε την ακόλουθη επιφάνεια επαφής αέρα ανά μονάδα όγκου:

Χωρητικότητα βαρελιού σε lt	Επαφή αέρα σε cm <sup>2</sup> /lt οίνου
20	178
50	131
100	101
200	83

Η χρησιμοποίηση λοιπόν βαρελιών με χωρητικότητα μικρότερη των 100lt έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερη επιφάνεια του βαρελιού να έρχεται σε επαφή με τον περιεχόμενο οίνο και να διαποτίζεται με τον αέρα (Πολίτης, 1997).

## ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ

Η χρησιμοποίηση των βαρελιών επιβάλλεται στη διαδικασία παραγωγής οίνων που προορίζονται για παλαίωση, ιδίως των ερυθρών. Το γέμισμα τους γίνεται με φρέσκο οίνο αμέσως μετά τη ζύμωση ή τη διαύγαση του. Ο οίνος που πρόκειται να παλαιωθεί πρέπει να έχει αλκοολικό βαθμό 12-13°, σώμα και 5-6 gr/l οξύτητα σε τρυγικό οξύ. Οι ελαφρείς οίνοι δεν παλαιώνονται αλλά διατίθενται αμέσως στην κατανάλωση. Οι παλαιώσεις αφορούν λοιπόν ερυθρούς οίνους καθώς και οίνους λευκούς υψηλής ποιότητας, που βελτιώνονται με την επίδραση των χαρακτηριστικών του ξύλου. Δεν συνιστώνται λευκές ευοξειδωτικές ποικιλίες (Τσακίρης 1996, Πολίτης 1997).

Κατά την παλαίωση παρατηρούνται αργές οξειδωτικές αντιδράσεις και εκχυλίσεις ταννινοειδών ουσιών του ξύλου στο κρασί και έτσι δημιουργείται ένα αρμονικό προϊόν γεύσης, αρώματος μπουκέτου και χρώματος. Στην περίπτωση των κόκκινων οίνων οι ταννίνες του ξύλου δημιουργούν αρμονικό σύνολο με τις ταννίνες του οίνου. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι ο οίνος να περιέχει αρκετό ποσοστό ταννινών ώστε να μην υπερισχύουν οι ταννίνες του ξύλου. Η αργή οξείδωση του οίνου στη διάρκεια παραμονής του στο δρύινο βαρέλι προκαλεί τη δημιουργία οξειδοαναγωγικών συστατικών που παίρνουν την αναγωγική τους μορφή μετά από παραμονή στο μπουκάλι με απουσία οξυγόνου, οπότε με την ελάττωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής εμφανίζεται το αρωματικό μπουκέτο του οίνου (Τσακίρης 1996, Πολίτης 1997).

Η χρήση των ξύλινων βαρελιών είναι σπανιότερη στην περίπτωση των λευκών οίνων και έχει σκοπό τον εμπλουτισμό του οίνου με ταννίνες, η ύπαρξη των οποίων είναι απαραίτητη στην παλαίωση, λόγω των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων τους. Τα



βαρέλια πρέπει να είναι αεροστεγώς κλεισμένα ή να τα απογεμίζουμε συχνά. Στις περιπτώσεις που το βαρέλι μένει κενό μετά τη χρησιμοποίησή του πρέπει να πλένεται με επιμέλεια, να στραγγίζει και να θειώνεται ο κενός χώρος του (Τσακίρης 1996, Πολίτης 1997).

## **ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΛΑΙΩΣΗΣ**

Οι συνθήκες παλαίωσης, δηλαδή η θερμοκρασία και η υγρασία του χώρου στον οποίο βρίσκεται το βαρέλι όπως και ο χρόνος παραμονής του οίνου σε αυτό, επηρεάζουν τα τελικά χαρακτηριστικά του οίνου (Towey and Waterhouse 1996 από Perez et al. 1999)

## **ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΛΑΙΩΣΗΣ**

Ο χρόνος παραμονής του οίνου στο ξύλινο βαρέλι εξαρτάται από τον κάθε οίνο και γίνεται δοκιμαστικά. Για λευκούς οίνους ο χρόνος παλαίωσης είναι 1-2 χρόνια, ενώ για ερυθρούς 1-3 χρόνια και σπανιότερα 4-5 χρόνια. Παλαίωση για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα προκαλεί ανεπιθύμητα φαινόμενα στα χαρακτηριστικά και αλλοιώσεις (Τσακίρης 1996, Πολίτης 1997).

Τα κρασιά παλαίωσης διακρίνονται σε κρασιά

- ΚΑΒΑΣ
- RESERVE και
- GRAND RESERVE

Αναλυτικότερα:

	Λευκοί οίνοι	Ερυθροί οίνοι
Κρασιά ΚΑΒΑΣ Επιτραπέζιοι ή τοπικοί οίνοι	2 έτη σε δεξαμενές ή 1 έτος σε βαρέλια και φιάλες	Κρασί 3 ετών: 1 έτος σε δεξαμενή, 1 έτος σε φιάλη και 6-12 μήνες σε βαρέλια
RESERVE από κρασιά ΟΠΑΠ	Κρασί ΟΠΑΠ 2 ετών, εκ των οποίων 6 μήνες σε βαρέλια και 6 μήνες σε φιάλες	Κρασί 3 ετών, εκ των οποίων 1 έτος σε ξύλινο βαρέλι και 1 έτος σε φιάλες
GRAND RESERVE από κρασιά ΟΠΑΠ	Κρασί 3 ετών, εκ των οποίων 1 έτος σε ξύλινα βαρέλια και 1 έτος σε φιάλες	Κρασί 4 ετών, εκ των οποίων 2 έτη σε δρύινο βαρέλι και 2 έτη σε φιάλες

## ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ - ΥΓΡΑΣΙΑ

Κατάλληλη θερμοκρασία παλαίωσης είναι 12-16° C και σχετική υγρασία 70-80% (Πολίτης 1997).

# ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ ΣΤΟ ΒΑΡΕΛΙ

Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης του οίνου στο βαρέλι οι κυριότερες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα βαρέλι-οίνος είναι οι ακόλουθες (Singleton, 1995):

1. Εξάτμιση νερού και αιθανόλης
2. Εκχύλιση συστατικών του ξύλου
3. Οξειδωση

## **ΕΞΑΤΜΙΣΗ**

Κατά την ωρίμανση του οίνου, νερό και αιθανόλη απομακρύνονται από τα βαρέλια. Κάθε χρόνος ωρίμανσης του οίνου προκαλεί μείωση της στάθμης του οίνου στο βαρέλι, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος του βαρελιού, τη θερμοκρασία, τη σχετική υγρασία και την κυκλοφορία του αέρα γύρω από το βαρέλι. Το νερό (με μοριακό βάρος M.B. 18) είναι το μικρότερο μόριο που υπάρχει στο διάλυμα κι έτσι η ταχύτητα διάχυσης του είναι μεγαλύτερη από αυτή των υπόλοιπων ενώσεων. Η εξάτμιση του μέσω των σανίδων του βαρελιού εξαρτάται από τη θερμοκρασία εξάτμισης, την τάση ατμών και την προσρόφησή του στους υδρογονάνθρακες του βαρελιού. Η σχετική υγρασία έχει μικρότερη επίδραση από τη θερμοκρασία αλλά για μια δεδομένη θερμοκρασία, υψηλή σχετική υγρασία μειώνει το ρυθμό διαφυγής του νερού (Singleton, 1995).

Η αιθανόλη επίσης απομακρύνεται από το βαρέλι μέσω διάχυσης ανάμεσα από τις σανίδες και με εξάτμιση. Η μείωση της αιθανόλης λόγω εξάτμισης είναι της

τάξεως του 0,2-0,3%.Μια που συνήθως η περιεκτικότητα της ατμόσφαιρας σε αιθανόλη είναι σχεδόν μηδενική, η συγκέντρωση της αιθανόλης στον οίνο αυξάνεται όταν η υγρασία είναι χαμηλή και μειώνεται όταν η υγρασία είναι υψηλή. Επομένως, τόσο το νερό όσο και η αιθανόλη χάνονται, ο όγκος του οίνου μειώνεται και η συγκέντρωση της αιθανόλης εξαρτάται από το σχετικό ρυθμό απώλειας των δύο συστατικών. Όσον αφορά τη σχετική υγρασία, το σημείο ισορροπίας για να διατηρείται σταθερή η περιεχόμενη αιθανόλη είναι 65% με 70% ανάλογα με τη θερμοκρασία και άλλους παράγοντες (Singleton 1995, Πολίτης 1997).

