



**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΊΔΡΥΜΑ  
ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ**

**Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας και Τεχνολογίας  
Τροφίμων και Διατροφής**

**Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων**



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Ο ρόλος της παλαίωσης του κρασιού & η επίδρασή της στα  
φαινολικά συστατικά.**

**ΔΗΜΗΤΡΗΣ Θ. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ**

**A.M.: 2012011**

**ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΒΑΡΖΑΚΑΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ**

**ΚΑΛΑΜΑΤΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2018**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία έγινε μία βιβλιογραφική έρευνα σχετικά με τα φαινορικά συστατικά του σταφυλιού και του κρασιού, καθώς και το ρόλο που διαδραματίζουν κατά την παλαίωση των κρασιών. Επίσης, διερευνήθηκαν οι διάφοροι τρόποι παλαίωσης, αλλά και κάποιες καινοτόμες τεχνικές.

Το κρασί είναι ένα πολυσύνθετο μίγμα οργανικών και ανόργανων συστατικών. Ανάμεσα στις διάφορες ουσίες που περιέχονται ξεχωρίζουν οι φαινολικές ενώσεις, αφού διαδραματίζουν σημαντικό και πολυδιάστατο ρόλο στην ποιότητα του κρασιού, και κατ' επέκταση στην αποδοχή του από τον καταναλωτή. Οι φαινολικές ενώσεις είναι αυτές που διαφοροποιούν τα λευκά από τα κόκκινα κρασιά, επηρεάζουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους, όπως είναι το χρώμα και η γεύση, ενώ λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης, η κατανάλωση του κρασιού σε μικρές ποσότητες συσχετίζεται με θετικές για την υγεία ιδιότητες.

Οι επιμέρους χαρακτηριστικές ομάδες των φαινολικών ενώσεων αποτελούνται από τις ανθοκυάνες, οι οποίες δίνουν το χαρακτηριστικό έντονο χρώμα στα κόκκινα κρασιά, τις φλαβαν-3-όλες ή κατεχίνες, οι οποίες μαζί με τα πολυμερή τους, προκυανιδίνες και ταννίνες, ευθύνονται για τη στυφή γεύση των κόκκινων κρασιών, τις φλαβονόλες, οι οποίες αποτελούν τις κίτρινες χρωστικές των λευκών και ερυθρών ποικιλιών σταφυλιού και, τέλος, τα φαινορικά οξέα, τα οποία χωρίζονται σε βενζοϊκά και κινναμωμικά. Η συγκέντρωση στο κρασί των επιμέρους αυτών χαρακτηριστικών ομάδων δεν είναι συνάρτηση μόνο της ποικιλίας του σταφυλιού από το οποίο προέρχονται, αλλά και πλήθους παραμέτρων της οινοποίησης, όπως είναι ο χρόνος εκχύλισης, δηλαδή ο χρόνος επαφής των στεμφύλων με το γλεύκος και η χρήση ή όχι πηκτινοληπτικών ενζύμων, η διάρκεια της παλαίωσης κλπ. Οι ρυθμοί εκχύλισης των διαφορετικών φαινολικών ομάδων του κρασιού διαφέρουν και είναι συνάρτηση της πολικότητας των μορίων, της θέσης τους στον καρπό του σταφυλιού, του σχήματος της ράγας, του βαθμού ωρίμανσης κλπ.

Η διεργασία της εκχύλισης είναι απαραίτητη στην ερυθρή οινοποίηση για την παραλαβή του χρώματος από τους φλοιούς των σταφυλιών και όλων των άλλων ενώσεων που θα συμπληρώσουν τη δομή του κρασιού και θα επιτρέψουν την παλαίωσή του. Αντίθετα, στην λευκή οινοποίηση δεν πραγματοποιείται ή γίνεται προζυμωτική εκχύλιση κάποιων ωρών για την ποιοτική αναβάθμιση των λευκών κρασιών, τα οποία είναι φτωχά σε φαινολικές ενώσεις.

Ο όρος «παλαίωση» του κρασιού αναφέρεται στο χρονικό διάστημα που απαιτείται για να αποκτήσει το φρεσκοζυμωμένο κρασί τα επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του, γεύση-άρωμα-χρώμα. Έτσι, ένα λευκό κρασί χρειάζεται τον χρόνο του για να βρει τα αρώματά του, και ένα κόκκινο με τραχειά γεύση χρειάζεται τον χρόνο του για να μαλακώσει.

Οι μεταβολές αυτές οφείλονται σε μία σειρά από φυσικά, χημικά, φυσικοχημικά και βιοχημικά φαινόμενα, όπως συσσωματώσεις, καθιζήσεις, εστεροποιήσεις, οξειδώσεις, αναγωγές, ζυμώσεις κτλ. Με το πέρασμα του χρόνου τα συστατικά του κρασιού συνδέονται αρμονικά, για να δώσουν τελικά το χαρακτηριστικό του μπουκέτο και την πληρότητα της ποιότητάς του.

Ο απαιτούμενος χρόνος της παλαίωσης, αλλά και ο χρόνος κατά την διάρκεια του οποίου το κάθε κρασί παραμένει ευχάριστο για κατανάλωση, δεν είναι σταθερός για όλα τα κρασιά. Ο χρόνος αυτός κυμαίνεται αισθητά και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μερικοί από τους οποίους είναι ο τύπος του κρασιού, η προέλευσή του, η χρονιά παραγωγής, η τεχνική οινοποίησης και πολλοί άλλοι. Στην περίπτωση των κόκκινων κρασιών, η περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις και το ύψος της οξύτητας ασκούν πρωταρχικό ρόλο στη διάρκεια ζωής του.

Η παλαίωση του κρασιού διακρίνεται σε οξειδωτική και αναγωγική. Η οξειδωτική παλαίωση περιλαμβάνει όλα τα οξειδωτικά φαινόμενα που παρατηρούνται κατά την παραμονή του κρασιού στα βαρέλια, ενώ η αναγωγική όλα τα αναγωγικά φαινόμενα κατά την παραμονή στη φιάλη, που συντελούν στην ανάπτυξη του μπουκέτου του κρασιού.

Οξειδωτική παλαίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί εκτός από τα ξύλινα βαρέλια και σε τσιμεντένιες δεξαμενές, γνωστές ως αυγά. Εκεί το κρασί λαμβάνει όλες τις θετικές επιδράσεις της μικροοξυγόνωσης, χωρίς να εμπλουτίζεται με φαινολικά και αρωματικά συστατικά, όπως συμβαίνει κατά την παραμονή του κρασιού στο βαρέλι. Επίσης, προτείνεται και η παλαίωση του κρασιού μέσα σε πήλινους αμφορείς.

Αναγωγική παλαίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και σε βυθισμένες φιάλες στον πυθμένα της θάλασσας. Θεωρείται ότι η παραμονή του κρασιού στο βυθό της θάλασσας, μπορεί να έχει ευεργετικές επιδράσεις στην εξέλιξή του, καθώς ωριμάζει με πιο εργούς ρυθμούς.

Συνοπτικά, η παλαίωση του φρέσκου κρασιού σε δρύινα βαρέλια επιφέρει μείωση του διοξειδίου του άνθρακα από τα 1000 στα 400 mg/L, με ταυτόχρονη προσθήκη οξυγόνου 0.3 έως 0.5 mg/mL. Συντελεί στη διαύγασή τους, στην τρυγική σταθεροποίηση, καθώς και στον εμπλουτισμό του κρασιού σε μη πτητικές και πτητικές ενώσεις, όπως αρώματα «καπνιστού» και βανίλιας. Το ατμοσφαιρικό οξυγόνο διαπερνά αργά τους πόρους του ξύλου με αποτέλεσμα την αλλαγή της δομής των κρασιών, κυρίως τη συμπύκνωση των ταννινών, και την αλλαγή του χρώματός τους. Τα λευκά κρασιά χάνουν το λευκοπράσινο χρώμα τους μετατρέποντάς το σε χρυσαφί, ενώ τα κόκκινα χάνουν τις μωβ ανταύγιες τους και αποκτούν καφετί. Συνήθως, για την παλαίωση ερυθρών κρασιών επιλέγονται βαρέλια με ξύλο λείας επιφάνειας και μεσαίου καψίματος.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή .....	8
1. Το σταφύλι και το κρασί .....	9
1.1. Χημική σύσταση του σταφυλιού .....	9
1.2. Στάδια ανάπτυξης του σταφυλιού.....	10
1.3. Σύσταση του γλεύκους.....	11
1.4. Αλκοολική ζύμωση.....	14
1.5. Μηλογαλακτική ζύμωση.....	15
1.6. Το κρασί και τα οφέλη του στην υγεία .....	17
1.7. Η πρώτη ύλη της οινοποίησης .....	18
1.7.1. Ελληνικές ποικιλίες.....	19
1.7.2. Ξένες ποικιλίες.....	21
2. Λευκή και Ερυθρή οινοποίηση.....	22
2.1. Λευκή οινοποίηση.....	22
2.1.1. Κλασική λευκή οινοποίηση.....	22
2.1.2. Προζυμωτική κρυσταλλοποίηση .....	25
2.2. Ερυθρή οινοποίηση.....	27
2.2.1. Κλασική ερυθρή οινοποίηση.....	28
2.2.2. Θερμοοινοποίηση.....	31
2.2.3. Ανθρακική αναερόβωση .....	32
2.3. Διεργασίες μετά την οινοποίηση .....	34
2.3.1. Μετάγγιση .....	34
2.3.2. Διαύγαση .....	34
2.3.3. Σταθεροποίηση.....	36
3. Φαινολικά συστατικά .....	38
3.1. Τα φαινολικά συστατικά του σταφυλιού και του κρασιού.....	38
3.2. Φλαβονοειδείς φαινόλες .....	41
3.2.1. Φλαβονόλες.....	41
3.2.2. Κατεχίνες (φλαβαν-3-όλες).....	42
3.2.3. Ανθοκυάνες .....	44
3.3. Μη φλαβονοειδείς φαινόλες .....	49
3.4. Η θέση των φαινολικών στο σταφύλι .....	51
3.5. Εκχύλιση πολυφαινολών .....	53
3.5.1. Σειρά εκχύλισης πολυφαινολών.....	53

3.5.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση .....	54
4. Παλαίωση του κρασιού .....	57
4.1. Τρόποι παλαίωσης .....	58
4.1.1. Παλαίωση σε δρύινα βαρέλια .....	58
4.1.1.1. Μικροοξυγόνωση και εξέλιξη του κρασιού .....	63
4.1.1.2. Συστατικά που εκχυλίζονται από το ξύλο .....	69
4.1.2. Παλαίωση μέσα στη φιάλη .....	72
5. Βιβλιογραφία .....	75

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Το κρασί ήταν διαδεδομένο στην Ελλάδα από τα αρχαία χρόνια. Η θεά Αθηνά προσφέρει κρασί στον Ηρακλή.....	8
Εικόνα 2: Οι βιομετατροπές κατά την αλκοολική ζύμωση .....	14
Εικόνα 3: Τα γαλακτικά βακτήρια μετατρέπουν το μηλικό οξύ σε γαλακτικό κατά την μηλογαλακτική ζύμωση .....	15
Εικόνα 4: Αγιωργίτικο .....	19
Εικόνα 5: Ασύρτικο .....	19
Εικόνα 6: Ξινόμαυρο .....	20
Εικόνα 7: Μοσχοφίλερο .....	21
Εικόνα 8: Merlot .....	21
Εικόνα 9: Gewurztraminer .....	22
Εικόνα 10: Λευκή οινοποίηση .....	23
Εικόνα 11: Πνευματικό συνεχές πιεστήριο κλειστού τύπου .....	24
Εικόνα 12: Ερυθρή οινοποίηση .....	29
Εικόνα 13: Φλαβονοειδής και μη φλαβονοειδής φαινόλες και η προέλευσή τους .....	40
Εικόνα 14: Βασικός σκελετός των φλαβονοειδών .....	41
Εικόνα 15: Φλαβονόλες .....	41
Εικόνα 16: Οι φλαβαν-3-όλες .....	42
Εικόνα 17: Οι ανθοκυανιδίνες .....	45
Εικόνα 18: Ισορροπία μεταξύ των διαφόρων μορφών των ανθοκυανών στο κρασί... ..	48
Εικόνα 19: Βενζοϊκά και κινναμωμικά οξέα στο κρασί .....	50
Εικόνα 20: Η θέση των φαινολικών στο σταφύλι .....	52
Εικόνα 21: Παλαίωση του κρασιού σε βαρέλια σε υπόγεια κελάρια .....	59
Εικόνα 22: <i>Quercus petraea</i> Εικόνα 23: <i>Quercus robur</i> Εικόνα 24: <i>Quercus alba</i> .....	60
Εικόνα 25: Κάψιμο βαρελιών .....	62
Εικόνα 26: εξέλιξη του χρώματος στα κόκκινα κρασιά κατά την παλαίωση σε δρύινα βαρέλια.....	68
Εικόνα 27: Εξέλιξη του χρώματος των λευκών κρασιών κατά την παλαίωσή τους ...	69
Εικόνα 28: Η αρωματική επίδραση του βαρελιού στο κρασί.....	71
Εικόνα 29: Πήλινι αμφορείς που χρησιμοποιούνται για την παλαίωση των κρασιών .....	73
Εικόνα 30: Μικρές τσιμεντένιες δεξαμενές που χρησιμοποιούνται για την παλαίωση των κρασιών.....	74
Εικόνα 31: Αναγωγική παλαίωση κρασιού σε φιάλες στον βυθό της θάλασσας .....	74

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Χημική Σύσταση των βοστρύχων .....	10
Πίνακας 2: Χημική σύσταση του φλοιού των ραγών .....	10
Πίνακας 3: Χημική σύσταση των γιγάρτων των ραγών .....	10
Πίνακας 4: Ένταση αρώματος, εκχυλισσιμότητα ταννινών, χρόνος απελευθέρωσης και καταλληλότητα βαρελιών ανάλογα με την υφή του ξύλου τους .....	60
Πίνακας 5: Τα αρωματικά συστατικά που εκχυλίζονται από το βαρέλι στο κρασί ....	71

## Εισαγωγή

Το αμπέλι είναι, ίσως, από τα παλαιότερα φυτά που παρουσιάστηκαν στη γη και η χρησιμοποίηση των καρπών του, των σταφυλιών, για την παραγωγή κρασιού χρονολογείται περίπου στο 3000 π.Χ.. Το κρασί είναι το αποτέλεσμα της ζύμωσης του χυμού των σταφυλιών, του γλεύκους, από τους ζυμομύκητες, οι οποίοι κυρίως μετατρέπουν τα σάκχαρα του γλεύκους σε αιθανόλη. Η δημοτικότητα του συγκεκριμένου αλκοολούχου ποτού είναι υψηλή σχεδόν σε όλον τον κόσμο, και γι' αυτό η οινοβιομηχανία είναι ένας κλάδος που βρίσκεται ακόμα σε εξέλιξη. Η Ελλάδα, λόγω του κλίματός της και των διαφόρων γηγενών ποικιλιών που καλλιεργούνται σε διάφορα μέρη της, παράγει πολλά κρασιά ανώτερης ποιότητας. Εκτός της γνωστής ιδιότητας του κρασιού που περνά από γενιά σε γενιά μέσω του ρητού «οίνος ευφραίνει καρδίαν ανθρώπου», η μέτρια κατανάλωσή του σε καθημερινή βάση έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να έχει θετικές επιπτώσεις στην υγεία.



Εικόνα 1: Το κρασί ήταν διαδεδομένο στην Ελλάδα από τα αρχαία χρόνια. Η θεά Αθηνά προσφέρει κρασί στον Ηρακλή.

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των κρασιών, κατά ένα μεγάλο ποσοστό, οφείλονται στα φαινολικά συστατικά που αυτά περιέχουν. Ανάμεσα σε αυτά ξεχωρίζουν οι ανθοκυάνες, που δίνουν τα χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα στα κρασιά, και οι ταννίνες που προσδίδουν την στυφή και πολλές φορές πικρή γεύση. Τα φαινολικά συστατικά εκχυλίζονται κατά την διάρκεια παραμονής του γλεύκους με τα στέμφυλα, με τις ανθοκυάνες να προέρχονται από τον φλοιό και τις ταννίνες κυρίως από τα γίγαρτα.

Το κρασί αποκτά τη δομή του κατά την ωρίμανσή του. Μπορεί να ωριμάσει μέσα στις ανοξείδωτες δεξαμενές ή να παλαιώσει μέσα σε δρύινα βαρέλια. Πιο νέες τεχνικές παλαίωσης αποτελούν η παραμονή του κρασιού μέσα σε τσιμεντένιες δεξαμενές (αυγά) ή ακόμη και σε πήλινους αμφορείς, οι οποίοι επιτρέπουν την μικροοξυγόνωση του κρασιού, χωρίς τον εμπλουτισμό του στα αρώματα του ξύλου. Απαραίτητη είναι και η αναγωγική παλαίωση μέσα σε φιάλες, ακόμη και στον βυθό της θάλασσας. Η διάρκεια παραμονής του κρασιού, και ειδικά των κόκκινων, μέσα στο βαρέλι πρέπει να είναι το ελάχιστο 6 μήνες, χρόνος απαραίτητος ώστε να αναπτυχθεί μια ισορροπία μεταξύ του κρασιού και του βαρελιού, ειδικά σε καινούργια βαρέλια, τα οποία έχουν την τάση να δίνουν ιδιαίτερη τραχύτητα στο κρασί, ειδικά τις πρώτες εβδομάδες.



Η εκχύλιση των συστατικών του βαρελιού συντελεί στην βελτίωση του αρωματικού χαρακτήρα του κρασιού και την πολυπλοκότητά του. Ανάμεσα στις αρωματικές ενώσεις που αποκτά το κρασί διακρίνονται οι λακτόνες, που προέρχονται από το βαρέλι και έχουν χαρακτηριστικό άρωμα ινδοκάρυδου. Παρατηρείται εμπλουτισμός σε φαινολικές αλδεΐδες, που δημιουργούνται κατά το κάψιμο του βαρελιού, με πιο διαδεδομένη τη βανιλίνη. Επίσης, το κρασί αποκτά φουρανικά παράγωγα, που παράγονται από το μεταβολισμό των μικροοργανισμών και κυρίως τη φουρφουράλη (άρωμα καβουρδισμένου αμυγδάλου), αλλά και αρωματικές φαινόλες που δίνουν αρώματα κανέλλας, ξηρού γαρίφαλλου, καπνού, καφέ, καραμέλας κτλ. Η βελτίωση του αρωματικού χαρακτήρα του κρασιού εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το αν το βαρέλι είναι καινούργιο ή επαναχρησιμοποιημένο, από τον τύπο της δρυός και την ιδιαίτερη τεχνική της κατασκευής του βαρελιού. Το ίδιο βαρέλι δεν πρέπει να χρησιμοποιείται πάνω από 3-4 χρονιές, καθώς μετά το πέρασμα αυτών των ετών το βαρέλι έχει χάσει όλα τα αρωματικά του συστατικά, καθώς και την ιδιότητα της μικροοξυγόνωσης, αφού οι πόροι κλείνουν από τις συνεχείς χρήσεις.

Το κρασί είναι ένας ζωντανός οργανισμός, ο οποίος γεννιέται από το σταφύλι και την οينوποίηση, εξελίσσεται, ωριμάζει και παλαιώνει κάτω από την υπομονετική φροντίδα του οينوποιού, για να φθάσει στον καταναλωτή, παρουσιάζοντας όλη τη δυναμική του ποιότητα

## **1. Το σταφύλι και το κρασί**

Κρασί είναι το ποτό, το οποίο προέρχεται από τη μερική ή ολική αλκοολική ζύμωση νωπών σταφυλιών. Η Ευρωπαϊκή ένωση δίνει τον ορισμό: «κρασί καλείται το προϊόν που παράγεται αποκλειστικά με αλκοολική ζύμωση, ολική ή μερική, νωπών σταφυλιών, σπασμένων ή όχι, ή γλεύκους σταφυλιών». Ορίζεται, δηλαδή, από το νόμο ότι το σταφύλι είναι η πρώτη ύλη της οινοβιομηχανίας.

Το σταφύλι αποτελείται από τους βόστρυχους και τις ράγες. Οι βόστρυχοι, που ονομάζονται κοτσάνια, έχουν διπλό φυσιολογικό ρόλο. Μεταφέρονται μ' αυτούς οι θρεπτικές ουσίες στους καρπούς και κρατάνε τις ράγες. Οι ράγες αποτελούνται από το φλοιό, τη σάρκα και τα γίγαρτα (κουκούτσια). Το σταφύλι περιλαμβάνει 3-6.5% βοστρύχους και 93.5-97% ράγες. Οι ράγες αποτελούνται από 7-12% φλοιό, 83-87% σάρκα και 2-6% γίγαρτα. Ο φλοιός χαρακτηρίζει την οινική ποιότητα της ποικιλίας, λόγω των αρωματικών ουσιών και χρωστικών που έχει. Η ποιότητα, όμως, εξαρτάται από την ωρίμανση του σταφυλιού, την υγεία και το φορτίο του ανά φυτό (Τσέτουρας 2008).

### **1.1. Χημική σύσταση του σταφυλιού**

Η χημική σύσταση των βοστρύχων, των φλοιών και των γιγάρτων των ραγών παρουσιάζονται στους Πίνακες 1, 2 και 3:

Πίνακας 1: Χημική Σύσταση των βοστρύχων

<b>Νερό (ανάλογα με το βαθμό ωρίμανσης)</b>	<b>65-85%</b>
<b>Σάκχαρα</b>	1%
<b>Ταννίνες</b>	2-4%
<b>Αζωτούχες ουσίες</b>	1-1.5%
<b>Ανόργανες ουσίες</b>	2-2.5%
<b>Ρητίνες</b>	1%
<b>Διάφορα οργανικά οξέα</b>	0.5-2%

Τα ανόργανα συστατικά του βοστρύχου αποτελούνται από άλατα φωσφορικά, ασβεστίου και καλίου.

Πίνακας 2: Χημική σύσταση του φλοιού των ραγών

<b>Νερό</b>	<b>75-80%</b>
<b>Όξινα συστατικά</b>	1-1.5%
<b>Ταννίνες</b>	1-2%
<b>Αζωτούχες ουσίες</b>	1.5-2%
<b>Ανόργανες ουσίες</b>	1.5-2%
<b>Διάφορες ουσίες</b>	10-15%

Πίνακας 3: Χημική σύσταση των γιγάρτων των ραγών

<b>Νερό</b>	<b>36-40%</b>
<b>Όξινα συστατικά</b>	1%
<b>Ταννίνες</b>	5-8%
<b>Αζωτούχες ουσίες</b>	5%
<b>Ανόργανες ουσίες</b>	2-4%
<b>Διάφορες ουσίες</b>	10-15%
<b>Ελαιώδεις ουσίες</b>	10-20%
<b>Υδρογονάνθρακες</b>	34-36%

Η σάρκα των ραγών είναι το κύριο συστατικό του γλεύκους. Ο χυμός των κυττάρων της είναι περίπου το 99.5% και οι κυτταρικές μεμβράνες το 0.5%. Η σάρκα συνήθως περιέχει 65-80% νερό και 17-25% ζυμώσιμα σάκχαρα. Περιέχει, επίσης, οργανικά οξέα, αζωτούχες ενώσεις, ανόργανα άλατα, πηκτινικές ουσίες, ταννίνες και αρωματικές ουσίες, πολύ λιγότερες όμως από το φλοιό. Τα ζυμώσιμα σάκχαρα και τα οργανικά οξέα προσδίδουν στο κρασί τη γευστική του ισορροπία (Τσέτουρας 2008).

## 1.2. Στάδια ανάπτυξης του σταφυλιού

Μετά την καρπόδεση, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, ολοκληρώνεται η κανονική ανάπτυξη του σταφυλιού. Σημαντικό ρόλο παίζουν η θερμοκρασία, οι

βροχές, καθώς και η ισορροπημένη θρέψη. Σε όλο το διάστημα αυτής της περιόδου, οι ράγες είναι σκληρές και πράσινες, λόγω της άφθονης χλωροφύλλης που υπάρχει στους φλοιούς τους. Ο βόστρυχος παίρνει τις οριστικές του διαστάσεις.

Το γυάλισμα (ή αλλιώς φούσκωμα ή περκασμός) του σταφυλιού είναι το χαρακτηριστικό στάδιο της ανάπτυξής του. Τότε αρχίζει η βαθμιαία διάσπαση της χλωροφύλλης του φλοιού των ραγών και η προοδευτική εμφάνιση της χρώσης, που χαρακτηρίζει την κάθε ποικιλία. Στο στάδιο αυτό οι ράγες αυξάνονται μέχρι το διπλάσιο περίπου, αλλάζουν χρώμα και γίνονται μεταβολές στα σάκχαρα, τις χρωστικές και σε άλλα χαρακτηριστικά που δίνουν τη γεύση, το άρωμα και τις ξεχωριστές ιδιότητες κάθε ποικιλίας. Οι ράγες γίνονται πιο μαλακές και ελαστικές και εμπλουτίζονται σε σάκχαρα. Η συσσώρευση των σακχάρων στη ράγα προκαλεί οσμωτική έλξη νερού, με αποτέλεσμα τη γρήγορη διόγκωση των ραγών και τη μείωση της οξύτητας. Η μείωση της οξύτητας οφείλεται στην αραίωση και την εξουδετέρωση που παθαίνουν τα οξέα της ράγας από το νερό και τα περιεχόμενα σε αυτό ανόργανα στοιχεία.

Το στάδιο της ωρίμανσης του σταφυλιού είναι το τέλος του ετήσιου κύκλου ζωής του αμπελιού. Η ωρίμανση αρχίζει αμέσως μετά το στάδιο του γυαλίσματος και διακρίνεται σε φυσιολογική και τεχνολογική ωρίμανση. Φυσιολογική ωρίμανση ονομάζεται η στιγμή κατά την οποία τα γίγαρτα είναι ικανά να βλαστήσουν και να δώσουν νέα φυτά, ενώ τεχνολογική είναι η στιγμή κατά την οποία η ποσότητα των σακχάρων στο χυμό έχει φτάσει ένα μέγιστο, ενώ τα οξέα, τα αρωματικά και τα φαινολικά συστατικά βρίσκονται σε επιθυμητά επίπεδα. Η τεχνολογική ωρίμανση είναι αυτή που καθορίζει την έναρξη του τρύγου. Το στάδιο της ωρίμανσης περιλαμβάνει την αύξηση της συγκέντρωσης των σακχάρων, τη μείωση της οξύτητας, την αύξηση του μεγέθους των ραγών και τον σχηματισμό των χρωστικών, των ταννινών, καθώς και των αρωματικών ουσιών (Σουφλερός 2000, Τσέτουρας 2008).

Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την ωρίμανση και την ποιότητα των σταφυλιών, που διακρίνονται σε σταθερούς και μεταβλητούς. Στους σταθερούς παράγοντες περιλαμβάνονται η ποικιλία της αμπέλου, το είδος του υποκείμενου (συνίσταται η χρήση υποκείμενου διαφορετικού από το υπέργειο φυτό για λόγους αυτοπροστασίας του φυτού), η ηλικία του φυτού, το κλίμα και το έδαφος της περιοχής που είναι φυτεμένα. Στους μεταβλητούς παράγοντες περιλαμβάνονται οι καιρικές συνθήκες, οι αποστάσεις φύτευσης, οι καλλιεργητικές τεχνικές και οι διάφορες ασθένειες που μπορεί να προκύψουν κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου (Σουφλερός 2000).

### **1.3. Σύσταση του γλεύκους**

Το γλεύκος αποτελείται από 65-80% νερό και 17-25% σάκχαρα. Το υπόλοιπο 5-6% αποτελείται από διάφορες ουσίες υπό διάλυση, όπως οργανικά οξέα (τρυγικό,

μηλικό, κιτρικό κ.α.), ανόργανα συστατικά (άλατα των ανόργανων οξέων με μέταλλα ασβεστίου, καλίου, μαγνησίου, μαγγανίου, σιδήρου, αργιλίου, νατρίου), αζωτούχες ενώσεις, πηκτινικές ουσίες, φαινολικά συστατικά (κυρίως ταννίνες και χρωστικές ουσίες), αρωματικές ουσίες, διάφορα ένζυμα και, τέλος, βιταμίνες, οι οποίες παίζουν σπουδαίο ρόλο επειδή είναι πρόσθετοι παράγοντες ανάπτυξης των ζυμομυκήτων της αλκοολικής ζύμωσης.

Τα κύρια σάκχαρα του γλεύκος είναι η γλυκόζη και η φρουκτόζη, των οποίων η αναλογία είναι ίση με 0.95 κατά την ωρίμανση. Η περιεκτικότητα των σακχάρων στο γλεύκος είναι αντιστρόφως ανάλογη με την περιεκτικότητα σε οξέα. Το αυξημένο ποσοστό των οξέων στο κρασί δίνει ευχάριστη γεύση, συντελεί στη διατήρησή του και αποτρέπει τα διάφορα θολώματα. Τα κύρια οργανικά οξέα που περιέχονται στο γλεύκος είναι το τρυγικό, το μηλικό και το κιτρικό με προέλευση το σταφύλι, το ηλεκτρικό και το γαλακτικό που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης και το πτητικό οξικό οξύ. Από τα παραπάνω οξέα το μηλικό, το τρυγικό, το κιτρικό και το γαλακτικό οξύ, τα οποία περιέχουν στο μόριό τους ομάδες υδροξυλίων, έχουν την ιδιότητα να δεσμεύουν το σίδηρο, με αποτέλεσμα να αποφεύγονται τα θολώματα σιδήρου (Τσέτουρας 2008, Σουφλερός 2000).

Τα ανόργανα συστατικά σχηματίζονται στους βλαστούς του φυτού και μετακινούνται στη συνέχεια στα σταφύλια, απ' όπου τελικά περνούν στο γλεύκος. Οι ανόργανες ουσίες διακρίνονται σε ανιόντα και κατιόντα. Τα κυριότερα ανιόντα που περιέχονται στο γλεύκος είναι ανιόντα  $\text{Cl}^-$  με ανώτερο επιτρεπτό όριο στο κρασί 0.5 g/L NaCl, ανιόντα  $\text{SO}_4^{2-}$  σε περιεκτικότητα 0.1-0.4 g/L  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , η οποία αυξάνεται με την προσθήκη θειώδη ανυδρίτη και ανιόντα  $\text{PO}_4^{3-}$ . Τα φωσφορικά οξέα συμμετέχουν στους ενδιάμεσους μεταβολισμούς και στις κυριότερες χημικές μεταβολές του κρασιού. Η σπουδαιότητα που παρουσιάζει ο φώσφορος οδηγεί μερικές φορές στην προσθήκη φωσφορικού αμμωνίου στο γλεύκος για την διευκόλυνση της αλκοολικής ζύμωσης. Η προσθήκη, όμως, αυτή μπορεί να προκαλέσει το «λευκό θόλωμα» στα λευκά κρασιά, αφού το φωσφορικό ιόν, κυρίως παρουσία αέρα, μπορεί να σχηματίσει με τον τρισθενή σίδηρο ( $\text{Fe}^{+++}$ ) ένα αδιάλυτο ίζημα. Επομένως, εάν υπάρχει περίσσεια σιδήρου προστίθεται θειικό αμμώνιο και όχι φωσφορικό.

Τα κατιόντα που περνούν στο γλεύκος και στο κρασί είναι κατιόντα  $\text{K}^+$  με περιεκτικότητα 0.1-0.8 g/L και παρουσιάζουν ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον υπό τη μορφή του όξινου τρυγικού καλίου, κατιόντα  $\text{Na}^+$  σε περιεκτικότητα 20-200 mg/L, η οποία αυξάνεται με την προσθήκη θειώδη ανυδρίτη ή μπεντονίτη κακής ποιότητας, κατιόντα  $\text{Ca}^{++}$  σε περιεκτικότητα 80-100 mg/L και  $\text{Mg}^{++}$  σε περιεκτικότητα 80-120 mg/L. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα κατιόντα  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$  και  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$  λόγω του ότι παρουσιάζουν θολώματα στο κρασί αν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ο σίδηρος έχει περιεκτικότητα στο γλεύκος 2-5 mg/L, αλλά φτάνει στο κρασί μέχρι 40-50 mg/L. Η αναλογία δισθενή και τρισθενή σιδήρου μεταβάλλεται ανάλογα με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του κρασιού. Ο αερισμός μετατρέπει το δισθενή σε τρισθενή, μορφή η οποία δίνει αδιάλυτες ενώσεις

με τις χρωστικές του κρασιού και το φωσφορικό οξύ (σιδηρικό θόλωμα σε περιεκτικότητα  $Fe^{+++} > 12 \text{ mg/L}$ ). Το γλεύκος είναι πλούσιο σε χαλκό λόγω των διαφόρων ψεκασμών του αμπελιού. Αυξάνεται κατά την οινοποίηση, όπως και ο σίδηρος, λόγω της επαφής του γλεύκους με σωληνώσεις και κρονούς, και φτάνει τελικά σε περιεκτικότητα 0.1-5 mg/L. Σε αναγωγικό περιβάλλον (έλλειψη αέρα) επικρατεί ο μονοσθενής χαλκός, ο οποίος σχηματίζει ενώσεις με το θεικό οξύ και προκαλεί θολώματα, όταν η συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη από 0.5 mg/L (Σουφλερός 2000).

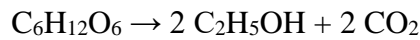
Τα ένζυμα που έχουν βρεθεί στο γλεύκος είναι οξειδωτικά, πηκτινολυτικά, πρωτεολυτικά κ.α. Αυτά είναι κυρίως οι καταλάσες, οι οξειδάσες, οι ιμπερτάσες, οι πρωτεάσες, οι πηκτινάσες, οι εστεράσες, οι ταννάσες κ.α. Τα περισσότερα βρίσκονται στον φλοιό των ραγών. Ορισμένα ένζυμα είναι ανεπιθύμητα (οξειδωτικά), ενώ άλλα βοηθούν στην εκχύλιση, στην ομαλή ζύμωση, στη διαύγαση ή στο σχηματισμό εστέρων που είναι υπεύθυνοι για το άρωμα των κρασιών. Η ιμπερτάση, που υδρολύει την σακχαρόζη σε γλυκόζη και φρουκτόζη, βρίσκεται σε αφθονία στις ράγες του σταφυλιού, απ' όπου περνάει στο γλεύκος. Η ποσότητα του ενζύμου αυτού γίνεται ακόμη μεγαλύτερη κατά την αλκοολική ζύμωση ή προς το τέλος αυτής, γιατί παράγεται και από τις ζύμες. Με το πέρασμα του χρόνου, η δραστηριότητά της μειώνεται προοδευτικά, αλλά μερικές φορές εξακολουθεί να διατηρείται ακόμη και στα παλαιά κρασιά (Σουφλερός 2000).