Η συγκέντρωση των μη πτητικών ενώσεων αυξάνει όσο μειώνεται ο όγκος του οίνου. Οι περισσότερες από τις πτητικές ενώσεις έχουν μεγάλο μοριακό βάρος κι έτσι δεν χάνονται τόσο εύκολα όσο η αιθανόλη (Singleton, 1995).

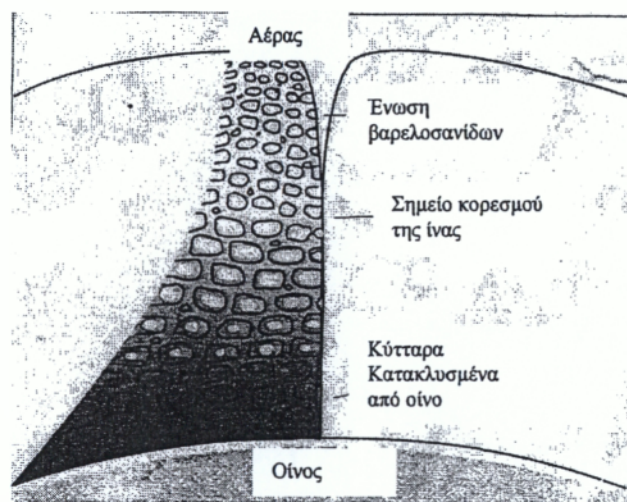
## **ΕΚΧΥΛΙΣΗ**

### **ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ**

Η εκχύλιση των συστατικών του ξύλου της δρυός που σχετίζονται με την ωρίμανση λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό του ξύλου και απαιτεί την ύπαρξη επαρκούς ποσότητας οίνου ώστε με τη διάχυση τα εκχυλίσματα να ενσωματωθούν στον οίνο. Κατά τον Singleton η αναλογία επιφάνειας βαρελιού με τον όγκο του οίνου είναι ιδιαίτερα σημαντική για το ρυθμό της εκχύλισης (Kadim and Mannheim, 1999). Στο εσωτερικό του ξύλου όμως λαμβάνει χώρα και η εξάτμιση των πτητικών συστατικών και μάλιστα στην περιοχή του ξύλου που βρίσκεται μπροστά από τη ζώνη της διάχυσης. Όσο πιο υψηλή είναι η σχετική υγρασία του κελαριού τόσο μεγαλύτερο μέρος του ξύλου θα είναι βρεγμένο (wetted), τόσο μεγαλύτερη η εκχύλιση και τόσο πιο γρήγορη η ωρίμανση, τουλάχιστον για την ίδια θερμοκρασία (Singleton, 1995).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το εσωτερικό του ξύλου ενός γεμάτου βαρελιού είναι κατακλυσμένο από οίνο, δηλαδή τα κυτταρικά τοιχώματα είναι πλήρως διαποτισμένα ενώ τα αγγεία και το εσωτερικό των κυττάρων είναι κορεσμένα με οίνο. Όσο προχωρούμε προς την εξωτερική επιφάνεια της σανίδας, μειώνεται το φαινόμενο αυτό και αυξάνει ο κενός χώρος στο εσωτερικό του κυττάρου που καταλαμβάνεται από ατμούς ή αέρια. Στο σημείο του ξύλου όπου δε συναντάμε πλέον ελεύθερο νερό, το φαινόμενο της εκχύλισης ελαχιστοποιείται και κυριαρχεί η εξάτμιση. Αυτό το σημείο ονομάζεται σημείο κορεσμού της ίνας, αντιστοιχεί σε 30% υγρασία και συμπίπτει με τη μέγιστη διαστολή του ξύλου (Εικόνα 14). Είναι όμως δύσκολο να διατηρηθεί αυτό το επίπεδο της υγρασίας (30%) στην εξωτερική πλευρά του ξύλου, ανεξάρτητα από τη σχετική υγρασία του κελαριού, εκτός και αν η

θερμοκρασία είναι χαμηλή. Το σημείο κορεσμού της ίνας μεταβάλλεται καθώς αλλάζουν οι εποχές ή οι συνθήκες συντήρησης. Το μέρος του ξύλου που βρίσκεται από το σημείο κορεσμού της ίνας και προς τα έξω, αρχίζει να συρρικνώνεται και βαθμιαία αποκτά τις ιδιότητες του περιβάλλοντα χώρου. Θα μπορούσε να τοποθετηθεί μια λεπτή λεπίδα ανάμεσα στις δούγκες μέχρι κάποιο βάθος και παρ' όλα αυτά δεν θα παρατηρηθεί διαρροή οίνου από το βαρέλι γιατί αυτό απορροφάται από τα συστατικά του βαρελιού. Τότε η εκχύλιση και η διάχυση των συστατικών θα σταματήσει (Singleton, 1995).



*Εικόνα 14: Διακύμανση της υγρασίας σε πλάγια σανίδα βαρελιού που χρησιμοποιείται για την ωρίμανση οίνου (Singleton, 1995).*

Στο ξύλο κυριαρχούν κύτταρα τα οποία είναι στενά συνδεδεμένα το ένα με το άλλο χωρίς κανάλια που να τα συνδέουν όπως έχει αποδειχτεί από μετρήσεις του πορώδους και της διαπερατότητας. Στην περίπτωση που οι μεγάλοι πόροι χάσουν ένα μέρος των τυλώσεων ή διανοιχτούν λόγω της εκχύλισης, είναι δυνατό να προκύψουν κανάλια σύνδεσης κατά μήκος των αγγείων και όχι εγκάρσια στο ξύλο. Τα κύτταρα των ακτινών αφ' ενός είναι μικρότερα και λιγότερο διαπερατά από τα άλλα κύτταρα του ξύλου και αφ' ετέρου κατά τη διαμόρφωση των πλάγιων σανίδων έχουν διευθετηθεί κατά τρόπο που να εμποδίζουν τη διάχυση του υγρού (Singleton, 1995).



## ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Η εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων από το ξύλο της δρυός στον οίνο κατά τη διάρκεια της παλαίωσης λευκού οίνου σε καινούρια δρύινα βαρέλια μελετήθηκε από τους Kadim και Mannheim. Μετά την πρώτη μέρα της ωρίμανσης παρατηρήθηκε μια απότομη αύξηση στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στο στρώμα του οίνου που βρισκόταν κοντά στα τοιχώματα του βαρελιού, ενώ τα πιο μακρινά στρώματα του οίνου δεν παρουσίασαν σημαντική αλλαγή. Αυτό σημαίνει ότι υπήρχε γρήγορη διάλυση των φαινολικών ενώσεων από το ξύλο προς τον οίνο, η οποία όμως δεν συνοδευόταν από αντίστοιχη διάχυσή τους στη μάζα του υγρού. Σ' αυτή την πρώτη φάση της εκχύλισης ο περιοριστικός παράγοντας φαίνεται να προέρχεται από τη μεριά του οίνου και είναι η μικρή ταχύτητα διάχυσης των ενώσεων στη μάζα του υγρού (Kadim and Mannheim, 1999).

Μετά την πάροδο δύο εβδομάδων η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων είχε διαφοροποιηθεί ως εξής: παρατηρήθηκε μείωσή της στο στρώμα του οίνου που ερχόταν σε επαφή με το ξύλο, και αντίστοιχη αύξηση στα μακρινότερα στρώματα. Μετά την πάροδο τριών εβδομάδων η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων έγινε ομοιογενής σε όλη τη μάζα του οίνου. Στη δεύτερη φάση της εκχύλισης το ξύλο έχει πρακτικά εξαντλήσει τα αποθέματα των φαινολικών ενώσεων που μπορούσε να προσφέρει στον οίνο και άρα αυτό είναι τώρα ο περιοριστικός παράγοντας της εκχύλισης. Για να μπορέσει η εκχύλιση να συνεχιστεί, θα πρέπει νέες φαινολικές ενώσεις να διαλυτοποιηθούν στα εσώτερα στρώματα του ξύλου, να μεταφερθούν μέσω διάχυσης στην επιφάνεια επαφής και από κει στη συνέχεια στον οίνο. Αυτό συνέβη σε ένα από τα βαρέλια του πειράματος το οποίο, αφού χρησιμοποιήθηκε μια φορά για την εκχύλιση ενός πρότυπου οίνου, παρέμεινε άδειο (βρεγμένο και βουλωμένο) για χρονικό διάστημα δύο μηνών κατά τους οποίους το εξασθενημένο

φαινολικό περιεχόμενο της εσωτερικής του επιφάνειας αναπληρώθηκε μερικώς από τα εσωτερικά στρώματα του ξύλου (Kadim and Mannheim, 1999).