Οι οξειδάσες (υπεροξειδάσες και πολυφαινυλοξειδάσες), επίσης, προέρχονται από το σταφύλι και εντοπίζονται κυρίως στο φλοιό των ραγών. Τα οξειδωτικά ένζυμα που εμπλέκονται στην οξείδωση των φαινολικών συστατικών είναι οι πολυφαινυλοξειδάσες, οι οποίες χαρακτηρίζονται από την παρουσία χαλκού. Τα ώριμα και υγιή σταφύλια περιέχουν την τυροσινάση (ορθο-διφαινυλοξειδάση). Εκτός από την τυροσινάση, στην κατηγορία των πολυφαινυλοξειδασών ανήκει και η λακκάση (παρα-διφαινυλοξειδάση) που βρίσκεται σε σταφύλια προσβεβλημένα από τον *Botrytis cinerea*. Τα ένζυμα αυτά είναι υπεύθυνα για το καφέτισμα των γλευκών και των λευκών κρασιών, για το κεραμιδί χρώμα που αποκτούν τα νέα κόκκινα κρασιά, για το οξειδωτικό θόλωμα των κρασιών κ.α. Οι οξειδάσες αυξάνουν σημαντικά την ταχύτητα κατανάλωσης του οξυγόνου από τα γλεύκη και στο στάδιο αυτό η χημική οξείδωση είναι ουσιαστικά αμελητέα (Συμεού 2010).

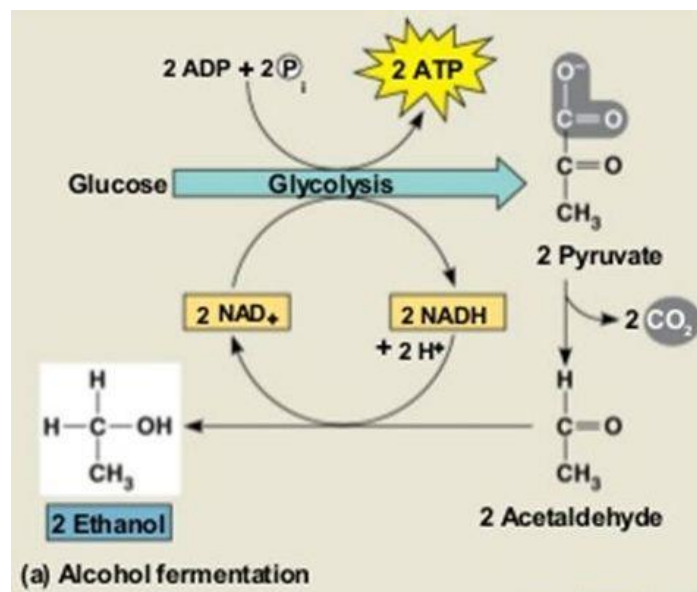
Τα φαινολικά συστατικά αποτελούνται κυρίως από τις ανθοκυάνες, οι οποίες δίνουν το χαρακτηριστικό έντονο χρώμα στα κόκκινα κρασιά, τις κατεχίνες, οι οποίες μαζί με τα πολυμερή τους, προκυανιδίνες και ταννίνες, ευθύνονται για τη στυφή γεύση των κόκκινων κρασιών, τις φλαβονόλες, οι οποίες αποτελούν τις κίτρινες χρωστικές των λευκών και ερυθρών ποικιλιών σταφυλιού και, τέλος, τα φαινολικά οξέα.

## 1.4. Αλκοολική ζύμωση

Αλκοολική ζύμωση είναι το βιοχημικό φαινόμενο, κατά το οποίο τα σάκχαρα μετατρέπονται από τα ένζυμα των ζυμών σε οινόπνευμα και παράγεται διοξείδιο του άνθρακα και θερμότητα (περίπου 24 kcal/mole γλυκόζης). Η μετατροπή αυτή παρατηρείται στους σακχαρούχους χυμούς των καρπών, περιλαμβάνει περίπου 30 ξεχωριστές αντιδράσεις και συνοψίζεται στην εξίσωση του Gay-Lussac:



Σχηματίζονται και διάφορα άλλα παραπροϊόντα, αλλά σε πολύ μικρές ποσότητες, όπως γλυκερίνη, οξέα, ζυμέλαια (ανώτερες αλκοόλες), αλδεΐδες, εστέρες κ.α.



Εικόνα 2: Οι βιομετατροπές κατά την αλκοολική ζύμωση

Κατά την αλκοολική ζύμωση παράγονται μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο αυξάνει τον όγκο του γλεύκους κατά 20%. Από 200 L γλεύκους με περιεκτικότητα σε σάκχαρα 20%, εκλύονται 10 m<sup>3</sup> διοξείδιο του άνθρακα. Ένα μέρος διαλύεται στο γλεύκος, ενώ το μεγαλύτερο αποβάλλεται στο περιβάλλον. Η διαλυτότητά του στα κόκκινα κρασιά είναι 0.1-0.5 g/L και στα λευκά 0.5-1 g/L.

Κατά την αλκοολική ζύμωση παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση του ειδικού βάρους. Έτσι, πρέπει να ελέγχεται η πυκνότητα του γλεύκους για την παρακολούθηση της αλκοολικής ζύμωσης, και η θερμοκρασία, αφού οι πιο κατάλληλες θερμοκρασίες για τη λευκή οινοποίηση είναι 16-20 °C και για την ερυθρή 25-30 °C.

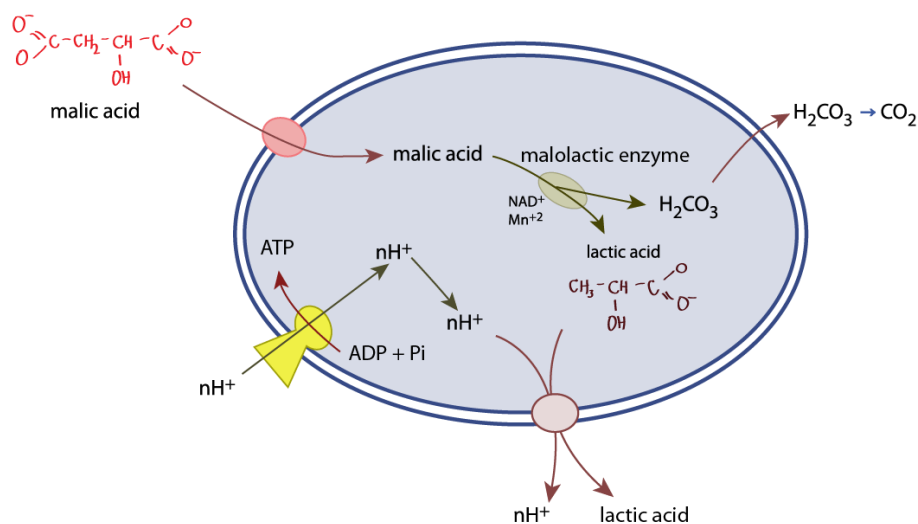
Στην αρχή η ζύμωση είναι ζωηρή, και καθώς συνεχίζεται αυξάνεται ο αλκοολικός βαθμός και η ζύμωση μετριαάζεται. Όταν ο αλκοολικός τίτλος φτάσει στο

11-12% v/v η ζύμωση γίνεται βραδεία, επειδή περιορίζεται η ανάπτυξη και ο πολλαπλασιασμός των ζυμομυκήτων.

Οι ικανότητες των διαφόρων ειδών την ζύμης, ως προς την ταχύτητα και την αποτελεσματικότητα της ζύμωσης, την αντίσταση στα ποσοστά της παραγόμενης αιθανόλης, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των κρασιών κ.α., έχουν αυξήσει το ενδιαφέρον των οινοποιών για την ελεγχόμενη αλκοολική ζύμωση με επιλεγμένα είδη ζυμών. Συνήθως, ο εμβολιασμός του γλεύκους γίνεται με τους ζυμομυκήτες *Saccharomyces cerevisiae* και *bayanus*, οι οποίοι έχουν μεγάλα ποσοστά βιωσιμότητας (Τσέτουρας 2008).

## 1.5. Μηλογαλακτική ζύμωση

Μηλογαλακτική ζύμωση είναι η μετατροπή του L-μηλικού οξέος ( $C_4H_6O_5$ ) σε L-γαλακτικό οξύ ( $C_3H_6O_3$ ), από τα γαλακτικά βακτήρια, με σύγχρονη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα (αποκαρβοξυλίωση). Συγκεκριμένα, 1g μηλικού οξέος θα δώσει 0.67 g γαλακτικού οξέος και 0.33 g  $CO_2$ . Τα γαλακτικά βακτήρια από το σταφύλι περνούν στο γλεύκος, όπου με την παραγωγή της αλκοόλης, ο πληθυσμός τους μειώνεται και επιζούν μόνο τα πιο ανθεκτικά, τα οποία προς το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης, και εφόσον οι συνθήκες είναι ευνοϊκές, πραγματοποιούν τη μηλογαλακτική ζύμωση.



Εικόνα 3: Τα γαλακτικά βακτήρια μετατρέπουν το μηλικό οξύ σε γαλακτικό κατά την μηλογαλακτική ζύμωση

Από τεχνολογικής πλευράς, η μηλογαλακτική ζύμωση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ολικής οξύτητας (κατά 2-4 g/L εκφρασμένα ως τρυγικό οξύ), την συνεπαγόμενη αύξηση του pH (κατά 0.1-0.2), και τη μικροβιακή σταθερότητα των κρασιών, αφού εξαλείφει το μηλικό οξύ, το οποίο θα μπορούσε να είναι ένα πιθανό υπόστρωμα άνθρακα για τους μικροοργανισμούς. Έτσι, εξαφανίζεται το πιο

«σκληρό» στη γεύση μηλικό οξύ και παράγεται το πιο «μαλακό» γαλακτικό. Επιπλέον, μέσω αυτής παράγονται αρωματικές ενώσεις από σάκχαρα, τα οποία επιδρούν στο οργανοληπτικό προφίλ των κρασιών. Οι αλλαγές στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που θα αποφέρει κάθε φορά η μηλογαλακτική ζύμωση, εξαρτώνται από το στέλεχος του γαλακτικού βακτηρίου που θα την διεξάγει, τον τύπο του κρασιού και τον τρόπο οινοποίησης του, την γεύση και το άρωμά του, καθώς και την παρουσία των πρόδρομων αρωματικών ενώσεων. Η μηλογαλακτική ζύμωση, γενικά, οδηγεί στην αύξηση του χαρακτηριστικού αρώματος του βουτύρου, το μειωμένο χορτώδη χαρακτήρα, τη βελτίωση του φρουτώδη χαρακτήρα και τη μακρότερη επίγευση του κρασιού.

Η μηλογαλακτική ζύμωση, ως συνήθως, είναι επιθυμητή στις ψυχρότερες αμπελουργικές περιοχές, όπου τα σταφύλια έχουν υψηλή συγκέντρωση μηλικού οξέος, στα κρασιά που παλαιώνουν σε βαρέλια, σε αυτά που απαιτούν μεγάλης διάρκειας ωρίμανση σε φιάλες (π.χ. Σαμπάνια), ή σε κρασιά που απαιτείται ένα συγκεκριμένο οργανοληπτικό προφίλ (π.χ. Chardonnay, λευκοί οίνοι Βουργουνδίας και ερυθροί Μπορντώ). Στα λευκά και ροζέ κρασιά άμεσης κατανάλωσης, δεν είναι επιθυμητή, καθώς το μηλικό οξύ που περιέχουν (1-2.5 g/L) διατηρεί τη φρουτώδη γεύση και τη φρεσκάδα του νέου κρασιού.

Μόνο τα στελέχη των γαλακτικών βακτηρίων των γενών *Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Oenococcus* και *Pediococcus* είναι ανθεκτικά στα χαμηλά pH του οίνου, τις υψηλές συγκεντρώσεις θειώδη ανυδρίτη (50 ppm) και της αιθανόλης. Τα *Pediococcus damnosus*, *Leuconostoc mesenteroides* και *Oenococcus oeni* επικρατούν κατά τη διάρκεια της μηλογαλακτικής ζύμωσης. Παρ' όλα αυτά, προς το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης, η αυθόρμητη μηλογαλακτική ζύμωση διεξάγεται κυρίως από τα *O. oeni*, που ήταν γνωστά στο παρελθόν ως *Leuconostoc oenos*. Μη ελεγχόμενη μηλογαλακτική ζύμωση, ειδικά σε κρασιά με υψηλά pH στις θερμότερες αμπελουργικές περιοχές, όπου η συγκέντρωση του μηλικού οξέος είναι χαμηλή, μπορεί να επιφέρει την αλλοίωσή τους. Μπορεί να προκαλέσει μείωση του χρώματος των ερυθρών κρασιών έως και 30%, και παραγωγή βιογενών αμινών.

Ο εμβολιασμός με καθαρές καλλιέργειες μειώνει τον κίνδυνο της αλλοίωσης του κρασιού από άλλα γαλακτικά βακτήρια ή και βακτηριοφάγους, διασφαλίζοντας έτσι μία γρήγορη έναρξη της μηλογαλακτικής ζύμωσης, τον καλύτερο έλεγχο του ρυθμού της και της παραγωγής των αρωματικών ενώσεων, καθώς επίσης, μειώνει το κίνδυνο της παραγωγής βιογενών αμινών, που μπορούν να έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία. Έχουν αναπτυχθεί πολλά σκευάσματα γαλακτικών βακτηρίων, που κυκλοφορούν στο εμπόριο είτε λυοφιλιωμένα είτε κατεψυγμένα.

Το μηλικό οξύ σε χαμηλά pH μεταβολίζεται με υψηλό ρυθμό, ενώ ο μεταβολισμός των υπολειπόμενων σακχάρων προχωρά πολύ αργά. Η αναμενόμενη αύξηση του pH κατά την μηλογαλακτική ζύμωση, μειώνει την αποικοδόμηση του μηλικού οξέος ενώ αυξάνει την αποικοδόμηση των υδατανθράκων. Μετά την



εξαφάνιση του μηλικού οξέος, τα γαλακτικά βακτήρια προσβάλλουν το κιτρικό οξύ και σχηματίζουν οξικό οξύ, με αποτέλεσμα την μικρή αύξηση της πτητικής οξύτητας. Μόλις τελειώσει η μηλογαλακτική ζύμωση πρέπει αμέσως να προστεθεί στο κρασί θειώδης ανυδρίτης για την αναστολή της δράσης των γαλακτικών βακτηρίων, γιατί είναι δυνατόν να προσβάλλουν τα υπόλοιπα σάκχαρα (αραβινόζη, ξυλόζη), που δεν ζυμώνονται, τη γλυκερίνη, το τρυγικό και το κιτρικό οξύ και να δημιουργηθούν ασθένειες στο κρασί. Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί ο παράλληλος σχηματισμός και άλλων οξέων της αλειφατικής σειράς, όπως είναι το βουτυρικό και το μυρμηκικό οξύ.

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό, αλλά και την πραγματοποίηση της μηλογαλακτικής ζύμωσης είναι η θερμοκρασία, με βέλτιστη αυτή ανάμεσα στους 20 με 25 °C, η αιθανόλη, με μέγιστη τιμή τα 14% vol., το pH, όπου για μικρότερο του 3.5 επικρατούν στελέχη *O. oeni*, ενώ σε υψηλότερα στελέχη των γενών των *Lactobacillus* και *Pediococcus*, και ο θειώδης ανυδρίτης, με τα στελέχη του *O. oeni* να έχουν ανθεκτικότητα έως και 30 mg/L ελεύθερου (Bartowsky & Borneman 2011, Bauer & Dicks 2004) .

## 1.6. Το κρασί και τα οφέλη του στην υγεία

Η ευεργετική επίδραση του κρασιού στην υγεία έχει αναγνωριστεί εδώ και αιώνες. Ο Ιπποκράτης συνιστούσε ειδικά κρασιά ως αντιπυρετικά, διουρητικά ή απολυμαντικά πληγών, αλλά και ως διατροφικά πρόσθετα, ήδη από το 450 π.Χ. περίπου. Οι περισσότεροι παθογόνοι παράγοντες που απειλούν τον άνθρωπο εξουδετερώνονται ή εξαλείφονται από τα οξέα και την αιθανόλη του κρασιού. Για αυτούς τους λόγους, μέχρι τον 18<sup>ο</sup> αιώνα, το κρασί θεωρείτο ασφαλέστερο ποτό από το νερό.

Η τυπική διαίτα των κατοίκων της νότιας Γαλλίας περιλαμβάνει μεγάλες ποσότητες τυριών, βουτύρου, αυγών, κρεάτων και άλλων φαγητών με μεγάλη περιεκτικότητα σε λίπη και χοληστερόλη. Αν και θα έπρεπε αυτή η διαίτα να ευνοεί τις καρδιακές παθήσεις, εν τούτοις αποδείχθηκε ότι το ποσοστό τους ήταν εξαιρετικά χαμηλότερο αυτού των ΗΠΑ και αυτό ήταν το ονομαζόμενο «Γαλλικό Παράδοξο». Η τακτική, αλλά μέτρια κατανάλωση κρασιού αποκαλύφθηκε ότι ήταν ο καθοριστικός παράγοντας του Γαλλικού Παράδοξου. Η καθημερινή μέτρια κατανάλωση κόκκινου κρασιού δρα προστατευτικά και προληπτικά κατά της στεφανιαίας νόσου αλλά και σε πολλές μορφές καρκίνου. Τούτο οφείλεται στα φλαβονοειδή που περιέχονται στο κόκκινο κρασί, τα οποία ενεργούν ως αντιοξειδωτικά, εμποδίζοντας τις ελεύθερες ρίζες να βλάψουν τα κύτταρα. Κάποια ειδικά συστατικά των φλαβονοειδών αποδείχθηκε πρόσφατα ότι εμποδίζουν τη σκλήρυνση των αρτηριών.

Όπως απέδειξαν περισσότερες από 400 μελέτες σε όλο τον κόσμο, πολλές από αυτές μακροχρόνιες και σε μεγάλα δείγματα, άτομα βασικά υγιή που καταναλώνουν μέτριες ποσότητες κρασιού τακτικά, ζουν περισσότερο. Οι βασικοί ευεργετικοί

παράγοντες από την κατανάλωση του κρασιού, αποδείχτηκε ότι είναι το μέτρο και η τακτική και συστηματική κατανάλωσή του. Έτσι, το κρασί, κυρίως με τα φαινολικά συστατικά που περιέχει, έχει θετικές επιδράσεις στην καρδιά και στις καρδιαγγειακές παθήσεις, μειώνοντας τον κίνδυνο θανάτου από τη στεφανιαία νόσο, βοηθά στη ρύθμιση της πίεσης του αίματος, μειώνει τον κίνδυνο ανάπτυξης διαβήτη τύπου 2 και βελτιώνει τα επίπεδα της γλυκόζης στο αίμα. Επίσης, βοηθά τα άτομα που πάσχουν από αρθρίτιδες και δισκοπάθειες, και ανακουφίζει άμεσα από τη γρίπη και τη δυσκοιλιότητα.

Το κρασί σε μικρή ποσότητα, είναι ένα ήπιο ηρεμιστικό, που ελαττώνει το άγχος και περιορίζει την ένταση. Ως μέρος της καθημερινής διαίτας, το κρασί δρα ως ορεκτικό, και δίνει στο σώμα ενέργεια, ουσίες που υποβοηθούν την πέψη, μικρές ποσότητες βιταμινών, καθώς και αντιοξειδωτικές ουσίες όπως είναι η ρεσβερατρόλη, που περιέχεται στο κόκκινο κρασί. Έχει αποδειχθεί ότι η ρεσβερατρόλη εμποδίζει την ανάπτυξη μιας πρωτεΐνης που οδηγεί στην ασθένεια της καρδιακή ίνωσης, που ελαττώνει την αντλητική ικανότητα της καρδιάς όταν την χρειάζεται περισσότερο, δηλαδή σε περιπτώσεις άγχους. Μελέτες έδειξαν ότι η ρεσβερατρόλη επεκτείνει την ζωή των κυττάρων και δρα αντιγηραντικά. Έχει, επίσης, παρατηρηθεί πως αναστέλλει την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό των καρκινικών κυττάρων του μαστού, του παχέος εντέρου, του προστάτη και του στόματος. Καταπολεμά, επίσης, τον καρκίνο αναστέλλοντας μια πρωτεΐνη, την NF – kappaB, η οποία προστατεύει τα καρκινικά κύτταρα κατά την αντικαρκινική δράση της χημειοθεραπείας. Δρα ουσιαστικά ως αντιβιοτικό, που αποτρέπει τα υγιή κύτταρα να μετατραπούν σε καρκινικά και διακόπτει την εξάπλωση των κακοηθειών.

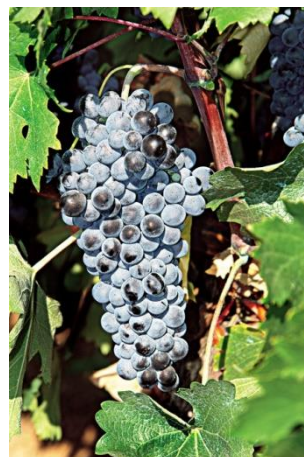
Τέλος, κρατώντας το κρασί στο στόμα ανεβάζουμε τη θερμοκρασία του, επιτρέποντας την απελευθέρωση όλων των αρωματικών στοιχείων της συγκεκριμένης ποικιλίας αλλά και την επαφή με όλα τα τμήματα της στοματικής κοιλότητας. Προκαλείται έτσι η αίσθηση της φυσικής απόλαυσης και η έκκριση σάλιου. Αυτή η διαδικασία διεγείρει τη ροή πεπτικών υγρών και ιδιαίτερα της πτυαλίνης, ενζύμου που βοηθά στην απορρόφηση από τον οργανισμό των υδατανθράκων και των αμυλούχων ουσιών, επιταχύνοντας την πέψη (Αναστασοπούλου & Σαββίδου 2012).

## **1.7. Η πρώτη ύλη της οινοποιίας**

Η πρώτη ύλη της οινοποιίας είναι τα κρασοστάφυλα. Οι ποικιλίες που καλλιεργούνται στην Ελλάδα είναι πολλές. Οι ιδιότητες και οι χαρακτήρες των ποικιλιών έχουν μεγάλη σημασία για την οινοβιομηχανία, αφού διαμορφώνουν την ποιότητα των κρασιών. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται ποικιλίες ενδογενείς, αλλά και άλλες ξενικής προέλευσης.

### 1.7.1. Ελληνικές ποικιλίες

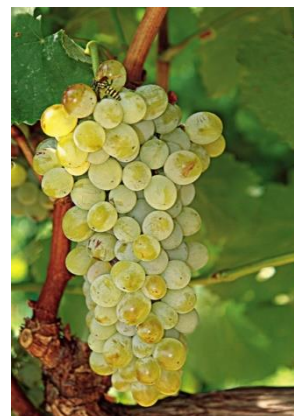
*Αγιωργίτικο*: Είναι μία από τις ευγενέστερες Ελληνικές ερυθρές ποικιλίες. Καλλιεργείται αποκλειστικά στην περιοχή της Νεμέας, λόγω της άριστης προσαρμογής της. Είναι πολυδύναμη ερυθρή ποικιλία, δηλαδή μπορεί να δώσει πάνω από ένα τύπο κρασιού. Σε περιοχές με μικρό υψόμετρο δίνει υψηλόβαθμα κρασιά καλής οξύτητας, με βαθύ ρουμπινί χρώμα, αρκετές ταννίνες και έντονα χαρακτηριστικά. *Αηδάνι*: Αιγαιοπελαγίτικη ποικιλία η οποία καλλιεργείται στις Κυκλάδες, ιδιαίτερα στη Νάξο, τη Σαντορίνη και την Πάρο. Υπάρχει λευκό και μαύρο αηδάνι. Είναι πολύ παλιά ποικιλία. Αναμειγνύεται με άλλες ποικιλίες για να τις εμπλουτίσει σε άρωμα, όπως το Ασύρτικο. Το Αηδάνι δίνει αρωματικό κρασί με μέτριο αλκοολικό βαθμό και μέτρια οξύτητα.



Εικόνα 4: Αγιωργίτικο

*Αθήρι*: Αιγαιοπελαγίτικη λευκή ποικιλία που καλλιεργείται στις Κυκλάδες, στα Δωδεκάνησα και στην Κρήτη. Το κρασί της έχει μέτριο αλκοολικό βαθμό, μικρή οξύτητα και ελαφρά αρώματα. Χρησιμοποιείται μόνη της ή μαζί με άλλες λευκές ποικιλίες, κυρίως με το Ασύρτικο της Σαντορίνης.

*Ασύρτικο*: Η πιο γνωστή πολυδύναμη ποικιλία του μεσογειακού χώρου. Καλλιεργείται κυρίως στη Σαντορίνη. Η καλλιέργειά της, όμως, επεκτάθηκε σε όλες τις περιοχές της ηπειρωτικής Ελλάδας. Προσαρμόζεται εύκολα σε διαφορετικές εδαφοκλιματικές απαιτήσεις. Δίνει κρασιά εξαιρετικής ποιότητας με υψηλή οξύτητα, υψηλό αλκοολικό βαθμό και χαρακτηριστικό άρωμα.



Εικόνα 5: Ασύρτικο

*Βηλάνα*: Σπουδαία λευκή ποικιλία της Κρήτης. Δίνει κρασιά της ονομασίας προέλευσης της περιοχής Πεζών με αρωματική ένταση, όγκο και οξύτητα. Όταν το φορτίο ανά πρέμνο είναι μικρό, δίνει μέτριο έως υψηλό αλκοολικό βαθμό και οξύτητα.

*Κοτσιφάλι*: Ερυθρή ποικιλία της Κρήτης. Καλλιεργείται στις Αρχάνες, τα Πεζά και το Ηράκλειο. Δίνει κρασιά με υψηλό αλκοολικό βαθμό, χαμηλή οξύτητα, ευχάριστη γεύση και άρωμα, αλλά μειονεκτεί στο χρώμα. Συνδυάζεται κατά την οινοποίηση με τη Μανδηλαριά για καλύτερο χρώμα.

*Μαλαγουζιά*: Λευκή ποικιλία με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Καλλιεργείται στη Μακεδονία, στη Στερεά Ελλάδα και στην Πελοπόννησο. Δίνει κρασιά με υψηλό αλκοολικό βαθμό, μέτρια οξύτητα και πλούσιο άρωμα.

*Μανδηλαριά:* Αιγαιοπελαγίτικη πολυδύναμη ερυθρή ποικιλία. Καλλιεργείται στις Κυκλάδες, στην Κρήτη και στα Δωδεκάνησα. Η καλλιέργειά της επεκτάθηκε στη Μακεδονία, στη Θεσσαλία και στην Πελοπόννησο. Είναι μία από τις πιο πλούσιες ποικιλίες σε χρώμα, γι' αυτό χρησιμοποιείται κατά την οινοποίηση σε συνδυασμό με άλλες ποικιλίες. Δίνει κρασιά μέτριου αλκοολικού βαθμού, μέτριας οξύτητας και πλούσια σε χρώμα.

*Μαυρούδι Θράκης:* Είναι ερυθρή ποικιλία και έχει γενετική συγγένεια με την ποικιλία Χονδρομαυρούδι της Αχαΐας και το Λιανομαυρούδι των Καλαβρύτων. Παράγει κρασί ερυθρομελανού χρώματος, με έντονα χαρακτηριστικά και πολλά οξέα. Χαρακτηρίζεται από τις πλούσιες γευστικές εντυπώσεις που αφήνει. Πρόκειται για ξεχασμένη ποικιλία, επειδή οινοποιείται μαζί με άλλες τοπικές ποικιλίες. Έχει μεγάλη αντοχή στον περονόσπορο.

*Μαυροδάφνη:* Πελοποννησιακή ερυθρή ποικιλία που καλλιεργείται πολύ στο νομό Αχαΐας. Διακρίνεται για το ξεχωριστό της άρωμα. Προσφέρει ένα τύπο κρασιού που με το πέρασμα του χρόνου εμφανίζει τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του. Δίνει κρασιά με υψηλό αλκοολικό βαθμό, μέτρια οξύτητα και χαρακτηριστικό άρωμα.

*Ξινόμαυρο:* Ερυθρή πολυδύναμη μακεδονική ποικιλία. Πρόκειται για την ευγενέστερη ερυθρή ποικιλία της Βόρειας Ελλάδας, που δίνει κρασιά με υψηλό αλκοολικό βαθμό, πλούσια σε άρωμα, με έντονο χρώμα και υψηλή οξύτητα.



Εικόνα 6: Ξινόμαυρο

*Ροδίτης:* Ποικιλία με πολλές παραλλαγές και με χρώμα από λευκό μέχρι ρόδινο. Είναι πολύ παλιά γηγενής ποικιλία, διαδεδομένη σε ολόκληρη την Ελλάδα. Δίνει ισορροπημένα κρασιά σε αλκοόλη και οξύτητα και ξεχωριστό άρωμα.

*Ρομπόλα:* Λευκή εκλεκτή ποικιλία των Ιόνιων Νησιών. Καλλιεργείται κυρίως στην Κεφαλονιά. Δίνει κρασιά με υψηλό αλκοολικό βαθμό, καλή οξύτητα και χαρακτηριστικό άρωμα.

*Σαββατιανό:* Η μεγαλύτερη σε καλλιέργεια ελληνική λευκή ποικιλία. Καλλιεργείται στην Αττική, την Εύβοια και την Βοιωτία. Δίνει κρασιά ισορροπημένα σε αλκοόλη και οξύτητα, εάν γίνει σωστός προσδιορισμός του τρύγου. Χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για την παραγωγή ρετσίνας.

*Φιλέρι:* Πολυδύναμη ποικιλία της Πελοποννήσου. Παρουσιάζεται σε μαύρα, άσπρα και ερυθρωπά σταφύλια και ονομάζεται Μαυροφίλερο, Ξανθοφίλερο και Μοσχοφίλερο αντίστοιχα. Δίνει κρασιά με υψηλό αλκοολικό τίτλο, καλή οξύτητα και χαρακτηριστικό άρωμα.

*Φωκιανό*: Ερυθρή ποικιλία με προέλευση τη Μικρά Ασία. Καλλιεργείται σε όλες της περιοχές της ηπειρωτικής και Νησιώτικης Ελλάδας. Δίνει κρασιά με μέτριο αλκοολικό βαθμό, μέτρια οξύτητα, φτωχά σε χρώμα (Τσέτουρας 2008).



Εικόνα 7: Μοσχοφίλερο

### 1.7.2. Ξένες ποικιλίες

*Grenache*: Ερυθρή μεσογειακή ποικιλία, ισπανικής καταγωγής. Καλλιεργείται σε ξηροθερμικές περιοχές. Είναι μία από τις καλύτερες ποικιλίες για κόκκινα κρασιά. Με μικρή στρεμματική απόδοση και στο κατάλληλο γι' αυτήν έδαφος, δίνει κρασί με φρουτώδη αρώματα, υψηλού αλκοολικού βαθμού και εξαιρετικής ποιότητας.

*Cabernet sauvignon*: Ερυθρή ποικιλία, από τις σημαντικότερες, η οποία συναντάται σ' όλες σχεδόν τις χώρες που παράγουν κρασί. Ωριμάζει σε θερμές σχετικά περιοχές και δίνει κρασί ταννικό, στυφό, με έντονο χρώμα, με μικρό αλκοολικό βαθμό και πολύπλοκο άρωμα. Η υπερωρίμανση των σταφυλιών έχει αρνητικές επιπτώσεις στην οξύτητα και το αρωματικό της δυναμικό. Το κρασί της απαιτεί μακρόχρονη παλαίωση. Το άρωμά του γίνεται όλο και πιο σύνθετο με την πάροδο του χρόνου.

*Merlot*: Ερυθρή ποικιλία με επιτυχία σε πολλές αμπελουργικές περιοχές του κόσμου. Είναι μία από τις πιο σημαντικές ποικιλίες, η οποία παράγει κρασί με υψηλό αλκοολικό βαθμό, με καλή οξύτητα, σώμα και έντονο άρωμα. Είναι κατάλληλο για παλαίωση. Ως βελτιωτική ποικιλία σε ανάμειξη με άλλα κρασιά, βελτιώνει το χρώμα τους, το άρωμά τους και επιταχύνει το χρόνο παλαίωσης.



Εικόνα 8: Merlot

*Pinot noir*: Πολυδύναμη πρώιμη ερυθρή ποικιλία που μπορεί να καλλιεργηθεί παντού με επιτυχία, δίνοντας κρασί πιο όξινο από το Cabernet, αλλά λιγότερο ταννικό. Το παραγόμενο κρασί μετά την παλαίωσή του έχει αρμονική σύνθεση, ευχάριστη γεύση και πλούσιο άρωμα.

*Chardonnay*: Πολυδύναμη πρώιμη λευκή ποικιλία, καλλιεργείται σε όλα τα γεωγραφικά διαμερίσματα της χώρας. Είναι η εκλεκτότερη και η γνωστότερη ποικιλία στον κόσμο για την παραγωγή λευκών ξηρών κρασιών. Το παραγόμενο λευκό κρασί είναι το πιο κατάλληλο για να ωριμάσει σε δρύινα βαρέλια. Παρουσιάζει ισορροπία μεταξύ της αλκοόλης και της οξύτητας, είναι πλούσιο σε σώμα, λιπαρό και ο αρωματικός του πλούτος είναι αντιστρόφως ανάλογος με την στρεμματική του απόδοση.

*Sinsaut* (Σενζώ): Ερυθρή μεσογειακή ποικιλία, καλλιεργείται κυρίως στη Μακεδονία και τη Θράκη. Ποικιλία με μεγάλη αντοχή στη ξηρασία, κατάλληλη για οινοποίηση και παρασκευή κρασιών εξαιρετικής ποιότητας. Η ποιότητα του κρασιού είναι καλή σε μικρές στρεμματικές αποδόσεις. Είναι πλούσια σε σάκχαρα, έχει μέτρια οξύτητα, καλό χρώμα, σώμα και ταννίνες.

*Syrah*: Ερυθρή ποικιλία εκλεκτής ποιότητας, αρκεί να είναι μικρή η παραγωγή σταφυλιών. Δίνει κρασί με υψηλό βαθμό, ταννικό, με πλούσιο άρωμα. Όταν χρησιμοποιείται μόνη της μπορεί να δώσει σπουδαία κρασιά, επιδεχόμενα παλαίωση.