Η αναπλήρωση των φαινολικών ενώσεων της επιφάνειας επαφής βαρελιού-οίνου από τα εσωτερικά στρώματα του ξύλου του βαρελιού γίνεται μέσω του στρώματος του ξύλου που είναι εμποτισμένο με οίνο, και είναι το αποτέλεσμα δύο διεργασιών που εξελίσσονται ταυτόχρονα:

1. Ο οίνος εισχωρεί στο στεγνό ξύλο, κατακλύζει τους πόρους και διαλυτοποιεί τις φαινολικές ενώσεις που συναντά στην πορεία του. Η διεργασία χαρακτηρίζεται από μια μαζική ροή.
2. Λόγω των διαφορών στη συγκέντρωσή τους οι φαινολικές ενώσεις διαχέονται από το διαποτισμένο (με οίνο) ξύλο προς τον κύριο όγκο του οίνου, στο εσωτερικό του βαρελιού. Αυτή η διεργασία χαρακτηρίζεται από μια μοριακή διάχυση.

Ο περιοριστικός παράγοντας της μεταφοράς των φαινολικών ενώσεων από το ξύλο στον οίνο είναι κυρίως ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η πρώτη διεργασία της μαζικής ροής από την οποία άλλωστε εξαρτάται και η μοριακή διάχυση. Μπορούμε λοιπόν να πούμε ότι από τη στιγμή που το ξύλο διαποτίζεται με οίνο αρχίζουν να εξαντλούνται οι εκχυλιζόμενες φαινολικές ουσίες που περιέχει. Η ποσότητα του εκχυλίσματος σε μια δεδομένη χρονική στιγμή είναι ανάλογη του λόγου επιφάνεια ξύλου/όγκος οίνου. Έτσι, το μέγεθος του βαρελιού επηρεάζει τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στον παλαιωμένο οίνο (Kadim and Mannheim, 1999).

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι είναι δυνατό να εκχυλιστούν στο κρασί έως και 300 mg ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE/L) μετά από παλαίωση σε βαρέλι για ένα χρόνο (Pocock et al., 1994).

## ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Αν εξαιρέσουμε την περίπτωση διαρροών που οφείλονται σε ελαττωματική στεγανότητα του βαρελιού, κατά την ωρίμανση του οίνου στο βαρέλι παρατηρείται μείωση του όγκου του που οφείλεται στην εξάτμιση της αιθανόλης και του νερού. Αυτή δημιουργεί μια ατμόσφαιρα χαμηλής πίεσης στο εσωτερικό του βαρελιού που προκαλεί τη διάχυση αζώτου και οξυγόνου ώστε να εξισορροπηθεί η πίεση. Καθώς το οξυγόνο διαχέεται διαμέσου του στεγνού μέρους του ξύλου, αντίθετα προς τη ροή των υδρατμών και των ατμών της αιθανόλης, συναντά στην πορεία του τον οίνο και ευοξειδωτά συστατικά του ξύλου, όπως το γαλλικό οξύ, και αντιδρά με αυτά πριν φτάσει στον κύριο όγκο του οίνου. Όσο μικρότερο είναι το ποσοστό του νερού στα κύτταρα του ξύλου τόσο μεγαλύτερη σχετική περιεκτικότητα αερίων έχουν. Τα αέρια αυτά βρίσκονται υπό πίεση με ποσοστό οξυγόνου 6-18% ενώ το αντίστοιχο ποσοστό στον αέρα είναι περίπου 20%. Τα προϊόντα της οξειδωσης των φαινολών πολυμερίζονται και παίρνουν καφέ χρώμα. Λόγω του μεγάλου μεγέθους τους διαχέονται δυσκολότερα πίσω στον οίνο και σχηματίζουν μια καφέ ζώνη στην εσωτερική επιφάνεια του ξύλου. Αυτό είναι κάτι που συναντάμε σε παλιά δρύινα βαρέλια (Singleton, 1995).

Το οξυγόνο διαχέεται μέσα από στεγνό ξύλο υγρασίας 20% με ταχύτητα που προσεγγίζει αυτήν της διάχυσης του μέσα από στρώμα αέρα. Στην περίπτωση που εξετάζουμε, όμως, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η αλλαγή φάσης και η διάχυση του αερίου, που βρίσκεται σε αδιάλυτη μορφή, στο υγρό πρέπει να γίνει στο εσωτερικό του υγρού ξύλου. Το μεγαλύτερο μέρος του οξυγόνου που βρίσκεται σε οίνους που ωριμάζουν σε βαρέλι, έχει φτάσει εκεί κατά τη διάρκεια του απογεμίματος ή κατά την ανακίνηση του βαρελιού (racking). Επομένως, το σφιχτό δέσιμο των σανίδων του βαρελιού δεν αποκλείει την είσοδο του οξυγόνου και η μόνη αποτελεσματική

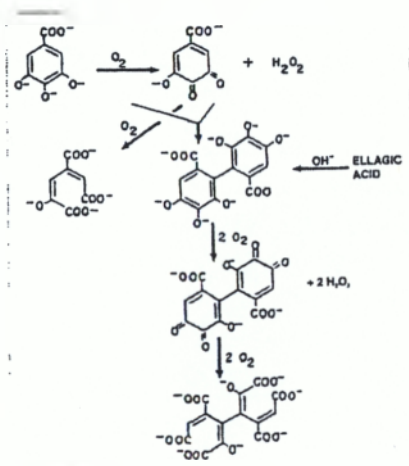
μέθοδος για την ελαχιστοποίηση ή την παρεμπόδιση της επαφής του οξυγόνου με τον οίνο είναι το βαρέλι να διατηρείται σταθερά γεμάτο. Στην αντίθετη περίπτωση, δηλαδή αν αρκестούμε μόνο στο σφιχτό δέσιμο του βαρελιού χωρίς απογέμισμα, το κενό που θα δημιουργηθεί λόγω της εξάτμισης νερού και αιθανόλης θα αυξάνει συνεχώς με αποτέλεσμα την ελλιπή διαβροχή του ξύλου. Τότε πλέον το οξυγόνο θα διαχέεται μέσα από στεγνό ξύλο οπότε και η ταχύτητα διάχυσης του θα είναι πολύ μεγάλη με δυσάρεστες συνέπειες για την ποιότητα του οίνου (Singleton, 1995).

Καθώς τα βαρέλια διαφέρουν σημαντικά στο βαθμό στεγανότητας, η αρνητική πίεση που επικρατεί στον κενό χώρο κάθε βαρελιού εμφανίζει επίσης μια παραλλακτικότητα. Οι διαφορές στη διάχυση του οξυγόνου που παρατηρούνται από βαρέλι σε βαρέλι μπορούν να εξηγήσουν τις αντίστοιχες διαφορές στο ρυθμό ωρίμανσης (Jackson, 1994).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την έκθεση του οίνου στο οξυγόνο είναι η θέση του πώματος. Όταν αυτό βρίσκεται στο πάνω μέρος του βαρελιού η δειγματοληψία και το απογέμισμα γίνονται ευκολότερα αλλά οι απώλειες λόγω εξάτμισης είναι μεγαλύτερες όπως επίσης και η έκθεση του οίνου στο οξυγόνο. Κατά τη διάρκεια των συνηθισμένων διαδικασιών της ωρίμανσης (απογέμισμα, ανακίνηση και δειγματοληψία) ο οίνος μπορεί να απορροφήσει 30-40 ml O<sub>2</sub>/lt το χρόνο. Εκτιμάται ότι περίπου 2-5 ml O<sub>2</sub>/lt απορροφώνται μέσω του ξύλου, 15-25 ml O<sub>2</sub>/lt κατά τη διάρκεια του απογεμίματος και της δειγματοληψίας και διαμέσου της τάπας και μέχρι και 6 ml O<sub>2</sub>/lt σε κάθε ανακίνηση. Στους ερυθρούς οίνους το απορροφούμενο οξυγόνο εκτιμάται ότι καταναλώνεται μέσα σε 6 μέρες στους 30°C ή στους 15°C μέσα σε 15 μέρες (Jackson, 1994).

Ο οίνος περιέχει φαινόλες που οξειδώνονται εύκολα και γι' αυτό προσλαμβάνουν οξυγόνο. Κατά την οξειδωτική διαδικασία έκθεσης του οίνου στο

οξυγόνο παράγεται 1 mole  $H_2O_2$  ανά mole  $O_2$  που καταναλώνεται. Η συνεχιζόμενη οξείδωση οδηγεί σε προϊόντα όπως ελλαγικό οξύ και τελικά αλειφατικά προϊόντα αποικοδόμησης του γαλλικού οξέος με ανοιχτό δακτύλιο (Εικόνα 15). Το  $H_2O_2$  προκαλεί επιπρόσθετες οξειδώσεις που δεν είναι απαραίτητο να σχετίζονται απευθείας με το  $O_2$  όπως η μετατροπή της αιθανόλης σε ακεταλδεύδη και στη συνέχεια σε οξικό οξύ (Singleton, 1995).