*Sauvignon blanc*: Θεωρείται ότι είναι μία από τις πιο εκλεκτές λευκές ποικιλίες. Το παραγόμενο κρασί είναι αρωματικό, με λεπτή γεύση. Έχει χαμηλή οξύτητα και δεν συνδυάζεται στην οινοποίηση με ποικιλίες που έχουν λίγα οξέα. Δίνει ξηρά κρασιά που δέχονται αργή ωρίμανση.

*Traminer*: Λευκορόδινη ποικιλία ιταλικής προέλευσης. Στην Ελλάδα καλλιεργείται σε μικρή έκταση. Δίνει κρασιά με υψηλό αλκοολικό βαθμό, μέτρια οξύτητα και έντονο άρωμα, όταν είναι μικρή η απόδοση και σωστός ο βαθμός ωριμότητας (Τσέτουρας 2008).



Εικόνα 9: Gewurztraminer

## 2. Λευκή και Ερυθρή οινοποίηση

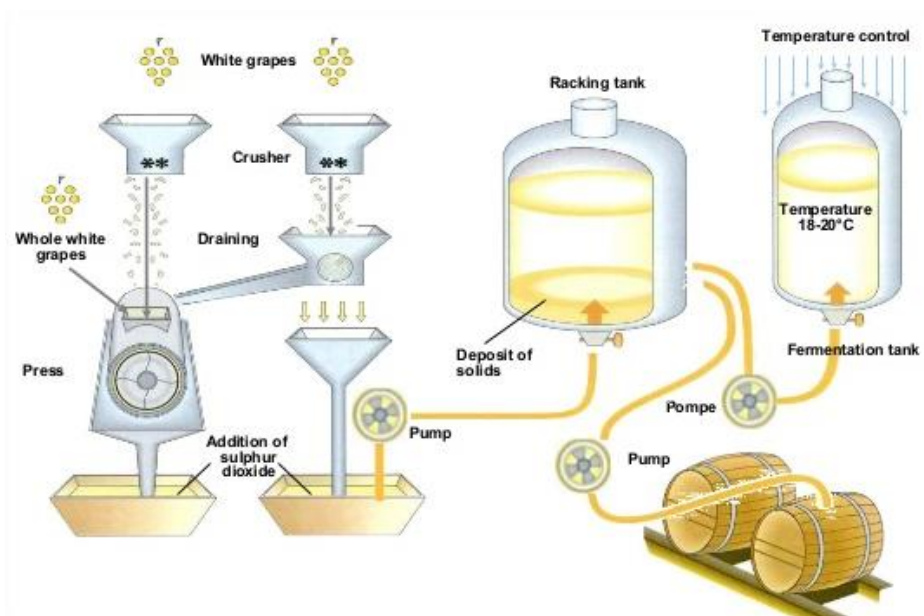
### 2.1. Λευκή οινοποίηση

Τα λευκά κρασιά, κατά γενικό κανόνα, παράγονται με τη ζύμωση του γλεύκους που προκύπτει από λευκά σταφύλια και η οποία συμβαίνει αποκλειστικά στο χυμό, χωρίς την παρουσία των στερεών συστατικών του σταφυλιού. Υπάρχουν, βέβαια, περιπτώσεις που το λευκό κρασί παράγεται από ερυθρά σταφύλια και περιπτώσεις όπου η ζύμωση μπορεί να γίνει παρουσία στεμφύλων λευκών ποικιλιών (Σουφλερός 2000).

#### 2.1.1. Κλασική λευκή οινοποίηση

Αρχικά γίνεται ο σωστός προσδιορισμός του τρύγου, όταν η περιεκτικότητα σε σάκχαρα και η ολική οξύτητα είναι στα επιθυμητά επίπεδα. Όταν η ολική οξύτητα βρίσκεται στα 6.5-7.5 g/L σε τρυγικό οξύ, η ζύμωση ευνοείται, καθώς ένα μεγάλος αριθμός παθογόνων και διαφόρων μικροοργανισμών που προκαλούν ασθένειες στα κρασιά δεν δρα σε αυτή την οξύτητα. Σημαντική παράμετρος για την έναρξη του τρύγου είναι, επίσης, η τιμή της ενεργής οξύτητας (pH). Στα γλεύκη που προέρχονται από σταφύλια επιθυμητής ωριμότητας, το pH κυμαίνεται μεταξύ 3.2 - 3.5. Στις τιμές

αυτές είναι δύσκολο να δράσουν βακτήρια ή άλλοι παθογόνοι μικροοργανισμοί. Οι διαφορές στις τιμές του pH παίζουν ρόλο στη γευστική ισορροπία των κρασιών και στην ποιότητά τους. Δύο κρασιά με την ίδια ολική οξύτητα μπορεί να έχουν διαφορετικό pH.



Εικόνα 10: Λευκή οινοποίηση

Στη λευκή οινοποίηση δεν αποχωρίζονται οι ράγες από τους βόστρυχους. Το κρασί από τα λευκά σταφύλια χωρίς απορραγισμό δεν παρουσιάζει θόλωμα. Όταν γίνεται απορραγισμός παρατηρείται οξειδωτικό θόλωμα στο λευκό κρασί, επειδή δεν προστατεύεται από τις ταννίνες. Το γλεύκος που προέρχεται από λευκά σταφύλια περιέχει δέκα φορές λιγότερες ταννίνες από το γλεύκος των ερυθρών σταφυλιών. Οι ταννίνες που περιέχονται στους βοστρύχους σε ποσοστά 2.5-3.5% έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Σε πολλά οινοποιεία, όμως, συνηθίζεται να γίνεται αποβοστρύχωση και στη λευκή και στην ερυθρή οινοποίηση (Τσέτουρας 2008).

Τα σταφύλια μετά την έκθλιψή τους, οδηγούνται στα στραγγιστήρια, όπου διαχωρίζονται τα στέμφυλα και οι βόστρυχοι από το γλεύκος. Το γλεύκος αυτό, του εκραγισμού χωρίς πίεση, αποτελεί τον πρόρρωγο, από το οποίο παρασκευάζονται τα κρασιά ποιότητας. Είναι το 50-60% του συνολικού γλεύκους. Βρίσκεται ακριβώς κάτω από το φλοιό, στη χυμώδη ζώνη της σάρκας. Τα στέμφυλα και οι βόστρυχοι, καθώς εξέρχονται από τα στραγγιστήρια, περιέχουν επί πλέον ποσότητα γλεύκους, το οποίο λαμβάνεται με συμπίεση στα ασυνεχή πνευματικά πιεστήρια. Τα ασυνεχή πιεστήρια θεωρούνται τα καλύτερα, επειδή η τροφοδότηση δεν είναι συνεχής, η συμπίεση γίνεται σε χαμηλές πιέσεις και σε χρονικά διαστήματα που καθορίζονται ανάλογα με την ποικιλία και την ωριμότητα των σταφυλιών. Από τις πρώτες πιέσεις, λαμβάνεται το γλεύκος που βρίσκεται στη μεσαία ζώνη της σάρκας. Περιέχει περισσότερα σάκχαρα και οξέα σε σχέση με τον πρόρρωγο και λιγότερους ευγενείς οργανοληπτικούς χαρακτήρες. Η παραλαβή του γίνεται με μικρές πιέσεις. Με

κατάλληλη επεξεργασία δίνει αξιόλογο κρασί. Από τις δεύτερες πιέσεις, λαμβάνεται το γλεύκος από τη κεντρική ζώνη της σάρκας, που περιέχει λιγότερα σάκχαρα, τα περισσότερα οξέα, έχει τραχύτητα και λίγους ευγενείς οργανοληπτικούς χαρακτήρες. Από το γλεύκος αυτό παρασκευάζονται κρασιά κοινής κατανάλωσης. Από τις τελευταίες πιέσεις, λαμβάνεται γλεύκος κατώτερης ποιότητας που δεν χρησιμοποιείται για την παραγωγή κρασιών.

Τα μέρη του γλεύκους που παραλήφθησαν με τις διαδοχικές πιέσεις διαχωρίζονται σε διαφορετικές δεξαμενές, και προστίθεται θειώδης ανυδρίτης που είναι απαραίτητος για την αναστολή της δράσης ανεπιθύμητων μικροοργανισμών, αλλά και για την προστασία από



Εικόνα 11: Πνευματικό συνεχές πιεστήριο κλειστού τύπου

οξειδώσεις, αφού η περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις, που προστατεύουν το γλεύκος από τα οξειδωτικά φαινόμενα, είναι πολύ μικρή. Οι δόσεις κυμαίνονται από 5 έως 20 g/hL, με τις μεγαλύτερες να προστίθενται στα γλεύκη των σταφυλιών που έχουν προσβληθεί από διάφορες ασθένειες και σε περιπτώσεις που η ζύμωση γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η προσθήκη θειώδη ανυδρίτη διευκολύνει και την απολάσπωση που ακολουθεί μετά από 12 μέχρι 24 ώρες, αφού καθυστερεί την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης.

Η απολάσπωση, η διεργασία δηλαδή κατά την οποία απομακρύνεται η οινολάσπη, κρίνεται απαραίτητη στη λευκή οينوποίηση για την ποιοτική βελτίωση των κρασιών. Η οινολάσπη αποτελείται από διάφορα κομματάκια των στερεών συστατικών του σταφυλιού, από χόματα, σκόνες, σάπιες ράγες που έχουν προσβληθεί από βοτρυτή, από πηκτινικές, πρωτεϊνικές και βλενωδείς ουσίες που καταβυθίζονται μαζί με τα άλατα και τις ταννίνες. Η απολάσπωση έχει μεγάλη επιτυχία όταν το γλεύκος εκτεθεί σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 10 °C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες η αλκοολική ζύμωση αργεί να ξεκινήσει και το γλεύκος έχει το χρόνο να ηρεμήσει και να καταβυθιστεί η οινολάσπη στον πυθμένα. Η απολάσπωση μπορεί να γίνει είτε με στατική απολάσπωση είτε με φυγοκέντριση είτε με επίπλευση.

Κατά την στατική απολάσπωση γίνεται μετάγγιση του καθαρού γλεύκους. Έχει το μειονέκτημα ότι χάνεται ποσότητα από το γλεύκος αλλά δεν απομακρύνονται οι ζύμες, και έτσι η αλκοολική ζύμωση αργότερα εξελίσσεται ικανοποιητικά. Η χρήση πηκτινολυτικών ενζύμων ευνοεί την στατική απολάσπωση, απομακρύνοντας τις πηκτινικές ουσίες που ενεργούν ως προστατευτικά κολλοειδή και εμποδίζουν την καταβύθιση των στερεών συστατικών. Ο όγκος της οινολάσπης αποτελεί το 5-10% του γλεύκους ή και περισσότερο. Η απολάσπωση με φυγοκέντριση γίνεται με φυγόκεντρους αμέσως μετά την εξαγωγή του γλεύκους ή την παραλαβή του μετά από



μερική απολάσπωση με τη στατική μέθοδο. Είναι γρήγορη μέθοδος, αλλά απαιτεί ακριβό εξοπλισμό. Δίνει καλά αποτελέσματα, αλλά δεν λαμβάνεται τόσο διαυγές γλεύκος, όπως από μία επιτυχημένη στατική απολάσπωση. Έχει το μειονέκτημα ότι αφαιρεί τις ζύμες. Κατά την απολάσπωση με επίπλευση διοχετεύεται αέριο άζωτο μέσα στη δεξαμενή με το γλεύκος, και δημιουργούνται σύνολα «σωματιδίων-αερίου», που ανέρχονται στην επιφάνεια. Έτσι, η οινολάσπη απομακρύνεται από το πάνω μέρος της δεξαμενής και όχι από τον πυθμένα. Έχει το πλεονέκτημα της προστασίας του γλεύκους από την οξείδωση, λόγω του αδρανούς αερίου.

Μετά την απολάσπωση ακολουθεί ο εμβολιασμός με καθαρή ζύμη 10 έως 20 g/hL. Οι κατάλληλες θερμοκρασίες ζύμωσης για την λευκή οينوποίηση είναι μεταξύ 16 και 20 °C. Δεν πρέπει η ζύμωση να πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες γιατί χάνονται τα φυσικά αρώματα του γλεύκους, τα οποία είναι πτητικά και το κρασί γίνεται ουδέτερο χωρίς άρωμα. Η αργή αλκοολική ζύμωση δίνει πιο αρωματικά κρασιά.

Μετά την αποζύμωση όλων των σακχάρων προσδιορίζεται η λήξη της αλκοολικής ζύμωσης με τη μέτρηση του ειδικού βάρους, με κατάλληλα διαβαθμισμένα αραιόμετρα. Για παράδειγμα, κρασιά με περιεκτικότητα σε αιθανόλη 11% v/v πρέπει να έχουν ειδικό βάρος 0.995, και με 12% v/v πρέπει να έχουν 0.994. Η λήξη της αλκοολικής ζύμωσης επιβεβαιώνεται με την μέτρηση των αναγόντων σακχάρων, των σακχάρων δηλαδή που δεν ζυμώνονται (κυρίως αποτελούνται από βινόζη και ξυλόζη), τα οποία έχουν περιεκτικότητα μικρότερη των 1.5 g/L στα λευκά κρασιά.

Στη συνέχεια, γίνεται μετάγγιση του κρασιού και προστίθεται θειώδης ανυδρίτης 8-10 g/hL με σκοπό να επιτευχθεί ελεύθερο θειώδες 30-40 mg/L. Με τη γρήγορη απομάκρυνση της οινολάσπης μετά την αλκοολική ζύμωση, αποφεύγεται η δημιουργία οσμών υδρόθειου. Ακολουθεί το απογέμισμα των δεξαμενών για την προστασία του κρασιού από το οξυγόνο του αέρα. Ύστερα από 15-20 ημέρες γίνεται μία δεύτερη μετάγγιση και διορθώνεται η ποσότητα του θειώδη ανυδρίτη. Ακολουθεί η διαύγαση, η σταθεροποίηση, η ήπια χρήση του δρύινου βαρελιού για την ωρίμανση, και η εμφιάλωση, όπως αναπτύσσονται στο υποκεφάλαιο 2.3. (Τσέτουρας 2008, Σουφλερός 2000).

### **2.1.2. Προζυμωτική εκχύλιση**

Στην τεχνική της προζυμωτικής εκχύλισης γίνεται εκχύλιση των υδατοδιαλυτών συστατικών του φλοιού των σταφυλιών, πριν την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης. Τα συστατικά αυτά περνούν στο γλεύκος, το οποίο στη συνέχεια ζυμώνεται. Τα στέμφυλα έρχονται σε επαφή με το γλεύκος και αυτό εμπλουτίζεται με συστατικά που βελτιώνουν το άρωμα, τη γεύση και το σώμα του κρασιού. Πάνω από 30 χρόνια διεξάγονται έρευνες πάνω στην προζυμωτική εκχύλιση για την βελτίωση της

ποιότητας των λευκών κρασιών. Έχει γίνει μία αναπόσπαστη διεργασία στις λευκές οινοποιήσεις στα περισσότερα οινοποιεία (Hernanz et al. 2007). Η προζυμωτική εκχύλιση εφαρμόζεται σε σταφύλια που προέρχονται από εκλεκτές λευκές ποικιλίες, ώριμα και απόλυτα υγιή, χωρίς παρασιτικές προσβολές. Τα σταφύλια πρέπει να έχουν ωριμάσει κατάλληλα γιατί οι φλοιοί των μη σωστά ωριμασμένων σταφυλιών προσδίδουν στο κρασί ένα χορτώδη χαρακτήρα, λόγω του μεγάλου ποσού C-6 συστατικών που περιέχουν (Gómez-Míguez et al. 2007). Σημαντική είναι, επίσης, η επίδραση στο αποτέλεσμα της εκχύλισης και δύο εξωτερικών παραγόντων, της διάρκειας και της θερμοκρασίας της προζυμωτικής εκχύλισης. Για την επιτυχία της, το οινοποιείο πρέπει να διαθέτει ειδικά κατασκευασμένα πνευματικά πιεστήρια κλειστού τύπου ή κατάλληλες μεταλλικές δεξαμενές. Επίσης, οι σωληνώσεις μεταφοράς του σταφυλοπολλτού πρέπει να βρίσκονται σε περιβάλλον αδρανούς αερίου, κατά προτίμηση διοξειδίου του άνθρακα (Τσέτουρας 2008).

Τα σταφύλια υπόκεινται σε αποβοστρύχωση και ελαφρό σπάσιμο των ραγών, χωρίς πίεση. Ο σταφυλοπολλτός μεταφέρεται στο χώρο εκχύλισης και προστίθεται θειώδης ανυδρίτης 5-10 g/hL. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης η θερμοκρασία του σταφυλοπολλτού πρέπει να είναι μικρότερη από 20 °C, ώστε να επιβραδυνθεί η έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης. Ο χρόνος παραμονής του γλεύκους ποικίλει και φτάνει μέχρι και τις 24 ώρες, ανάλογα με την ποικιλία, την ωριμότητα και την υγιεινή κατάσταση των σταφυλιών. Καλή υγιεινή κατάσταση και καλή ωριμότητα επιτρέπουν μεγαλύτερη διάρκεια εκχύλισης. Το Ασύρτικο δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε διάρκεια εκχύλισης 10 ωρών, η Μαλαγουζιά στις 16, το Chardonnay στις 12-16 και το Sauvignon blanc στις 18.

Μετά το διαχωρισμό του γλεύκους από τα στέμφυλα, ο οποίος γίνεται με το λιγότερο δυνατό αερισμό, τα στέμφυλα μεταφέρονται στο πιεστήριο για την παραλαβή και του υπόλοιπου γλεύκους. Ο πρόρρωγος που αποτελεί το 70% και η πρώτη πίεση συγκεντρώνονται μαζί. Ακολουθεί η στατική απολάσπωση του γλεύκους σε δύο φάσεις, η πρώτη γίνεται 4 ώρες μετά την παραλαβή του γλεύκους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η δεύτερη 18 ώρες μετά την παραλαβή του στους 5 °C. Στη συνέχεια, το γλεύκος εμβολιάζεται και ρυθμίζεται η θερμοκρασία ζύμωσης ώστε να μην ξεπερνά τους 18 °C. Μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης, προστίθεται θειώδης ανυδρίτης 5 g/hL και το κρασί παραμένει λίγες ημέρες με την οινολάσπη. Ακολουθεί η μετάγγιση του κρασιού και η διατήρησή του με τις υπόλοιπες οινολάσπες για χρονικό διάστημα περίπου δύο μηνών. Η διαδικασία συνεχίζεται με τη διαύγαση του κρασιού προσθέτοντας μπεντονίτη, τη σταθεροποίηση με ψύξη και την εμφιάλωση (Τσέτουρας 2008, Σουφλερός 2000).

Το γλεύκος και το κρασί που προκύπτουν από την προζυμωτική εκχύλιση, σε σχέση με αυτά από την κλασική λευκή οινοποίηση, έχουν αρκετές διαφορές. Η ολική οξύτητα του γλεύκους της προζυμωτικής εκχύλισης είναι μικρότερη και το pH μεγαλύτερο. Επίσης, αυξάνεται η συγκέντρωση του καλίου, ιδιαίτερα στις ποικιλίες

με χαμηλή οξύτητα. Υπάρχει αύξηση των αζωτούχων ενώσεων (αμινοξέα, πρωτεΐνες) και των ουδέτερων πολυσακχαριτών (Gómez-Míguez et al. 2007, Σουφλερός 2000).

Επίσης, παρατηρείται αύξηση και στην συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων του γλεύκους. Σημαντική αύξηση παρουσιάζουν κυρίως το καφεϊκό οξύ, αλλά και η κατεχίνη, το π-υδροξυβενζοϊκό οξύ, κάποιες υποκατεστημένες μορφές της κερκετίνης, το καφταρικό, το π-κουταρικό και το γαλλικό οξύ. Το φερουλικό οξύ έχει χαμηλή διάχυση στο γλεύκος. Το καφεϊκό οξύ θεωρείται ότι είναι ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό, το οποίο έχει ευεργετικές ιδιότητες για την υγεία του ανθρώπου. Η συνολική περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή είναι 7 φορές υψηλότερη στο γλεύκος με προζυμωτική εκχύλιση μεγάλης διάρκειας και χαμηλής θερμοκρασίας, σε σχέση με το γλεύκος χωρίς εκχύλιση. Η σημαντική αυτή διαφορά οφείλεται στο ότι αυτά τα συστατικά βρίσκονται κυρίως στους φλοιούς των σταφυλιών, και επομένως η εκχύλισή τους είναι εύκολη. Παρόλα αυτά, έχει βρεθεί ότι το φαινολικό φορτίο του τελικού κρασιού μειώνεται κατά τη διάρκεια της μετέπειτα οινοποίησης. Η μείωση αυτή είναι εμφανής στα κρασιά μεγάλης διάρκειας εκχύλισης (πάνω από 12 ώρες) και παρατηρείται κυρίως στις φλαβονοειδείς φαινόλες. Το ποσοστό της μείωσης αυτής μπορεί να φτάσει το 26% (Gómez-Míguez et al. 2007). Σε άλλη έρευνα που διεξήχθη, αποδείχτηκε ότι η προζυμωτική εκχύλιση σε λευκές ποικιλίες σταφυλιών της Ισπανίας, αποδίδει το υψηλότερο ποσό φαινολικών σε 6 ώρες εκχύλισης στους 10 °C, και μάλιστα το ποσό των φλαβονοειδών του κρασιού με αυτή τη προζυμωτική εκχύλιση ήταν 2.6 φορές μεγαλύτερο από αυτό του κρασιού που οινοποιήθηκε με τη κλασική μέθοδο (Hernanz et al. 2007).

Η επαφή των φλοιών με το γλεύκος ευνοεί την εκχύλιση προάγγελων αρωμάτων, που μετατρέπονται σε άρωμα κατά την αλκοολική ζύμωση και τη διατήρηση του κρασιού. Η εκχύλιση των αρωματικών ενώσεων είναι βραδύτερη από εκείνη ορισμένων άλλων συστατικών των φλοιών (κάλιο, φαινολικές ενώσεις), γεγονός που εξηγεί ότι οι πιο μακροχρόνιες εκχυλίσεις δίνουν καλύτερα αποτελέσματα. Το κρασί που έχει παρασκευασθεί με προζυμωτική εκχύλιση είναι πιο «μεστό» και δίνει δομή πιο πλούσια, σε σχέση με αυτά που προκύπτουν από την κλασική λευκή οινοποίηση. Τέλος, ευνοείται αισθητά η μηλογαλακτική ζύμωση. Συμπερασματικά, η διατήρηση του κρασιού αυτού σε φιάλες είναι συγκριτικά καλύτερη, διότι σημειώνεται βελτίωση της ποιότητας (Σουφλερός 2000).

## 2.2. Ερυθρή οινοποίηση

Τα κόκκινα κρασιά είναι κρασιά εκχύλισης. Η εκχύλιση είναι υπεύθυνη για τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους (χρώμα, άρωμα, γεύση), τα οποία τα διαφοροποιούν από τα λευκά κρασιά. Εμπλουτίζονται σε φαινολικά συστατικά (ανθοκυάνες και ταννίνες), τα οποία συμμετέχουν στο χρώμα και στη γενικότερη δομή των κόκκινων κρασιών, καθώς και σε αρωματικά συστατικά, αζωτούχες ενώσεις, πολυσακχαρίτες (κυρίως πηκτίνες), ανόργανα συστατικά και άλλα.

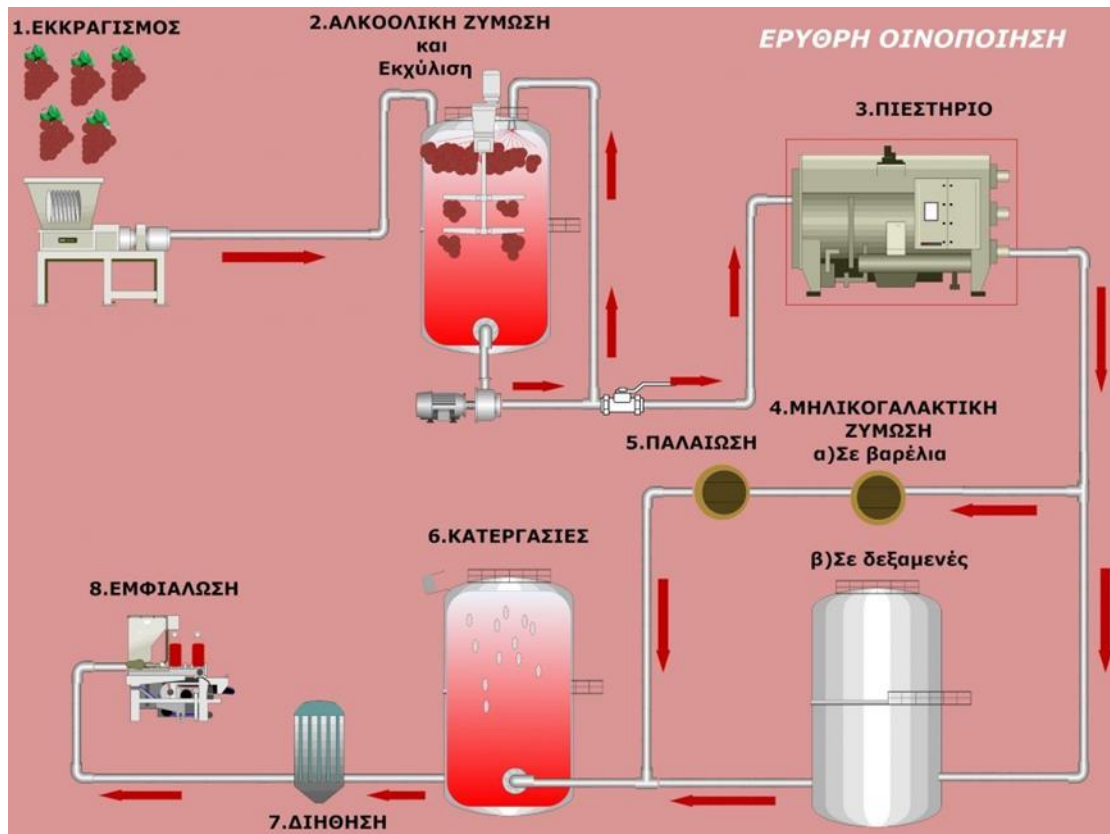
Ανάλογα με την ποιότητα των σταφυλιών και τον επιζητούμενο τύπο του κρασιού, η επαφή του γλεύκους με τα σταφύλια μπορεί να είναι μικρότερης ή μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας. Έτσι, τα πρώιμα κρασιά που καταναλώνονται νέα, πρέπει να διαθέτουν φρουτώδες άρωμα, χαρακτήρας που είναι αντιστρόφως ανάλογος με την περιεκτικότητά τους σε φαινολικά συστατικά. Αντίθετα, τα κρασιά παλαίωσης πρέπει να είναι πλούσια σε ταννίνες. Στη συμμετοχή, λοιπόν, των φλοιών στην ερυθρή οινοποίηση παίζει σημαντικό ρόλο η ποιότητα των σταφυλιών. Πράγματι, για τις ερυθρές ποικιλίες, η ωριμότητα του φλοιού επηρεάζεται περισσότερο, σε σχέση με την ωριμότητα του χυμού, από την ποικιλία, τις συνθήκες ωρίμανσης και την υγιεινή κατάσταση των σταφυλιών. Έτσι εξηγείται η μεγάλη διαφοροποίηση που υπάρχει στα κόκκινα κρασιά σε σχέση με τα λευκά, όσον αφορά το έτος συγκομιδής και τους αμπελώνες.

Οι φλοιοί, τα γίγαρτα και οι βόστρυχοι εφοδιάζουν το γλεύκος με διαφορετικά συστατικά, τόσο από χημική όσο και από γευστική άποψη. Οι βόστρυχοι δίνουν χορτώδεις οσμές, ενώ τα γίγαρτα προσδίδουν τραχύτητα. Η επαφή με τους φλοιούς έχει σαν αποτέλεσμα ένα εύπλαστο, αλλά ατελές κρασί. Ο συνδυασμός φλοιών και γιγάρτων οδηγεί σε πιο ισορροπημένο αποτέλεσμα. Τα φαινολικά συστατικά κάθε οργάνου επίσης διαφέρουν ανάλογα με την ποικιλία, το βαθμό ωριμότητας και τις συνθήκες ωρίμανσης. Επιπλέον, στο ίδιο όργανο, για παράδειγμα στο φλοιό, υπάρχουν, μαζί με τα φαινολικά συστατικά που είναι θετικά για την ποιότητα, και άλλες ενώσεις με χορτώδη και πικρή γεύση, και άλλες με οσμή φύλλων και αγουράδας. Το γεγονός ότι οι ενώσεις που είναι θετικές για την ποιότητα των παραγόμενων κρασιών εκχυλίζονται πρώτες, είναι μια ευτυχής συγκυρία. Συνεπώς, η διαδικασία της εκχύλισης θα πρέπει να γίνει κατά τέτοιο τρόπο ώστε να παραληφθούν μόνο εκείνα τα συστατικά που συνεισφέρουν στην ποιότητα, και όχι στο σύνολό τους (Συμεού 2010).

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι ερυθρής οινοποίησης, όπως η κλασική μέθοδος, με ή χωρίς τη χρήση εμπορικών σκευασμάτων ενζύμων, η προζυμωτική εκχύλιση «εν ψυχρά», η θερμοοινοποίηση και η μέθοδος της ανθρακικής αναεροβίωσης.

### **2.2.1. Κλασική ερυθρή οινοποίηση**

Αρχικά, πρέπει να γίνει σωστός προσδιορισμός του τρύγου, αφού έχει μεγάλη σημασία για τη γευστική ισορροπία του κρασιού. Η ερυθρή οινοποίηση ξεκινά με τον απορραγισμό και την έκθλιψη των σταφυλιών. Απορραγισμός είναι ο διαχωρισμός των ραγών από τους βοστρύχους με ειδικά μηχανήματα, τους αποβοστρυχωτές (Εικόνα 6), οι οποίοι σπάζουν τις ράγες, ώστε να προκύψει ο σταφυλοπολτός, δηλαδή το γλεύκος μαζί με στέμφυλα (φλοιοί και γίγαρτα). Εάν δεν γίνει ο απορραγισμός και παραμείνουν οι βόστρυχοι μέσα στον σταφυλοπολτό, το κρασί αποκτά χορτώδη χαρακτήρα. Μετά από το διαχωρισμό των βοστρύχων και την έκθλιψη, ο σταφυλοπολτός μεταφέρεται με αντλία στις δεξαμενές της ερυθρής οινοποίησης, όπου προστίθεται θειώδης ανυδρίτης, πριν ακόμη αρχίσει η αλκοολική ζύμωση.



Εικόνα 12: Ερυθρή οινοποίηση

Η ποσότητα του θειώδη ανυδρίτη που προστίθεται είναι 5-15 g/hL, και εξαρτάται από την υγεία των σταφυλιών, το βαθμό ωρίμανσης, τη θερμοκρασία, το pH του γλεύκος, τον τύπο του κρασιού που θα παρασκευασθεί, τις ιδιαιτερότητες της περιοχής και την επερχόμενη ή όχι πραγματοποίηση της μηλογαλακτικής ζύμωσης. Μόνο ο ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης προστατεύει το κρασί. Ο δεσμευμένος δεν παρέχει προστασία. Όταν η προσθήκη γίνει πριν τη ζύμωση, δεσμεύεται από τα σάκχαρα, και κατά την μετατροπή τους σε αλκοόλη, ο θειώδης ανυδρίτης απελευθερώνεται προοδευτικά και έτσι προσφέρει προστασία καθ' όλη τη διάρκεια της ζύμωσης.

Η ζύμωση μπορεί να γίνει είτε φυσική, με τις ζύμες που ήδη βρίσκονται στα σταφύλια, είτε ελεγχόμενη, με διάφορα στελέχη που κυκλοφορούν στο εμπόριο, για τη προκαθορισμένη έναρξη, την ταχύτητα και την αποτελεσματικότητα της αλκοολικής ζύμωσης.

Ο χρόνος παραμονής του γλεύκος με τα στέμφυλα, δεν μπορεί να στηριχθεί σε ορισμένους κανόνες. Είναι πολλοί οι παράγοντες που παίζουν ρόλο. Η διάρκεια της εκχύλισης και άρα η χρονική στιγμή του διαχωρισμού των στεμφύλων από το γλεύκος μπορεί να διακριθεί σε τρεις περιπτώσεις. Πρώτον, το γλεύκος μπορεί να διαχωρισθεί πριν το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης. Η μέθοδος αυτή έχει σκοπό να ελαχιστοποιήσει τους κινδύνους που εμφανίζονται προς το τέλος της ζύμωσης, απομακρύνοντας την μεγαλύτερη ποσότητα των βακτηρίων. Συνήθως γίνεται, όταν η

πυκνότητα του γλεύκους είναι 2-3 °Baumè, δηλαδή ειδικό βάρος 1.051 - 1.020. Ο διαχωρισμός μπορεί να γίνει και πιο νωρίς, ανάλογα με τον τύπο του κρασιού που θα παραχθεί, όπως είναι τα κρασιά που δεν προορίζονται για παλαίωση. Η δεύτερη περίπτωση είναι αυτή του διαχωρισμού του γλεύκους αμέσως μετά τη λήξη της αλκοολικής ζύμωσης, όταν δηλαδή έχουν αποζυμωθεί όλα τα σάκχαρα του γλεύκους. Τέλος, ο διαχωρισμός μπορεί να γίνει λίγες ημέρες μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης. Έτσι τα κόκκινα κρασιά είναι πλούσια σε ταννίνες και αντέχουν στο χρόνο. Υπάρχει, όμως, ο κίνδυνος της οξειδωσης των στεμφύλων από το οξυγόνο του αέρα. Γι' αυτό το λόγο, η οινοποίηση αυτή γίνεται μόνο σε κλειστές δεξαμενές.

Ο διαχωρισμός του ημιζυμωμένου γλεύκους ή του κρασιού από τα στέμφυλα, δίνει το γλεύκος ή το κρασί εκροής. Ακολουθεί η πίεση των στεμφύλων στα πιεστήρια, που δίνει το γλεύκος ή το κρασί πίεσης και αποτελεί το 15% του συνολικού όγκου του κρασιού. Αν τα σταφύλια προέρχονται από εκλεκτές ποικιλίες, η πρώτη πίεση δίνει κρασιά πλούσια σε άρωμα και χρώμα, όχι πολύ στυφά και μπορούν να αναμειχθούν με τα κρασιά εκροής. Από τη δεύτερη και τρίτη πίεση, λαμβάνονται κρασιά χορτώδη, με πολύ στυφή γεύση και έχουν τόση κακή ποιότητα, όσο πιο κοινή η ποικιλία του σταφυλιού.