Εικόνα 15: Οξείδωση του ελλαγικού οξέος (Singleton, 1995).

## **ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΑΛΑΙΩΣΗΣ ΣΤΙΣ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΕΣ**

### **ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ**

Οι οίνοι μετά την παλαιώση εμφιαλώνονται και περνούν τη λεγόμενη αναγωγική φάση στη φιάλη, όπου, λόγω των αντιδράσεων που συμβαίνουν απουσία οξυγόνου, αποκτούν νέα αρώματα, καλύτερα μπουκέτα και ολοκληρωμένα γευστικά χαρακτηριστικά. Κατά την παλαιώση, το απλό άρωμα μετατρέπεται σε μπουκέτο και η απαλότητα και πληρότητα στη γεύση έχει τα χαρακτηριστικά ενός παλαιωμένου κρασιού (Πολίτης, 1997).

Οι αρωματικές ενώσεις που συνεισφέρουν στο άρωμα του οίνου είναι πτητικές και έχουν μικρό μοριακό βάρος. Οι ενώσεις που σχετίζονται με τη γεύση έχουν μεγαλύτερα μοριακά βάρη και δεν είναι πτητικές. Η οργανοληπτική εξέταση οίνων που έχουν ωριμάσει σε βαρέλια έχει δείξει ότι αυτά μπορούν να χαρακτηρίζονται από άρωμα γεύσης δρυός, ξύλου, βανίλιας, καρύδας, καμένου, καπνού και μπαχαρικών (Williams et al., 1984 από Singleton, 1995).

Όσον αφορά το χρώμα του οίνου, στους ερυθρούς οίνους έχουμε μεταβολή από έντονο, ζωηρό ερυθρό σε κεραμιδί, ενώ στους λευκούς οίνους το χρώμα αλλάζει από λευκό σε έντονο κίτρινο ή κεχριμπαρένιο. Η μεταβολή του χρώματος προκαλείται ως αποτέλεσμα του πολυμερισμού των ταννινών σε συνδυασμό βέβαια και με άλλους παράγοντες ( $O_2$ , Fe) (Πολίτης 1997, Σουφλερός 1997).



# **ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ΤΟΥ ΒΑΡΕΛΙΟΥ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΑΡΩΜΑ ΚΑΙ ΤΗ ΓΕΥΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ**

Οι ενώσεις του ξύλου του βαρελιού επηρεάζουν το άρωμα και τη γεύση του οίνου τόσο μεμονωμένα όσο και με αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Η συνεργηστική τους δράση έχει αναγνωριστεί αλλά ακόμη δεν έχει πλήρως κατανοηθεί (Amerine and Roessler 1983, Chatonnet 1991 από Towey and Waterhouse 1996). Κάθε ένωση χαρακτηρίζεται από κάποια συγκέντρωση (taste threshold) κάτω από την οποία δεν είναι οργανοληπτικά ανιχνεύσιμη και επομένως δεν παίρνει μέρος στη διαμόρφωση του αρώματος του οίνου. Οι κυριότερες ενώσεις που επηρεάζουν το άρωμα γεύσης του οίνου είναι οι ακόλουθες: (Singleton 1995, Towey and Waterhouse 1996)

## **ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ**

Η σύνθεση ερυθρών οίνων που έχουν παλαιώσει σε δρύινα βαρέλια όσον αφορά τις φαινολικές τους ενώσεις εξαρτάται από πολλούς παράγοντες: την ποιότητα του οίνου, το είδος και την προέλευση του ξύλου. Κατά την παλαίωση λαμβάνουν χώρα ποιοτικές όσο και ποσοτικές αλλαγές στις φαινολικές ενώσεις του οίνου που οφείλονται κυρίως στην εξάρτηση της εκχύλισής τους από το χρόνο όπως ήδη έχει αναφερθεί (Laszlavik et al., 1995).

## ΥΔΡΟΛΥΟΜΕΝΕΣ ΤΑΝΝΙΝΕΣ

Οι υδρολυόμενες ταννίνες αποτελούν το 5-10% του ξηρού βάρους του ξύλου της δρυός (Τσακίρης 1996), ενώ αναφέρεται ότι μπορούν να φτάσουν μέχρι και 15% (Pocock et al., 1994).

Οι ελλαγιταννίνες δεν απαντώνται σε οίνους που δεν έχουν έρθει ποτέ σε επαφή με δρύινα βαρέλια. Υδρολύονται με ευκολία στον οίνο και παράγουν ελλαγικό οξύ αλλά αν αυτό συμβεί στο μπουκάλι δημιουργείται μια ανεπιθύμητη θολότητα σε οίνους που προέρχονται από την ποικιλία μοσχάτο (Singleton, 1995).

Οι ελλαγιταννίνες εντείνουν το βαθύ χρώμα που αποκτούν οι ερυθροί οίνοι με την παλαιώση, ενώ εμποδίζουν την ανάπτυξη καφεκίτρινου χρώματος στους λευκούς οίνους (εμποδίζοντας την οξείδωση των φαινολικών ενώσεων) (Vivas and Glories, 1996).

Οίνος που προέρχεται από γλεύκος που έχει υποστεί επεξεργασία με ροκανίδια δρυός πριν τη ζύμωση, εμφανίζει μειωμένο χαρακτήρα τανίνης και είναι πιο πλούσιο από αντίστοιχο οίνο στο οποίο η ζύμωση προηγήθηκε. Αυτό συμβαίνει γιατί οι πρωτεΐνες των σταφυλιών και των ζυμών δημιουργούν σύμπλοκα με τις ταννίνες και τις απομακρύνουν από τον οίνο και σ' αυτό το γεγονός στηρίζονται τα πλεονεκτήματα της ζύμωσης οίνου σε νέα βαρέλια. Ο ρόλος τους στην ποιότητα και στη διαμόρφωση της γεύσης του οίνου είναι σημαντικός (Singleton 1995, Τσακίρης 1996).

Θεωρείται ότι οι ταννίνες του ξύλου δρυός αυξάνουν το στυφό και πικρό χαρακτήρα των οίνων που ωριμάζουν σε δρύινα βαρέλια, ωστόσο δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα που να υποστηρίζουν αυτή την άποψη. Γευστικές δοκιμές μας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι ακόμη και οι πιο στυφές από τις ταννίνες της δρυός (ρομπουρίνες A, B, και D) υπολείπονται σε δριμύτητα συγκρινόμενες με άλλες

ταννίνες. Εξάλλου, η συγκέντρωσή τους στον οίνο είναι πολύ χαμηλή (κυμαίνεται σε επίπεδα που βρίσκονται κοντά ή κάτω από τα όρια ανίχνευσής τους) για να παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των γευστικών χαρακτηριστικών (Puech et al. 1999, Vivas and Glories 1996, Pocock et al. 1994).

Παρόλο που ταννίνες αποτελούν το κυρίαρχο συστατικό του, ο ακριβής ρόλος των ταννινών στο άρωμα γεύσης (flavor) του οίνου παραμένει ακαθόριστος. Έχει προταθεί ότι επηρεάζουν το στεντόν χαρακτήρα του οίνου είτε άμεσα (τον εντείνουν), είτε έμμεσα (το μειώνουν) αλλά χρειάζεται περισσότερη έρευνα για να κατανοήσουμε τις διαδικασίες που εμπλέκονται στη δράση τους. Πάντως ο ρόλος των ταννινών του ξύλου της δρυός στον οίνο μπορεί να συνοψιστεί στα ακόλουθα:

1. Η όποια άμεση επίδραση τους στο άρωμα γεύσης του οίνου εμφανίζεται εξαιρετικά περιορισμένη και προκύπτει από τη συνεργηστική τους δράση με άλλες φαινολικές ενώσεις.
2. Η έμμεση επίδρασή τους (λειτουργούν ως ρυθμιστικά διαλύματα ή καταλύτες σε άλλες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ωρίμανση του οίνου) παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στο άρωμα γεύσης όσο και στο χρώμα του οίνου (Puech et al., 1999).

## ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

Το γαλλικό οξύ αποτελεί φυσικό συστατικό του ξύλου δρυός στο οποίο και βρίσκεται είτε ελεύθερο είτε σαν τμήμα των υδρολυόμενων ταννινών και μεταφέρεται από το ξύλο στον οίνο κατά τη διάρκεια της παλαίωσης. Έχει την ιδιότητα να οξειδώνεται εύκολα μετατρέπόμενο σε κινόνες. Οι κινόνες έχουν φαιά απόχρωση και θεωρείται ότι συμμετέχουν στη μετατροπή του χρώματος των λευκών οίνων σε φαιό (Martinez et al. 1996, Σουφλερός 1997).

Το ελλαγικό οξύ βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε οίνους που έχουν ωριμάσει σε δρύινα βαρέλια διαφόρων ειδών. Παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του στυφού χαρακτήρα του οίνου. Θεωρείται χαρακτηριστική ουσία οίνων που έχουν παλαιώσει σε βαρέλια και είναι μια ένωση που ανιχνεύεται και καθορίζεται ποσοτικά με ευκολία. Η εκχύλισή του στον οίνο εξαρτάται από τη συγκέντρωση του στο ξύλο της δρυός και από τη δομή και την πυκνότητα του ξυλώδους ιστού (Laszlavik et al., 1995).

## ΛΙΓΝΙΝΕΣ

Η λιγνίνη είναι μεγαλομοριακή ένωση και, όπως ήδη αναφέρθηκε, αποτελεί συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων του εγκεντρικού ξύλου της δρυός. Οι δομικές μονάδες από τις οποίες σχηματίζεται η λιγνίνη είναι φαινόλες και φαινολαιθέρες. Ένα μικρό ποσοστό των λιγνινών που ονομάζεται «φυσικές» λιγνίνες, είναι διαλυτό στην αιθανόλη και διαλύεται εύκολα στον οίνο. Οι λιγνίνες μπορούν επίσης να υποστούν αιθανόλυση και ακολούθως να οξειδωθούν σε αρωματικά συστατικά. Η πυρόλυση εντείνει την αποσύνθεση και οδηγεί έτσι στην παραγωγή αρωματικών φαινολικών αλδεϋδων (Jackson 1994).

## ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΦΑΙΝΟΛΕΣ

Οι πτητικές φαινόλες είναι προϊόντα αποικοδόμησης ή διάσπασης της λιγνίνης που αποτελεί το 25-35% του ξηρού βάρους του ξύλου. Η λιγνίνη μπορεί να διασπαστεί από μικροβιακή δράση, υδρόλυση ή θέρμανση. Έτσι προκύπτουν η βανιλίνη και οι σχετιζόμενες με αυτή συρινγκαλδεύδη, κονιφεραλδεύδη, σιναπαλδεύδη, ακετοβανιλόνη και ακετοσυρινγκόνη. Οι ενώσεις αυτές δεν ανιχνεύονται σε ξύλο δρυός που δεν έχει υποστεί την επεξεργασία του καψίματος αφού τότε δε συμβαίνει αποικοδόμηση της λιγνίνης. Η βανιλίνη συνήθως έχει μικρότερη συγκέντρωση από τη συρινγκαλδεύδη αλλά είναι πιο αρωματική από αυτήν. Οι υπόλοιπες φαινόλες βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες (Martinez et al. 1996, Τσακίρης 1996).

Η παλαίωση φυσικώς γλυκών οίνων σε δρύινα βαρέλια (*vins doux naturel*) αυξάνει τη συγκέντρωση των πτητικών φαινολών των οίνων. Λευκοί οίνοι αυτής της κατηγορίας οι οποίοι ζυμώθηκαν και ωρίμασαν αποκλειστικά σε δρύινα βαρέλια εμφανίζουν συγκεντρώσεις βανιλίνης και ευγενόλης πάνω από τα όρια οργανοληπτικής ανίχνευσής τους (Cutzach et al., 2000).

Η βανιλίνη θεωρείται ότι προσδίδει χαρακτήρα βανίλιας σε οίνους που έχουν παλιώσει σε δρύινα βαρέλια. Ο χαρακτήρας αυτός αποδίδεται και σε άλλα προϊόντα που σχηματίζονται μετά το κάψιμο των βαρελιών. Το ποσοστό της βανιλίνης αυξάνει σημαντικά με τη θέρμανση και το κάψιμο των βαρελιών και η ύπαρξη της μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δείκτης για οίνους που παλαίωσαν σε βαρέλι. Η προέλευση της δρυός και η χρονική διάρκεια παραμονής της ξυλείας σε στοίβες, επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό της βανιλίνης στο εκχύλισμα (Τσακίρης 1996, Singleton 1995, Marco et al. 1994). Σε φυσικώς γλυκούς οίνους, η παρουσία της βανιλίνης παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του αρώματός τους και η

συγκέντρωσή της αυξάνει όσο αυξάνει ο χρόνος παλαιώσης. Βοηθάνε σ' αυτό τόσο οι έντονες οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν σε οίνους αυτού του είδους όσο και η χρήση παλιών βαρελιών (Cutzach et al., 2000).

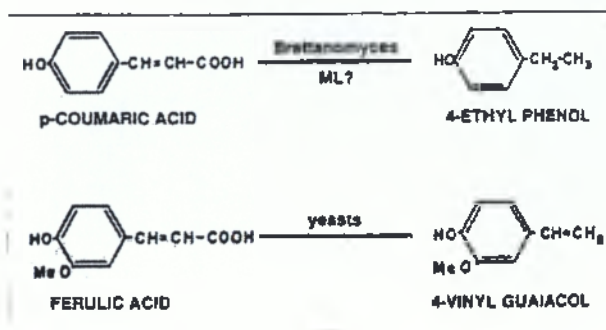
Η πυρόλυση της λιγνίνης και άλλων συστατικών έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή μικρών ελεύθερων φαινολών όπως η γουαϊκόλη, η κατεχόλη, η ρεσορσινόλη και η 2,6-υδρο-διμεθοξυ-φαινόλη. Όλες οι παραπάνω ενώσεις χαρακτηρίζονται από άρωμα καπνού. Οι συγκεντρώσεις τους στον οίνο είναι συνήθως πολύ χαμηλές κι έτσι δε συνεισφέρουν στο άρωμα του· άλλωστε μια τέτοια συνεισφορά θα ήταν ανεπιθύμητη. Μια άλλη πηγή αυτών των ενώσεων είναι το σπάσιμο του Β δακτυλίου των φλαβονοειδών που μπορεί να συμβεί με τη θέρμανση. Αυτός είναι και ένας λόγος για τον οποίο οι ερυθροί οίνοι δεν προτιμώνται για απόσταξη σε αντίθεση με τους λευκούς (Singleton, 1995).

Άλλες φαινόλες που προέρχονται από το ξύλο της δρυός είναι τα 4-εθυλ- και 4-βινυλο- παράγωγα της φαινόλης και της γουαϊκόλης τα οποία προκύπτουν κατά τη μηλογαλακτική ζύμωση. Η 4-εθυλο-φαινόλη περιγράφεται ως ανεπιθύμητη, με άρωμα ξύλου και φαινόλης. Είναι αισθητή σε συγκέντρωση 0,4 mg/lit. Οι συνήθειες συγκεντρώσεις της στους οίνους κυμαίνονται από 0 μέχρι 1,8 mg/lit. Το αντίστοιχο όριο ανίχνευσης για την 4-εθυλ-γουαϊκόλη είναι 20 μg/lit. και έχει βρεθεί σε συγκέντρωση μέχρι και 200 mg/lit σε ερυθρούς οίνους. Χαρακτηρίζεται από άρωμα γαρίφαλου, μπαχαρικών και καμένου τα οποία δεν είναι και τόσο ανεπιθύμητα (Singleton, 1995).

Η ύπαρξη του μύκητα *Brettanomyces* έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των 4-εθυλ-φαινολών κατά 315% (εικόνα 16). Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι παράγονται μικροβιολογικά. Η μόλυνση με *Brettanomyces* έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός ανεπιθύμητου αρώματος που θυμίζει στάβλο (αναφέρεται ως barnyard



ή horsey). Η κατάλληλη απολύμανση του βαρελιού με SO<sub>2</sub> προλαμβάνει αυτή την αύξηση και την επακόλουθη μείωση της ποιότητας του οίνου (Singleton, 1995).



Εικόνα 16: Μετατροπή φερουλικού και κουμαρικού οξέος σε αρωματικές φαινόλες.

Η γ-γουαϊκόλη και η 4-μεθυλγουαϊκόλη έχουν άρωμα καπνού και υπάρχουν σε σημαντικές συγκεντρώσεις σε οίνους που παλαιώσαν σε βαρέλι (Τσακίρης 1996, Singleton 1995).

Η ευγενόλη είναι μια πτητική φαινόλη που βρίσκεται στο ξύλο δρυός και έχει άρωμα γαρίφαλου. (Τσακίρης 1996, Singleton 1995, Feuillat et al. 1999, Marco et al. 1994).

## ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

Το ποσοστό των σακχάρων που προέρχονται από το ξύλο κατά την ωρίμανση του οίνου είναι υψηλό. Σ' αυτό παίζει ρόλο το περιβάλλον του οίνου που είναι υδαρές και όξινο. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών το σακχάρων είναι πεντόζες με χαμηλή γλυκαντική ικανότητα, αλλά μπορούμε ακόμη να βρούμε και γλυκόζη και μερικές φορές φρουκτόζη. Η ύπαρξη χαμηλού ποσοστού υπολείμματος γλυκόζης προσδίδει σε ξηρούς οίνους έναν πιο γλυκό και στρογγυλό χαρακτήρα. Ακόμη, ο χαρακτηρισμός 'πλούσιος οίνος' μπορεί να οφείλεται στα σάκχαρα. Το 55% της ξηράς ουσίας ξύλου του γένους *Q. alba* που υπέστη υδρόλυση ήταν υδατάνθρακες, ανάμεσα στους οποίους 36% γλυκόζη, 15% ξυλόζη, 2% γαλακτόζη, 1,3% αραβινόζη και 1,4% μανόζη. Πάντως χρειάζεται περισσότερη έρευνα για τη συμβολή των υδατανθράκων του ξύλου δρυός στην ενίσχυση του αρώματος των οίνων που ωριμάζουν σε βαρέλια (Singleton, 1995).

Τρία νέα μόρια απομονώθηκαν από εκχυλίσματα καμένου ξύλου δρυός με το συνδυασμό της αέριας χρωματογραφίας και των κλασσικών μεθόδων ανάλυσης. Πρόκειται για τις ενώσεις υδροξυμαλτόζη, 2,5 φουρανοδιττανθρακικής αλδεύδης και φουρυλ-υδροξυ-μεθυλο κετόνης οι οποίες πρόσφατα ανιχνεύτηκαν σε εκχυλίσματα φυσικώς γλυκών οίνων (*vin doux naturel*). Οι δύο τελευταίες ενώσεις χαρακτηρίζονται από άρωμα μελιού· άλλωστε βρίσκονται επίσης και στο μέλι και μάλιστα συνεισφέρουν σημαντικά στο άρωμά του. Παράγονται με απευθείας πυρόλυση της γλυκόζης αλλά υπάρχουν επίσης σε διαλύματα σακχάρων και αμινοξέων που θερμαίνονται (ιδίως σε διάλυμα γλυκόζης-φαινυλαλανίνης). Η υδροξυμαλτόζη έχει άρωμα μελιού και καμένης καραμέλας και ανιχνεύεται σε ίχνη σε καμένο ξύλο δρυός (Cutzach et al., 1999).

Η παρουσία των ενώσεων αυτών σε δρύινα βαρέλια μπορεί να αποδοθεί σε αντιδράσεις Maillard και στην πυρόλυση των σακχάρων που συμβαίνει κατά το κάψιμο του ξύλου της δρυός. Ωστόσο είναι αναγκαία περαιτέρω έρευνα ώστε να εντοπιστούν οι κατάλληλες μέθοδοι για τη μέτρηση τόσο των συγκεντρώσεων των παραπάνω ενώσεων στον οίνο όσο και των ορίων πάνω από τα οποία αυτές γίνονται οργανοληπτικά ανιληπτές (Cutzach et al., 1999).

Η μαλτόζη είναι επίσης μια ένωση που προέρχεται από την αποικοδόμηση των σακχάρων και προσδίδει στον οίνο άρωμα καραμέλας το οποίο είναι επιθυμητό. Σχηματίζεται κατά το κάψιμο του ξύλου αφού δεν υπάρχει σε ξύλο δρυός που δεν έχει υποστεί την επεξεργασία του καψίματος (Τσακίρης 1996, Singleton 1995, Feuillat et al. 1999).

## **ΛΑΚΤΟΝΕΣ**

Οι λακτόνες, ισομερή της β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνης, είναι μόρια που προέρχονται από το ξύλο της δρυός και βρίσκονται σε παλαιωμένους οίνους σε επίπεδα που ανιχνεύονται οργανοληπτικά γι' αυτό και παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του «δρύινου» χαρακτήρα του οίνου. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις δίνουν ξυλώδες άρωμα. Το cis-ισομερές της β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνης που εντοπίζεται σε άκαυστο ξύλο δρυός, θεωρείται ότι είναι το κυριότερο συστατικό αρώματος (Masson et al., 2000) υπεύθυνο για το ξυλώδες (woody) άρωμα των οίνων. Άλλωστε, το cis-ισομερές είναι ανιχνεύσιμο οργανοληπτικά σε χαμηλότερη συγκέντρωση από το trans-. Δέντρα δρυός με υψηλά επίπεδα του cis-ισομερούς οδηγούν στην παραγωγή

οίνων με άρωμα γεύσης το οποίο χαρακτηρίζεται περισσότερο ως ξυλώδες (άρωμα φρέσκου ξύλου), ψημένο (toasted) και καρύδας και λιγότερο ως φαρμακευτικό (pharmaceutical), αχυρώδες (hay) και γαρίφαλου (clover) απ' ότι σε οίνους στους οποίους το cis-ισομερές βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι χαρακτηρισμοί ξυλώδες και άρωμα γεύσης καρύδας μπορούν να αποδοθούν απευθείας στο συγκεκριμένο συστατικό (Hale et al. 1999). Οι υπόλοιποι χαρακτηρισμοί (φαρμακευτικό, αχυρώδες, βανίλιας, άρωμα γεύσης ψημένου και γαρίφαλου) πιθανώς οφείλονται και σε άλλα συστατικά όπως η βανιλίνη και η ευγενόλη τα οποία όμως σχετίζονται (θετικά ή αρνητικά) με τα επίπεδα του cis-ισομερούς. Το άρωμα που οφείλεται στις λακτόνες της δρυός θεωρείται επιθυμητό από τους περισσότερους εκτιμητές. Παρ' όλα αυτά, υψηλές συγκεντρώσεις της β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνης και ιδιαίτερα του cis-ισομερούς μπορούν να οδηγήσουν σε ρητινώδες άρωμα το οποίο καλύπτει το φρουτώδη χαρακτήρα του οίνου (Τσακίρης 1996, Towey and Waterhouse 1996, Sauvageot and Feuillat 1999, Feuillat et al. 1997, Feuillat et al. 1999, Marco et al. 1994).

Το άρωμα οίνων που ωριμάζουν σε καινούρια δρύινα βαρέλια φαίνεται ότι επηρεάζεται σημαντικά από την παραλλακτικότητα που παρουσιάζουν μεμονωμένα δέντρα δρυός όσον αφορά τα επίπεδα λακτονών που περιέχουν σύμφωνα με τους Sauvageot και Feuillat. Το επίπεδο του cis-ισομερούς της β-μεθυλ-γ-οκτολακτόνης φαίνεται ότι παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαφοροποίηση του αρώματος και γι αυτό η ρύθμιση της συγκέντρωσής του στην ξυλεία που προορίζεται για την κατασκευή βαρελιών είναι σημαντική για τους παραγωγούς οίνων. Η καταλληλότερη συγκέντρωση της ουσίας αυτής που σχετίζεται με τα ενδογενή χαρακτηριστικά του οίνου όμως, δεν έχει προς το παρόν καθοριστεί με ακρίβεια. Η μέθοδος που εφαρμόζεται για τον έλεγχο της στηρίζεται στην επιλογή του είδους της δρυός από το

οποίο θα κατασκευαστούν τα βαρέλια. Τα άμισχα είδη δρυός (*Q. sessilis*) περιέχουν κατά μέσο όρο διπλάσιες συγκεντρώσεις λακτόνων απ' ότι τα έμισχα είδη (*Q. robur*). Η συγκέντρωση της είναι ο καλύτερος δείκτης για τις επακόλουθες διαφορές στο άρωμα των οίνων (Feuillat et al., 1999). Ωστόσο, ακόμη και μέσα στο ίδιο είδος είναι δυνατό να υπάρχουν μεμονωμένα δέντρα των οποίων τα χαρακτηριστικά να διαφέρουν πολύ από τα τυπικά χαρακτηριστικά του είδους. Ακόμη, η συγκέντρωση των λακτονών παρουσιάζει μεγαλύτερες διακυμάνσεις στα άμισχα απ' ότι στα έμισχα είδη (Sauvageot and Feuillat 1999, Feuillat et al. 1999).