Μετά το διαχωρισμό το ημιζυμωμένο γλεύκος μεταφέρεται σε καθαρές δεξαμενές, όπου θα ολοκληρωθεί η ζύμωση. Η ζύμωση εξελίσσεται κανονικά, όταν η θερμοκρασία διατηρείται στα κατάλληλα επίπεδα για την ερυθρή οινοποίηση που είναι 25-30 °C. Οι δεξαμενές που χρησιμοποιούνται έχουν μανδύα ψύξης, όπου μέσα του ρέει ψυκτικό υγρό για την ρύθμιση της θερμοκρασίας στα επιθυμητά επίπεδα.

Όταν τελειώσει η αλκοολική ζύμωση τα ανάγοντα σάκχαρα είναι λιγότερα από 2 g/L. Διαφορετικά, το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης διαπιστώνεται με την μέτρηση του ειδικού βάρους. Υπάρχουν πίνακες που αντιστοιχίζουν τους αλκοολικούς βαθμούς του κρασιού και το ειδικό βάρος. Για παράδειγμα, κρασιά με περιεκτικότητα σε αιθανόλη 12% v/v πρέπει να έχουν ειδικό βάρος 0.994, και με 13% v/v πρέπει να έχουν 0.993. Στη συνέχεια, προστίθεται θειώδης ανυδρίτης και το κρασί προστατεύεται από τον αέρα, για την αποφυγή των οξειδωτικών φαινομένων.

Μετά την αλκοολική ζύμωση, και εφόσον δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες (μικρές ποσότητες θείωσης, κατάλληλη θερμοκρασία κ.α.) πραγματοποιείται η μηλογαλακτική ζύμωση, η μετατροπή δηλαδή του μηλικού οξέος σε γαλακτικό οξύ, από τα γαλακτικά βακτήρια που βρίσκονται στις οινολάσπες. Είναι επιθυμητή στα κρασιά που έχουν μεγάλη οξύτητα, γιατί γίνονται πιο ευχάριστα και βελτιώνεται τη ποιότητά τους. Όταν η θερμοκρασία είναι ευνοϊκή 21-27 °C, η ζύμωση τελειώνει γρήγορα μέσα σε λίγες μέρες. Εάν οι θερμοκρασίες είναι χαμηλές, η ζύμωση γίνεται βραδεία ή διακόπτεται ή παρατείνεται για πολλούς μήνες.

Μετά το τέλος της μηλογαλακτικής ζύμωσης, το κρασί μεταγγίζεται αμέσως και προστίθενται 5 g/hL θειώδη ανυδρίτη, για την αναστολή της δράσης των γαλακτικών

βακτηρίων. Ακολουθεί η διαύγαση και η σταθεροποίηση, όπως θα αναπτυχθούν στο κεφάλαιο 2.3., και στη συνέχεια η ωρίμανση σε δρύινα βαρέλια και η παλαίωση σε φιάλες (Τσέτουρας 2008, Σουφλερός 2000).

### 2.2.2. Θερμοινοποίηση

Η οινοποίηση με θέρμανση του σταφυλοπολτού είναι ένας τρόπος παρασκευής κόκκινων κρασιών με σκοπό τη γρήγορη διάχυση των χρωστικών και των φαινολικών ενώσεων του σταφυλιού, πριν ακόμα αρχίσει η αλκοολική ζύμωση. Τα σταφύλια μετά την αποβοστρύχωση και την έκθλιψη, θερμαίνονται με ειδικούς εναλλάκτες θερμότητας ταχείας θέρμανσης, σε θερμοκρασίες 70-80 °C για λίγα λεπτά της ώρας. Έτσι, καταστρέφονται οι κυτταρικές μεμβράνες με αποτέλεσμα τη διάχυση των φαινολικών συστατικών στο γλεύκος. Το μέγιστο της διάχυσης επιτυγχάνεται στους 70 °C μέσα σε πέντε λεπτά και στους 80 °C μέσα σε δύο λεπτά. Κατά την θερμοινοποίηση, με την ταχεία θέρμανση, αποφεύγονται οι θερμοκρασίες των 40-50 °C, όπου τα οξειδωτικά ένζυμα έχουν την εντονότερη δράση. Εάν η θέρμανση γίνει αργά, τα οξειδωτικά ένζυμα μπορούν να δράσουν εύκολα. Για την παρεμπόδιση της λακκάσης, του οξειδωτικού ενζύμου του *Botrytis cinerea*, απαιτείται θερμοκρασία 75 °C. Για την παρεμπόδιση της τυροσινάσης, του ενζύμου των σταφυλιών που μπορεί να προκαλέσει οξείδωση των φαινολικών ενώσεων, αρκεί η προσθήκη θειώδη ανυδρίτη. Στη λακκάση, αντίθετα, η προσθήκη θειώδη ανυδρίτη ακόμη και σε μεγάλες ποσότητες της τάξης των 20 g/hL, επιφέρει μόνο περιορισμένη αναστολή στη δράση της. Με τη βοήθεια της αλκοόλης, όμως, προκαλείται η απενεργοποίηση του ενζύμου μέσα σε λίγες μέρες.

Η αλκοολική ζύμωση γίνεται μετά το διαχωρισμό του γλεύκους από τα στέμφυλα. Αρχικά, διαχωρίζεται το γλεύκος εκροής και τα στέμφυλα πιέζονται στο πιεστήριο και λαμβάνεται το γλεύκος πίεσης. Και τα δύο αυτά γλεύκη είναι έντονα κόκκινα, αλλά το γλεύκος εκροής παρουσιάζει υψηλότερη ποιότητα. Εφόσον τα στέμφυλα έχουν διαχωριστεί, και δεν θα γίνει περαιτέρω εκχύλιση, η αλκοολική ζύμωση πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες 18-20 °C, με σκοπό να ελαττωθεί η απώλεια των πτητικών συστατικών που σχηματίζονται και δίνουν τα δευτερεύοντα αρώματα του κρασιού. Αμέσως μετά τη ψύξη το γλεύκος εμβολιάζεται με καθαρή καλλιέργεια ζυμομυκήτων. Εάν καθυστερήσει η έναρξη της ζύμωσης, υπάρχει κίνδυνος εμφάνισης της γαλακτικής ασθένειας. Αφού ζυμωθούν όλα τα σάκχαρα, η μηλογαλακτική ζύμωση τελειώνει γρήγορα (Τσέτουρας 2008).

Επίσης, μπορεί να γίνει ολικός ή μερικός αποχωρισμός του παραγόμενου κατά την έκθλιψη γλεύκους, ο οποίος χωρίς να υποστεί τη θερμική επεξεργασία, οδηγείται στη δεξαμενή ζύμωσης. Εκεί αναμιγνύεται με το γλεύκος που προκύπτει από την πίεση του σταφυλοπολτού, ο οποίος έχει ήδη περάσει από τον εναλλάκτη θερμότητας. Ο ολικός ή μερικός διαχωρισμός του γλεύκους, πριν την θέρμανση του σταφυλοπολτού, έχει ως πλεονέκτημα την πραγματοποίηση της φυσικής διαύγασης του κρασιού. Πράγματι, τα φυσικά πηκτινολητικά ένζυμα του γλεύκους, τα οποία διαφεύγουν την αδρανοποίηση, συμβάλλουν στη διαύγαση του κρασιού.

Μία άλλη εναλλακτική διαδικασία είναι η θέρμανση ολόκληρων των σταφυλιών, χωρίς να υποστούν καμία μηχανική επεξεργασία, συνίσταται στην εκπομπή υδρατμών 100 °C πάνω σε ολόκληρα σταφύλια για 3 λεπτά. Στη συνέχεια ακολουθεί η έκθλιψη και η αποβοστρύχώσή τους. Η επερχόμενη αλκοολική ζύμωση εφαρμόζεται συνήθως κατά το πρότυπο της κλασικής ερυθρής οινοποίησης. Αν η ζύμωση γίνει όπως στη λευκή οινοποίηση, δηλαδή μετά την πίεση του σταφυλοπολλτού, οι οργανοληπτικοί χαρακτήρες του παραγόμενου κρασιού μοιάζουν με εκείνους των ροζέ. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι η θερμοκρασία στο εσωτερικό της σάρκας διατηρείται χαμηλή (32 °C), με αποτέλεσμα να μην αδρανοποιηθούν τα πηκτινολυτικά ένζυμα που προκαλούν τη διαύγαση των κρασιών. Η θέρμανση ολόκληρων σταφυλιών ενδείκνυται, επίσης, για τις περιπτώσεις εκείνες που τα σταφύλια έχουν προσβληθεί από σήψη.

Η θερμοοινοποίηση προσφέρει ταχεία εκχύλιση των χρωστικών ουσιών, αδρανοποίηση των οξειδωτικών ενζύμων του *Botrytis cinerea*, επιτάχυνση και υποβοήθηση των ζυμώσεων και βελτίωση της σύστασης του κρασιού, ενώ αντίθετα μπορεί να υποβαθμίσει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, να εμπλουτίσει το γλεύκος σε κάλιο, νάτριο, ασβέστιο, σίδηρο και άλλα στοιχεία και να αδρανοποιήσει τα πηκτινολυτικά ένζυμα. Επίσης, οι χρωστικές ουσίες που εκχυλίζονται είναι ασταθείς και κατά τη διάρκεια της διατήρησης του κρασιού μειώνονται. Έτσι μετά την παλαίωση ενός έτους, ουσιαστικά δεν υπάρχει διαφορά ως προς το χρώμα ανάμεσα σε κρασιά που παράγονται με την κλασική οινοποίηση και τη θερμοοινοποίηση (Σουφλερός 2000).

### 2.2.3. Ανθρακική αναεροβίωση

Στη μέθοδο της ανθρακικής αναεροβίωσης ολόκληρα τα σταφύλια, με άθικτες τις ράγες και τους βοστρύχους, τοποθετούνται στις δεξαμενές ζύμωσης, οπότε ένα ποσοστό από τις ράγες θλίβεται και οι υπόλοιπες μένουν άθικτες. Η μέθοδος αυτή είναι μια διαφορετική τεχνική οινοποίησης και δεν είναι δυνατό να συγκριθεί με την κλασική ερυθρή οινοποίηση. Διαχειρίζεται διαφορετικά φαινόμενα και αξιοποιεί καλύτερα ερυθρές ποικιλίες που έχουν ακατάλληλο ποιοτικό δυναμικό για την ανάπτυξη αρωματικών χαρακτήρων με την κλασική ερυθρή οινοποίηση. Στην κλασική ερυθρή οινοποίηση το γλεύκος παίρνει από τους φλοιούς και από τα γίγαρτα διάφορα συστατικά, οπότε γίνεται εκχύλιση, ενώ σε αυτή την τεχνική, όπου οι άθικτες ράγες βρίσκονται σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα, γίνεται διάχυση των διαφόρων συστατικών μέσα από τις κυτταρικές μεμβράνες. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός χαρακτηριστικού αρώματος που οφείλεται στην ενδοκυτταρική ζύμωση.

Η μέθοδος της ανθρακικής αναεροβίωσης περιλαμβάνει τη χρήση φαρδιών και κοντών μεταλλικών δεξαμενών μικρής χωρητικότητας, οι οποίες αντέχουν στις πιέσεις του διοξειδίου του άνθρακα. Αφού τα σταφύλια μπουν στις δεξαμενές, απομακρύνεται ο αέρας και γεμίζονται με διοξείδιο του άνθρακα από μία φιάλη υπό πίεση ή από γειτονικές δεξαμενές που βρίσκονται σε έντονη ζύμωση ή ακόμα και από



την ίδια τη δεξαμενή, στην οποία πριν τα σταφύλια προστέθηκε γλεύκος που ζυμώνει σε ποσότητα ίση με το 10% του όγκου της. Οι δεξαμενές γεμίζονται και κλείνονται ερμητικά. Η προσθήκη θειώδη ανυδρίτη δεν είναι απαραίτητη, αλλά συνήθως χρησιμοποιείται μία δόση των 3-8 g/hL.

Το διοξείδιο του άνθρακα διώχνει τον αέρα, και έτσι οι ράγες που δεν έχουν σπάσει βρίσκονται σε αναερόβιες συνθήκες, άλλες στον πυθμένα βυθισμένες μέσα στο γλεύκος και άλλες στο αναερόβιο περιβάλλον του διοξειδίου του άνθρακα. Οι ράγες εμποτίζονται με το διοξείδιο του άνθρακα και με την επίδραση ενζυμικών συστημάτων που υπάρχουν μέσα στη ράγα, γίνεται διάχυση διαφόρων συστατικών από το φλοιό προς τη σάρκα. Πραγματοποιείται, δηλαδή, μία ενδοκυτταρική ζύμωση (αλκοολική ζύμωση των σακχάρων και του μηλικού οξέος για την παραγωγή αιθανόλης), που γίνεται μόνο με την επίδραση των ενζύμων της ράγας, ενώ η αλκοολική ζύμωση των σακχάρων του γλεύκους γίνεται μέσα στα κύτταρα της ζύμης με τη βοήθεια των δικών τους ενζύμων.

Ο χρόνος παραμονής των σταφυλιών στο αναερόβιο περιβάλλον εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία. Όταν βρίσκονται στους 25-28 °C η διάρκεια παραμονής είναι περίπου 8 ημέρες, στους 20 °C περίπου 15 ημέρες, ενώ στους 30-32 °C ο χρόνος παραμονής μειώνεται στις 7 ημέρες. Για τον διαχωρισμό, το γλεύκος που συγκεντρώθηκε στον πυθμένα λαμβάνεται με εκροή. Το γλεύκος αυτό συνήθως περιέχει λίγα γραμμάρια αζύμωτα σάκχαρα, οπότε μεταφέρεται σε δεξαμενές για την αποζύμωση. Το προϊόν της εκροής είναι το 40-60% του συνολικού όγκου. Στη συνέχεια, τα σταφύλια μεταφέρονται σε ασυνεχή πιεστήρια, απ' όπου λαμβάνεται το γλεύκος πίεσης, το οποίο ξεχωρίζει για τους χαρακτήρες της ενδοκυτταρικής ζύμωσης. Προστίθεται θειώδης ανυδρίτης στο γλεύκος πίεσης, εμβολιάζεται με ζυμομύκητες και ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους 18-20 °C, ώστε να διατηρηθούν τα αρωματικά συστατικά. Η αλκοολική και η μηλογαλακτική ζύμωση εξελίσσονται ταχύτερα απ' ό,τι στην κλασική ερυθρή οινοποίηση.

Μετά το τέλος των ζυμώσεων αποφασίζεται σε ποια αναλογία θα αναμειχθεί το κρασί εκροής με το κρασί πίεσης, ώστε να προκύψει κρασί με τα χαρακτηριστικά της οινοποίησης με εκχύλιση σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα. Τα κρασιά που παρασκευάζονται με αυτή τη μέθοδο είναι κυρίως κόκκινα, αλλά μπορούν να παραχθούν επίσης ροζέ και λευκά. Για ροζέ χρειάζονται 60 ώρες ενδοκυτταρικής ζύμωσης και για τα λευκά περίπου 48. Στα κόκκινα κρασιά που προκύπτουν έχουν εκχυλιστεί ανεπαρκείς χρωστικές και άλλα συστατικά, και δεν μπορούν να παλαιωθούν (Τσέτουρας 2008, Σουφλερός 2000).

## 2.3. Διεργασίες μετά την οινοποίηση

### 2.3.1. Μετάγγιση

Μετάγγιση είναι ο διαχωρισμός του κρασιού από τις οινολάσπες που καθιζάνουν στα δοχεία ζύμωσης. Οι οινολάσπες περιέχουν ζυμομύκητες, υπολείμματα ραγών, βακτηρίδια, λευκωματοειδής ουσίες, ταννοειδής ουσίες, πηκτινικές ύλες, πρωτεϊνικές, δεσικές και χρωστικές ύλες, κρυστάλλους όξινου τρυγικού καλίου και τρυγικού ασβεστίου κ.α.. Λόγω της σύνθεσης της οινολάσπης, αν δεν απομακρυνθεί έγκαιρα, μπορεί αργότερα να αναπτυχθούν ασθένειες και θολώματα στο κρασί, καθώς και δυσάρεστες οσμές.

Η πρώτη μετάγγιση γίνεται λίγες μέρες μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης ή λίγο αργότερα. Γίνεται παρουσία αέρα, έτσι ώστε να εμπλουτισθεί το κρασί με οξυγόνο (2-3 cm<sup>3</sup>/L), το οποίο συντελεί στην οξείδωση ορισμένων αναγωγικών ουσιών του κρασιού και παίζει σπουδαίο ρόλο στην εξέλιξη και σταθεροποίησή του. Επίσης, διαφεύγει το διοξείδιο του άνθρακα και ταυτόχρονα το κρασί απαλλάσσεται από ορισμένα συστατικά του αρώματος των ζυμώνσεων (δευτερεύον άρωμα). Μετά τη πρώτη μετάγγιση, οι δεξαμενές απογεμίζονται, για να αποφευχθεί η επαφή του κρασιού με τον αέρα που θα δημιουργούσε ξυνίσματα. Οι άλλες μεταγγίσεις που ακολουθούν γίνονται απουσία αέρα, επειδή το οξυγόνο του αέρα προκαλεί αλλοιώσεις που δε διορθώνονται. (Τσέτουρας 2008, Σουφλερός 2000).

### 2.3.2. Διαύγαση

Με τη μετάγγιση του κρασιού απομακρύνονται τα βαριά συστατικά που κατακάθονται στον πυθμένα της δεξαμενής και έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από το ειδικό βάρος του κρασιού. Με τη φυσική καταβύθιση όμως, η διαύγαση δεν είναι τέλεια, αφού απομακρύνεται μόνο ένα μέρος από τα βακτήρια και τις χρωστικές ύλες. Έτσι, γίνεται διαύγαση με τεχνητά μέσα. Η διαύγαση ή το κολλάρισμα συνίσταται στην ενσωμάτωση σε ένα κρασί λιγότερο ή περισσότερο θολό ή ασταθές, μίας ουσίας ικανής να καταβυθίσει τα αιωρούμενα σωματίδια. Με τη διαύγαση του κρασιού επιτυγχάνεται η σταθεροποίησή του παρεμποδίζοντας ή ευνοώντας την καταβύθιση ορισμένων κολλοειδών ουσιών, που είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία θολώματος, ύστερα από μερικούς μήνες ή ακόμα και ύστερα από δύο έως τρία χρόνια για τις χρωστικές. Επίσης, με τη διαύγαση βελτιώνεται ο οργανοληπτικός χαρακτήρας των κρασιών και διευκολύνονται οι μεταγενέστερες κατεργασίες (π.χ. διήθηση, ψύξη).

Το κολλάρισμα μπορεί να γίνει με οργανικά ή ανόργανα διαυγαστικά μέσα. Τα οργανικά διαυγαστικά μέσα είναι πρωτεϊνικής φύσης και δημιουργούν σύμπλοκα με τις ταννίνες του κρασιού. Σε αυτά ανήκουν η ζελατίνη (συγκριτικά με τα άλλα δεσμεύει το μεγαλύτερο ποσό ταννίνης και χρησιμοποιείται στα κόκκινα κρασιά), η ιχθυόκολλα (χρησιμοποιείται στα λευκά κρασιά που είναι φτωχά σε ταννίνες), η

αλβουμίνη αυγού (σε λευκά και κόκκινα κρασιά) και αίματος (σε ταννικά κόκκινα κρασιά), η καζεΐνη και τα καζεϊνικά άλατα (στα λευκά κρασιά, τα οποία τα αποχρωματίζει κιόλας) και τα αλγινικά άλατα (αποκλειστικά στα αφρώδη κρασιά). Στα ανόργανα διαυγαστικά μέσα ανήκει ο ευρέως χρησιμοποιούμενος μπεντονίτης, ένα είδος κολλοειδούς αργίλου. Είναι κόλλα με αρνητικό φορτίο και έχει άριστα αποτελέσματα. Δε δημιουργεί καμία αλλοίωση στο κρασί. Απορροφά μόνο νερό και διογκώνεται κατά 8 με 10 φορές. Μπορεί να προστεθεί σε κρασί, αλλά και σε γλεύκη που ζυμώνουν.

Στο εμπόριο υπάρχουν και πρόσθετα βοηθητικά διαύγασης. Χρησιμοποιείται οινολογική ταννίνη στα λευκά κρασιά για την απομάκρυνση της περίσσειας των πρωτεϊνών ή μαζί με τη ζελατίνη. Το σιδηροκυανούχο κάλιο απομακρύνει την περίσσεια σιδήρου σε ένα λευκό ή ροζέ κρασί. Η πολυβυνιλοπολυπυρολιδόνη (PVPP) χρησιμοποιείται για τη διαύγαση των ερυθρών κρασιών, αλλά και για την πρόληψη κιτρινίσματος στα λευκά.

Για την απομάκρυνση των σωματιδίων και της κόλλας, μετά το κολλάρισμα ακολουθεί διαύγαση με φυγοκέντρηση ή φιλτράρισμα. Ως υλικά για το φιλτράρισμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν κυτταρίνη, γη διατόμων και περλίτης (πέτρωμα το οποίο αποτελείται από πυριτικό άργιλλο). Υπάρχουν φίλτρα γης διατόμων, με πλάκες που χρησιμοποιούν φιλτρόχαρτα, και φίλτρα με μεμβράνες (Τσέτουρας 2008).

Οι πηκτινικοί και άλλοι πολυσακχαρίτες μπορεί να προκαλέσουν δυσκολίες κατά τη διεξαγωγή του φιλτραρίσματος, αλλά και να δημιουργήσουν θόλωμα. Οι πολυσακχαρίτες δρουν σαν προστατευτικά κολλοειδή, καθώς συνδέονται με άλλα αιωρούμενα σωματίδια και επιβραδύνουν ή αποτρέπουν την καθίζησή τους.

Τα επίπεδα των πηκτινών μπορούν να μειωθούν με την προσθήκη πηκτινολυτικών ενζύμων. Πρόκειται για μίγμα ενζύμων που περιέχει και πηκτινική λυάση. Η δράση τους έγκειται στο διαχωρισμό των πηκτινικών πολυμερών σε πιο απλές, μη κολλοειδείς μονάδες γαλακτουρονικού οξέος. Με τον τρόπο αυτό οι θετικά φορτισμένες περιοχές των στερεών τμημάτων του σταφυλιού εκτίθενται και συνδέονται με τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες άλλων κολλοειδών. Καθώς το μέγεθος των συσσωματωμάτων μεγαλώνει, αυτά καθιζάνουν, διευκολύνοντας τη διαύγαση του γλεύκους.

Σε σταφύλια που έχουν προσβληθεί από *Botrytis cinerea*, οι πηκτινικές ουσίες, στο μεγαλύτερο μέρος τους έχουν καταστραφεί και έχουν αντικατασταθεί από τη γλυκάνη. Πολυμερείς γλυκάνες παράγονται από τον *Botrytis cinerea*, ελευθερώνονται στο γλέυκος και στη συνέχεια απαντώνται στο παραγόμενο κρασί. Εκτός από τον *Botrytis cinerea*, και ο *Saccharomyces cerevisiae*, αλλά και άλλοι μικροοργανισμοί, όπως ο *Pediococcus damnosus*, που είναι αλλοιογόνο βακτήριο, παράγουν γλυκάνες μικρότερου μοριακού βάρους. Η γλυκάνη δημιουργεί πολύ σοβαρά προβλήματα στη διαδικασία του φιλτραρίσματος, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η παρουσία

της αποτελεί σημαντικό πρόβλημα, αυξάνοντας το ιξώδες του μέσου, ειδικά σε περιπτώσεις υψηλόβαθμων κρασιών, όπου η αλκοόλη προκαλεί την έντονη συσσωμάτωση των μορίων της.

Η χρήση εμπορικών σκευασμάτων που περιέχουν β-γλυκανάσες αποτελεί λύση στο πρόβλημα, αφού τα ένζυμα αυτά υδρολύουν τα πολυμερή, καταστρέφοντας τις προστατευτικές κολλοειδείς τους ιδιότητες, αλλά και την ικανότητά τους να προκαλούν συμφόρηση κατά το φιλτράρισμα. Σκευάσματα με γλυκανάση μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να προάγουν την autolysis των κυττάρων των ζυμών σε προωμότερο στάδιο, απελευθερώνοντας μαννοπρωτεΐνες και άλλα κυτταρικά συστατικά. Για το λόγο αυτό έχει παρασκευαστεί σε βιομηχανικό επίπεδο, από καλλιέργειες του μύκητα *Trichoderma*, μια γλυκανάση. Το ένζυμο αυτό προστίθεται κατά προτίμηση μετά από την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης, σε ποσά 1-3 g/hL. Η δράση του διαρκεί 7 έως 10 ημέρες και πρέπει να πραγματοποιείται σε θερμοκρασία ίση ή μεγαλύτερη των 10 °C. Σε περίπτωση ερυθρής οινοποίησης απαιτούνται μεγαλύτερες δόσεις, αφού τα φαινολικά συστατικά παρεμποδίζουν ως ένα βαθμό τη δράση της γλυκανάσης. Η βιομηχανική γλυκανάση επιπλέον επηρεάζει τα κυτταρικά τοιχώματα των ζυμών και βελτιώνει την κολλοειδή σταθερότητα του κρασιού (Συμεού 2010).

### 2.3.3. Σταθεροποίηση

Η διατήρηση της διαύγειας του κρασιού επιτυγχάνεται με τη σταθεροποίησή του. Σταθεροποίηση στην οινολογία είναι η παρεμπόδιση της δημιουργίας θολώματος ή ιζήματος και η διατήρηση της διαύγειάς του μέχρι την κατανάλωση (Τσέτουρας 2008).

#### *Σταθεροποίηση με ψύξη*

Με την ψύξη του κρασιού διατηρείται η διαύγειά του. Η ακριβής θερμοκρασία στην οποία γίνεται η σταθεροποίηση με ψύξη είναι ίση με την αρνητική τιμή που προκύπτει από τη σχέση (αλκοολικός βαθμός - 1)/2. Ύστερα από μία βδομάδα ψύξης ακολουθεί το φιλτράρισμα του κρασιού στην ίδια θερμοκρασία. Με την ψύξη επιτυγχάνεται η καθίζηση των κρυστάλλων του όξινου τρυγικού καλίου και του τρυγικού ασβεστίου, των κολλοειδών, όπως είναι οι χρωστικές, οι πρωτεΐνες, οι ενώσεις σιδήρου και η επιβράδυνση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Επίσης, το κρασί που προκύπτει έχει βελτιωμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Με την ψύξη, όταν η θερμοκρασία πέσει στους -8 °C, επιτυγχάνεται η αύξηση του αλκοολικού βαθμού, η οποία δεν επιτρέπεται να ξεπερνά τους 2 βαθμούς. Ένα μέρος του νερού παγώνει και μετά την αφαίρεση των κρυστάλλων, το κρασί συμπυκνώνεται. Μετά τη ψύξη είναι δυνατή η εμφιάλωση ακόμα και σε νέα κρασιά, χωρίς τον κίνδυνο εμφάνισης ιζήματος στις φιάλες. Η ψύξη, εκτός από μέθοδο

σταθεροποίησης του κρασιού, συντελεί στη βελτίωση της γεύσης στα φρέσκα κρασιά και στην επιτάχυνση της παλαίωσης (Τσέτουρας 2008, Σουφλερός 2000).

#### *Σταθεροποίηση με θέρμανση*

Με τη θέρμανση επιτυγχάνεται βιολογική και ενζυμική σταθεροποίηση, αντιμετώπιση του πρωτεϊνικού θολώματος και του θολώματος χαλκού, σχηματισμός προστατευτικών κολλοειδών, επιτάχυνση της παλαίωσης και διάλυση των πυρήνων κρυστάλλωσης.

Η βιολογική σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με θέρμανση απουσία αέρα, και έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή των μικροοργανισμών που βρίσκονται στο κρασί (παστερίωση). Η καταστροφή εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη διάρκεια της θέρμανσης. Μεγάλος αλκοολικός βαθμός, χαμηλό pH, μεγάλη ποσότητα θειώδη ανυδρίτη και μικρότερη περιεκτικότητα σε σάκχαρα βοηθούν στην αποτελεσματικότητα της θέρμανσης. Μία επιτυχημένη μέθοδος βιολογικής σταθεροποίησης είναι η θέρμανση του κρασιού στους 45-48 °C για τα ξηρά κρασιά και στους 55-60 °C για τα κρασιά που έχουν αναγωγικά σάκχαρα. Το κρασί εμφιαλώνεται εν θερμώ και η φιάλη ξαναπαίρνει φυσιολογικά τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η ενζυμική σταθεροποίηση αφορά περισσότερο τα οξειδωτικά ένζυμα λακκάση και τυροσινάση. Η λακκάση καταστρέφεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 60 °C και η τυροσινάση πάνω από τους 75 °C.

Η αντιμετώπιση του πρωτεϊνικού θολώματος γίνεται με θέρμανση του κρασιού στους 80 °C για 10 λεπτά ή στους 60 °C για μισή ώρα. Ακολουθεί η διαύγαση του 24 ώρες μετά τη ψύξη του. Η διαύγεια παραμένει, αρκεί το κρασί να έχει εμφιαλωθεί. Με τη θέρμανση, επιτυγχάνεται επίσης ο σχηματισμός των προστατευτικών κολλοειδών. Τα κολλοειδή σωματίδια που βρίσκονται στο κρασί διογκώνονται με τη θέρμανση στους 80 °C και μετατρέπονται σε προστατευτικά κολλοειδή. Έτσι, δεν καθιζάνουν τα σωματίδια και προστατεύεται η διαύγεια του κρασιού.

Όταν η περιεκτικότητα του χαλκού είναι μεγαλύτερη από 0.5 mg/L εμφανίζεται θόλωμα, ενώ πάνω από 2-3 mg/L εμφανίζεται καστανέρυθρο ίζημα. Η απομάκρυνση της περίσσειας χαλκού γίνεται με κολλάρισμα μετά τη θέρμανση του κρασιού. Επίσης, με τη θέρμανση διαλύονται οι κρυσταλλικοί πυρήνες και έτσι εμποδίζεται ο σχηματισμός των τρυγικών ιζημάτων. Η επιτάχυνση της παλαίωσης επιτυγχάνεται με την παρατεταμένη θέρμανση του κρασιού σε αναγωγικό περιβάλλον (απουσία οξυγόνου) (Τσέτουρας 2008).

#### *Σταθεροποίηση με άλλα μέσα*

Η σταθεροποίηση του κρασιού μπορεί να γίνει και με άλλα μέσα όπως με τον μπεντονίτη, το αραβικό κόμμα, το μετατρυγικό οξύ και με ιοντοεναλλαγή. Ο μπεντονίτης, λόγω των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων του, εκτός από διαυγαστικό, είναι

πολύ αποτελεσματικός στην σταθεροποίηση των κρασιών. Χρησιμοποιείται ενάντια στα θολώματα χαλκού και τα πρωτεϊνικά θολώματα. Το αραβικό κόμμα εμποδίζει αποτελεσματικά το θόλωμα χαλκού, σιδήρου και το θόλωμα των χρωστικών στα κόκκινα κρασιά. Το μετατρυγικό οξύ χρησιμοποιείται για τη προφύλαξη από την καταβύθιση τρυγικών αλάτων. Το μειονέκτημά του είναι ότι παρέχει προστασία μόνο για μικρό χρονικό διάστημα. Στους 0 °C η δράση του διαρκεί για χρόνια, στους 20 °C όμως μόνο για δύο μήνες. Οι εναλλάκτες ιόντων είναι μέθοδος οικονομικότερη από την ψύξη και δεν απαιτεί χρόνο. Χρησιμοποιούνται ρητίνες ιοντοεναλλαγής για την αφαίρεση της περίσσειας καλίου και ασβεστίου, με σκοπό την αποφυγή σχηματισμού τρυγικών αλάτων, την αφαίρεση του σιδήρου και του χαλκού, που προκαλούν θολώματα, και την αύξηση ή μείωση της οξύτητας του γλεύκους και του κρασιού (Τσέτουρας 2008).

### 3. Φαινολικά συστατικά

#### 3.1. Τα φαινολικά συστατικά του σταφυλιού και του κρασιού

Οι φαινόλες είναι μία μεγάλη και περίπλοκη ομάδα από συστατικά πρωταρχικής σημασίας στα χαρακτηριστικά και στην ποιότητα των κόκκινων κρασιών. Είναι, επίσης, σημαντικές και στα λευκά κρασιά, αλλά περιέχονται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις. Οι φαινόλες είναι εξίσου σπουδαίες με τα οξέα, τα σάκχαρα και τις αλκοόλες, και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον τόσο στη θεωρητική όσο και στην πρακτική οινολογία. Τα συστατικά αυτά είναι υπεύθυνα για το χρώμα των κρασιών, συμμετέχουν στη διαμόρφωση ορισμένων γευστικών χαρακτηριστικών αυτών (στυφάδα, τραχύτητα), προσφέρουν στο κρασί αντιοξειδωτική και αντιβακτηριδιακή προστασία και παίζουν αποφασιστικό ρόλο στην παλαίωση και στις διάφορες τεχνολογικές επεξεργασίες τους (π.χ. κολλάρισμα).

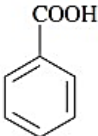
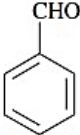
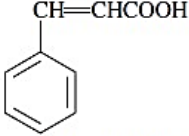
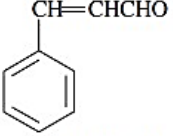
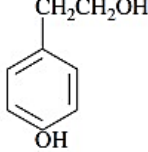
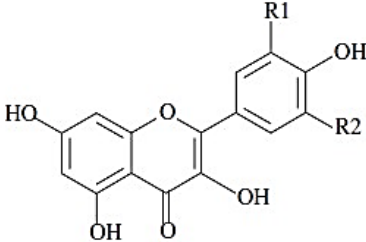
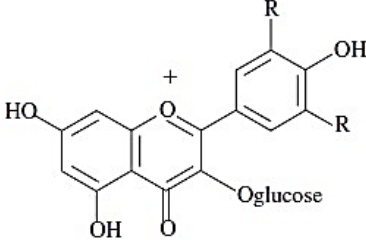
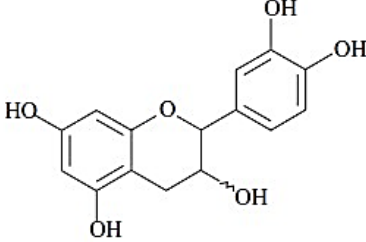
Η κύρια προέλευση των φαινολικών είναι τα στερεά μέρη των σταφυλιών. Επομένως, είναι αυτά που κάνουν τη διαφορά ανάμεσα στα λευκά και κόκκινα κρασιά. Μικρές ποσότητες μπορούν επίσης να εκχυλιστούν από τα ξύλινα βαρέλια. Κατά τη ζύμωση, μόνο ίχνη φαινολών μπορούν να παραχθούν από τον μεταβολισμό των ζυμών (Jackson 2008, Σουφλερός 2000).