## **ΑΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ**

Μια ενδιαφέρουσα ομάδα πτητικών αρωματικών συστατικών του ξύλου της δρυός είναι εκείνα που προέρχονται από τη θερμική διάσπαση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης (οι οποίες αποτελούν το 50% του ξηρού βάρους της δρυός). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι φουρανικές αλδεΐδες οι οποίες έχουν οσμή πικραμυγδάλου και καραμέλας και σχηματίζονται κατά το κάψιμο του ξύλου. Πριν από το κάψιμο η περιεκτικότητα του ξύλου είναι πολύ χαμηλή της τάξεως των 50 μg/g ξηρού ξύλου. Η πιο σημαντική ένωση αυτής της ομάδας είναι η φουρφουράλη. Το άρωμα που προσδίδει στον οίνο δεν θεωρείται ιδιαίτερα επιθυμητό για τους επιτραπέζιους οίνους αλλά τα επίπεδα της φουρφουράλης συνήθως είναι χαμηλότερα από αυτά που μπορούν να ανιχνευτούν. Βέβαια είναι δυνατόν η ύπαρξη της φουρφουράλης να επηρεάζει έμμεσα την επίδραση άλλων ενώσεων στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου. Επιπλέον, όταν ο οίνος ωριμάζει μέσα στο βαρέλι η δράση των ζυμών έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή της φουρφουράλης σε

φουρανικές αλκοόλες που έχουν σημαντικά ελαττωμένο άρωμα. Σ' αυτό το φαινόμενο στηρίζεται και μία μέθοδος διάκρισης των οίνων που ζυμώνονται σε βαρέλια από αυτά που τοποθετούνται στο βαρέλι μετά τη ζύμωση (Τσακίρης 1996, Singleton 1995, Feuillat et al. 1999, Towey and Waterhouse 1996, Marco et al. 1994).

Ακόμη, ορισμένα τερπένια έχουν ταυτοποιηθεί ως συστατικά του ξύλου της δρυός, αν και ο οργανοληπτικός τους ρόλος δεν έχει διερευνηθεί (Τσακίρης, 1996).

## **ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΟΙΝΟΥ ΣΕ ΒΑΡΕΛΙΑ ΑΛΛΟΥ ΤΥΠΟΥ**

### ***ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΟΙΝΟΥ ΣΕ ΒΑΡΕΛΙΑ Whiskey (Ουίσκυ)***

Το ουίσκυ παλαιώνει σε δρύινα βαρέλια, στα οποία απαιτείται η εσωτερική τους επιφάνεια να καίγεται. Με αυτό τον τρόπο πολλαπλασιάζεται ο ρυθμός επαφής του αέρα με το απόσταγμα και διευκολύνεται η παλαίωση του αποστάγματος σε μικρό σχετικά χρόνο. Εάν δεν καεί το εσωτερικό του βαρελιού, τότε αργεί πολύ η παλαίωση του αποστάγματος για ουίσκυ (Πολίτης, 1997).

Έτσι, αν ένα τέτοιο βαρέλι, που διευκολύνει την επαφή του αέρα με το απόσταγμα λόγω των εσωτερικών τοιχωμάτων του, το χρησιμοποιήσουμε για παλαίωση οίνου, το πιθανότερο είναι να υποβαθμίσουμε την ποιότητα του κρασιού μας, διότι τα οξειδοαναγωγικά φαινόμενα γίνονται πολύ γρήγορα (Πολίτης, 1997).

Εάν ξύσουμε μάλιστα τις καμένες δούγιες, τότε το ξύλο γίνεται λεπτότερο, οπότε ο αέρας εισχωρεί ευκολότερα και έχουμε έντονα φαινόμενα οξείδωσης (Πολίτης, 1997).



## **ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΟΙΝΟΥ ΣΕ ΒΑΡΕΛΙΑ BRANDY**

Τα βαρέλια για παλαίωση αποσταγμάτων (Brandy) είναι μια φθηνή λύση για τον ερασιτέχνη για διατήρηση και παλαίωση οίνου (Πολίτης, 1997).

Όμως οι οίνοι που παλαιώνουν σε τέτοια βαρέλια δεν έχουν το ωραίο μπουκέτο αρωμάτων που αποκτούν στα καθαρά δρύινα βαρέλια που είναι κατάλληλα για το κρασί π.χ. Allie-Niènte (Πολίτης, 1997).

Στη Βόρεια Αμερική η μόνη τεχνική που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των βαρελιών είναι το πέραςμα από καμίνι για το στέγνωμα του ξύλου, χωρίς να έχουν αποβληθεί οι επιβλαβείς ρητινοειδείς και ταννινοειδείς ουσίες. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση καυστικής σόδας σε διάλυμα 2% για 12 ώρες. Αυτό χρησιμοποιείται και σαν απολυμαντικό βαρελιών, όπως επίσης και το μεταμπισουλφίτ σε μια αναλογία 50 gr/100lt νερό. Ο πύρος που χρησιμοποιείται πολλές φορές στα βαρέλια για τράβηγμα οίνου πρέπει να αποφεύγεται γιατί δημιουργεί εστίες μόλυνσης (Πολίτης, 1997).

Το γλεύκος ζυμώνεται σε άλλα δοχεία και τοποθετείται στα βαρέλια για διατήρηση και παλαίωση (Πολίτης, 1997).

## ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Η ανωτερότητα της χρήσης δρύινων βαρελιών για την παλαίωση και διατήρηση οίνων εξαιρετικής ποιότητας σε σύγκριση με περιέκτες άλλου τύπου όπως φαίνεται δεν μπορεί να αμφισβητηθεί. Το θέμα όμως είναι η επιλογή του ξύλου που θα χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή αυτών των βαρελιών κι αυτό είναι ένα πεδίο που χρειάζεται ακόμη πολύ έρευνα για να απαντηθούν καίρια ερωτήματα μεγάλης οινολογικής σπουδαιότητας. Ξύλο από το δάσος του Tronçais ή ξύλο τύπου Tronçais; Ξύλο από το δάσος του Vosges της κεντρικής Γαλλίας ή ξύλο τύπου Vosges που όμως καλλιεργείται στα δάση της βορειοανατολικής Γαλλίας; Ποιο είδος δέντρου, άμμισχη ή έμμισχη δρυς; Και βέβαια υπάρχουν και νέες περιοχές εφοδιασμού ξύλου δρυός: τα δάση της Ρωσίας και της ανατολικής Ευρώπης. Η παραλλακτικότητα που χαρακτηρίζει το ξύλο της δρυός (η οποία βρίσκεται υπό τον έλεγχο γενετικών, κλιματολογικών, περιβαλλοντικών, δασοπονικών παραγόντων) δυσχεραίνει την πλήρη κατανόηση της αλληλεπίδρασης του συστήματος βαρέλι-οίνος και δημιουργεί την ανάγκη για περισσότερη και πιο διεξοδική μελλοντική έρευνα (Feuillat et al., 1999).

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Εικόνα 1: Κατανομή του είδους <i>Quercus sessilis</i> (Mosedale et al., 1999).	10
Εικόνα 2: Κατανομή του είδους <i>Quercus robur</i> (Mosedale et al., 1999).	10
Εικόνα 3: Γαλλικά δάση δρυός (Jackson, 1994).	15
Εικόνα 4: Ευρύπορα αγγεία λευκής δρυός αποφραγμένα με τυλώσεις (Jackson, 1994).	20
Εικόνα 5: Σκουρόχρωμο, εγκάρδιο ξύλο στο κέντρο και ανοιχτόχρωμο, σομφό ξύλο στην περιφέρεια του κορμού (Δεληβόπουλος, 1994).	21
Εικόνα 6: Δομή του ξύλου της δρυός ( <i>Quercus petraea</i> Liebl.) (Feuillat and Keller, 1997).	23
Εικόνα 7: Εγκάρσια τομή κορμού με ευδιάκριτους τους ετήσιους δακτυλίους (Δεληβόπουλος, 1994).	24
Εικόνα 8: Η δομή των 8 κυριότερων ελλαγιταννινών που έχουν ταυτοποιηθεί στο ξύλο της δρυός (Puech et al., 1999).	33
Εικόνα 9: Χημική δομή των ισομερών της κατεχίνης (R1=H) και της γαλλο-κατεχίνης (R1=OH) (Puech et al., 1999).	34
Εικόνα 10: Νερά και πόροι της δούγας (Τσακίρης, 1996).	50
Εικόνα 11: Ξήρανση βαρελοσανίδων στην ύπαιθρο ( <a href="http://www.winemakersemporium.com">www.winemakersemporium.com</a> ).	51
Εικόνα 12 : Διακύμανση του χρώματος σε ξύλο που έχει υποστεί διαφορετικό επίπεδο καψίματος ( <a href="http://www.winemakersemporium.com">www.winemakersemporium.com</a> ).	57
Εικόνα 13: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπου φαίνονται οι ρωγμές στην επιφάνεια του ξύλου που έχει υποστεί έντονο κάψιμο (Hale et al., 1999).	58
Διαγράμματα 1 και 2: Επίδραση του βαθμού καψίματος στη συγκέντρωση των ενώσεων που εκχυλίζονται από δρύινα βαρέλια που έχουν κατασκευαστεί από ξύλο <i>Q. Sessilis</i> (Jackson, 1994).	59
Διάγραμμα 3: Εξάρτηση της συγκέντρωσης του γαλλικού οξέος στον οίνο από τη θερμοκρασία του καψίματος (Martinez et al., 1996).	61
Διάγραμμα 4: Εξάρτηση της συγκέντρωσης της βανιλίνης και της συρινγκαλδεύδης στον οίνο από τη θερμοκρασία του καψίματος (Martinez et al., 1996).	61
Διαγράμματα 5 και 6: Αλλαγές στις φαινολικές ουσίες Αμερικάνικων και Γαλλικών βαρελιών με την πάροδο του χρόνου (Jackson, 1994).	69
Εικόνα 14: Διακύμανση της υγρασίας σε πλάγια σανίδα βαρελιού που χρησιμοποιείται για την ωρίμανση οίνου (Singleton, 1995).	78
Εικόνα 15: Οξειδωση του ελλαγικού οξέος (Singleton, 1995).	83
Εικόνα 16: Μετατροπή φερουλικού και κουμαρικού οξέος σε αρωματικές φαινόλες.	91