Φαινόλες ονομάζονται τα υδροξυλιωμένα παράγωγα των αρωματικών υδρογονανθράκων που περιέχουν ένα ή περισσότερα υδροξύλια σε αντικατάσταση ισάριθμων υδρογόνων συνδεδεμένων με τα άτομα άνθρακα του δακτυλίου. Τα βενζολικά παράγωγα με υδροξύλιο σε αντικατάσταση υδρογόνου της πλευρικής αλυσίδας ονομάζονται αρωματικές αλκοόλες και όχι φαινόλες. Η ευκινησία των ηλεκτρονίων του δακτυλίου του βενζολίου δημιουργεί το φαινόμενο του συντονισμού (μεσομέρεια). Πρόκειται για τη μετατόπιση των ηλεκτρονίων των τριών διπλών δεσμών του βενζολικού πυρήνα και των δύο ζευγών ηλεκτρονίων του οξυγόνου. Η

μετατόπιση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση θετικού φορτίου επί του οξυγόνου (άρα ευκολότερη μετακίνηση του υδρογόνου ως πρωτονίου) και ενός αρνητικού φορτίου σε κάποια κορυφή του δακτυλίου, σε ορθο ή παρα θέση. Στο φαινόμενο του συντονισμού οφείλεται η σταθερότητα του βενζολικού δακτυλίου, με συνέπεια να σπάει πολύ δύσκολα, ενώ δίνει αντιδράσεις αντικατάστασης και σπάνια προσθήκης. Στις φαινόλες δημιουργούνται διαμοριακές συζεύξεις με δεσμό υδρογόνου. Το υδρογόνο τείνει να ενωθεί με οξυγόνο, είτε του ίδιου, είτε άλλου μορίου. Έτσι, οι ενδομοριακές συζεύξεις είναι συνηθισμένες στα φαινολικά παράγωγα. Επίσης, η παρουσία δεσμού υδρογόνου μειώνει τη δραστηριότητα των φαινολικών ομάδων, όπως τη διαλυτότητα σε αλκαλικό διάλυμα και την ικανότητα σχηματισμού εστέρων και αιθέρων.

Οι φαινόλες δεν εστεροποιούνται εύκολα στη φύση, αντίθετα με τις αλκοόλες, και οι λίγοι εστέρες που απαντούν στα φαινολικά παράγωγα αποτελούν ένωση μεταξύ της όξινης ομάδας ενός φαινολικού οξέος και του αλκοολικού υδροξυλίου ενός άλλου μορίου, δηλαδή είναι εστέρες οξέων-αλκοολών και όχι οξέων-φαινολών. Αντίθετα, ο σχηματισμός αιθέρων είναι πολύ πιο συνηθισμένος, κυρίως με φαινολική ομάδα και με μεθυλική αλκοόλη. Οι φαινολαιθέρες (γουαϊακόλη, ευγενόλη) έχουν ευχάριστη συνήθως οσμή και είναι αρωματικά συστατικά των κρασιών (Συμεού 2010).

Οι κυριότερες φαινόλες που έχουν βρεθεί στο κρασί ανήκουν είτε στα διφαινυλοπροπανοειδή ή αλλιώς φλαβονοειδή (φλαβονόλες, φλαβαν-3-όλες, ανθοκυάνες) είτε στα φαινυλοπροπανοειδή ή αλλιώς μη φλαβονοειδή (κυρίως φαινολικά οξέα). Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι επικρατέστερες ομάδες καθώς και η προέλευσή τους (Jackson 2008).

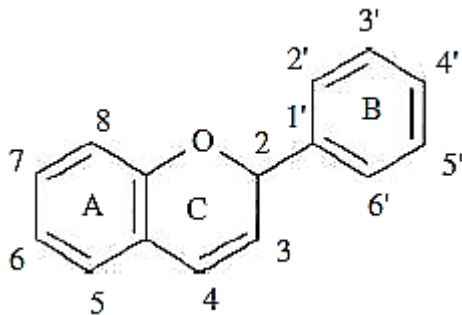
General type	General structure	Examples	Major source <sup>a</sup>
Nonflavonoids			
Benzoic acid		Benzoic acid Vanillic acid Gallic acid Protocatechuic acid	G, O O G, O G, O
Benzaldehyde		Hydrolyzable tannins Benzaldehyde Vanillin Syringaldehyde	G G, O, Y O O
Cinnamic acid		<i>p</i> -Coumaric acid Ferulic acid Chlorogenic acid Caffeic acid	G, O G, O G G
Cinnamaldehyde		Coniferaldehyde Sinapaldehyde	O O
Tyrosol		Tyrosol	Y
Flavonoids			
Flavonols		Quercetin Kaempferol Myricetin	G G G
Anthocyanins		Cyanin Delphinin Petunin Peonin Malvin	G G G G G
Flavan-3-ols		Catechin Epicatechin Gallocatechin Procyanidins Condensed tannins	G G G G G

<sup>a</sup> G = grape; O = oak; Y = yeast.

Εικόνα 13: Φλαβονοειδής και μη φλαβονοειδής φαινόλες και η προέλευσή τους



## 3.2. Φλαβονοειδείς φαινόλες



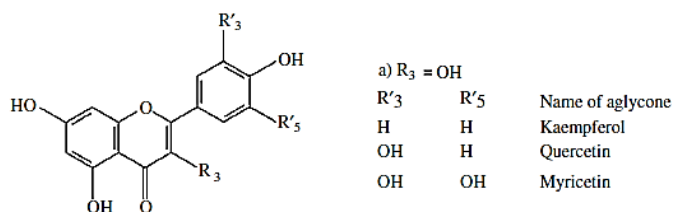
Εικόνα 14: Βασικός σκελετός των φλαβονοειδών

Τα φλαβονοειδή χαρακτηρίζονται από έναν σκελετό C6-C3-C6, που αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτυλίους (A και B) συνδεδεμένους με έναν κεντρικό δακτύλιο πυρανίου (C) που περιέχει οξυγόνο. Τα κυριότερα φλαβονοειδή στο κρασί είναι οι φλαβονόλες, οι κατεχίνες (φλαβαν-3-όλες) και οι ανθοκυάνες στα κόκκινα κρασιά.

Επίσης, σε μικρές ποσότητες περιέχονται οι φλαβαν-3,4-διόλες (λευκοανθοκυάνες). Τα φλαβονοειδή μπορούν να βρίσκονται σε ελεύθερη μορφή ή πολυμερισμένα μαζί με άλλα φλαβονοειδή, σάκχαρα, μη φλαβονοειδή ή συνδυασμό όλων αυτών. Αυτά που είναι εστεροποιημένα με σάκχαρα και με μη φλαβονοειδή, ονομάζονται γλυκοζίτες και ακυλιωμένα παράγωγα, αντίστοιχα. Τα φλαβονοειδή στα σταφύλια, αλλά και σε άλλα φυτά, θεωρείται ότι διαδραματίζουν την πρώτη γραμμή άμυνας ενάντια σε παθογόνους μικροοργανισμούς, παράσιτα έντομα και τα φυτοφάγα.

Τα φλαβονοειδή είναι χαρακτηριστικά στα κόκκινα κρασιά, πολύ περισσότερο απ' ό τι είναι στα λευκά. Στα κόκκινα αποτελούν πάνω από το 85% των ολικών φαινολικών, ενώ στα λευκά λιγότερο από το 20%. Το υπόλοιπο αποτελείται κυρίως από το μη φλαβονοειδές, καφεϊκό οξύ (Jackson 2008).

### 3.2.1. Φλαβονόλες



Εικόνα 15: Φλαβονόλες

Στους φλοιούς, οι φλαβονόλες συσσωρεύονται στα κυτταρικά κενοτόπια της επιδερμίδας και της εξωτερικής υποδερμίδας. Από αυτή τη θέση (μαζί με τις ανθοκυάνες των ερυθρών ποικιλιών), απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία, προστατεύοντας τους εσωτερικούς ιστούς από τις βλαβερές συνέπειες της ηλιακής ακτινοβολίας UV. Οι φλαβονόλες έχουν κίτρινο χρώμα και βρίσκονται στους φλοιούς τόσο των ερυθρών όσο και των λευκών ποικιλιών σταφυλιού. Οι σημαντικότερες

είναι η καιμπφερόλη, η κερκετίνη και η μυρισετίνη. Και οι τρεις αυτές φλαβονόλες υπάρχουν στα σταφύλια των κόκκινων κρασιών, ενώ μόνο οι δύο πρώτες στα σταφύλια που παράγουν τα λευκά κρασιά (Jackson 2008, Ribèreau - Gayon et al. 2006).

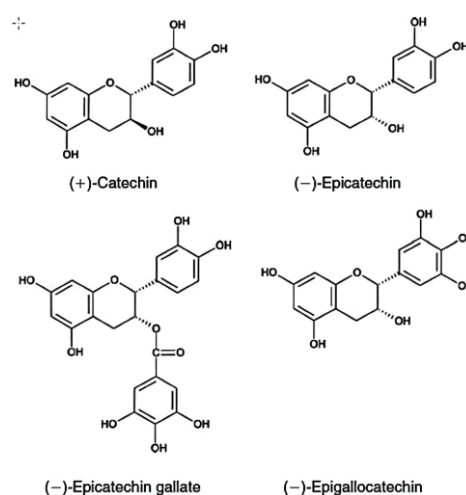
Οι φλαβονόλες δεν εμφανίζονται συχνά στους βοστρύχους. Στα κρασιά, μπορούν να υπάρξουν ως έγχρωμα σύμπλοκα μαζί με τις ανθοκυάνες. Από τα φλαβονοειδή των σταφυλιών, οι φλαβονόλες καταλαμβάνουν το μικρότερο ποσοστό 1-10% του ολικού φαινολικού φορτίου, ανάλογα με την ποικιλία και τον τρόπο καλλιέργειας. Συντίθενται κατά το στάδιο της ωρίμανσης των σταφυλιών (Jackson 2008).

Οι φλαβονόλες περιέχονται στα κόκκινα κρασιά σε άγλυκη μορφή, καθώς οι ετεροζίτες υδρολύονται εύκολα κατά την αλκοολική ζύμωση και βρίσκονται στα κόκκινα κρασιά σε συνολική ποσότητα μερικών δεκάδων mg/L, ενώ στα λευκά, λόγω της απουσίας των φλοιών κατά την οινοποίηση, βρίσκονται μόνο σε ίχνη (Κουράκου - Δραγώνα 1998).

### 3.2.2. Κατεχίνες (φλαβαν-3-όλες)

Το παράγωγο της φλαβονόλης, που έχει τον κεντρικό ετεροκυκλικό δακτύλιο υδρογονωμένο, λέγεται φλαβαν-3-όλη. Στη φύση απαντούν διάφορα υδροξυλιωμένα παράγωγα της φλαβαν-3-όλης, γνωστά με το όνομα κατεχίνη, από τα οποία την μεγαλύτερη διάδοση την έχει η κατεχίνη, το όνομα της οποίας επεκτάθηκε σε όλη την οικογένεια των φλαβανοειδών φαινολών. Οι συνηθισμένες ενώσεις των κατεχινών στα σταφύλια είναι η (+)-κατεχίνη, η (-)-επικατεχίνη, ο (-)-γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης, και λιγότερο συχνά η (-)-επιγαλλοκατεχίνη (Κουράκου - Δραγώνα 1998, Jackson 2008).

Η κατεχίνη είναι ουσία ευοξειδωτή, λόγω των δυο πλευρικών υδροξυλίων σε ορθο-θέση στον πλευρικό βενζολικό δακτύλιο, που όταν θερμανθεί σε όξινο περιβάλλον, πολυμερίζεται προς ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, τα φλοιοβαφένια. Το χρώμα των διαλυμάτων αυτών, που είναι αρχικά κίτρινα, σιγά σιγά σκουραίνει, ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού και μπορεί να φτάσει μέχρι καστανόμαυρο. Σε τέτοιες φύσεως οξειδώσεις και συνενώσεις, οφείλεται το καφέτισμα των κρασιών, και γι' αυτό η παρουσία κατεχινών στα λευκά κρασιά είναι ανεπιθύμητη (Κουράκου - Δραγώνα 1998).



Εικόνα 16: Οι φλαβαν-3-όλες

Στα σταφύλια, ο πολυμερισμός των κατεχινών παράγει τις προκυανιδίνες (πρόδρομοι των ταννινών). Οι προκυανιδίνες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τη φύση του φλαβονοειδούς μονομερούς, το είδος των δεσμών, την εστεροποίηση με άλλα συστατικά, ή τις λειτουργικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, χωρίζονται σε προανθοκυανιδίνες ή προδελφινιδίνες, με βάση τη διάσπασή τους υπό όξινες συνθήκες, απελευθερώνοντας είτε κυανιδίνη είτε δελφινιδίνη, αντίστοιχα. Η πιο κοινή δομή των προκυανιδινών περιέχει μόνο έναν απλό ομοιοπολικό δεσμό άνθρακα μεταξύ γειτονικών φλαβονοειδών μορίων. Επειδή το μόριο, λόγω της έλλειψης διπλού δεσμού στον ετεροκυκλικό δακτύλιο, δεν είναι επίπεδο, ένα μέρος του μορίου της προκυανιδίνης βρίσκεται προς τα εμπρός (ανώτερο μέρος) και ένα προς τα πίσω (κατώτερο μέρος). Η πιο συνηθισμένη σύνδεση των διμερών προκυανιδινών είναι ο ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του C4 του ετεροκυκλικού δακτυλίου του ανώτερου μορίου κατεχίνης με τον C8 του A δακτυλίου του κατώτερου μορίου. Η σύνδεση αυτή σχηματίζει προκυανιδίνες τύπου B (B1 έως B4), χαρακτηριστικές των σταφυλιών και του κρασιού. Μία πιο σπάνια σύνδεση είναι αυτή μεταξύ των C4 και C6, καθώς και αυτή μεταξύ των C2 και του υδροξυλίου του C7, που παράγει προκυανιδίνες τύπου A, οι οποίες όμως δεν έχουν βρεθεί στα σταφύλια ή τα κρασιά. Ο πολυμερισμός μπορεί επίσης να συμβεί και σε άλλες θέσεις, ανάλογα με το εάν η σύνδεση γίνεται σε συνδυασμό με οξείδωση, με ακεταλδεϋδη ή γλυκοξυλικό οξύ.

Οι φυσικές προκυανιδίνες είναι αφυδρογονωμένες κατεχίνες. Οι αφυδρογονώσεις μπορούν να συνεχιστούν με συνενώσεις περισσότερων μορίων προς σχηματισμό συμπυκνωμένων προκυανιδινών. Στα σταφύλια έχουν βρεθεί μέχρι και τετραμερείς προκυανιδίνες, ενώ στα φρέσκα κρασιά έχουν μικρό μοριακό βάρος μέχρι τα 600 και σπάνια μέχρι τα 900. Πρόκειται, επομένως, για διμερή και σπανιότερα για τριμερή παράγωγα, γεγονός που σημαίνει ότι οι προκυανιδίνες μεγαλύτερου βαθμού συμπύκνωσης εκχυλίζονται δύσκολα. Κατά την ωρίμανση και παλαίωση των κρασιών, οι προκυανιδίνες ενώνονται μεταξύ τους, καθώς και με άλλα μόρια με αργό ρυθμό, προς σχηματισμό πολυμερών με μήκος από 8 έως 14 μονάδες και μοριακού βάρους 2000 έως 5000, που αντιστοιχούν στις συμπυκνωμένες ταννίνες (Jackson 2008, Κουράκου - Δραγώνα 1998).

Οι ταννίνες είναι, εξ' ορισμού, ουσίες ικανές να παράγουν σταθερές αδιάλυτες ενώσεις με τις πρωτεΐνες και άλλα πολυμερή, όπως πολυσακχαρίτες. Λόγω της ιδιότητάς τους αυτής, χρησιμοποιούνται στην κατεργασία του δέρματος, όπου συνενώνονται με το κολλαγόνο και καθιστούν το δέρμα άσηπτο και αδιάβροχο. Το όνομά τους προέρχεται από την ικανότητά τους να μαυρίζουν (tan) το δέρμα. Όσον αφορά την οينوποίηση, παίρνουν μέρος στη διαύγαση (κολλάρισμα) των κρασιών, όπου χρησιμοποιούνται διάφορες πρωτεϊνιούχες κόλλες. Έτσι, οι ταννίνες σχηματίζουν με τις πρωτεΐνες, ή και τα αλκαλοειδή, μεγαλομοριακά σύμπλοκα, τα οποία λόγω του βάρους τους καθιζάνουν και παρασύρουν τα διάφορα αιωρήματα. Τέλος, προκαλούν την καθίζηση των πρωτεϊνών και των γλυκοπρωτεϊνών του σιέλου, με αποτέλεσμα να δημιουργείται το αίσθημα της στυφής και πικρής γεύσης των κόκκινων κρασιών (Σουφλερός 2000, Jackson 2008).

Οι ταννίνες χαρακτηρίζονται από την αντιοξειδωτική τους δράση, καθώς επίσης, και από την ικανότητά τους να σχηματίζουν ενώσεις με τον σίδηρο. Οι ενώσεις αυτές συμμετέχουν στο σιδηρικό θόλωμα των κρασιών. Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης των κρασιών, οι ταννίνες εξακολουθούν να πολυμερίζονται, με αποτέλεσμα να μετατρέπονται σε μεγαλομοριακά σύμπλοκα, που αποτελούν τη βάση για το σχηματισμό των ιζημάτων των χρωστικών ουσιών. Επιπλέον, ο πολυμερισμός των ταννινών, σε συνδυασμό βέβαια με τις επιδράσεις άλλων παραγόντων (O<sub>2</sub>, Fe κ.α.), μεταβάλλει το χρώμα των κρασιών από ζωνρό κόκκινο σε κεραμιδί. Παράλληλα με τον πολυμερισμό των ταννινών, αλλά μόνο μέχρι ένα ορισμένο σημείο, αυξάνει και η ένταση των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τους. Πέρα από το σημείο αυτό, όμως, η ένταση των ιδιοτήτων των ταννινών μειώνεται. Επιπλέον, καθώς αυξάνεται ο βαθμός πολυμερισμού, μειώνεται η διαλυτότητα του πολυμερούς, και έτσι δεν μπορεί να αντιδράσει ή να καταβυθίσει τις πρωτεΐνες (Σουφλερός 2000).

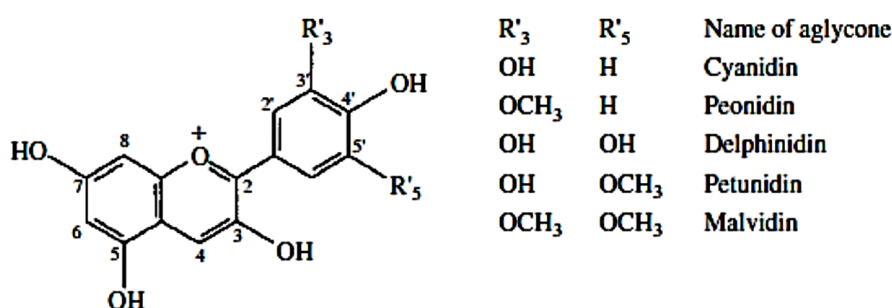
Οι συμπτυκνωμένες ταννίνες αποτελούν ουσιαστικά το σώμα του κρασιού και το ποσό τους αυξάνεται με την ηλικία του κρασιού. Οι αλυσίδες τους σχηματίζουν ένα είδος σκελετού, στον οποίο προστίθενται και άλλα μόρια ή άλλες ομάδες μορίων (πεπτιδία, πολυσακχαρίτες, ανόργανα στοιχεία, μόρια νερού και ίσως τρυγικό οξύ). Η παρεμβολή, ειδικότερα, πολυσακχαριτών και πεπτιδίων οδηγεί σε ένα είδος απενεργοποίησης των ταννινικών ιδιοτήτων των συμπτυκνωμένων ταννινών, που εκδηλώνεται με μειωμένη δραστηριότητα επί των πρωτεϊνών, και επομένως, με το γευστικό «μαλάκωμα» των κρασιών, όταν ωριμάζουν και παλαιώνουν υπό κατάλληλες συνθήκες.

Εκτός από τις συμπτυκνωμένες ταννίνες των κρασιών, οι οποίες προκύπτουν από τον πολυμερισμό των προκυανιδινών, υπάρχουν και οι υδρολύσιμες ταννίνες, οι οποίες ανήκουν στα μη φλαβονοειδή. Οι υδρολύσιμες ταννίνες αποτελούνται από ένα μόριο σακχάρου (γλυκόζη ή πολυσακχαρίτης), του οποίου πολλά υδροξύλια είναι εστεροποιημένα με διάφορα φαινολικά οξέα, κυρίως με το γαλλικό (γαλλοταννίνες) ή με το διμερές του γαλλικού οξέος, το ελλαγικό οξύ (ελλαγιταννίνες). Δεν περιέχονται στα σταφύλια, αλλά είναι δυνατόν να βρεθούν σε κρασιά, αφού αποτελούν τις κύριες εμπορικές ταννίνες, που χρησιμοποιούνται στις διάφορες κατεργασίες του κρασιού. Επίσης, επειδή περιέχονται υδρολύσιμες ταννίνες στα δρύινα βαρέλια, τα κρασιά που παλαίωσαν μέσα σε αυτά, περιέχουν μικροποσότητες προϊόντων υδρόλυσης των ταννινών του ξύλου, κυρίως γαλλικό και ελλαγικό οξύ (Κουράκου - Δραγώνα 1998, Jackson 2008).

### 3.2.3. Ανθοκυάνες

Οι ανθοκυάνες είναι οι κόκκινες χρωστικές ενώσεις των σταφυλιών, οι οποίες βρίσκονται στους φλοιούς τους, καθώς και σπάνια σε μερικές ποικιλίες και στη σάρκα τους. Πρόκειται για γλυκοζυλιωμένα παράγωγα των ανθοκυανιδινών. Η δομή των ανθοκυανιδινών περιλαμβάνει το κατιόν του φλαβυλίου, το οποίο αποτελείται

από δύο βενζολικούς δακτυλίους (Α και Β), που περιβάλλουν ένα δακτύλιο πυριλίου. Έχουν προσδιορισθεί πέντε ανθοκυανιδίνες στα σταφύλια και στα κρασιά. Αυτές είναι η κυανιδίνη, η παιονιδίνη, η δελφινιδίνη, η πετουνιδίνη και η μαλβιδίνη. Από αυτές η πιο διαδεδομένη στη φύση είναι η κυανιδίνη, παρόλο που είναι, όπως και η δελφινιδίνη, η πιο ασταθής. Θεωρείται ότι οι δύο αυτές ανθοκυανιδίνες είναι πρόδρομοι ανθοκυανιδινών σταθερότερων μορφών, όπως η παιονιδίνη και η μαλβιδίνη. Πράγματι, ενώ στα σταφύλια των ερυθρών ποικιλιών εμφανίζεται αμέσως μετά τον περκασμό η κυανιδίνη, της οποίας η συγκέντρωση αυξάνεται, όπως και της δελφινιδίνης, κατά τις πρώτες δεκαπέντε ημέρες ωρίμανσης των σταφυλιών, τελικά επικρατεί κατά πολύ η μαλβιδίνη, που είναι η κύρια ανθοκυανιδίνη όλων σχεδόν των σταφυλιών των κόκκινων κρασιών (Ribèreau - Gayon et al. 2006, Κουράκου - Δραγώνα 1998).



Εικόνα 17: Οι ανθοκυανιδίνες

Στη φύση, οι ανθοκυανιδίνες δεν απαντούν ελεύθερες, αλλά ενωμένες με σάκχαρα, ως ετεροζίτες, οι οποίες, όπως ήδη αναφέρθηκε, ονομάζονται ανθοκυάνες. Μεταξύ αυτών, εκείνες που έχουν το σάκχαρο ενωμένο στην θέση 3 του φλαβυλίου, είναι οι πιο διαδεδομένες. Όλες οι γνωστές ανθοκυάνες έχουν ένα μόριο σακχάρου σε αυτή τη θέση. Η γλυκοζιδίωσή του είναι απαραίτητη για τη σταθεροποίηση του μορίου. Εάν στην ανθοκυάνη υπάρχει και ένα δεύτερο μόριο σακχάρου, αυτό βρίσκεται πάντα στη θέση 5. Οι διγλυκοζυλιωμένες ανθοκυάνες είναι πολύ διαδεδομένες (Κουράκου - Δραγώνα 1998).

Είναι, επίσης, διαδεδομένες στη φύση οι ακυλιωμένες ανθοκυάνες. Σ' αυτές τις χρωστικές, το αλκοολικό υδροξύλιο της θέσης 6 του σακχάρου, είναι εστεροποιημένο με ένα οργανικό οξύ της αλειφατικής σειράς (π.χ. οξικό οξύ) ή της αρωματικής (π.χ. π-κουμαρικό οξύ, καφεϊκό οξύ). Σε όλες τις ακυλιωμένες ανθοκυάνες, το μόριο του σακχάρου είναι πάντα ενωμένο στη θέση 3 του φλαβυλίου. Επίσης, σε κάποια κόκκινα κρασιά έχουν βρεθεί σε ίχνη ακετυλιωμένες ανθοκυάνες με ασυνήθιστα οργανικά οξέα, όπως το γαλακτικό και το φερουλικό οξύ. Έχει διαπιστωθεί ότι η έκθεση των σταφυλιών στην ηλιακή ακτινοβολία μειώνει το ποσοστό των ακυλιωμένων ανθοκυανών. Σε όλες τις ελληνικές ποικιλίες (Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο, Κοτσιφάλι, Μανδηλαριά) διαπιστώθηκε η παρουσία του μονογλυκοζίτη-3 της μαλβιδίνης, ακυλιωμένου με οξικό οξύ, κυρίως όμως με π-κουμαρικό οξύ. Μόνο οι

μονογλυκοζίτες των ανθοκυανών και οι ακυλιωμένοι μονογλυκοζίτες των ανθοκυανών έχουν βρεθεί σε σταφύλια του είδους *Vitis vinifera* και στα κρασιά τους. Η παρουσία διγλυκοζιτών των ανθοκυανών είναι χαρακτηριστικό ορισμένων ειδών του γένους *Vitis* (*V. riparia* και *V. rupestris*), αλλά έχει βρεθεί και σε ίχνη σε κάποια σταφύλια του *V. vinifera* (Ribèreau - Gayon et al. 2006, Κουράκου - Δραγώνα 1998).

Το χρώμα αυτών των χρωστικών εξαρτάται από τις συνθήκες του μέσου (pH, θειώδης ανυδρίτης), καθώς και από τη μοριακή δομή και το περιβάλλον. Αφενός, η υποκατάσταση του δακτυλίου B οδηγεί σε μετατόπιση του μήκους κύματος της μέγιστης απορρόφησης προς το ιώδες, αφετέρου η γλυκοζιλίωση και η ακυλίωση του μορίου οδηγεί στη μετατόπιση του χρώματος προς την αντίθετη κατεύθυνση, προς το πορτοκαλί (Ribèreau - Gayon et al. 2006).

Λόγω της ύπαρξης των δραστικών φαινολικών υδροξυλίων στο μόριό τους, ιδιαίτερα όταν αυτά βρίσκονται σε ορθο-θέση, οι ελεύθερες ανθοκυάνες αποτελούν ευαίσθητα υποστρώματα χημικών και ενζυμικών οξειδώσεων. Οι ανθοκυάνες έχουν την ιδιότητα να ενώνονται με τις ταννίνες προς πολυμερή ταννινών-ανθοκυανών που έχουν, αντίθετα προς τις ελεύθερες ανθοκυάνες, αρκετή σταθερότητα. Γι' αυτό θεωρείται ότι οι ταννίνες σταθεροποιούν το χρώμα των κόκκινων κρασιών. Όταν τα πολυμερή αυτά είναι μικρού μοριακού βάρους ονομάζονται συμπυκνωμένες ανθοκυάνες, στις οποίες το ανθοκυανικό μόριο εξακολουθεί να έχει τη μορφή του φλαβυλίου και είναι, επομένως, έγχρωμο. Αντίθετα, σε πολυμερή υψηλού βαθμού συμπύκνωσης επικρατεί το χρώμα της ταννίνης, και τότε οι ανθοκυάνες αυτές ονομάζονται πολυμερισμένες. Σ' αυτές οφείλεται το κεραμιδί χρώμα που αποκτούν τα κόκκινα κρασιά παλαιώνοντας (Κουράκου - Δραγώνα 1998).

Σε αναγωγικό περιβάλλον, οι ελεύθερες ανθοκυάνες αποχρωματίζονται, και ο αποχρωματισμός είναι μόνιμος απουσία αέρα. Όμως η αντίδραση είναι αμφίδρομη, και το χρώμα επανέρχεται σταδιακά, ανάλογα με τις συνθήκες. Σ' αυτή την ιδιότητα οφείλεται το γεγονός ότι το φρέσκο κρασί μέσα στη δεξαμενή ερυθρής οινοποίησης έχει, αμέσως μετά τη ζύμωση, ανοιχτότερο χρώμα από αυτό που αποκτά μετά την πρώτη μετάγγιση.

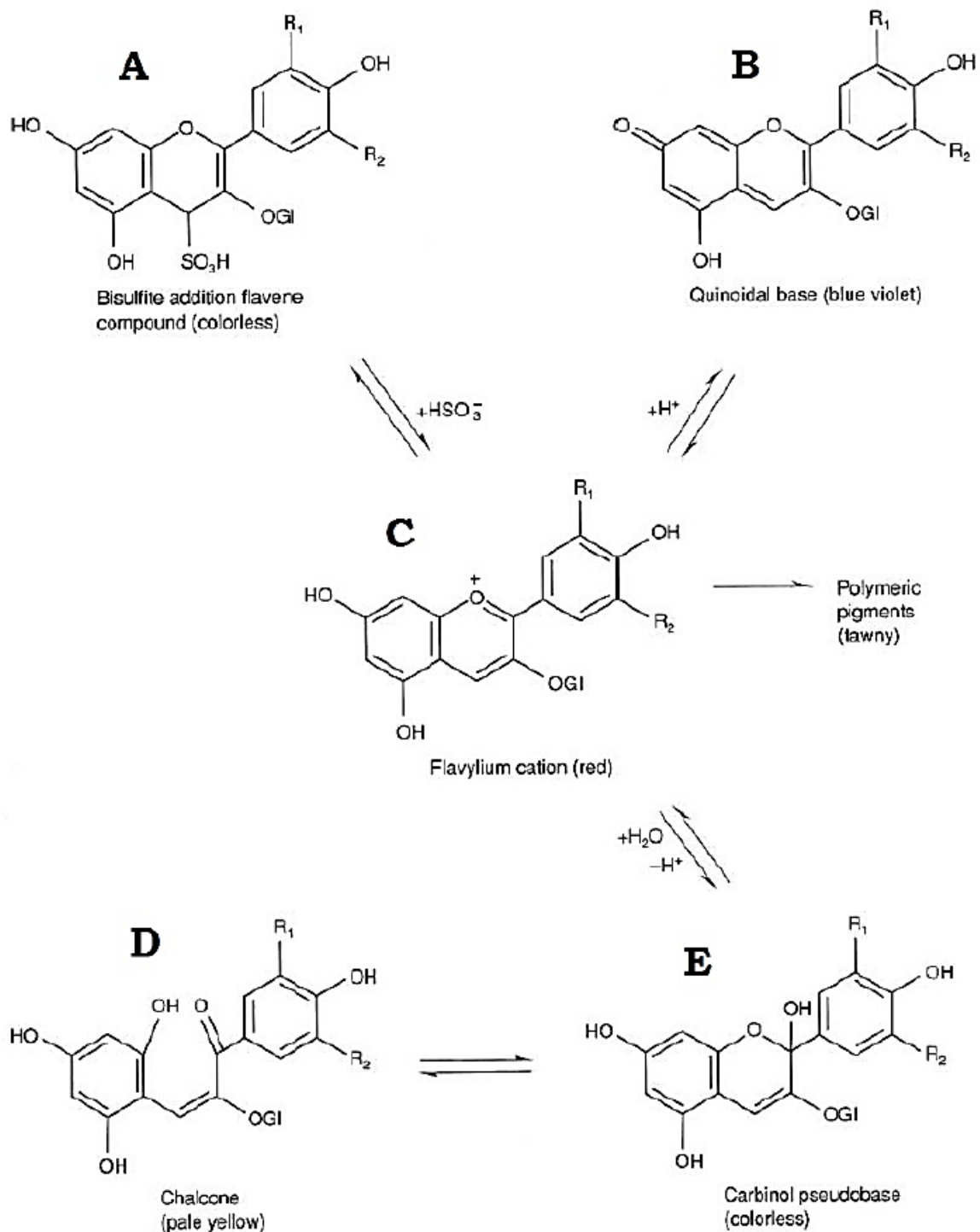
Στα φρέσκα κρασιά, όπου υπάρχει υψηλό ποσοστό ελεύθερων ανθοκυανών, σε αντίθεση με τα παλαιωμένα όπου οι ελεύθερες ανθοκυάνες τείνουν να εξαφανιστούν, η προσθήκη θειώδη ανυδρίτη αποχρωματίζει το κρασί, αφού ένα μέρος του δεσμεύεται από τις ανθοκυάνες. Το ποσοστό αποχρωματισμού εξαρτάται από το pH, τον ελεύθερο θειώδη ανυδρίτη και τη συγκέντρωση των ελεύθερων ανθοκυανών. Όσο αυξάνεται το pH, τόσο μειώνεται ο αποχρωματισμός. Η αντίδραση των ανθοκυανών με τον θειώδη ανυδρίτη είναι αμφίδρομη. Όταν υπό την επίδραση του οξυγόνου, η αλκοόλη οξειδώνεται αργά προς ακεταλδεΐδη, που έχει μεγάλη συγγένεια με τον θειώδη ανυδρίτη, ο ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης του κρασιού μειώνεται λόγω της δέσμευσής του από την αλδεϋδομάδα, οπότε οι ανθοκυάνες αποδεσμεύουν τον θειώδη ανυδρίτη, προς αποκατάσταση της ισορροπίας. Έτσι, το χρώμα επανέρχεται βαθμιαία, ανάλογα με την σύσταση του κρασιού και τις συνθήκες αποθήκευσης.

Σε όξινο περιβάλλον, οι ανθοκυάνες δημιουργούν σύμπλοκα με μέταλλα. Στη φύση, υπεισέρχεται ο σίδηρος, το μαγνήσιο και ενδεχομένως το κάλιο. Στα κρασιά, το αδιάλυτο σύμπλοκο ανθοκυάνες-Fe<sup>+++</sup>, προκαλεί το «μπλε θόλωμα» σιδήρου, το οποίο δεν οφείλεται όμως αποκλειστικά στις ανθοκυάνες, δεδομένου ότι την αντίδραση αυτή δίνουν και άλλες φλαβανοειδής φαινόλες, καθώς και οι ταννίνες, όπως έχει προαναφερθεί (Κουράκου - Δραγώνα 1998).

#### Οι ανθοκυάνες και η υποκατάστασή τους

Οι ανθοκυάνες βρίσκονται στα σταφύλια υπό την μορφή γλυκοζιτών. Ο γλυκοζιδικός δεσμός αυξάνει την χημική σταθερότητα καθώς και την διαλυτότητα της ανθοκυάνης. Στα φρέσκα κρασιά, οι ανθοκυάνες βρίσκονται σε μία δυναμική ισορροπία μεταξύ 5 μοριακών μορφών, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα: μίας δεσμευμένης με το διοξείδιο του θείου (A) και τεσσάρων ελεύθερων, της μορφής του φλαβυλίου (C) (flavylium cation), μίας άχρωμης ψευδοβάσης υπό τη μορφή καρβινόλης ή αλλιώς ημικεταλική μορφή (E) (carnibol pseudobase), μίας άνυδρης βάσης υπό τη μορφή κιννόνης (B) (quinoïdal base) και της χαλκόνης (D) (chalcone). Το κατιόν του φλαβυλίου βρίσκεται στο κέντρο της ισορροπίας και συμμετέχει σε αντιδράσεις οξέος-βάσης και ενυδάτωσης. Η μετατροπή της μορφής του φλαβυλίου στη μορφή της άνυδρης βάσης της κιννόνης γίνεται γρήγορα, με την μεταφορά ενός πρωτονίου, καθώς και η μετατροπή στην ημικεταλική μορφή (ψευδοβάση υπό τη μορφή καρβινόλης) γίνεται γρήγορα με την ενυδάτωση και την επακόλουθη μεταφορά ενός πρωτονίου. Το άνοιγμα του ετεροδακτυλίου και η αναδόμηση του μορίου της ημικεταλικής μορφής για τον σχηματισμό χαλκόνης γίνεται αργά, και η ισορροπία μεταξύ cis- και trans-χαλκόνης απέρχεται αργά και είναι δύσκολο να μεταβληθεί (Jackson 2008, He et al. 2012).

Οι περισσότερες μορφές είναι άχρωμες στο pH του κρασιού. Το κόκκινο χρώμα προέρχεται αρχικά από το μικρό ποσοστό των ανθοκυανών που βρίσκονται στη μορφή του φλαβυλίου, αφού στο pH του κρασιού η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς την ημικεταλική μορφή, που είναι άχρωμη. Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από το pH και τη συγκέντρωση του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη στο κρασί. Χαμηλά pH αυξάνουν την συγκέντρωση της μορφής του φλαβυλίου, ενισχύοντας το κόκκινο χρώμα. Το χαμηλό pH, επίσης, καθυστερεί την υδρόλυση των μορίων των ανθοκυανών σε αγλυκόνη και σάκχαρο. Καθώς το pH αυξάνεται, μειώνεται δραματικά η πυκνότητα του χρώματος και το ποσοστό των ανθοκυανών που βρίσκονται υπό την μορφή φλαβυλίου. Για παράδειγμα, το 20-25% των ανθοκυανών σε pH 3.4 - 3.6 βρίσκεται στην ιονισμένη μορφή του φλαβυλίου, ενώ σε pH 4 μόνο το 10%. Παρόλα αυτά, ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την πυκνότητα του χρώματος στα φρέσκα κόκκινα κρασιά δεν είναι το pH, αλλά η συγκέντρωση του θειώδη ανυδρίτη, που είναι ένας αποτελεσματικός, αν και αναστρέψιμος, παράγοντας αποχρωματισμού των ανθοκυανών. Οι ελεύθερες ανθοκυάνες δεσμεύουν τον θειώδη ανυδρίτη σύμφωνα με την αντίδραση  $C + SO_3H^- \leftrightarrow A$ , όπως είναι φανερό και στην (Jackson 2008, Κουράκου - Δραγώνα 1998, He et al. 2012).



Εικόνα 18: Ισορροπία μεταξύ των διαφόρων μορφών των ανθοκυανών στο κρασί

Η απόχρωση και η σταθερότητα του χρώματος επηρεάζονται από την έκταση και το είδος της υποκατάστασης του Β δακτυλίου της ανθοκυάνης. Το μπλε χρώμα αυξάνεται με το βαθμό υποκατάστασης από τις ελεύθερες υδροξυλομάδες, ενώ το κόκκινο με τις μεθυλομάδες. Η κυρίαρχη ανθοκυάνη στα περισσότερα κόκκινα κρασιά είναι η μαλβίνη, η πιο κόκκινη ανθοκυάνη, και άρα είναι αυτή που δίνει το χρώμα.

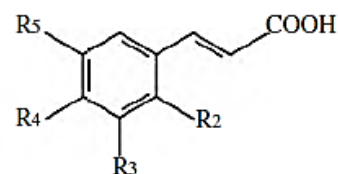
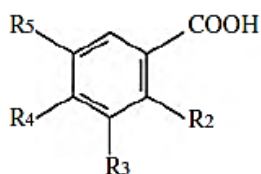


Η ευαισθησία στην οξείδωση των ανθοκυανών επηρεάζεται από την παρουσία ορθο-υδροξυλίων στον Β δακτύλιο. Οι ορθο-υδροξυλομάδες είναι ευαίσθητες στην ενζυμική και μη ενζυμική οξείδωση. Εκτός από την λακκάση, οι περισσότερες πολυφαινολικές οξειδάσες επιδρούν μόνο στις ορθο-διφαινολικές θέσεις. Αφού ούτε η μαλβιδίνη ούτε η παιονιδίνη έχουν υδροξυλομάδες σε ορθο- θέση, είναι συγκριτικά ανθεκτικότερες στην οξείδωση. Η ανθεκτικότητα στην οξείδωση επηρεάζεται, επίσης, και από την σύζευξη με σάκχαρα και άλλα συστατικά. Οι ενυδατωμένες μορφές των ανθοκυανών (ημικετάλη ή καρβινόλη) αντιδρούν με ορθο-δικινόνες, οι οποίες παρήχθησαν από την οξείδωση. Το προϊόν την αντίδρασης είναι άχρωμο και χημικά ασταθές.

Επιπλέον, οι ανθοκυάνες τείνουν να υδρολύονται σε ανθοκυανιδίνες, χάνοντας το ακυλιωμένο τους μέρος (οξικό, καφεϊκό ή π-κουμαρικό οξύ), μαζί με το γλυκοζυλιωμένο (γλυκόζη). Οι διαστασιοποιημένες ανθοκυάνες είναι πιο ευαίσθητες στη μη αναστρέψιμη απώλεια χρώματος, καθώς και στην αναστρέψιμη μετατροπή της έγχρωμης μορφής του φλαβυλίου σε άχρωμες ημικετάλες (Jackson 2008).

### **3.3. Μη φλαβονοειδείς φαινόλες**

Τα μη φλαβονοειδή συστατικά αποτελούνται από έναν C6-C3 σκελετό, και άρα είναι δομικά απλούστερα, αλλά η προέλευσή τους είναι πιο πολύπλοκη. Τα σταφύλια και το κρασί περιέχουν βενζοϊκά και κινναμωμικά οξέα. Έχουν προσδιορισθεί επτά βενζοϊκά οξέα, από τα οποία τα δύο βρίσκονται σε ίχνη (σαλικυλικό και γεντισικό οξύ). Τα οξέα αυτά διαφοροποιούνται από την υποκατάσταση του βενζολικού δακτυλίου. Στα σταφύλια, βρίσκονται συνήθως ως γλυκοζίτες, απ' όπου απελευθερώνονται μέσω τη όξινης υδρόλυσης, και ως εστέρες (γαλλοτανίνες και ελλαγιτανίνες), απ' όπου απελευθερώνονται μέσω της αλκαλικής υδρόλυσης. Οι ελεύθερες μορφές τους επικρατούν κυρίως στα κόκκινα κρασιά, λόγω της υδρόλυσης αυτών των συνδυασμών και των αντιδράσεων θερμικής διάσπασης πιο πολύπλοκων μορίων, όπως οι ανθοκυάνες. Στα κρασιά που έχουν παλαιωθεί σε δρύινα βαρέλια, υπάρχουν υψηλά ποσοστά παραγώγων των βενζοϊκών οξέων, όπως το ελλαγικό οξύ. Το ελλαγικό οξύ προέρχεται από την υδρόλυση των ελλαγιτανινών (Jackson 2008, Ribèreau - Gayon et al. 2006).



(1) Benzoic acids	R2	R3	R4	R5	(2) Cinnamic acids
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	H	H	OH	H	<i>p</i> -Coumaric acid
Protocatechic acid	H	OH	OH	H	Caffeic acid
Vanillic acid	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H	Ferulic acid
Gallic acid	H	OH	OH	OH	
Syringic acid	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	Sinapic acid
Salicylic acid	OH	H	H	H	
Gentisic acid	OH	H	H	OH	

Εικόνα 19: Βενζοϊκά και κινναμωμικά οξέα στο κρασί

Διάφορα κινναμωμικά οξέα έχουν προσδιορισθεί στα σταφύλια και στο φρέσκο κρασί. Είναι κυρίως εστεροποιημένα, συνήθως με τρυγικό οξύ, αλλά και σε ένα πολύ μικρό ποσοστό σε ελεύθερη μορφή. Μπορούν, επίσης, να είναι και απλοί γλυκοζίτες της γλυκόζης. Οι εστέρες του τρυγικού οξέος, ειδικά με το καφεϊκό και το π-κουμαρικό οξύ (καφταρικό και κουταρικό οξύ, αντίστοιχα), είναι από τα συστατικά του γλεύκους που οξειδώνονται εύκολα, και είναι υπεύθυνα για το καφέτισμα των λευκών γλεύκων. Σε μικρά ποσοστά, τα οξειδωμένα παράγωγα του καφεϊκού και π-κουμαρικού οξέος, μπορούν να δώσουν τον κίτρινο-χρυσό χρωματισμό στα λευκά κρασιά. Παρά την ίδια περιεκτικότητα των οξειδωμένων μη φλαβονοειδών στα κόκκινα κρασιά, η αφθονία των ανθοκυανών και των προκυανιδινών υπερκαλύπτει το χρώμα τους. Τα κινναμωμικά οξέα ενώνονται με τις ανθοκυάνες, μέσω της εστεροποίησης του καφεϊκού και του π-κουμαρικού οξέος με τη γλυκόζη του γλυκοζίτη.

Τα φαινολικά οξέα είναι άχρωμα σε αλκοολικά διαλύματα, αλλά γίνονται κίτρινα λόγω της οξείδωσης. Από οργανοληπτική άποψη, τα συστατικά αυτά δεν έχουν κάποια ιδιαίτερη γεύση ή οσμή. Παρ' όλα αυτά, είναι πρόδρομες ενώσεις των πτητικών φαινολών που παράγονται από τη δράση συγκεκριμένων μικροοργανισμών, όπως ζύμες του γένους *Brettanomyces* και μερικών βακτηρίων. Όταν τα κρασιά παλαιώνουν σε καινούρια δρύινα βαρέλια, το ψήσιμο του βαρελιού κατά την κατασκευή του προκαλεί την διάσπαση της λιγνίνης και τον σχηματισμό διάφορων συστατικών με αρώματα που θυμίζουν καπνιστά, ψημένα και καμένα υλικά. Η αποικοδόμηση αυτή των λιγνινών των δρύινων βαρελιών, απελευθερώνει διάφορα πτητικά παράγωγα της κινναμαλδεΐδης και της βενζαλδεΐδης, όπως βανιλίνη, σιναπαλδεΐδη, κονιφεραλδεΐδη και συριναλδεΐδη. Επιπλέον, απελευθερώνονται μικρά ποσά μη φλαβονοειδών φαινολικών, των κουμαρινών. Αυτά τα μόρια είναι συστατικά του δρύινου ξύλου, είτε στην γλυκοζυλιωμένη μορφή (εσκουλίνη και σκοπολίνη) στο πράσινο ξύλο, είτε στην μορφή αγλυκόνης (εσκουλετίνη και σκοπολετίνη) στο φυσικά ωριμασμένο ξύλο. Παρ' ότι ένα πολύ μικρό ποσό (μερικά mg/L) κουμαρινών βρίσκονται στο παλαιωμένο σε δρύινο βαρέλι κρασί, επηρεάζουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, καθώς οι γλυκοζίτες είναι πιο πικροί και οι

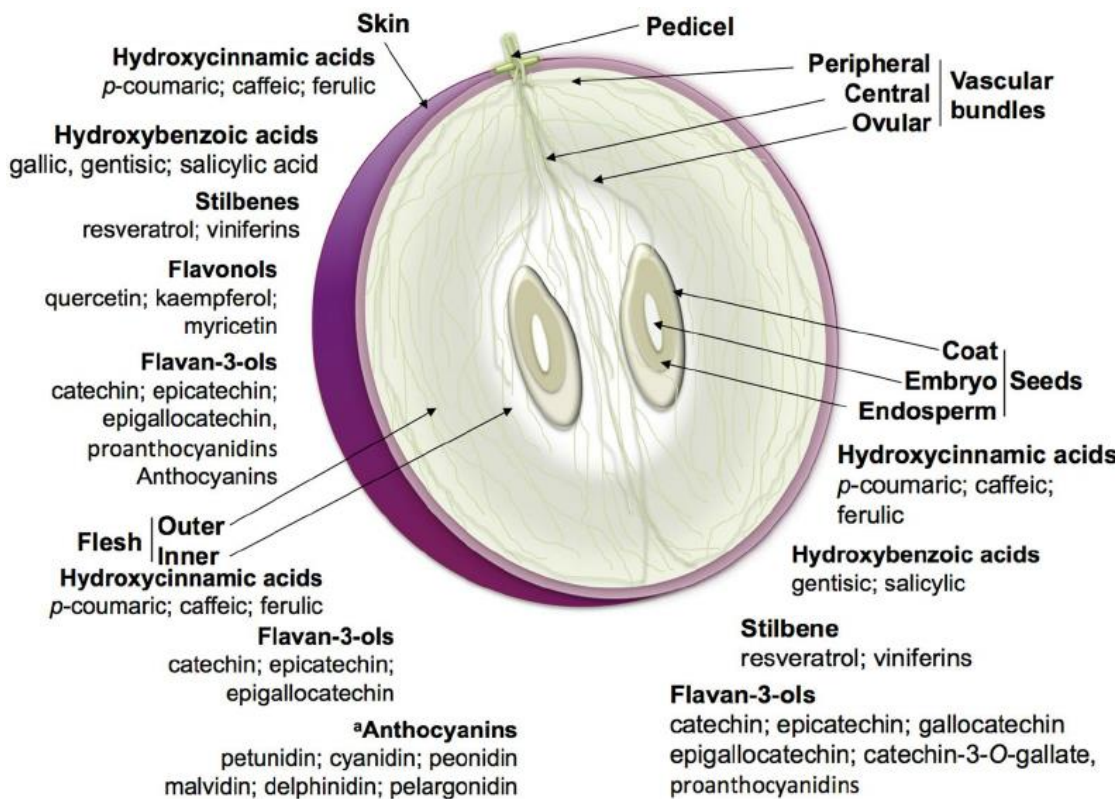
αγλυκόνες πιο όξινες, με όριο ανίχνευσης στα κόκκινα κρασιά τα 3 mg/L. Η αργή μετατροπή της εσκουλίνης στην λιγότερο πικρή εσκουλετίνη κατά τη διάρκεια της παλαίωσης, θεωρείται ότι είναι εν μέρει υπεύθυνη για την μείωση της πικρότητας των κρασιών που παλαιώνουν σε δρύινα βαρέλια.

Ο μεταβολισμός των ζυμών μπορεί να παράγει επιπλέον μη φλαβονοειδή φαινολικά. Η επικρατέστερη ένωση είναι η τυροσόλη. Η τυροσόλη περιέχεται και στα κόκκινα και στα λευκά κρασιά σε περιεκτικότητες της τάξης των 20-30 mg/L, και σχηματίζεται κατά τη ζύμωση από την τυροσίνη, η οποία με τη σειρά της σχηματίζεται από τις ζύμες. Το συστατικό αυτό, του οποίου η συγκέντρωση παραμένει σχετικά σταθερή κατά τη παλαίωση, συνοδεύεται από άλλες μη φαινολικές αλκοόλες όπως η τρυπτοφόλη (0-1 mg/L) και η φαινυλαιθυλική αλκοόλη (10-75 mg/L) (Jackson 2008, Ribèreau - Gayon et al. 2006).

Μία άλλη οικογένεια από πιο περίπλοκες πολυφαινόλες που βρίσκονται στα κρασιά, στα σταφύλια και το δρύινο ξύλο είναι τα στιλβένια. Έχουν δύο βενζολικούς δακτυλίους, συνδεδεμένους με ένα αιθάνιο, ή μπορεί και αιθυλένιο. Μία αντιπροσωπευτική ένωση αυτής της οικογένειας, είναι η ρεσβερατρόλη, η οποία πιστεύεται ότι παράγεται στους αμπελώνες από μία μυκητισιακή μόλυνση. Βρίσκεται στους φλοιούς, εκχυλίζεται κατά την ζύμωση των κόκκινων κρασιών, και φαίνεται ότι έχει θεραπευτικές ιδιότητες. Η περιεκτικότητά της είναι της τάξης των 1- 3 mg/L (Ribèreau - Gayon et al. 2006).

### **3.4. Η θέση των φαινολικών στο σταφύλι**

Στα σταφύλια, τα φλαβονοειδή συντίθενται πρωταρχικά στους φλοιούς και στα γίγαρτα. Παράγονται, επίσης, αλλά σε μικρότερες ποσότητες στους βοστρύχους. Οι φλαβονόλες και οι ανθοκυάνες βρίσκονται κυρίως στους φλοιούς, ενώ οι φλαβαν-3-όλες και τα πολυμερή τους (προκυανιδίνες) σχηματίζονται κυρίως στα γίγαρτα και στους βοστρύχους (περίπου 60 και 20% αντίστοιχα), και λιγότερο στους φλοιούς (15-20%). Οι ταννίνες των σταφυλιών βρίσκονται στα γίγαρτα (έως 65%), στους βοστρύχους (έως 22%), στους φλοιούς (έως 12%) και στη σάρκα (έως 1%). Οι ταννίνες των γιγάρτων είναι λιγότερο πολυμερισμένες από αυτές των φλοιών, με τις ταννίνες των γιγάρτων να περιέχουν πάνω από 28 μονάδες φλαβανολών, ενώ αυτές των φλοιών πάνω από 74. Κάποιες ποικιλίες, όπως το Pinot noir, δεν περιέχουν συμπυκνωμένες ταννίνες στους φλοιούς. Αυτό δικαιολογεί το «φτωχό» χρώμα των κρασιών αυτής της ποικιλίας, καθώς και το γεγονός ότι συχνά η οινοποίησή του συμπεριλαμβάνει και τους βοστρύχους. Κατά τη ζύμωση, οι ταννίνες των φλοιών εκχυλίζονται πρώτα από αυτές των γιγάρτων, αλλά αυτό μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της ζύμωσης (Jackson 2008).



Εικόνα 20: Η θέση των φαινολικών στο σταφύλι

Οι ανθοκυάνες βρίσκονται στα χυμοτόπια των κυττάρων του φλοιού. Καθώς τα σταφύλια ωριμάζουν, καταλαμβάνουν όλο και μεγαλύτερο χώρο, προκαλώντας ζημιά στο κυτόπλασμα. Η συγκέντρωσή τους ακολουθεί θετική διαβάθμιση, από το εξωτερικό μέχρι το εσωτερικό μέρος των σταφυλιών. Τα κύτταρα που βρίσκονται κοντά στη σάρκα είναι περισσότερο χρωματισμένα σε σχέση με αυτά που είναι κοντά στην επιδερμίδα. Στα σταφύλια υπάρχει αντίθεση μεταξύ των ταννινών των γιγάρτων και των φλοιών. Στα γίγαρτα οι ταννίνες είναι τοποθετημένες στο εξωτερικό και το εσωτερικό τμήμα που προστατεύει το έμβρυο. Μπορούν να ελευθερωθούν στο εξωτερικό περιβάλλον μόνο σε περίπτωση διαλυτοποίησης του δερματίου (Συμεού 2010).

Στους φλοιούς των σταφυλιών έχουν ταυτοποιηθεί τρία είδη ταννινών. Το πρώτο είναι οι ταννίνες που βρίσκονται στα χυμοτόπια, σχηματίζοντας πυκνές δέσμες στα κύτταρα που είναι κοντά στην επιδερμίδα, ενώ διαχέονται αραιά στα εσωτερικά κύτταρα του μεσοκαρπίου. Η διαβάθμιση της συγκέντρωσης είναι αντίστροφη, αφού τα κύτταρα του εξωτερικού μέρους περιέχουν τις περισσότερες ταννίνες. Η δεύτερη ομάδα ταννινών είναι αυτές που βρίσκονται δεμένες με ισχυρούς δεσμούς στην πρωτεοφωσφολιπιδική μεμβράνη (τονοπλάστης), ενώ η τελευταία κατηγορία αφορά στις ταννίνες που είναι ενσωματωμένες στο τοίχωμα κυτταρίνης-πηκτίνης. Η κατανομή αυτών των μορίων είναι απόλυτα ακόλουθη με τις αντιμυκητιακές τους ιδιότητες, καθώς σταματούν την μυκηλιακή ανάπτυξη των μυκήτων που στερούνται λακκάσης, που είναι το μοναδικό ένζυμο που έχει την ικανότητα να τα καταστρέψει χωρίς να απενεργοποιηθεί. Ο φλοιός επίσης περιέχει φαινολικά οξέα και φλαβανόλες

στα χυμοτόπια των κυττάρων, ενώ τα φαινολικά οξέα είναι τα μοναδικά φαινολικά συστατικά της σάρκας (Συμεού 2010, Ribèreau - Gayon et al. 2006). Η εκχύλιση των φαινολικών συστατικών αναπτύσσεται λεπτομερώς παρακάτω.

### 3.5. Εκχύλιση πολυφαινολών

Η μεταφορά των συστατικών του φλοιού, κυρίως των φαινολικών, στο ζυμούμενο γλεύκος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, η συνισταμένη των οποίων αποτελεί την κινητική της εκχύλισης. Τα φαινόμενα είναι πολύπλοκα και δεν οδηγούν πάντα σε αύξηση των ουσιών που εκχυλίζονται. Στο παραγόμενο κρασί δεν βρίσκεται παρά ένα μικρό ποσοστό (<50%) των φαινολικών συστατικών του σταφυλιού (Συμεού 2010).

Η εκχύλιση των συστατικών ξεκινά μετά την έκθλιψη των σταφυλιών και συνεχίζεται μέχρι τον διαχωρισμό των στεμφύλων από το γλεύκος. Ο ρυθμός της εκχύλισης εξαρτάται από την διαλυτότητα των συστατικών και τη θέση τους στη ράγα του σταφυλιού. Περαιτέρω, εξαρτάται από άλλους παράγοντες όπως η συγκέντρωση της αιθανόλης και του θειώδη ανυδρίτη, η θερμοκρασία και ο βαθμός ομογενοποίησης του γλεύκους (Cheynier 2006).

Κατά την αλκοολική ζύμωση παρουσία των στερεών μερών του σταφυλιού, το χρώμα του ζυμούμενου γλεύκους αυξάνεται, λόγω της σταδιακής εκχύλισης των ανθοκυανών από τα χυμοτόπια των κυττάρων των φλοιών. Έτσι το χρώμα είναι δείκτης της πορείας εκχύλισης και αποτελεί το ορατό αποτέλεσμα μιας σειράς φαινομένων που συνεπάγονται τον εμπλουτισμό του γλεύκους με πολλά συστατικά των φλοιών και των γιγάρτων, μεταξύ των οποίων είναι οι ανθοκυάνες και τα υπόλοιπα φαινολικά παράγωγα (Συμεού 2010).

#### 3.5.1. Σειρά εκχύλισης πολυφαινολών

Το ολικό φαινολικό φορτίο στα κρασιά αυξάνεται κατά τα πρώτα στάδια της ζύμωσης των ερυθρών ποικιλιών. Τα παράγωγα των υδροξυκιναμωμικών και υδροξυβενζοϊκών οξέων είναι τα πρώτα που εκχυλίζονται, σχεδόν ταυτόχρονα με τις φλαβονόλες και τις ανθοκυάνες του κρασιού. Οι ανθοκυάνες είναι ευδιάλυτες και σε υδατικά διαλύματα, βρίσκονται αποκλειστικά στα χυμοτόπια των κυττάρων των φλοιών, στις τρεις με τέσσερις εξωτερικές σειρές κυττάρων, από όπου διαχέονται εύκολα στο γλεύκος, αμέσως μόλις υποστούν πλασμόλυση τα κύτταρα. Ιδιαίτερη σημασία επίσης έχει και η κατάσταση των ίδιων των ανθοκυανών. Οι ελεύθερες ανθοκυάνες εκχυλίζονται πιο γρήγορα όταν δεν είναι ακυλιωμένες, ενώ οι συμπυκνωμένες εκχυλίζονται πολύ αργά ή και καθόλου, γι' αυτό ο υψηλός βαθμός συμπύκνωσής τους στα σταφύλια εκτιμάται ως αρνητικός παράγοντας κατά τις ερυθρές οινοποιήσεις (Κουράκου - Δραγώνα 1998, Jackson 2008, Συμεού 2010). Οι διαφορετικές δομές των ανθοκυανών έχουν διαφορετική διάχυση στο γλεύκος στα πρώτα στάδια της εκχύλισης. Έχει επιβεβαιωθεί η μείωση των ποσοστών της

κυανιδίνης και της παιονιδίνης κατά τις πρώτες μέρες, και η επακόλουθη αύξηση της μαλβιδίνης, της πετουνιδίνης και της δελφινιδίνης. Η συγκέντρωση των ανθοκυανών στο γλεύκος αυξάνεται γρήγορα λόγω της διάχυσης των γλυκοζιτών της μαλβιδίνης και των μη ακυλιωμένων γλυκοζιτών. Παρόλα αυτά, τα σχετικά ποσοστά των μη ακυλιωμένων μορφών μειώνονται κατά τη διάρκεια των πρώτων ημερών της εκχύλισης, και αυτά των ακετυλιωμένων και των κουμαριλιωμένων γλυκοζιτών αυξάνονται. Έχει παρατηρηθεί ότι οι μονογλυκοζίτες των ανθοκυανών επικρατούν σε εκχύλισεις που πραγματοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες (Busse-Valverde et al. 2011).

Τα τελευταία που εκχυλίζονται είναι οι φλαβαν-3-όλες (κατεχίνες) και τα πολυμερή τους (προκυανιδίνες και συμπυκνωμένες ταννίνες). Αυτές οι ουσίες βρίσκονται κυρίως στα γιγάρτα και λιγότερο στους φλοιούς και στους βοστρύχους και η εκχύλισή τους διευκολύνεται από την παραγόμενη αιθανόλη. Η παρουσία της αιθανόλης, μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα και τη θερμότητα που παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση, προκαλούν τη διάρρηξη των κυτταρικών τοιχωμάτων και των κυτταρικών μεμβρανών, ενισχύοντας την εκχύλιση αυτών των συστατικών. Οι προκυανιδίνες των φλοιών παραλαμβάνονται σχετικά γρήγορα, λόγω της θέσης τους και λόγω της υψηλότερης διαλυτότητας στο νερό των προδελφινιδινών σε σχέση με τις γαλλοπροκυανιδίνες. Οι προκυανιδίνες των γιγάρτων διαχέονται με μικρότερο ρυθμό, ανάλογα με το στάδιο ωριμότητας των γιγάρτων και παρουσιάζουν μία υστέρηση, καθώς η εκχύλισή τους ξεκινά όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα της αιθανόλης στο ζυμούμενο γλεύκος (Cheynier 2006, Jackson 2008, Συμεού 2010, Puértolas et al. 2011).

Η εκχύλιση των φαινολικών συστατικών εξαρτάται από το χρόνο, και αυξάνεται ανάλογα με τη διάρκεια της επαφής των στεμφύλων με το γλεύκος. Η περιεκτικότητα του κρασιού σε φαινολικά μειώνεται, καθώς αυτά οξειδώνονται, πολυμερίζονται και καταβυθίζονται με τις πρωτεΐνες και τα υπολείμματα των κυττάρων. Κατά τη διάρκεια της διαύγασης και της ωρίμανσης, η περιεκτικότητα σε φαινολικά συνεχίζει να μειώνεται. Η παλαίωση σε ξύλινο βαρέλι, επιφέρει μία προσωρινή αύξηση του φαινολικού φορτίου (Jackson 2008, Συμεού 2010).

### **3.5.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση**

Ο βαθμός της εκχύλισης των φαινολικών κατά την οινοποίηση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Η εκχύλιση τελικά περιορίζεται από το ποσό των φαινολικών που υπάρχουν στο σταφύλι, που διαφέρει από ποικιλία σε ποικιλία, ανάλογα με τις κλιματικές συνθήκες και την ωριμότητα. Η εκχύλιση των φαινολικών επηρεάζεται, επίσης, από τη διάρκεια παραμονής του ζυμούμενου γλεύκους με τα στέμφυλα, τον τρόπο διαβροχής των στεμφύλων από το γλεύκος, τη θερμοκρασία, την παραγόμενη αιθανόλη, τον θειώδη ανυδρίτη κ.α.. Επομένως, δεν είναι εφικτό να προβλεφθεί το φαινολικό φορτίο του κρασιού από την περιεκτικότητα των σταφυλιών. Επιπλέον, υπάρχουν μεγαλύτερες ποσοτικές και ποιοτικές διαφορές στη συγκέντρωση και στη

δομή των φαινολικών, κατά την παλαίωση, από όλα τα άλλα συστατικά του κρασιού (Jackson 2008, Κουράκου - Δραγώνα 1998).

#### Διάρκεια παραμονής του γλεύκους με τα στέμφυλα

Η εκχύλιση των φαινολικών συστατικών στο ζυμούμενο γλεύκος εξαρτάται από το χρόνο επαφής των στεμφύλων με το γλεύκος, χωρίς η σχέση να είναι γραμμική. Είναι γνωστό πως η ένταση του χρώματος περνά από ένα μέγιστο και στη συνέχεια μειώνεται, ενώ τα φαινολικά συστατικά αυξάνονται συνεχώς, με έντονο ρυθμό τις πρώτες μέρες και πιο αργά στη συνέχεια.

Κατά την 5η έως 8η ημέρα της επαφής των στεμφύλων με το γλεύκος, η ένταση του χρώματος βρίσκεται σε ένα μέγιστο και οι ταννίνες είναι σχετικά λίγες, επιτρέποντας στις φρουτώδεις γεύσεις να αναδειχθούν. Έτσι, η χρονική διάρκεια παραμονής του γλεύκους με τα στέμφυλα σχετίζεται με τον τύπο του κρασιού που θα παραχθεί. Συγκεκριμένα, στα κρασιά πρώιμης κατανάλωσης, το χρώμα των οποίων οφείλεται κυρίως στις ανθοκυάνες, η παραμονή είναι μικρής διάρκειας. Αντίθετα, στα κρασιά παλαίωσης, όπου οι ταννίνες παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του χρώματος, η επαφή των στεμφύλων με το γλεύκος είναι μακράς διάρκειας. Η διάρκεια παραμονής του γλεύκους με τα στέμφυλα επηρεάζει και τη γευστική ισορροπία των κρασιών, γιατί καθώς αυξάνεται, ενισχύεται το σώμα των κρασιών, αλλά και η ένταση του αρώματός του, αφού οι ταννοειδείς ουσίες ενισχύουν το άρωμα, αλλά καλύπτουν τη φρουτώδη γεύση του (Συμεού 2010).

#### Διαβροχή των στεμφύλων με το γλεύκος

Όπως είναι γνωστό, όταν αρχίσει η αλκοολική ζύμωση, το διοξείδιο του άνθρακα που εκλύεται κατά τη διάσπαση των σακχάρων, ωθεί με μεγάλη πίεση τα στέμφυλα, στις δεξαμενές ερυθρής οινοποίησης, προς τα επάνω, δημιουργώντας έτσι μια αρκετά συμπαγή στερεά φάση (καπέλο), διαχωρισμένη από το μεγάλο όγκο της υγρής φάσης, με αποτέλεσμα την ατελή εκχύλιση των συστατικών των φλοιών στο χυμό και τη δημιουργία άλλων προβλημάτων στη διεξαγωγή της οινοποίησης. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη η διαβροχή των στεμφύλων με το γλεύκος (ανακύκλωση) με την κατάλληλη συχνότητα, ώστε να εξασφαλιστεί η ομαλότητα της εκχύλισης των συστατικών των φλοιών και η ομογενοποίηση του γλεύκους (Κουράκου - Δραγώνα 1998).

Αυξάνοντας τον αριθμό των ανακυκλώσεων αυξάνεται και η εκχύλιση των φαινολικών συστατικών. Οι πρώτες ανακυκλώσεις ευνοούν την εκχύλιση των ταννινών και λοιπών φαινολικών συστατικών των φλοιών (οινοποίηση για παραγωγή πρώιμων κρασιών), ενώ προς το τέλος της ζύμωσης ευνοούν την εκχύλιση των ταννινών των γιγάρτων (οινοποίηση για παραγωγή κρασιών παλαίωσης). Σε ορισμένες περιπτώσεις προτιμάται, αντί για την ανακύκλωση, η εμπύπτιση των στεμφύλων στο ζυμούμενο γλεύκος. Η τεχνική αυτή ευνοεί την εκχύλιση των ταννινών των γιγάρτων και εμπλουτίζει την ταννική δομή του κρασιού (Συμεού 2010).