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. CHATONNET PASCAL, ISABELLE CUTZACH, MONIQUE PONS and DENIS DUBOURDIEU. Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 4310-4318.
2. CHATONNET PASCAL. Discrimination and control of toasting intensity and quality of oak wood barrels. *International symposium on Oak in Winemaking / Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 50, No 4, (479-494), 1999.
3. CUTZACH ISABELLE, PASCAL CHATONNET and DENIS DUBOURDIEU. Influence of storage conditions in the formation of some volatile compounds in white fortified wines ( vins doux naturels) during the aging process. *J. Agric. Food Chem.* 2000, 48, (2340-2345).
4. CUTZACH ISABELLE, PASCAL CHATONNET, ROBERT HENRY and DENIS DUBOURDIEU. Identifying new volatile compounds in toasted oak. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, (1663-1667).
5. FERNANDEZ DE SIMON BRIGIDA, ESTELLA CADAHIA, ELVIRA CONDE and MARIA CONCEPTION GARCIA-VALLEJO. Evolution of phenolic compounds of Spanish oak wood during natural seasoning. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, (1687-1694).
6. FEUILLAT F. and R. KELLER. Variability of oak wood (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.) anatomy relating to cask properties. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 48, No 4, (502-508), 1997.
7. FEUILLAT F., R. KELLER, F. SAUVAGEOT and J.- L. PUECH. Characterization of French oak cooperage (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.). Research of the study group on barrel-aging Burgundy wines. *International symposium on Oak in Winemaking / Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 50, No 4, (516-518), 1999.
8. FEUILLAT F., L. MOIO, E. GUICHARD, M. MARINOV, N. FOURNIER, and J. - L. PUECH. Variation in the concentration of ellagitannins and cis- and trans-βmethyl-γ-octalactone extracted from oak wood (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.) under model wine cask conditions. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 48, No 4, (509-515), 1997.

9. HALE MICHAEL D., KATHERINE McCAFFERTY, ED LARMIE, JENNIFER NEWTON and JAMES S. SWAN. The influence of oak seasoning and toasting parameters on the composition and quality of wine. International symposium on Oak in Winemaking / *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 50, No 4, (495-502), 1999.
10. JACKSON RON S. Wine science-principles and applications. 1994, Academic Press, Inc. (299-311).
11. KADIM D. and C. H. MANNHEIM. Kinetics of phenolic extraction during aging of model wine solution and white wine in oak barrels. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 50, No 1, (33-39), 1999.
12. LASZLAVIK MARTA, LAJOS GAL. SANDOR MISIK, and LASZLO ERDEI. Phenolic compounds in two Hungarian red wines matured in *Quercus robur* and *Quercus petraea* barrels: HPLC analysis and diode array detection. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 46, No 1, (67-74), 1995.
13. MARCO J., J. ARTAJONA, M. S. LARRECHI and F. X. RIUS. Relationship between geographical origin and chemical composition of wood for oak barrels. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 45, No 2, (192-200), 1994.
14. MARTINEZ R. GIMENEZ, H. LOPEZ GARCIA DE LA SERRANA, M. VILLALON MIR, J. QUESADA GRANADOS and M. C. LOPEZ MARTINEZ. Influence of wood heat treatment, temperature and maceration time on Vanillin, Syringaldehyde, and Gallic Acid contents in oak wood and wine spirit mixtures. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 47, No 4, (441-446), 1996.
15. MASSON ERIC, RAYMOND BAUMES, MICHEL MOUTOUNET and JEAN-LOUIS PUECH. The effect of kiln-drying on the levels of ellagitannins and volatile compounds of European oak (*Quercus petraea* Liebl.) stave wood. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 51, No 3, (201-214), 2000.
16. MATRICARDI LUCIO and ANDREW L. WATERHOUSE. Influence of toasting technique on color and ellagitannins of oak wood in barrel making. International symposium on Oak in Winemaking / *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 50, No 4, (519-512), 1999.
17. MOSEDALE J. R., J.-L. PUECH and F. FEUILLAT. The influence on wine flavor of the oak species and natural variation of heartwood components. International symposium on Oak in Winemaking / *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 50, No 4, (503-512), 1999.

18. PEREZ-COELLO M. S., J. SANZ and M. D. CABEZUDO. Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak wood. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 50, No 2, (162-165), 1999.
19. POCOCK K.F., M. A. SEFTON and P. J. WILLIAMS. Taste thresholds of phenolic extracts of French and American oakwood: The influence of oak phenols on wine flavor. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 45, No 4, (429-434), 1994.
20. PUECH J. -L., F. FEUILLAT and J. R. MOSEDALE. The tannins of oak wood: structure, properties and their influence on wine flavor. International symposium on Oak in Winemaking / *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 50, No 4, (469-478), 1999.
21. SAUVAGEOT F. and F. FEUILLAT. The influence of oak wood (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.) on the flavor of Burgundy pinot noir. An examination of variation among individual trees. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 50, No 4, (447-455), 1999.
22. SINGLETON L. VERNON. Maturation of wines and spirits: Comparisons, Facts and Hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 46, No 1, (98-115), 1995
23. TOWEY JOHN P. and ANDREW L. WATERHOUSE. Barrel to barrel variation of volatile oak extractives in barrel fermented Chardonnay. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 47, No 1, (17-20), 1996.
24. VIVAS NICOLAS and YVES GLORIES. Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 47, No 1, (103-107), 1996.
25. WILKER KARL L. and MURLI D. DHARMADHIKARI. Treatment of barrel wood infected with Acetic Acid Bacteria. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 48, No 4, (516-520), 1997.
26. [www.winemakersemporium.com](http://www.winemakersemporium.com)
27. YOKOTSUKA KOKI, MASHASHI MATSUNAGA and VERNON L. Comparison of composition of Koshu wines fermented in oak barrels and plastic tanks. *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol. 45, No 1, (11-16), 1994.
28. ΔΑΜΗΛΑΚΟΣ Π. ΣΠΥΡΟΣ. ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ-ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΟΙΝΩΝ, 1988
29. ΔΕΛΗΒΟΠΟΥΛΟΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ. Μορφολογία και ανατομία φυτών. Εκδόσεις Α. ΣΙΜΩΝΗ -Σ. ΧΑΤΖΗΠΙΑΝΤΟΥ Ο. Ε., 1994.
30. ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ ΠΑΠΥΡΟΣ ΛΑΡΟΥΣ ΜΠΡΙΤΑΝΙΚΑ. Εκδόσεις Πάπυρος, Τόμος 21, (356-359), 1984.



31. ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ. ΘΕΜΑΤΙΚΗ – ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΗ. Εκδοτική Αθηνών, Τόμος 10 (55-56), 1983.
32. ΜΕΓΑΛΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΓΚΥΚΛΟΠΑΙΔΕΙΑ ΠΑΥΛΟΥ ΔΡΑΝΔΑΝΗ. Εκδοτικός οργανισμός ο 'ΦΟΙΝΙΞ' ΕΠΕ., Τόμος ΣΤ, «βαρέλι» (694-695), 19\_\_.
33. ΠΟΛΙΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ. Φτιάχνοντας το κρασί μας. Εκδόσεις Α. ΣΤΑΜΟΥΛΗΣ, 1997.
34. ΣΟΥΦΛΕΡΟΣ ΗΡ. ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ.
35. ΤΣΑΚΙΡΗΣ Ν. ΑΡΓΥΡΗΣ. Οινολογία - από το σταφύλι στο κρασί. Εκδόσεις ΨΥΧΑΛΟΥ, 1996.