### Θερμοκρασία

Μεγάλη σημασία για την εκχύλιση έχει και η θερμοκρασία της οινοποίησης. Η αύξηση της θερμοκρασίας νεκρώνει τα κύτταρα των φλοιών και κάνει πιο έντονη τη διάλυση των συστατικών τους στο γλεύκος. Η θερμοκρασία πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για την ικανοποιητική εκχύλιση του συνόλου των φαινολικών συστατικών των φλοιών και των ραγών. Όπως προκύπτει από διάφορες έρευνες, όταν η ερυθρή οινοποίηση διεξάγεται σε θερμοκρασία 30-35 °C, το κρασί που παράγεται έχει σημαντικά περισσότερες ολικές φαινόλες και ανθοκυάνες και πολύ μεγαλύτερη ένταση χρώματος, από το κρασί που παράγεται στους 20-25 °C. Επιπλέον, η υψηλή θερμοκρασία έχει σαν συνέπεια τη διευκόλυνση της απελευθέρωσης των μαννοπρωτεϊνών των ζυμών. Οι ενώσεις αυτές συμβάλλουν στην παραγωγή μαλακών κρασιών που χαρακτηρίζονται από στρογγυλότητα (Συμεού 2010, Ribéreau-Gayon et al. 2006).

Συνεπώς, το στάδιο της ζύμωσης με ταυτόχρονη εκχύλιση πρέπει να διεξάγεται σε θερμοκρασία τέτοια που να ευνοείται η εκχύλιση, χωρίς να επιβραδύνεται η δράση των ζυμών και ούτε να μειώνεται η αρωματική ένταση. Τέτοιες τιμές θερμοκρασίας για την ερυθρή οινοποίηση κυμαίνονται από 25 έως 35 °C. Για τα κρασιά πρώιμης κατανάλωσης που χαρακτηρίζονται από έντονο κόκκινο χρώμα και φρουτώδη χαρακτήρα, συνιστάται μέτρια θερμοκρασία ζύμωσης (25 °C), ενώ αντίθετα για τα κρασιά παλαιώσης, που το χαρακτηριστικό τους είναι η πλούσια ταννική δομή, μια θερμοκρασία ζύμωσης 30 °C είναι απαραίτητη. Ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, πιθανώς, θα μπορούσαν να ευνοήσουν την πληρέστερη εκχύλιση των φαινολικών συστατικών, αλλά υπάρχει κίνδυνος να δημιουργηθούν προβλήματα στη δραστηριότητα των ζυμών (Συμεού 2010).

### Αιθανόλη

Η αιθανόλη επηρεάζει καθοριστικά την εκχύλιση των ανθοκυανών και των φαινολικών παραγώγων, αλλά και των αρωματικών και πρόδρομων αρωματικών ενώσεων. Η ένταση του χρώματος αυξάνεται πολύ γρήγορα στα πρώτα στάδια της ζύμωσης (2-3 ημέρες μετά την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης), αφού οι ανθοκυάνες είναι υδατοδιαλυτές, και στη συνέχεια παρουσιάζεται μια ελάττωση, λιγότερο ή περισσότερο απότομη (Mazza et al. 1999, Puértolas et al. 2011). Η ελάττωση αυτή συμβαίνει όταν η αιθανόλη φτάσει σε ορισμένα επίπεδα. Τότε η εκχύλιση των ανθοκυανών έχει σχεδόν ολοκληρωθεί και αρχίζουν να ενεργοποιούνται διάφοροι μηχανισμοί οι οποίοι έχουν σαν αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσής τους. Πρόκειται για την προσρόφηση των ανθοκυανών από τους φλοιούς των ραγών και τα κύτταρα των ζυμών, αλλά και την καταστροφή των έγχρωμων ενώσεων ταννινών - ανθοκυανών από τη σχηματιζόμενη αιθανόλη (Cheynier 2006, Puértolas et al. 2011).

Οι ολικές φαινόλες στην αρχή αυξάνονται όπως οι ανθοκυάνες, αλλά και στη συνέχεια εξακολουθούν να εκχυλίζονται, σε όλη τη διάρκεια παραμονής των στεμφύλων. Έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση της περιεκτικότητας της αιθανόλης κατά



την εξέλιξη της αλκοολικής ζύμωσης συντελεί στην καλύτερη εκχύλιση των προκυανιδινών (Cheynier 2006). Από τη στιγμή που τα γίγαρτα προστατεύονται από ένα λιπιδικό στρώμα, η παρουσία της αιθανόλης είναι απαραίτητη για την υποβάθμισή του και γι' αυτό οι ταννίνες των γιγάρτων είναι αυτές που εκχυλίζονται τελευταίες (Κουράκου - Δραγώνα 1998, Ribéreau-Gayon et al. 2006, Συμεού 2010).

#### Θειώδης ανυδρίτης

Ο θειώδης ανυδρίτης διευκολύνει την εκχύλιση των διάφορων φαινολικών παραγώγων των στερεών συστατικών του σταφυλοπολλτού στο ζυμούμενο γλεύκος, με συνέπεια την παραγωγή κρασιών με πιο έντονο χρώμα και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες. Στην ερυθρή οινοποίηση είναι γεγονός πως η προσθήκη θειώδη ανυδρίτη στον σταφυλοπολλτό ευνοεί τη διάχυση των ανόργανων συστατικών, των οργανικών οξέων και κυρίως των φαινολικών συστατικών των φλοιών. Η δράση αυτή του θειώδη ανυδρίτη οφείλεται στην καταστροφή των κυττάρων των φλοιών, τα οποία απελευθερώνουν έτσι πιο εύκολα τα συστατικά τους. Στην περίπτωση των σάπιων σταφυλιών ο θειώδης ανυδρίτης δρα βελτιώνοντας των εκχύλιση των χρωστικών, αλλά και παρεμποδίζοντας την καταστροφή τους από τη λακκάση του *Botrytis cinerea* (Συμεού 2010).

#### Λοιποί παράγοντες

Ακόμα και στην περίπτωση που η οινοποίηση διεξαχθεί υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, το ποσό των ανθοκυανών που διαχέονται στο γλεύκος δεν είναι το ίδιο. Κάθε ράγα έχει τη δική της ικανότητα να κατακρατάει τις ανθοκυάνες, η οποία εξαρτάται από τη μεμβράνη των κυττάρων του φλοιού. Αυτή η ικανότητα είναι αντίστροφη του συντελεστή εκχύλισης, ο οποίος υπολογίζεται από το πηλίκο της περιεκτικότητας του κρασιού σε ανθοκυάνες προς την αντίστοιχη των ραγών, επί τις εκατό. Ο συντελεστής αυτός μπορεί να παρουσιάσει μεγάλη διακύμανση από το ένα έτος στο άλλο, ενώ δεν εξαρτάται ούτε από το μέγεθος των ραγών, ούτε από τον αλκοολικό τίτλο. Η κατάσταση του φλοιού είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει το συντελεστή εκχύλισης, ο οποίος αυξάνεται όταν το σταφύλι είναι φτωχότερο σε ανθοκυάνες.

Όταν οι ερυθρές ποικιλίες έχουν μικρές ράγες, η αναλογία του φλοιού επί του βάρους του γλεύκους (σχέση υγρής/στερεής φάσης) είναι μεγάλη, οπότε ο εμπλουτισμός του ζυμούμενου γλεύκους με χρωστικές ουσίες και αρωματικά συστατικά του φλοιού είναι έντονος. Δηλαδή η ένταση του χρώματος του κρασιού και η περιεκτικότητά του σε ανθοκυάνες και ολικές φαινόλες είναι αντιστρόφως ανάλογες με την απόδοση των σταφυλιών σε χυμό (Κουράκου - Δραγώνα 1998).

## **4. Παλαίωση του κρασιού**

Ο όρος «παλαίωση» του κρασιού αναφέρεται στο χρονικό διάστημα που απαιτείται για να αποκτήσει το φρεσκοζυμωμένο κρασί τα επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του, γεύση-άρωμα-χρώμα. Έτσι, ένα λευκό κρασί χρειάζεται τον

χρόνο του για να βρει τα αρώματά του, και ένα κόκκινο με τραχειά γεύση χρειάζεται τον χρόνο του για να μαλακώσει.

Οι μεταβολές αυτές οφείλονται σε μία σειρά από φυσικά, χημικά, φυσικοχημικά και βιοχημικά φαινόμενα, όπως συσσωματώσεις, καθιζήσεις, εστεροποιήσεις, οξειδώσεις, αναγωγές, ζυμώσεις κτλ. Με το πέρασμα του χρόνου τα συστατικά του κρασιού συνδέονται αρμονικά, για να δώσουν τελικά το χαρακτηριστικό του μπουκέτο και την πληρότητα της ποιότητάς του.

Ο απαιτούμενος χρόνος της παλαίωσης, αλλά και ο χρόνος κατά την διάρκεια του οποίου το κάθε κρασί παραμένει ευχάριστο για κατανάλωση, δεν είναι σταθερός για όλα τα κρασιά. Ο χρόνος αυτός κυμαίνεται αισθητά και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μερικοί από τους οποίους είναι ο τύπος του κρασιού, η προέλευσή του, η χρονιά παραγωγής, η τεχνική οινοποίησης και πολλοί άλλοι. Στην περίπτωση των κόκκινων κρασιών, η περιεκτικότητα σε φαιολικές ενώσεις και το ύψος της οξύτητας ασκούν πρωταρχικό ρόλο στη διάρκεια ζωής του.

Η παλαίωση του κρασιού παριστάνεται με μία καμπύλη, η οποία αρχικά ανεβαίνει μέχρι ένα μέγιστο της βελτίωσης της ποιότητάς του και στη συνέχεια κατεβαίνει, οδηγώντας προοδευτικά στην υποβάθμιση του κρασιού. Τόσο το ύψος του μέγιστου της καμπύλης, όσο και η ταχύτητα της καθόδου κυμαίνονται ανάλογα με τον τύπο του κρασιού. Έτσι, τα κοινά επιτραπέζια κρασιά περνούν από ένα μέγιστο, το οποίο δεν είναι συνήθως αρκετά υψηλό και το οποίο βρίσκεται στη διάρκεια της δεύτερης ή ακόμα και της πρώτης χρονιάς. Η κάθοδος δε της καμπύλης αυτής είναι τέτοια, που γρήγορα οδηγεί στην υποβάθμιση ενός κοινού κρασιού, τη στιγμή μάλιστα που τα ποιοτικά κρασιά βρίσκονται ακόμη στο στάδιο της ποιοτικής βελτίωσης (Σουφλερός 2010, Τσακίρης 2014, Garde-Cerdán & Ancín-Azpilicuet 2006).

## **4.1. Τρόποι παλαίωσης**

Η παλαίωση των κρασιών, τόσο των λευκών όσο και των κόκκινων, διακρίνεται σε οξειδωτική και αναγωγική παλαίωση. Η οξειδωτική παλαίωση περιλαμβάνει όλα τα οξειδωτικά φαινόμενα που παρατηρούνται κατά την παραμονή του κρασιού στα βαρέλια, ενώ η αναγωγική όλα τα αναγωγικά φαινόμενα κατά την παραμονή στη φιάλη, που συντελούν στην ανάπτυξη του μπουκέτου του κρασιού.

### **4.1.1. Παλαίωση σε δρύινα βαρέλια**

Αναμφίβολα, ένα στοιχείο που επιδρά στην ποιότητα του κρασιού, και κατ'επέκταση στην ολοκλήρωση του οργανοληπτικού του χαρακτήρα, είναι το δρύινο βαρέλι. Παρ' όλα αυτά, η χρήση του βαρελιού επέφερε σημαντικό οικονομικό κόστος και παράλληλα αποτέλεσε και παράγοντα μικροβιακής προσβολής του κρασιού, και έτσι η παραγωγή και η χρήση δρύινων βαρελιών πέρασε στην αφάνεια. Επανήλθε

όμως δριμύτερη μετά την δεκαετία του '50, χάρη στη βελτίωση της οικονομικής κατάστασης και της εξέλιξη της οινολογίας και της τεχνογνωσίας, με αποτέλεσμα να κατέχει στις μέρες μας μια ξεχωριστή θέση ως παράγοντας εξέλιξης και ωρίμανσης.

Το βαρέλι βοηθά στη διαύγαση και στη σταθεροποίηση του κρασιού λόγω του μικρού μεγέθους του (συνήθως 225 L). Η διαύγαση ευνοείται λόγω της απορρόφησης ορισμένων αιωρούμενων σωματιδίων του κρασιού από τους πόρους του ξύλου, ενώ παράλληλα παρατηρείται καθίζηση των κολλοειδών αιωρημάτων, η οποία ευνοείται από την χαμηλή θερμοκρασία. Αντίθετα με τις ανοξειδωτες δεξαμενες, οι οποίες αποτελούν ένα αδρανές μέσο, πλήρως αεροστεγές, όχι όμως ευεργετικό για την ωρίμανση του κρασιού, τα βαρέλια συμβάλλουν στην βελτίωση του αρώματος του κρασιού, καθώς τα δύο στοιχεία, κρασί και ξύλο, αλληλεπιδρούν κατά την διάρκεια της παλαίωσης.

Ένα άλλο φαινόμενο που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της παλαίωσης είναι η μείωση του όγκου του οίνου που οφείλεται είτε στην απορρόφηση και εξάτμιση. Για το λόγο αυτό ο οινοποιός πρέπει να συμπληρώνει το βαρέλι κρασί, όποτε διαπιστώσει μείωση του όγκου, καθώς και να φροντίζει στη διατήρηση του ελεύθερου θειώδους στα 20-30mg/l για αντισηπτικούς λόγους (Garde-Cerdán & Ancín-Azpilicuet 2006).



Εικόνα 21: Παλαίωση του κρασιού σε βαρέλια σε υπόγεια κελάρια

### Παράμετροι για την επιλογή του βαρελιού

Η επιλογή του εκάστοτε βαρελιού που θα χρησιμοποιηθεί για την παλαίωση του κρασιού πρέπει να γίνεται πάντοτε με γνώμονα τον τύπο του κρασιού που θέλουμε τελικά να παραχθεί. Οι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι :

- Η υφή του ξύλου

Η μικροδομή του ξύλου επηρεάζει σημαντικά την ωρίμανση των κρασιών στα βαρέλια. Το ξύλο που χαρακτηρίζεται από μεγάλη πυκνότητα και μικρό μέγεθος

αγγείων έχει λεία υφή, ενώ το ξύλο που χαρακτηρίζεται από μικρή πυκνότητα και μεγάλα αγγεία έχει τραχεία υφή. Η λεπτότητα της υφής συνδέεται με το βοτανικό τύπο. Δεν θα μπορούσε ωστόσο να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για την αναγνώριση των ειδών εξαιτίας των διαφοροποιήσεων που προκύπτουν από τις συνθήκες ανάπτυξης των δέντρων.

**Πίνακας 4: Ένταση αρώματος, εκχυλισιμότητα ταννινών, χρόνος απελευθέρωσης και καταλληλότητα βαρελιών ανάλογα με την υφή του ξύλου τους**

Υφή	Ένταση αρώματος	Ταννίνες	Απελευθέρωση	Καταλληλότητα
Λεία	Έντονο	Λίγες	Αργή	Ερυθρά-Λευκά μακράς παλαιώσης
Μέτρια	Μέτρια	Μέτρια	Ταχεία	Λευκά
Τραχεία	Ελάχιστη	Άφθονες	Μέτρια	Αλκοολούχα ποτά

➤ Το βοτανικό είδος

Πολλά είδη ξύλου έχουν χρησιμοποιηθεί για την παλαιώση των κρασιών, άλλα με μεγαλύτερη και άλλα με λιγότερη επιτυχία. Το κυρίαρχο ξύλο είναι αυτό της δρυός, στη συνέχεια έρχεται το ξύλο της καστανιάς και σε πολύ μικρότερη αναλογία ξύλο από ακακία, πεύκο, κερασιά κ.α..

Δρυς : το πλέον χρησιμοποιούμενο δένδρο στην βαρελοποιία σήμερα, υπάρχουν πολλά είδη και ανάμεσα σε αυτά η ευρωπαϊκή και η αμερικανική.

Καστανιά : για πολλά χρόνια χρησιμοποιείτο για την μεταφορά τροφίμων και κρασιών, λιγότερο στα κρασιά πλέον, λόγω δυνατής οσμής και πικρών ταννινών.



Εικόνα 22: *Quercus petraea*



Εικόνα 23: *Quercus robur*



Εικόνα 24: *Quercus alba*

Η δρυς (*Quercus sp.*) αριθμεί πάνω από 500 είδη δρυός σε όλο τον πλανήτη, με κυρίαρχα την ευρωπαϊκή και αμερικανική δρυς. Το μεγαλύτερο μέρος των ειδών και

των δασών στο βόρειο ημισφαίριο της Αμερικής αποτελούνται από την Αμερικάνικη Δρυς *Quercus alba*. Η Αμερικάνικη ή Λευκή Δρυς έχει παρόμοια δομή με τις ευρωπαϊκές, περιέχει λιγότερα φαινολικά και ελλαγικές τανίνες, αλλά περισσότερες ουσίες λακτόνες. Τα δύο κυρίαρχα ευρωπαϊκά είδη δρυός είναι η *Quercus petraea* (sessile oak) και η *Quercus robur* (pedunculata oak). Η *Q. petraea* αρέσκεται σε ξηρές περιοχές με ήπιο κλίμα. Έχει διάρκεια ζωής 300 έως και 500 χρόνια, ενώ η εκμετάλλευσή της ξεκινά από τα 180 έως τα 250 χρόνια. Φτάνει τα 25 με 30 m ύψος. Θέλει αρκετό φως για να αναπτυχθεί, χρειάζεται εδάφη που να αερίζονται και προτιμά τα ασβεστώδη και όξινα εδάφη. Η *Q. robur* αρέσκεται σε μέτριες θερμοκρασίες και χωρίς πολύ νερό. Έχει διάρκεια ζωής 300 έως 400 χρόνια, ενώ η εκμετάλλευσή της ξεκινά από τα 180 έως τα 250 χρόνια. Φτάνει τα 25 με 30 m ύψος. Χρειάζεται υγρασία, αφού δεν είναι ανθεκτική στην ξηρασία και θέλει γόνιμα εδάφη. Είναι πιο εύκολο από το άλλο ευρωπαϊκό είδος, γιαυτό και φυτεύτηκε με επιτυχία σε πολλά μέρη που δεν υπήρχε από μόνο του. Τα δύο αυτά ευρωπαϊκά είδη καλύπτουν στην Γαλλία 45 εκατομύρια στρέμματα και το 30-40% των εκτάσεων της Ευρώπης. Η Γαλλία είναι η πρώτη παραγωγός χώρα σε βαρέλια στην Ευρώπη και δεύτερη στον κόσμο μετά τις Η.Π.Α (Chatonnet & Dubourdieu 1998, Pérez-Prieto et al. 2002).

#### ➤ Η προέλευση του ξύλου

Ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση του ξύλου, το δρύινο βαρέλι μπορεί να παρουσιάσει διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Τα οικολογικά χαρακτηριστικά κάθε περιοχής, όπως το έδαφος και το κλίμα, επιδρούν άλλοτε θετικά και άλλοτε αρνητικά, στον σχηματισμό του ξύλου, στην υφή στην σύστασή του. Έτσι, για τις εκχυλίσιμες τανίνες, ένα από τα σπουδαιότερα συστατικά του ξύλου, αποδείχθηκε ότι το ξύλο της άνοιξης είναι πιο πλούσιο από το ξύλο του καλοκαιριού. Το είδος της δρυός, η ηλικία, καθώς επίσης και ο τρόπος φύτευσης αποτελούν σπουδαίους παράγοντες για την ποιότητα του ξύλου. Τέλος, τα διάφορα μέρη του κορμού (περιφέρεια, ενδιάμεσο, κέντρο) παρουσιάζουν το καθένα μία ιδιόμορφη ποιοτική και ποσοτική σύσταση σε ουσίες που πρόκειται να υπεισέλθουν στον μηχανισμό της παλαίωσης του κρασιού.

Στην Γαλλία υπάρχουν έξι δάση που τροφοδοτούν με δρύινα ξύλα τους γάλλους βαρελοποιούς.

Limousin (ΝΔ Γαλλία): Παράγει ξύλο με χονδρή ίνα. Έχει σαν προέλευση δέντρα με γρήγορη ανάπτυξη. Τα βαρέλια που κατασκευάζονται από αυτόν τον τύπο ξύλου, επιτρέπουν γρήγορη παλαίωση με την άμεση απελευθέρωση τανινών και αρωματικών ουσιών. Δυστυχώς τα βαρέλια αυτά, φθείρονται αρκετά γρήγορα. Χρησιμοποιούνται συχνά για την διατήρηση των αλκοολών.

Never (Κεντρική Γαλλία): Παράγει ξύλο με μέτρια ίνα. Είναι πλούσιο σε τανίνες, των οποίων η εκχύλιση γίνεται πιο αργά. Προσδίδει στο κρασί μία νότα βανίλιας και του επιτρέπει μία κανονική παλαίωση. Τα βαρέλια αυτά μπορούν να

χρησιμοποιηθούν για την παλαίωση μεγάλων κόκκινων κρασιών και για ορισμένα λευκά.

Bourgogne (ΚΑ Γαλλία): Το ξύλο αυτό διαθέτει τα ίδια χαρακτηριστικά με το ξύλο της Never, με μόνη διαφορά ότι προσδίδει στο κρασί τα δικά του ιδιάζοντα αρώματα. Παράγει ξύλο με λεπτή ίνα. Χρησιμοποιείται για την παλαίωση των μεγάλων κόκκινων κρασιών της Βουργουνδίας.

Allier: Παράγει ξύλο με πολύ λεπτή ίνα και δέντρα με πολύ αργή ανάπτυξη. Διαθέτει πολλές τανίνες και αρωματικές ουσίες που εκχυλίζονται πολύ αργά. Έτσι, τα βαρέλια που κατασκευάζονται από το ξύλο αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολύ καιρό και να αποφευχθεί έτσι η συχνή ανανέωση με όλες τις οικονομικές επιπτώσεις της.

Τέλος, δύο ακόμη τύποι δρύνου ξέλου που χρησιμοποιούνται από τους βαρελοποιούς, είναι το Tronçais και το Vosges. Έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά με το ξύλο Allier και προτινόνται συνήθως για την παλαίωση των μεγάλων λευκών κρασιών .

#### ➤ Το στέγνωμα του ξύλου

Το στάδιο αυτό της προετοιμασίας του ξύλου είναι πολύ σημαντικό για την τελική ποιότητα του βαρελιού. Ένα «πράσινο» ξύλο δεν ενδείκνυται για την παρασκευή βαρελιού, διότι τα κομμάτια του ξύλου θα συσταλούν στεγνώνοντας και δεν θα υπάρχει πλέον στεγανότητα. Η υγρασία του ξύλου που κατά την κοπή του είναι 70%, πρέπει να ελαττωθεί στο 15% περίπου, πριν αρχίσει η επεξεργασία του για την κατασκευή των βαρελιών. Το τεχνητό στέγνωμα σε θαλάμους στους 40-60 °C για ένα μήνα, επιτρέπει μόνο τη πτώση της υγρασίας, ενώ το φυσικό στέγνωμα που έχει διάρκεια 18-36 μήνες είναι πιθανώς, χάρις ειδικά στην εναλλαγή των εποχών, η αιτία βελτίωσης της γευστικής ποιότητας του ξύλου.

Στην πραγματικότητα συμβαίνουν κάποιες αλλαγές των χημικών συστατικών του ξύλου, όπως είναι οι τανίνες, η κυτταρίνη και η λιγνίνη, υπό την επίδραση ενζύμων (ένζυμα του ξύλου και ένζυμα εκκρινόμενα από τη μούχλα), των ηλιακών ακτίνων, των ατμοσφαιρικών πτώσεων και των διαφορών των θερμοκρασιών ανάμεσα στα καλοκαίρια και στους χειμώνες, που προκαλούν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Σε αντίθεση λοιπόν με το τεχνητό στέγνωμα, το φυσικό στέγνωμα στον αέρα, με διάρκεια το λιγότερο 18 μηνών, επιτρέπει την ολοκληρωτική εξαφάνιση του χυμού και την μετατροπή ορισμένων ουσιών του ξύλου.

#### ➤ Το κάψιμο

Το κάψιμο είναι ίσως το



Εικόνα 25: Κάψιμο βαρελιών

σημαντικότερο στάδιο στην παρασκευή των βαρελιών. Η διαδικασία του καψίματος αποβάλλει από το ξύλο τα ανεπιθύμητα πρωτογενή αρώματα, ενώ παράλληλα παράγει επιθυμητά αρώματα βανίλιας και πικάντικου. Τα βαρέλια διατίθενται στο εμπόριο σε διάφορα καψίματα μεταξύ των οποίων:

- Ελαφρύ κάψιμο (Light Toast) / 5 λεπτά καψίματος / Έντονα ξυλώδη αρώματα, οσμή βελανιδιάς
- Ελαφρύ+ κάψιμο (Light+ Toast)
- Μέτριο κάψιμο (Medium Toast) / 10 λεπτά στους 180/200°C / Λεπτά αρώματα
- Μέτριο+ κάψιμο (Medium+ Toast) / 15 λεπτά στους 180/200°C / Σύνθετα αρώματα
- Έντονο κάψιμο (Heavy Toast) / 20 λεπτά στους 220°C / Καπνισμένο ξυλώδες άρωμα και πιπεράτο
- Χωρίς κάψιμο Άρωμα φρέσκου ξύλου, πικρό

#### ➤ Η ηλικία του βαρελιού

Η ηλικία του βαρελιού παίζει σημαντικό ρόλο στην επιλογή του κρασιού που θα παλαιώσει μέσα σε αυτό. Τα βαρέλια που έχουν χρησιμοποιηθεί έως και τρεις φορές μπορούν ακόμη να εκχυλίσουν πτητικά και μη πτητικά συστατικά του στο κρασί. Όσο νεότερο είναι ένα βαρέλι, τόσο περισσότερα εκχυλίσμα συστατικά δίνει στο κρασί. Τα καινούργια βαρέλια συμβάλλουν στην ανάπτυξη έντονου χαρακτήρα δρυός. Βαρέλια που έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί μια φορά προσδίδουν ένα πιο διακριτικό, λεπτό άρωμα, ενώ βαρέλια που έχουν χρησιμοποιηθεί δύο φορές προσδίδουν ακόμη πιο ελαφρύ άρωμα δρυός στον κρασί. Η επιλογή χρήσης παλαιότερων βαρελιών πρέπει να αποφεύγεται σε περίπτωση που τα βαρέλια δεν είναι προσεγμένα, έτσι ώστε να μειωθεί ο κίνδυνος μικροβιακής μόλυνσης του οίνου.

Με βάση τα παραπάνω σε ένα καινούριο βαρέλι, θα μπει ένα κόκκινο σύντομης παλαίωσης και σε ένα βαρέλι δύο ή τριών χρονών θα μπει ένα κόκκινο κρασί μακράς παλαίωσης, καθώς δεν είναι επιθυμητή η υψηλή εκχύλιση πτητικών και μη πτητικών συστατικών. Σε βαρέλια άνω των τριών ετών μπάνουν ως συνήθως λευκά κρασιά, ώστε να μην επηρεαστεί το χρώμα και η γεύση τους τόσο πολύ (Τσέτουρας 2008, Σουφλερός 2000, Τσακίρης 2014, Ribereau-Gayon et al. 2006, Garde-Cerdán & Ancín-Azpilicuet 2006, Pérez-Prieto et al. 2002)

#### **4.1.1.1. Μικροοξυγόνωση και εξέλιξη του κρασιού**

Το κυριότερο φαινόμενο που παρατηρείται κατά την παραμονή του κρασιού στο βαρέλι είναι η μικροοξυγόνωση. Η σταδιακή και μικρή διάλυση οξυγόνου στον όγκο

του κρασιού γίνεται διαμέσου των πόρων του βαρελιού, ανάλογα με το βοτανικό είδος από το οποίο προέρχεται. Η *Quercus petraea* είναι δρυς αργής ανάπτυξης και αποτελείται από πόρους μικρότερης διαμέτρου. Η *Quercus robur* επιτρέπει μεγαλύτερη οξυγόνωση, αφού είναι δρυς γρήγορης ανάπτυξης με πολυπληθείς και μεγάλους πόρους, εξελίσσοντας έτσι γρηγορότερα το κρασί. Βαρέλια που παράγονται από το είδος αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως για παλαίωση αποσταγμάτων στεμφύλων (Marc, Grappa κτλ) ή κάποιων τύπων κρασιών (Cognac, Armagnac).

Η μικροοξυγόνωση έχει άμεση σχέση με την εξέλιξη του κρασιού, αφού αυξάνει το δυναμικό όξειδοαναγωγής. Παράλληλα, έχει άμεση επίδραση στα φαινολικά συστατικά, αφού το οξυγόνο παίζει το ρόλο του καταλύτη στις αντιδράσεις ανθοκυανών-τανίνων, με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του χρώματος των κόκκινων κρασιών. Το χρώμα του διαφοροποιείται χάρη στην αντίδραση των ελεύθερων ανθοκυανών με τις τανίνες και την παρουσία της ακεταλδεϋδης που παράγεται από τη μερική οξείδωση της αιθανόλης. Επιπλέον, το οξυγόνο παίζει καταλυτικό ρόλο για τον πολυμερισμό των τανίνων, με αποτέλεσμα την καθίζησή τους έπειτα από την συμπύκνωσή τους, και τη μείωση της ανεπιθύμητης στιφάδας. Έτσι, το κρασί παρουσιάζεται πιο «μαλακό» στη γεύση (Ribereau-Gayon et al. 2006, Σουφλερός 2000). Επίσης, κατά την παλαίωση των κρασιών σε δρύινα βαρέλια παρατηρείται μείωση κάποιων φαινολικών συστατικών του κρασιού όπως η μυρισετίνη, η κερκετίνη και η κεμπφερόλη, ως αποτέλεσμα του πολυμερισμού που υφίστανται και της ένωσής τους με άλλα συστατικά του κρασιού και του ξύλου (Fang et al. 2007).

#### Πολυμερισμός ανθοκυανών - ταννινών

Τα συστατικά που εκχυλίζονται από τα στέμφυλα, μαζί με τις ανθοκυάνες, συνεισφέρουν, άμεσα ή έμμεσα, στον χρωματισμό του κρασιού. Αυτά τα συστατικά, κυρίως οι κατεχίνες και οι προκυανιδίνες, ξεκινούν να πολυμερίζονται με τις ανθοκυάνες και τις ανθοκυανιδίνες, παράγοντας προϊόντα προσθήκης τύπου T-A ή A-T (T: ταννίνες, A: ανθοκυάνες). Οι κατεχίνες και τα ολιγομερή τους (προκυανιδίνες) μπορούν επίσης να ενωθούν μεταξύ τους. Αυτό οδηγεί στον σχηματισμό μεγάλων σε μέγεθος συμπυκνωμένων ταννινών, πολύ πιο πολύπλοκων από αυτές που εκχυλίζονται από τα σταφύλια. Αυτά τα μεγάλα πολυμερή είναι λιγότερο επιρρεπή στο να συμπυκνωθούν με ανθοκυάνες, σε σχέση με τις μικρότερες προκυανιδίνες ή κατεχίνες.

Λόγω της ευαισθησίας των ελεύθερων ανθοκυανών στην μη αντιστρεπτή υποβάθμιση, είναι επιθυμητό ο πολυμερισμός αυτός να συμβαίνει γρήγορα κατά την ωρίμανση του κρασιού, αφού προστατεύει τα μόρια των ανθοκυανών από την οξείδωση. Οι παράγοντες που καθυστερούν τον πολυμερισμό ανθοκυανών - φλαβονοειδών, αυξάνουν την πιθανότητα της μη αναστρέψιμης οξείδωσης των ανθοκυανών (και το καφέτισμα). Ένας τέτοιος παράγοντας είναι η προσθήκη θειώδη ανυδρίτη που οδηγεί στον σχηματισμό ενώσεων με τις ανθοκυάνες. Σε αυτή τη



περίπτωση, ο πολυμερισμός εμποδίζεται, καθώς αυτή η προσθήκη γίνεται στον ίδιο άνθρακα που συνδέει τις ανθοκυάνες με τα φλαβονοειδή. Ο πολυμερισμός απωθεί το νερό, προστατεύοντας έτσι τις ανθοκυάνες από μία πυρηνόφιλη προσβολή.

Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται από τον πολυμερισμό ανθοκυανών - ταννινών είναι σταθερά και διατηρούν το κόκκινο χρώμα των ανθοκυανών. Ένα μεγαλύτερο ποσοστό των ανθοκυανών είναι σε έγχρωμη μορφή (μορφή φλαβυλίου και κατάσταση άνυδρης βάσης υπό τη μορφή κιννόνης) όταν συνδέονται με ταννίνες, παρά όταν είναι ελεύθερες. Για παράδειγμα, το 60% των πολυμερισμένων ανθοκυανών είναι έγχρωμο σε pH 3.4, ενώ μόνο το 20% του αντίστοιχου ποσού των ελεύθερων ανθοκυανών είναι έγχρωμο στο ίδιο pH. Αυτό φανερώνει τον σημαντικό ρόλο που παίζουν το pH και ο πολυμερισμός στο ζωηρό χρώμα των κόκκινων κρασιών. Ο πολυμερισμός είναι, επίσης, σημαντικός και στη γεύση των κόκκινων κρασιών, αφού αυξάνει την διαλυτότητα των φλαβονοειδών πολυμερών (ταννίνες). Επίσης, είναι σημαντικός στη ελάττωση της καθίζησης των ταννινών. Οι μη φλαβονοειδής ταννίνες που εκχυλίζονται από τα δρύινα βαρέλια δεν συμμετέχουν σημαντικά στις αντιδράσεις συμπύκνωσης με ανθοκυάνες. Παρ' όλα αυτά, ευνοούν την σταθερότητα του χρώματος έμμεσα, προστατεύοντας τις ανθοκυάνες και τις φλαβονόλες από την οξειδωση (Jackson 2008, Κουράκου - Δραγώνα 1998, Brouillard & Dangles 1994 ).

Ο πολυμερισμός μαζί με την οξειδωση μεταβάλλουν το χρώμα των ανθοκυανών, και το κρασί αποκτά ένα κεραμιδί χρώμα. Η οξειδωση των ελεύθερων ανθοκυανών διευκολύνει το σχηματισμό ενώσεων με τις προκυανιδίνες και τις ολιγομερείς ταννίνες, με συνέπεια την δημιουργία έγχρωμων ενώσεων T-A, που έχουν διαφορετικά χρώματα από τις ελεύθερες ανθοκυάνες και είναι αρκετά σταθερές στις μεταβολές του pH και στο χρόνο, γεγονός που επιτρέπει στα κόκκινα κρασιά να διατηρήσουν το χρώμα τους κατά την αποθήκευση και την παλαίωση. Ο σχηματισμός των ενώσεων T-A εξαρτάται από τη φύση και την ποσότητα των ανθοκυανών και των ταννινών που θα εκχυλιστούν κατά την οινοποίηση. Το χρώμα των φρέσκων κόκκινων κρασιών είναι, επομένως, στενά εξαρτώμενο από τον πλούτο του φλοιού των ραγών σε ανθοκυάνες, την ωριμότητα των γιγάρτων που εμπλουτίζουν το ζυμούμενο γλεύκος σε προκυανιδίνες, και τη μέθοδο της οινοποίησης που καθορίζει τις συνθήκες εκχύλισης (Κουράκου - Δραγώνα 1998, Brouillard & Dangles 1994).

Μέσα στις δεξαμενές οινοποίησης δεν ευνοείται ο σχηματισμός ενώσεων T-A λόγω του έντονα αναγωγικού περιβάλλοντος. Όμως, μετά το πέρας της αλκοολικής ζύμωσης, ευνοείται ο σχηματισμός ενδοφλαβονοειδών ενώσεων μεταξύ των συστατικών που εκχυλίστηκαν. Ο σχηματισμός του συμπλόκου T-A παρεμποδίζεται από τον θειώδη ανυδρίτη, ο οποίος ενώνεται με τις ελεύθερες ανθοκυάνες και από το φως, το οποίο τις καταστρέφει. Αντίθετα, το οξυγόνο, λόγω των οξειδώσεων που προκαλεί, ευνοεί τον σχηματισμό των ενώσεων T-A, και είναι αυτό που καθιστά αναγκαία την παλαίωση των κόκκινων κρασιών σε βαρέλια.

Όταν τα κρασιά παραμένουν προς ωρίμανση και παλαίωση σε βαρέλια, με μικρή περιεκτικότητα σε θειώδη ανυδρίτη, επέρχονται συμπυκνώσεις σε ακόμη μεγαλύτερο

βαθμό, οπότε οι ιδιότητες των ενώσεων T-A μεταβάλλονται και πλησιάζουν αυτές των συμπτυκνωμένων ταννινών. Προς διάκριση των δύο βαθμών πολυμερισμού, οι απλές ενώσεις T-A ονομάζονται συμπτυκνωμένες ανθοκυάνες, ενώ οι ενώσεις μεγαλύτερου βαθμού πολυμερισμού, πολυμερισμένες ανθοκυάνες (Κουράκου - Δραγώνα 1998).

Οι πιο άφθονες, αλλά άχρωμες, ημικεταλικές (πυρηνόφιλες) ανθοκυάνες παράγουν προϊόντα προσθήκης T-A. Αυτά σχηματίζονται καθώς ο C8 (ή ο C6) ενός μορίου ανθοκυάνης, ενώνεται με τον ηλεκτρονιόφιλο C4 μίας τερματικής φλαβονοειδούς μονάδας μίας προκυανιδίνης ή μίας μικρής συμπτυκνωμένης ταννίνης. Μέσω της αφυδάτωσης, παράγουν έγχρωμες ενώσεις φλαβυλίου, οι οποίες ενισχύουν το χρώμα. Τέτοια πολυμερή μπορούν να έχουν πάνω από οκτώ φλαβονοειδείς υπομονάδες. Αντίθετα, η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μεταξύ του C4 μίας ηλεκτρονιόφιλης ανθοκυάνης υπό τη μορφή φλαβυλίου και του C8 (ή C6) μίας πυρηνόφυλης φλαβαν-3-όλης μίας προκυανιδίνης, ή ενός μορίου κατεχίνης ή επικατεχίνης, σχηματίζει προϊόντα προσθήκης A-T. Η ένωση αυτή αρχικά παράγει άχρωμα σύμπλοκα (ημικετάλες). Η επακόλουθη οξείδωση θεωρείται ότι καταλήγει στην αποκατάσταση της έγχρωμης μορφής του φλαβυλίου. Περαιτέρω δομική αναδιάταξη μπορεί να παράγει κιτρινοπορτοκαλί μορφές ξανθυλίου. Η δομή του ξανθυλίου σχηματίζεται από την αντίδραση της αφυδάτωσης μεταξύ του C5 μιας ανθοκυάνης και του C8 ενός φλαβονοειδούς. Έτσι, σχηματίζεται ένας δακτύλιος πυρανίου μεταξύ των δύο αυτών μορίων (Jackson 2008, Cano-López et al. 2010, Brouillard & Dangles 1994).

#### *Πολυμερισμός ανθοκυανών - ταννινών μέσω ακεταλδεΐδης*

Παρόλο που οι ανθοκυάνες συμπτυκνώνονται με φλαβονοειδή, η αντίδραση γίνεται με αργό ρυθμό στο κρασί. Η ένωση αυτή ενισχύεται από την παρουσία της ακεταλδεΐδης. Σε χαμηλά pH, η ακεταλδεΐδη βρίσκεται υπό τη δραστική μορφή του ιόντος καρβονίου. Σε αυτή την κατάσταση, η ακεταλδεΐδη μπορεί να αντιδράσει με τον πυρηνόφιλο (αρνητικά φορτισμένο) C8 μίας τερματικής μονάδας μίας προκυανιδίνης. Κατά την αφυδάτωση, η ομάδα της ακεταλδεΐδης μπορεί να συνδεθεί με τον C8 μίας ανθοκυάνης στην ημικεταλική κατάσταση. Περαιτέρω αφυδάτωση, μετατρέπει την άχρωμη ημικεταλική μορφή σε έγχρωμη μορφή του φλαβυλίου ή της άνυδρης βάσης κιννόνης, ενισχύοντας έτσι το χρώμα. Παρόμοιες συνδέσεις του μορίου ακεταλδεΐδης-προκυανιδίνης οδηγούν στον πολυμερισμό της ομάδας της φλαβαν-3-όλης, δημιουργώντας ενώσεις T-T, είτε μέσω του πυρηνόφιλου C8 τους, είτε μεταξύ του C8 του ενός φλαβονοειδούς με τον C6 του άλλου. Παρόλο που οι χαμηλές θερμοκρασίες των κελαριών καθυστερούν τον σχηματισμό των ενώσεων T-T και T-A, είναι επιθυμητές γιατί περιορίζουν τον σχηματισμό υπερβολικά μεγάλων έγχρωμων πολυμερών, τα οποία καθιζάνουν και οδηγούν σε απώλεια του χρώματος (Jackson 2008).

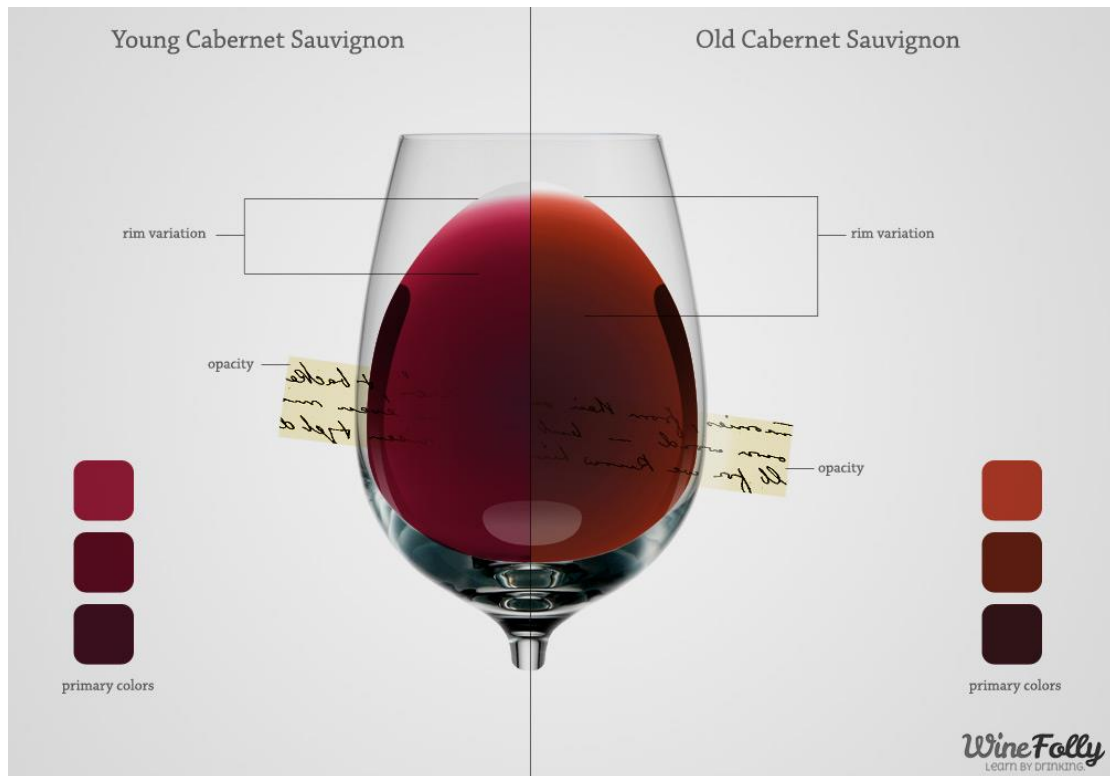
Η ακεταλδεΐδη που παράγεται από τις ζύμες κατά την αλκοολική ζύμωση, είναι σημαντική, αφού σχηματίζονται άμεσα αυτά τα έγχρωμα πολυμερή. Η παρουσία της αιθανόλης και της ακεταλδεΐδης μειώνουν τον φαινόμενο του σχηματισμού των

έγχρωμων συμπλόκων (copigmentation), ενώ ευνοούν τον παραπάνω πολυμερισμό που περιλαμβάνει ακεταλδεΰδη.

Η πιο δραστική ανθοκυάνη στον σχηματισμό αυτών των πολυμερών είναι η μαλβιδίνη, η πιο συνηθισμένη ανθοκυάνη των σταφυλιών. Ο πολυμερισμός γίνεται πιο γρήγορα από τον σχηματισμό των έγχρωμων συμπλόκων, αλλά απαιτεί την αυτοοξειδωση των φαινολικών του κρασιού, παρουσία οξυγόνου. Αυτό εξηγεί την ενίσχυση και την σταθεροποίηση του χρώματος των κόκκινων κρασιών, όταν αυτά εκτίθενται σε μικρά ποσά οξυγόνου (περίπου 40 mg O<sub>2</sub>/έτος). Κατά τη διάρκεια της αυτοοξειδωσης των ορθο-διφαινολών, που καταλύεται από ιόντα χαλκού ή σιδήρου, παράγεται υπεροξειδίο του υδρογόνου και μία ορθο-δικινόνη. Η ορθο-δικινόνη που παράγεται μπορεί να αντιδράσει με μία ορθο-διφαινόλη, ώσπου τελικά να παραχθεί ένα διμερές ορθο-διφαινόλης. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου που παράγεται ενεργοποιεί την οξείδωση της αιθανόλης σε ακεταλδεΰδη, υπό την παρουσία ιόντων χαλκού και σιδήρου. Στη συνέχεια, η ακεταλδεΰδη ενεργοποιεί τις αντιδράσεις πολυμερισμού ανθοκυανών-ταννινών. Η έκταση αυτών των αντιδράσεων, εξαρτάται από την πρόσληψη του οξυγόνου, την παρουσία του θειώδη ανυδρίτη, και την ποσότητα καθώς και τον τύπο των κατεχινών και των πολυμερών τους, των προκυανιδινών (Jackson 2008, Cano-López et al. 2010, Brouillard & Dangles 1994).

#### Εξέλιξη του χρώματος

Ενώ τα φρέσκα κόκκινα κρασιά παίρνουν το χρώμα τους από τις ελεύθερες ανθοκυάνες, τα παλαιωμένα κρασιά δεν περιέχουν καθόλου ελεύθερες, αλλά πολυμερισμένες. Ένα μέρος τους αποδομήθηκε και ένα άλλο ενώθηκε με ταννίνες. Αν και η ένωση των ανθοκυανών είτε με ανθοκυάνες, είτε με ταννίνες, είτε με άλλες ενώσεις συμβαίνει στα πρώτα στάδια της εξέλιξης του χρώματος, κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης και μετά την ολοκλήρωσή της, η μακροχρόνια σταθερότητα του χρώματος οφείλεται στον επακόλουθο σχηματισμό πολυμερών μεταξύ ανθοκυανών και ταννινών, όπως αναφέρθηκε παραπάνω (Monagas et al. 2006).



Εικόνα 26: εξέλιξη του χρώματος στα κόκκινα κρασιά κατά την παλαίωση σε δρύινα βαρέλια

Το ποσοστό του πολυμερισμού των ανθοκυανών με τις ταννίνες θεωρείται δείκτης της χημικής ηλικίας του κρασιού. Σε μερικά κρασιά εμφανίζεται υψηλό ποσοστό πολυμερισμού, χωρίς να έχει το κρασί τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες του ώριμου και παλαιού κρασιού. Σε τέτοια περίπτωση, το ποσοστό πολυμερισμού υποδηλώνει το πρόωρο γέρασμα, δηλαδή μεγάλη χημική ηλικία που δεν είναι συμβατή με την πραγματική ηλικία του κρασιού. Έτσι, για ένα φρέσκο κρασί με έντονο χρώμα, που θα εξελιχθεί αργά κατά την αποθήκευση, χρειάζεται όχι μόνο να εκχυλιστούν κατά την οινοποίηση πολλές ανθοκυάνες και ταννίνες, αλλά και να αποθηκευτεί το κρασί σε συνθήκες που ευνοούν την ένωση ανθοκυανών και ταννινών, αλλά όχι τον έντονο και γρήγορο πολυμερισμό τους. Για αυτό επιβάλλεται παλαίωση σε δρύινα βαρέλια, απουσία ηλιακού φωτός και χαμηλές θερμοκρασίες. Εάν το φρέσκο κρασί δεν έχει επάρκεια ανθοκυανών ενωμένων με ταννίνες, το χρώμα του θα έχει την τάση να αποκτήσει γρήγορα καστανοκίτρινες αποχρώσεις, λόγω πολυάριθμων διασπάσεων των ελεύθερων ανθοκυανών. Η προστασία που παρέχουν στις ανθοκυάνες οι ταννίνες, είναι συνάρτηση της ποσότητάς τους. Στην έλλειψη ταννινών οφείλεται το ευοξειδωτο του χρώματος των ροζέ κρασιών, και των κόκκινων κρασιών πρόωμης κατανάλωσης όταν έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο της ανθρακικής αναεροβίωσης.

Όταν τα κρασιά παραμένουν προς ωρίμανση και παλαίωση σε βαρέλια, είναι καθοριστικές οι αλλαγές που γίνονται στο χρώμα των κρασιών. Οι αντιδράσεις με την ακεταλδεϋδη διευκολύνονται, αφού το βαρέλι επιτρέπει τη διείσδυση του οξυγόνου και έτσι το κρασί οξειδώνεται, ενώ παράλληλα απελευθερώνονται ελλαγιταννίνες που δρουν σαν συμπαράγοντες οξείδωσης. Το κρασί επίσης να πάρει κίτρινες αποχρώσεις

στο βαρέλι, όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 20 °C. Όταν η οξείδωση γίνει με μεγάλη ταχύτητα είναι πιθανό να συμβούν αντιδράσεις διάσπασης των ανθοκυανών, με συνέπεια την απώλεια χρώματος, που πιθανώς να ακολουθείται από το σχηματισμό γλυκοζυλικού οξέος και κίτρινων ξανθυλίων. Το τελικό αποτέλεσμα εξαρτάται από τις σχετικές ποσότητες των ανθοκυανών και των ταννινών του κρασιού. Με αυτόν τον τρόπο, τα κόκκινα κρασιά χάνουν το ζωντανό κόκκινο χρώμα τους με τις μωβ ανταύγιες και αποκτούν κεραμιδί αποχρώσεις (Συμεού 2018, Garde-Cerdán & Ancín-Azpilicuet 2006, Ribereau-Gayon et al. 2006, Cano-López et al. 2010).

Αντίστοιχη μεταβολή παρατηρείται και στα λευκά κρασιά κατά την παραμονή τους στα βαρέλια, καθώς το χρώμα τους χάνει τις πράσινες ανταύγιες τους και αποκτά χρυσαφένιες. Αυτό οφείλεται εν μέρη στην οξείδωση των ελάχιστων φαινολικών συστατικών του, καθώς και στην εκχύλιση ενώσεων του ξύλου που έχουν σκούρο χρώμα.



Εικόνα 27: Εξέλιξη του χρώματος των λευκών κρασιών κατά την παλαίωσή τους

#### 4.1.1.2. Συστατικά που εκχυλίζονται από το ξύλο

Εξίσου σημαντικό φαινόμενο που παρατηρείται κατά την παλαίωση σε δρύινο βαρέλι, είναι ο εμπλουτισμός του κρασιού σε μη πτητικές και αρωματικές ουσίες

(Γεωργίου 2005, Τσακίρης 2014, Ribereau-Gayon et al. 2006, Garde-Cerdán & Ancín-Azpilicuet 2006).

### Μη Πτητικά Φαινολικά Συστατικά

Ανάμεσα στα μη πτητικά φαινολικά συστατικά του ξύλου των βαρελιών διακρίνονται κυρίως οι υδρολυόμενες ταννίνες και οι κουμαρίνες. Επίσης, εκχυλίζονται και συμπυκνωμένες ταννίνες, των οποίων η συγκέντρωση όμως παραμένει σε χαμηλά επίπεδα και παραμένει αμελητέα σε σχέση με τις συμπυκνωμένες ταννίνες των σταφυλιών.

Οι υδρολυόμενες ταννίνες περιλαμβάνουν κυρίως τις ελλαγικές ταννίνες και τις γαλλοταννίνες, από τις οποίες απελευθερώνονται γαλλικό και ελλαγικό οξύ, αντίστοιχα, έπειτα από την όξινη υδρόλυσή τους, τα οποία έχουν όξινη γεύση. Οι ελλαγικές ταννίνες είναι πιο στυφές σε σύγκριση με τις γαλλικές ταννίνες, οι οποίες δίνουν μια πικρή, όξινη εντύπωση.

Οι δύο κύριες ελλαγικές ταννίνες είναι η βεσκαλαγίνη και η κασταλαγίνη που είναι διαλυτές στο νερό και εξαιρετικά διαλυτές σε αλκοολικά διαλύματα. Μπορούν να φτάσουν έως και το 10% του ξηρου βάρους της δρυός. Οι ελλαγικές ταννίνες προσδίδουν χαρακτηριστική στυφή γεύση σε κρασιά παλαιωμένα σε δρύινα βαρέλια. Οι μονομερείς γλυκοζίτες τους είναι πιο στυφοί, αλλά λιγότερο πικροί, από τους διμερείς. Το ποσό αλλά και η μορφή των ελλαγικών τανινών που εκχυλίζονται από το ξύλο εξαρτώνται κυρίως από το είδος της δρυός, και έχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στην αμερικάνικη και ευρωπαϊκή δρυς.

Οι κουμαρίνες είναι μόρια που βρίσκονται κατά κύριο λόγο στο ξύλο της δρυός, του οποίου η υγρασία μειώνεται στα επιθυμητά επίπεδα με τεχνητό τρόπο. Εντοπίζονται είτε με την μορφή γλυκοζιτών είτε ως άγλυκες ενώσεις. Οι κουμαρίνες (άγλυκα) φαίνεται να έχουν δριμεία γεύση, ενώ οι γλυκοζίτες τους είναι πολύ πικροί.

### Αρωματικά Συστατικά

Το επεξεργασμένο ξύλο βελανιδιάς περιέχει αρκετές πτητικές ουσίες με συγκεκριμένα αρώματα. Οι ενώσεις αυτές παράγονται από τη διάσπαση των σύνθετων πολυμερών ενώσεων του ξύλου (λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη κ.ά.). Οι πιο σημαντικές είναι η β-μέθυλο-γ-οκταλακτόνη, η βανιλίνη, η ευγενόλη και η 4-αιθυλ-φαινόλη (Garde Cerdán & Ancín-Azpilicuet 2006a).

Η ποσότητα και το είδος των αρωματικών συστατικών που θα εκχυλιστούν στο κρασί εξαρτάται από τον τύπο του βαρελιού, το βοτανικό είδος από το οποίο προέρχεται, το κάψιμό του, την ηλικία του και την υγιεινή κατάστασή του. Επίσης, μπορούν να εμφανιστούν αρωματικά συστατικά που δεν είναι επιθυμητά οργανοληπτικά, όπως η 4-αιθυλ-φαινόλη και η 4-αιθυλ γουαϊακόλη, εξαιτίας των

βλαβερών μικροοργανισμών που βρίσκονται στους πόρους του ξύλου, και δεν απομακρύνθηκαν, όπως θα έπρεπε (Garde Cerdan et al. 2002).



Εικόνα 28: Η αρωματική επίδραση του βαρελιού στο κρασί

Τα αρώματα που συναντώνται στα κρασιά που φυλάσσονται σε βαρέλια συνήθως είναι αρώματα:

- καραμέλας (φουρανικά συστατικά - φουρφουράλη)
- βανίλια (βανιλίνη)
- μπαχαρικά (ευγενόλη)
- καρύδα (β-μέθυλο-γ-οκταλακτόνη)
- ξύλο ( εννεανάλη)

Πίνακας 5: Τα αρωματικά συστατικά που εκχυλίζονται από το βαρέλι στο κρασί

Άρωμα	Ένωση	Προέλευση
Καμμένο, ψημένο, καραμέλα	Φουρανικές αλδεϋδες (φουρφουράλη)	Σάκχαρα
Καπνισμένο, πιπεράτο	Πτητικές φαινόλες	Λιγνίνη
Βανίλια	Φαινολικές αλδεϋδες (βανιλίνη)	Λιγνίνη
Φρέσκο ξύλο, καρύδα	Whisky λακτόνη - Μεθυλο-οκταλακτόνη	Λιπίδια
Πικάντικο, καπνιστό, μπαχάρια	Ευγενόλη - Γουαϊακόλη	Λιγνίνη

#### 4.1.2. Παλαίωση μέσα στη φιάλη

Χρονολογικά, κατά την παραγωγική διαδικασία, η παλαίωση σε γυάλινη φιάλη αποτελεί τον τελευταίο σταθμό του κρασιού πριν να φθάσει στο τραπέζι του καταναλωτή. Το κρασί παλαιωμένο μικροξυγονωτικά στο δρύινο βαρέλι, σταθεροποιείται / διαυγάζεται και εμφιαλώνεται σε γυάλινες φιάλες, όπου και θα παραμείνει για ένα χρονικό διάστημα που θα κρίνει ο οινοποιός μετά από τακτικές γευσιγνωσίες κατά τη διάρκεια του χρόνου.

Η αναγωγική παλαίωση αφορά την εξέλιξη του κρασιού σε συνθήκες «ασφυξίας», σε χαμηλό δηλαδή δυναμικό οξειδοαναγωγής, όπου παρατηρούνται κυρίως πολύ αργές αντιδράσεις εστεροποίησης της αλκοόλης μαζί με τα οργανικά οξέα του κρασιού. Ως αποτέλεσμα έχουμε τη δημιουργία εξειδικευμένων και πολύπλοκων αρωμάτων που παραπέμπουν σε μπαχαρικά, ξηρούς καρπούς, άνθη κτλ. αποτελώντας το “bouquet” (μπουκέτο, συνδυασμός αρωμάτων του σταφυλιού, ζύμωσης και παλαίωσης).

Η περιεκτικότητα του κρασιού σε συνένζυμα π.χ μεταλλικά κατιόντα (σίδηρος, χαλκός) ή βιταμίνες ενισχύουν και επιταχύνουν την εξέλιξη και το μέγλωμα του κρασιού («elevation»). Οι ουσίες αυτές μειώνονται κατά τη διάρκεια ανεπιθύμητα έντονων οινολογικών επεξεργασιών, που έχουν ως αποτέλεσμα την ταλαιπωρία και αφαιμάξη του οίνου σε ποιοτικά συστατικά.

Η αναγωγική παλαίωση του κρασιού μέσα σε φιάλες πρέπει να γίνεται σε σκοτεινά υπόγεια κελλάρια, χωρίς κραδασμούς και υπέρμετρο φωτισμό, αφού είναι γνωστό ότι τα στοιχεία αυτά εξελίσσουν τα κρασιά πολύ βίαια. Πρέπει να υπάρχουν σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας 12-14 °C και υγρασίας 70-75%. Επιπλέον, πρέπει να γίνεται ορθή επιλογή φιάλης και πάματος, έχοντας υπόψη ότι η διαφορά της διαμέτρου του φελλού με την εσωτερική διάμετρο, του λαιμού της φιάλης πρέπει να είναι τουλάχιστον 6mm (Γεωργίου 2005).

Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης σε φιάλη, η οποία χαρακτηρίζεται από πλήρη έλλειψη οξυγόνου, το χρώμα του κόκκινου κρασιού μπορεί να εξελιχθεί πολύ γρήγορα σε κεραμιδί και πορτοκαλί. Αυτή η τροπή εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά. Μια μακρά περίοδος παλαίωσης σε φιάλη περιλαμβάνει διάφορες αντιδράσεις οι οποίες συνεχίζονται μέχρι την ολοκλήρωση της εξέλιξης του κρασιού. Οι αντιδράσεις αυτές προκαλούν πολυμερισμό των ταννινών και των ανθοκυανών. Είναι επίσης πιθανό να σχηματιστούν μικκύλια τα οποία γίνονται υδρόφοβα και καθιζάνουν, ακόμα και αν οι πολυμερισμένες ταννίνες έχουν μέγεθος μικρότερο από 100 Å. Αυτά τα ασταθή κolloειδή παρατίθενται σε στοιβάδες, οι οποίες περιβάλλουν τα πλευρικά τοιχώματα των φιαλών. Εκτός από τις ταννίνες και τις ανθοκυανές, κάλιο και σίδηρος είναι παρόντα, όπως και νιτρικά, και σε ορισμένες περιπτώσεις μικρές ποσότητες πολυσακχαριτών (Συμεού 2010).



### 4.1.3 Άλλοι τρόποι παλαίωσης

Καθώς ο κλάδος της οινοβιομηχανίας εξελίσσεται φαίνεται επιτακτική η ανάγκη νέων τρόπων παλαίωσης των κρασιών, έτσι ώστε το κάθε κρασί να αποκτήσει την ταυτότητά του και να διαφέρει από τα υπόλοιπα. Συχνά, μάλιστα, αυτοί οι τρόποι πηγάζουν από τα παλιά, ακόμη και τα αρχαία χρόνια. Για παράδειγμα, η παλαίωση σε πήλινους αμφορείς, έχει τις ρίζες της ακόμα και στα αρχαία χρόνια που τους χρησιμοποιούσαν για την αποθήκευση του κρασιού. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια οι οινοποιοί αφήνουν τα κρασιά τους να παλαιώνουν σε μικρές τσιμεντένιες δεξαμενές, που λόγω του σχήματός τους συχνά αναφέρονται ως «αβγά». Και στις δύο περιπτώσεις, το κρασί επιδέχεται όλες τις θετικές επιδράσεις της μικροοξυγόνωσης, χωρίς όμως να εκχυλίζονται συστατικά από το μέσο παλαίωσης, όπως γίνεται στα ξύλινα βαρέλια. Έτσι, προστατεύεται ο φρουτένιος χαρακτήρας του κρασιού ενώ ενισχύονται η ορυκτότητα και τα γήινα στοιχεία του (Γαλανόπουλος 2018).



Εικόνα 29: Πήλινοι αμφορείς που χρησιμοποιούνται για την παλαίωση των κρασιών



Εικόνα 30: Μικρές τσιμεντένιες δεξαμενές που χρησιμοποιούνται για την παλαίωση των κρασιών

Ενώ η αναγωγική παλαίωση γίνεται ως συνήθως μέσα στις φιάλες σε υπόγεια κελάρια, τα τελευταία χρόνια κάποια παραθαλάσσια οινοποιεία έχουν ξεκινήσει να βυθίζουν τις φιάλες τους για σχετικά μεγάλο διάστημα κάποιων ετών. Τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά, καθώς υποστηρίζεται ότι η εξέλιξη αυτών των κρασιών υπερτερεί ποιοτικά έναντι των συνηθισμένων. Πηγή έμπνευσης για το εγχείρημα ήταν η εξαιρετική κατάσταση των κρασιών που ανασύρονταν από βυθισμένα πλοία, των οποίων η ηλικία μερικές φορές ξεπερνούσε τα εκατό χρόνια. Η ιδέα βασίζεται στην διαφορετικότητα που προσφέρει το υγρό θαλάσσιο περιβάλλον όπου οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης είναι σταθερές, ο φωτισμός αμυδρός και η επίδραση του οξυγόνου μάλλον υπό παρατήρηση ακόμη (Κόγιας 2017).



Εικόνα 31: Αναγωγική παλαίωση κρασιού σε φιάλες στον βυθό της θάλασσας

## 5. Βιβλιογραφία

### *Ξενόγλωσση βιβλιογραφία*

- Bartowsky E. J. & Borneman A. R. (2011). Genomic variations of *Oenococcus oeni* strains and the potential to impact on malolactic fermentation and aroma compounds in wine. *Appl. Microbial Biotechnol*, 92, 441-447.
- Bauer R. & Dicks L.M.T. (2004). Control of malolactic fermentation in wine. A review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 25, No. 2, 74-88
- Busse-Valverde, N., Gómez-Plaza, E., López-Roca, J. M., Gil-Muñoz, R., & BautistaOrtin, A. B. (2011). The extraction of anthocyanins and proanthocyanidins from grapes to wine during fermentative maceration is affected by the enological technique. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 5450–5455.
- Brouillard R. & Dangles O. (1994). Anthocyanin molecular interactions: the first step in the formation of new pigments during wine aging?. *Food Chemistry*, 51, 365-371
- Cano-López M., López-Rocaa J.M., Pardo-Minguez F. & Gómez Plaza E.. (2010). Oak barrel maturation vs. micro-oxygenation: Effect on the formation of anthocyanin-derived pigments and wine colour, *Food Chemistry*, 119, Issue 1, 191-195
- Chatonnet P. & Dubourrdieu D. (1998). Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 49, 79-86
- Cheynier, V. (2006). Flavonoids in wine. In Ø. M. Andersen & K. R. Markham (Eds.), *Flavonoids: Chemistry, biochemistry and applications* (pp. 273–299). Boca Raton: CRC Taylor and Francis Group.
- Fang F., Li J.M., Pan Q.H. & Huang W.D. (2007). Determination of red wine flavonoids by HPLC and effect of aging. *Food Chemistry*, 101, 428-433
- Garde-Cerdán T., Mozaz S.R. & Ancín-Azpilicuet C. (2002). Volatile composition of aged wine in used barrels of French oak and of American oak. *Food Research International*, 35 (2002) 603–610
- Garde-Cerdán T. & Ancín-Azpilicuet C. (2006). Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. *Trends in Food Science & Technology*, Vol 17, Issue 8, 438-447
- Garde-Cerdán T. & Ancín-Azpilicuet C. (2006a). Effect of oak barrel type on the volatile composition of wine: Storage time optimization. *LWT - Food Science and Technology*, Vol. 39, Issue 3, 199-205.

- Gómez-Míguez, J., Gonzalez-Miret, L., Hernanz, D., Fernandez, A., Vicario, I. & Heredia, F. J. (2007). Effects of prefermentative skin contact conditions on colour and phenolic content of white wines. *Journal of Food Engineering*, 78, 238-245
- He, F., Liang, N.-N., Mu, L., Pan, Q.-H., Wang, J., Reeves, M. J. & Duan, C.-Q. (2012). Anthocyanins and Their Variation in Red Wines I. Monomeric Anthocyanins and Their Color Expression. *Molecules*, 17, 1571-1601.
- Hernanz, D., Recamales, A. F., Gonzalez-Miret, M. L., Gómez-Míguez, M. J., Vicario, I.M. & Heredia, F.J. (2007). Phenolic composition of white wines with a prefermentative maceration at experimental and industrial scale. *Journal of Food Engineering*, 80, 327-335. 132
- Mazza, G., Fukumoto, L., Delaquis, P., Girard, B., & Ewert, B. (1999). Anthocyanins, phenolics, and color of Cabernet Franc, Merlot, and Pinot Noir wines from British Columbia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4009–4017.
- Monagas M., Gomez-Cordoves C. & Bartolome B. (2006). Evolution of the phenolic content of red wines from *Vitis vinifera* L. during ageing in bottle, *Food Chemistry*, 95, 405-412.
- Pérez-Prieto L. J., López-Roca J. M., Martínez-Cutillas A., Pardo Mínguez F & Gómez-Plaza E. (2002). Maturing Wines in Oak Barrels. Effects of Origin, Volume, and Age of the Barrel on the Wine Volatile Composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (11), 3272-3276
- Puértolas, E., Álvarez, I., & Raso, J. (2011). Changes in phenolic compounds of Aragón red wines during alcoholic fermentation. *Food Science and Technology International*, 17, 77–86.
- Ribereau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. (2006). *Handbook of Enology. The chemistry of wine stabilization and treatments (Vol. 2)* (pp. 141-204). West Sussex-UK: John Wiley and Sons Ltd. 133

### **Ελληνική βιβλιογραφία**

- Αναστασοπούλου, Χ.& Σαββίδου, Ε. (2012), Μεταπτυχιακή Διατριβή: *Πολύτιμα Πράσινα Εθνικά Προϊόντα: Το Κρασί, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.*
- Γαλανόπουλος Β. (2018), *Κρασιά σε αμφορέα*, [www.botilia.gr](http://www.botilia.gr)
- Γεωργίου Θ. (2005), *Η επίδραση της παλαίωσης στην ποιότητα των οίνων*, Λευκωσία
- Κόγιας Σ. (2017), *Αquaovir ή Υποθαλάσσια Παλαίωση Marketing ή ένα διαφορετικό στυλ κρασιού;*, [www.krasiagr.com](http://www.krasiagr.com)
- Κουράκου–Δραγώνα, Σ. (1998). *Θέματα Οινολογίας*. Αθήνα: Τροχαλία.
- Σουφλερός, Ε. (2000). *Οινολογία, Επιστήμη και Τεχνογνωσία, Τομός Ι*. Θεσσαλονίκη: Τυπογραφία Παπαγεωργίου.

- Σουφλερός, Ε. (2000). *Οινολογία, Επιστήμη και Τεχνογνωσία, Τομός ΙΙ*. Θεσσαλονίκη: Τυπογραφία Παπαγεωργίου.
- Συμεού, Ε. (2010). Διδακτορική Διατριβή: *Μελέτη των φαινολικών συστατικών σταφυλιών και οίνου, Χίου και Νεμέας και της επίδρασης των ενζύμων και άλλων παραμέτρων σε αυτά*, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- Τσακίρης Α. (2014). *Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί*, 4η Έκδοση. Αθήνα: Εκδόσεις Ψύχαλου.
- Τσέτουρας, Π. (2008). *Οινοτεχνία, Η Επιστήμη του κρασιού στην πράξη, ISO 22000*. Αθήνα: Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε.