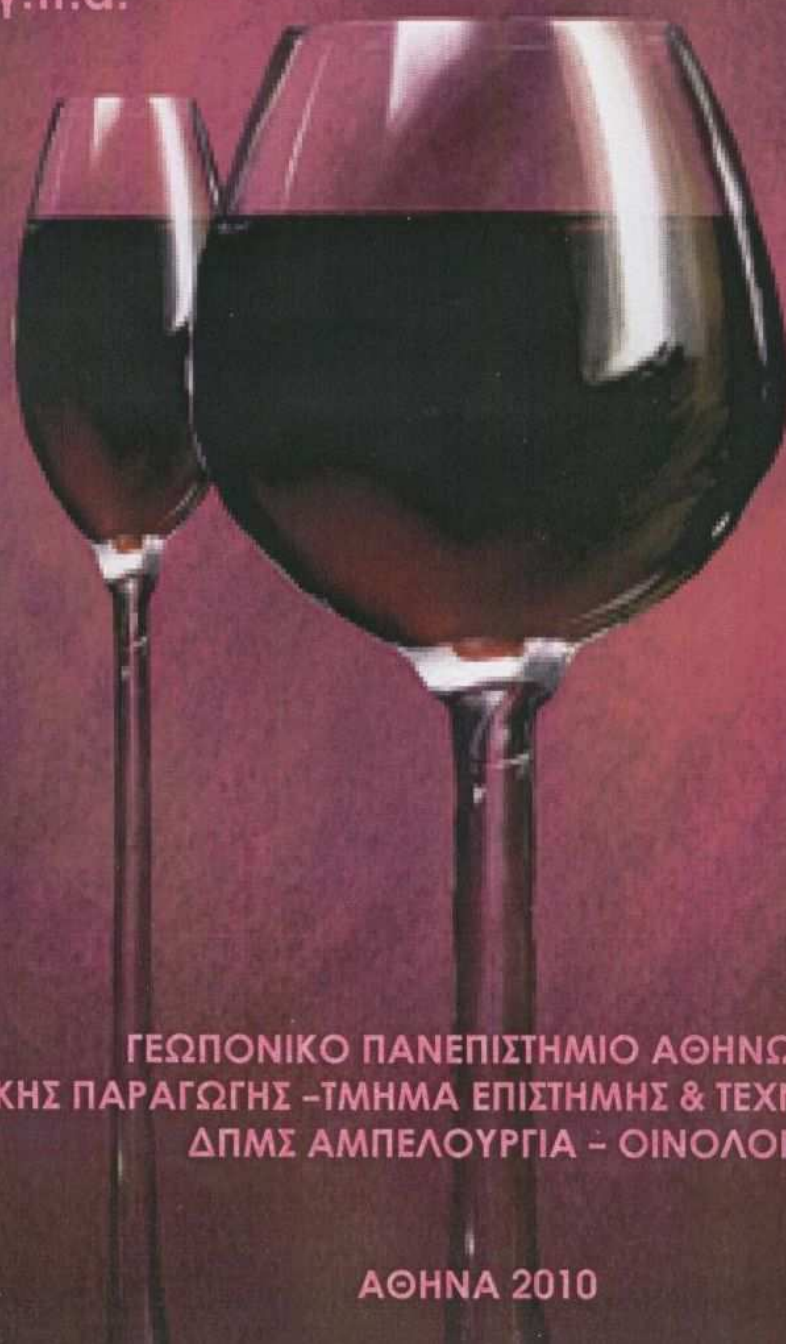


Η επίδραση της άρδευσης στα φαινορικά συστατικά σταφυλών & οίνων της ποικιλίας «Αγιωργίτικο» (*Vitis vinifera* L.)

Μεταπτυχιακή διατριβή

Ευφροσύνη Γ. Δρόσου
Γεωπόνος
γ.π.α.



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ - ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΔΠΜΣ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ - ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ

ΑΘΗΝΑ 2010

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μέσα από αυτή τη σελίδα, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που βοήθησαν ώστε να πραγματοποιηθεί η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή. Η εκπόνησή της πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οινολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος 'Αμπελουργία-Οινολογία'.

Κύρια, ευχαριστώ τον επιβέποντα Καθηγητή κύριο Γ. Κοτσερίδη , ο οποίος στάθηκε αναντικατάστατος αρωγός. Διαθέτοντας το χρόνο του και την επιστημονική του γνώση, κατεύθυνε και ενθάρρυνε τις προσπάθειες μου.

Ευχαριστώ, επίσης, την κυρία Νίκη Προξενιά για την απλόχερη βοήθειά της και τη θετική της συμβολή ώστε να έρθει εις πέρας η μελέτη αυτή.

Επιπρόσθετα, ευχαριστώ τους φίλους και συναδέλφους για τη συμπαράστασή τους, προκειμένου να ξεπεραστούν τα όσα εμπόδια παρουσιάστηκαν κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραματικών εργασιών στο χώρο του εργαστηρίου. Οφείλω να ομολογήσω ότι παρά τις δυσκολίες, η περίοδος αυτή ήταν μια από τις πιο ευχάριστες της ζωής μου.

Εν κατακλείδι, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση και κατανόηση που έδειξε κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον αδερφό μου, ο οποίος ήταν παρών σε κάθε δυσκολία που αντιμετώπισα και στάθηκε αναντικατάστατο στήριγμα επιλογών και αποφάσεων της ζωής μου.

Ευφροσύνη Γ. Δρόσου

Αθήνα, Ιανουάριος 2010

**Η επίδραση της άρδευσης στα φαινολικά συστατικά σταφυλών και οίνων της ποικιλίας Αγιωργίτικο
~ΠΕΡΙΛΗΨΗ~**

Στην παρούσα μελέτη έγινε προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης της άρδευσης στη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στις σταφυλές και τους οίνους της ποικιλίας αμπέλου *Vitis vinifera* L. Αγιωργίτικο, για δύο συνεχείς χρονιές (2007, 2008). Εφαρμόστηκε ελλειμματική άρδευση σε τέσσερα επίπεδα: 0%, 30%, 50% και 70% της εξατμισοδιαπνοής (Etc) και πραγματοποιήθηκαν τέσσερις οινοποιήσεις σύμφωνα με την κλασική μέθοδο ερυθρής οινοποίησης.

Για τον προσδιορισμό των πολυφαινολών εφαρμόστηκαν διάφορες αναλυτικές μέθοδοι, από τις οποίες προέκυψε ότι η άρδευση επηρεάζει τη συγκέντρωση των ενώσεων αυτών στη ράγα και σε ένα βαθμό καθορίζει το χαρακτήρα και την ικανότητα του οίνου για παλαίωση.

Συγκεκριμένα, με την αύξηση της άρδευσης φαίνεται να μειώνεται η συγκέντρωση των ανθοκυανών και του μονογλυκοζίτη-3 της μαλβιδίνης καθώς και η συγκέντρωση των ταννινών των φλοιών, ενώ αυξάνεται η συγκέντρωση των ταννινών των γιγάρτων. Από τις αναλύσεις που έγιναν στους οίνους, προέκυψε ότι οι οίνοι που προέρχονται από τα πρέμνα που δέχτηκαν έντονο υδατικό στρες ίσως θα μπορούσαν να είναι ικανοί για παλαίωση.

**The effect of irrigation on the concentration of phenols of grapes and wines of the variety Agiorgitiko (*Vitis Vinifera* L.)
~ABSTRACT~**

In the present study an effort was made in order to investigate the effect of irrigation on the concentration of phenolic acid of grapes and wines of the grapevine variety *Vitis vinifera* L. Agiorgitiko for two consecutive years (2007, 2008). Deficit irrigation was applied in four levels: 0%, 30%, 50% and 70% of the evapotranspiration (Etc) and four wine makings were performed according to the classical method of red wine making.

For the determination of the polyphenols different analytical methods were applied, from which it was concluded that the irrigation affects the concentration of these compounds at the grapes and to an extent determines the kind and the ability of the wine to age.

More specifically, as the amount of irrigation is increased the concentration of anthocyanes, of the monoglucosite-3 of maldivine and of the skin tannins seems to reduce, while the concentration of seed tannins is increased. According to the analyses

performed to the wines, it was concluded that those who come from vines submitted to high aquatic stress could be able to age.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ I: Τα φαινολικά παράγωγα.....	8
1.1 Εν γένει.....	8
1.2 Η χημεία των φαινολικών παραγώγων.....	9
1.2.1 Μη φλαβανοειδείς φαινόλες.....	9
1.2.2 Φλαβανοειδείς φαινόλες.....	11
1.2.2.1 Φλαβονόλες.....	12
1.2.2.2 Φλαβανόνες.....	12
1.2.2.3 Φλαβανονόλες.....	13
1.2.2.4 Κατεχίνες.....	13
1.2.2.5 Προκυανιδίνες.....	13
1.3 Ανθοκυάνες.....	16
1.3.1 Η χημική δομή των ανθοκυανών.....	17
1.3.1.1 Η χημική δομή των ανθοκυανιδινών.....	18
1.3.2 Οι χημικές ιδιότητες των ανθοκυανών.....	18
1.3.2.1 Αποχρωματισμός σε αναγωγικό περιβάλλον.....	19
1.3.2.2 Αποχρωματισμός με θειώδη ανυδρίτη.....	20
1.3.2.3 Συνπυκνώσεις με μέταλλα.....	20
1.4 Ταννίνες.....	20
1.4.1 Η χημική δομή των ταννινών.....	21
1.4.1.1 Υδρολυόμενες ταννίνες.....	21
1.4.1.2 Συμπυκνωμένες ταννίνες.....	22
1.4.2 Οι χημικές ιδιότητες των ταννινών.....	23
1.4.2.1 Αντιδράσεις ταννινών με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες.....	23
1.4.2.2 Αντιδράσεις πολυμερισμού των προκυανιδινών.....	23

1.5 Αντιδράσεις μεταξύ ανθοκυανών και ταννινών.....	25
1.5.1 Οι μηχανισμοί των αντιδράσεων.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ II: Η βιοσύνθεση των φαινολικών παραγώγων.....	34
2.1 Η βιοσύνθεση των φλαβανοειδών φαινολών.....	34
2.1.1 Η βιοσύνθεση των ανθοκυανών.....	35
2.1.2 Η βιοσύνθεση των ταννινών.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ III: Παράγοντες που επηρεάζουν τη φαινολική σύσταση των ραγών...39	
3.1 Καλλιεργούμενη ποικιλία.....	39
3.1.1 Βαθμός ωριμότητας.....	40
3.2 Εδαφοκλιματικές συνθήκες.....	41
3.2.1 Έδαφος.....	41
3.2.2 Υψόμετρο.....	41
3.2.3 Κλιματικές συνθήκες.....	42
3.2.3.1 Ηλιακή ακτινοβολία.....	42
3.2.3.2 Θερμοκρασία.....	43
3.2.3.3 Υγρασία.....	43
3.3 Καλλιεργητικές τεχνικές.....	43
3.3.1 Πυκνότητα φύτευσης αμπελώνα.....	44
3.3.2 Επιλογή συστήματος μόρφωσης.....	44
3.3.3 Επιλογή υποκειμένου.....	44
3.4 Καλλιεργητικές επεμβάσεις.....	45
3.4.1 Κλάδεμα.....	45
3.4.2 Εφαρμογή φυτορυθμιστικών ουσιών.....	46
3.4.3 Λίπανση.....	46
3.4.4 Άρδευση.....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: Η ποικιλία Αγιωργίτικο.....	50

4.1 Η ταυτότητα της ποικιλίας.....	50
4.1.1 Αμπελογραφικοί χαρακτήρες.....	50
4.1.2 Ιδιότητες και καλλιεργητική συμπεριφορά.....	51
4.2 Η αμπελουργική ζώνη Ο.Π.Α.Π. «Νεμέα».....	52
4.2.1 Ο οίνος «Αγιωργίτικο».....	53
<i>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</i>	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: Μεθοδολογία πειράματος.....	54
5.1 Σχεδιασμός και στόχος του πειράματος.....	54
5.2 Αναλύσεις στα δείγματα των ραγών.....	55
5.2.1 Μεταβολή του βάρους των ραγών.....	55
5.2.2 Εκτίμηση της συγκέντρωσης των φαινολικών συστατικών.....	55
5.2.3 Ανθοκυάνες φλοιών με τη μέθοδο HPLC.....	56
5.2.4 Ταννίνες φλοιών και γιγάρτων.....	57
5.3 Αναλύσεις στους οίνους.....	57
5.3.1 Ένταση & Απόχρωση.....	57
5.3.2 Ολικά φαινολικά συστατικά.....	58
5.3.2.1 Δείκτης ολικών φαινολικών.....	58
5.3.2.2 Μέθοδος Folin-Ciocalteu.....	59
5.3.3 Ολικές ανθοκυάνες.....	59
5.3.3.1 Προσδιορισμός της μαλβιδίνης με τη μέθοδο HPLC.....	59
5.3.4 Ταννίνες.....	60
5.3.5 Κατεχίνες.....	60
5.3.6 Δείκτης ιονισμού.....	61
5.3.7 Δείκτης υδροχλωρικού οξέος.....	61
5.3.8 Δείκτης αιθανόλης.....	62
5.3.9 Δείκτης ζελατίνης.....	62

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI: Αποτελέσματα & Συζήτηση.....	63
6.1 Αποτελέσματα αναλύσεων στις ράγες των σταφυλών.....	63
6.1.1 Μεταβολή του βάρους των ραγών.....	63
6.1.2 Μεταβολή του νωπού βάρους των φλοιών.....	64
6.1.3 Μεταβολή του βάρους της σάρκας.....	65
6.1.4 Μεταβολή του βάρους των γιγάρτων.....	66
6.1.5 Μεταβολή του αριθμού των γιγάρτων.....	67
6.1.6 Μεταβολή του λόγου Φλοιός/Ράγα.....	68
6.1.7 Μεταβολή του λόγου Σάρκα/Ράγα.....	69
6.1.8 Μεταβολή του λόγου Γίγαρτα/Ράγα.....	71
6.1.9 Μεταβολή του λόγου Φλοιοί & Γίγαρτα/Ράγα.....	72
6.1.10 Συγκέντρωση ολικών φαινολικών συστατικών.....	73
6.1.10.1 Συγκέντρωση ανθοκυανών.....	73
6.1.10.1.1 Ολικές ανθοκυάνες (mg/ράγα).....	73
6.1.10.1.2 Ολικές ανθοκυάνες (mg/g ράγας).....	74
6.1.10.2 Συγκέντρωση ολικών φαινολών.....	76
6.1.10.2.1 Ολικές φαινόλες (au/ράγα).....	76
6.1.10.2.2 Ολικές φαινόλες (au/g ράγας).....	77
6.1.11 Ανάλυση HPLC.....	78
6.1.11.1 Χρόνος έκλουσης μαλβιδίνης.....	78
6.1.11.2 Πρότυπη καμπύλη.....	79
6.1.11.2.1 Συγκέντρωση μαλβιδίνης (mg/ράγα).....	79
6.1.11.2.2 Συγκέντρωση μαλβιδίνης (mg/g ξ.β. φλοιών).....	80
6.1.12 Μέθοδος Harbertson.....	81
6.1.12.1 Πρότυπη καμπύλη.....	81
6.1.12.2 Ταννίνες φλοιών.....	81

6.1.12.2.1 Ταννίνες φλοιών (mg κατεχίνης/ράγα).....	82
6.1.12.2.1 Ταννίνες φλοιών (mg κατεχίνης/g ράγας).....	83
6.1.12.3 Ταννίνες γιγάρτων	85
6.1.12.3.1 Ταννίνες γιγάρτων (mg κατεχίνης/ράγα).....	85
6.1.12.3.2 Ταννίνες γιγάρτων (mg κατεχίνης/g γιγάρτου).....	86
6.1.12.4 Ολικές Ταννίνες (mg κατεχίνης/g ράγας).....	87
6.2 Αποτελέσματα αναλύσεων στους οίνους.....	88
6.2.1 Ένταση & Απόχρωση.....	88
6.2.2 Ολικά φαινολικά συστατικά.....	90
6.2.2.1 Δ.Φ.Ο.....	90
6.2.2.2 Μέθοδος Folin-Ciocalteu.....	91
6.2.2.2.1 Δείκτης Folin-Ciocalteu.....	91
6.2.2.2.2 Ισοδύναμα γαλλικού οξέος.....	92
6.2.3 Ολικές Ανθοκυάνες.....	94
6.2.4 Προσδιορισμός μαλβιδίνης με HPLC.....	95
6.2.5 Ταννίνες.....	96
6.2.6 Ταννίνες Harbertson.....	98
6.2.7 Κατεχίνες.....	99
6.2.8 Δείκτης Ιονισμού.....	100
6.2.9 Δείκτης υδροχλωρικού οξέος.....	101
6.2.10 Δείκτης αιθανόλης.....	103
6.2.11 Δείκτης ζελατίνης.....	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: Συμπεράσματα.....	105
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I.....	109
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II.....	113
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	131

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι : ΤΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

1.1 Εν γένει

Τα φαινολικά παράγωγα είναι μια μεγάλη ομάδα χημικών ενώσεων, αποτελούμενη από δευτερογενείς μεταβολήτες που εμπλέκονται σε πολλές λειτουργίες των φυτών. Κατά κύριο λόγο, η λειτουργία τους αφορά στην προστασία των φυτικών ιστών από μικρόβια και παθογόνα, την προστασία του φυτού από την υπερϊώδη ακτινοβολία, ενώ παράλληλα λειτουργούν ως ευνοϊκός παράγοντας για την ενίσχυση της γονιμότητας των γυρεόκοκκων (Boss et al., 1996, Koes et al., 1994).

Στο φυτό της αμπέλου, τα φαινολικά παράγωγα απαντώνται στα στερεά μέρη σταφυλών, αλλά κυρίως στο φλοιό και τα γίγαρτα, και εμπλέκονται στους μηχανισμούς άμυνας των πρέμων κατά των παθογόνων και μικροβίων (μυκήτων και βακτηρίων) προστατεύοντάς τα, επίσης, από προσβολές εντόμων και τη βρώση από τα ζώα (Jackson et al., 2008). Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται, αφενός μεν από το ίδιο το φυτό (ποικιλία, γενετικό δυναμικό), αφετέρου δε από περιβαλλοντικούς παράγοντες και από τις εφαρμοζόμενες καλλιεργητικές συνήθειες (Boss et al., 1996).

Για την οινολογία, τα φαινολικά παράγωγα αποτελούν ένα ιδιαίτερα σημαντικό κεφάλαιο. Η προέλευσή τους στον οίνο οφείλεται στην εκχύλιση ή διάχυσή τους από τα στέμφυλα κατά την οινοποίηση ή στην εκχύλισή τους από το ξύλο των βαρελιών, ενώ μικρές ποσότητες μπορεί να σχηματιστούν από το μεταβολισμό των ζυμών (Jackson et al., 2008, Jackson et al., 1994). Ωστόσο, η σημαντικότητά τους εντοπίζεται στο ότι αυτά καθορίζουν και εξευγενίζουν τους χαρακτήρες ποιότητας των οίνων και είναι οι αποκλειστικοί υπεύθυνοι όλων των διαφορών που υφίστανται μεταξύ λευκών και ερυθρών οίνων (Κουράκου, Σ., 1998). Επιπλέον, υπεισέρχονται στους αρωματικούς χαρακτήρες των οίνων και ευθύνονται για τις μεταβολές (θετικές ή αρνητικές) στις οποίες υπόκειται ο οίνος κατά την παραγωγή, συντήρηση και παλαίωσή του (Bautista-Ortin et al., 2007, Κουράκου, Σ., 1998).

Τα φαινολικά παράγωγα, πέρα από «ρυθμιστές της οινικής ποιότητας» (Κουράκου, Σ., 1998), είναι και «ρυθμιστές της υγείας». Χρόνιες επιδημιολογικές μελέτες απέδειξαν ότι οι ενώσεις αυτές έχουν ευεργετική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα συμπεράσματα των μελετών αυτών, τους απέδωσαν αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές, αντιφλεγμονώδεις και θεραπευτικές ιδιότητες (Kinsella et al., 1993, Katalinic et al., 2004), οι οποίες σχετίζονται με την προστασία από καρκινογένεση, νεοπλασίες, γήρανση των κυττάρων, διαβήτη και παθήσεις του καρδιαγγειακού συστήματος (Lopez et al., 2001, Woraratphoka et al., 2007). Το «Γαλλικό Παράδοξο»,

κατά το οποίο οι Γάλλοι παρά τη μεγάλη κατανάλωση λιπαρών τροφών εμφανίζουν σε μικρό ποσοστό καρδιαγγειακά νοσήματα, αποδίδεται στην πολύ συχνή κατανάλωση ερυθρού οίνου, ο οποίος είναι πλούσιος σε φαινολικά συστατικά (Lopez et al.,2001, Kalithraka et al.,2005, Woraratphoka et al.,2007).

1.2 Η γημεία των φαινολικών παραγώγων

Εξ ορισμού, η επωνυμία φαινολικά παράγωγα υποδηλώνει ότι στο μόριο αυτών των ουσιών υπεισέρχονται μία ή περισσότερες δραστικές φαινολικές ομάδες. Η ταξινόμησή τους περιλαμβάνει δύο μεγάλες κατηγορίες: τις φλαβανοειδείς και τις μη φλαβανοειδείς φαινόλες.

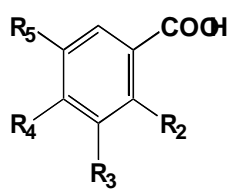
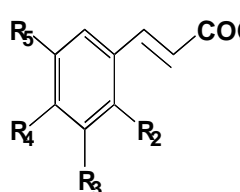
Στην κατηγορία των φλαβανοειδών φαινολών υπάγονται οι πολυμοριακές φαινόλες με βασικό χημικό τύπο $C_6-C_3-C_6$, ο οποίος αντιστοιχεί στη φλαβανόνη (από την οποία απορέει και το όνομα της κατηγορίας αυτής).

Στην κατηγορία των μη φλαβανοειδών φαινολών υπάγονται μονομοριακά φαινολικά παράγωγα, τα οποία ανευρίσκονται στους φυτικούς ιστούς και τα διάφορα φυτικά προϊόντα. (Κουράκου,Σ.,1998, Catsañeda et al., 2009).

1.2.1 Μη φλαβανοειδείς φαινόλες

Η παρουσία τους στους οίνους οφείλεται είτε στο σταφύλι, όπου ανευρίσκονται στους φλοιούς και τη σάρκα, είτε στο ξύλο των βαρελιών, όπου γίνεται η παλαίωση. Οι ερυθρές ποικιλίες και οίνοι περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες σε σχέση με τις λευκές ποικιλίες και οίνους (Ribereau-Gayon, 2000).

Κύριοι εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι τα φαινολοξέα, και ειδικότερα τα παράγωγα του βενζοϊκού και κινναμωμικού οξέος, των οποίων ένα ή περισσότερα υδρογόνα των ατόμων άνθρακα του δακτυλίου έχουν αντικατασταθεί με υδροξυλομάδες (-OH) και μεθόξυ (-OCH₃) ομάδες. Τα φαινολοξέα απαντούν στα χυμοτόπια των κυττάρων του φλοιού και της σάρκας των ραγών ως ετεροζίτες ή εστέρες. Μάλιστα είναι το κυριότερο φαινολικό συστατικό της σάρκας των ραγών (Κουράκου,Σ.,1998, Ribereau-Gayon, 2000).

Βασικό οξύ	Βασικός τύπος	Όνομασία φαινολοξέων	Θέση πρόσθετων ομάδων	
			-OH	-OCH ₃
Βενζοϊκό		Σαλικυλικό οξύ	2	
		π-υδρόξυβενζοϊκό	4	
		Γαλλικό οξύ	3,4,5	
		Πρωτοκατεχινικό οξύ	3,4	
		Βανιλλικό οξύ	4	3
		Συριγγικό οξύ	4	3,5
		Γεντισικό οξύ	2,5	
Κινναμωμικό		π-κουμαρικό οξύ	4	
		Καφεϊκό οξύ	3,4	
		Χλωρογενικό οξύ	3,4	
		Φερουλικό οξύ	4	3

Πίνακας 1: τα κυριότερα φαινολοξέα των σταφυλών (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982)

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αντιβακτηριακή δράση που εμφανίζουν πολλά από τα φαινολοξέα. Λόγω των μικρών ποσοτήτων που απαντούν στις σταφυλές, δε θεωρείται ότι επεμβαίνουν στην οινοποιητική πρακτική, όμως συγκαταλέγονται στους παρεμποδιστές της ανάπτυξης των βακτηρίων και ερμηνεύουν μερικώς τη δυσκολία εκδήλωσης της μηλογαλακτικής ζύμωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί τα βακτήρια, έχοντας ενζυματικό μηχανισμό λιγότερο πλήρη σε σχέση με τις ζύμες, είναι αρκετά ευαίσθητα ακόμη και σε μικρές δόσεις αντισηπτικών και αντιβιοτικών (Κουράκου,Σ.,1998, Κοτσερίδης,Γ., 2005/β).

Στους οίνους, τα φαινολοξέα απαντούν με τις άνω μορφές, αλλά και ελεύθερα. Κατά την παλαίωση σε ξύλινα βαρέλια, οι ερυθροί οίνοι εμπλουτίζονται σε φαινολοξέα σε ποσότητες που ποικίλλουν ανάλογα με την προέλευση του ξύλου και το βαθμό αποξήρανσής του (Κουράκου,Σ.,1998). Η συγκέντρωσή τους στους ερυθρούς οίνους είναι της τάξης των 100-200 mg/l, ενώ στους λευκούς περί τα 10-20 mg/l (Ribereau-Gayon, 2000).

Τα φαινολοξέα, γενικότερα, δεν έχουν κάποια ιδιαίτερη γεύση και οσμή. Ωστόσο, μερικά εξ αυτών και τα παράγωγά τους έχουν μια ευχάριστη και χαρακτηριστική οσμή, ενώ στα βαλσαμικά αρώματα των ερυθρών οίνων παίρνουν

μέρος και το καφεϊκό και το φερουλικό οξύ (παράγωγα του κινναμωμικού οξέος). Επίσης, αποτελούν πρόδρομες ενώσεις πτητικών φαινολών που μπορεί να παραχθούν από τη δράση ζυμών και βακτηρίων (Κουράκου, Σ., 1998, Κοτσερίδης, 2005/β).

Στις ιδιότητες των φαινολοξέων ανήκει και η ευκολία με την οποία οξειδώνονται, κυρίως αυτά που έχουν δύο φαινολικά –OH σε ο-θέση (γαλλικό και καφεϊκό οξύ), και οδηγούν σε σχηματισμό ουσιών καστανόμαυρου χρώματος με δομή κιννόνης («καφέτιασμα οίνων»).

Στην κατηγορία των μη φλαβανοειδών φαινολών συγκαταλέγονται και τα στιλβένια. Πρόκειται για περισσότερο πολύπλοκες πολυφαινολικές ενώσεις με δύο βενζολικούς δακτυλίους, οι οποίοι συνδέονται με ένα αιθάνιο ή μια αιθυλενική αλυσίδα. Τα στιλβένια απαντούν στις σταφυλές, τους οίνους αλλά και το ξύλο της δρυός.

Το σπουδαιότερο από τα στιλβένια που απαντούν στη σταφυλή είναι η ρεσβερατρόλη (3,5,4-τρι-υδροξυ-στιλβένιο), η οποία υπάρχει στην trans μορφή της, καθώς και το παράγωγό της με τη γλυκόζη. Βρίσκεται μόνο στους φλοιούς της σταφυλής και η συγκέντρωσή της διαφέρει από ποικιλία σε ποικιλία. Έρευνες έδειξαν ότι η ρεσβερατρόλη εμπλέκεται σε μηχανισμούς άμυνας των σταφυλιών από την προσβολή τους από κρυπτογαμικές ασθένειες, όπως είναι ο *Botrytis cinerea*.

Ακριβώς επειδή εντοπίζεται μόνο στους φλοιούς, η ρεσβερατρόλη μπορεί να ανιχνευτεί μόνο σε ερυθρούς οίνους, στους οποίους εκχυλίζεται κατά τη διαδικασία της ερυθρής οινοποίησης. Η περιεκτικότητά της είναι της τάξης των 1-3 mg/l και εξαρτάται από την ποικιλία.

Η ρεσβερατρόλη είναι μια ουσία, στην οποία αποδίδεται πληθώρα ευεργετικών ιδιοτήτων για τον ανθρώπινο οργανισμό. Επιδημιολογικές έρευνες απέδειξαν τον προστατευτικό ρόλο της έναντι των καρδιαγγειακών νοσημάτων. Επιπλέον, της αποδίδουν θεραπευτικό, αντικαρκινικό και αντιθρομβωτικό ρόλο συστήνοντας την κατανάλωση ερυθρού οίνου ως «ασπίδα προστασίας» για τον άνθρωπο (Ribereau-Gayon, 2000, Κοτσερίδης, 2005/β).

1.2.2 Φλαβανοειδείς φαινόλες

Τα φλαβονοειδή χαρακτηρίζονται από ένα βασικό σκελετό με 15 άτομα άνθρακα του τύπου της φλαβόνης. Στην κατηγορία αυτή των φαινολικών συστατικών των σταφυλών υπάγονται οι φλαβονόλες, οι φλαβονόνες, οι φλαβονόλες, οι κατεχίνες, οι προκυανιδίνες, οι ανθοκυάνες και τα πολυμερισμένα τους παράγωγα, οι ταννίνες (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982, Κοτσερίδης, Γ., 2005/β).

1.2.2.1 Φλαβονόλες

Οι φλαβονόλες ή 3-υδροξυ-φλαβόνες ή ανθοξανθίνες (λόγω του ανοιχτού κίτρινου χρώματος) απαντούν μόνο στους φλοιούς των ραγών (στις στιβάδες του υποδέρματος), τόσο των ερυθρών όσο και των λευκών σταφυλών, υπό μορφή γλυκοζιτών στη θέση 3 ή μονογλυκουροσιτών-3.

Σχηματίζονται με την προσκόλληση στη θέση -3 του κεντρικού δακτυλίου (βενζοπυρόνη) ενός μορίου μονοζαχαρίτη (κυρίως γλυκόζης) ή ενός μορίου γλυκουρονικού οξέος. Αποτελούν τις κίτρινες χρωστικές των φυτών (Κουράκου,Σ., 1998, Κοτσερίδης,Γ., 2005/β).

Στη σταφυλή βρέθηκαν οχτώ μονογλυκοζίτες και τρεις διγλυκοζίτες των φλαβονολών, οι οποίοι κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης υδρολύονται εύκολα, με αποτέλεσμα στους οίνους να συναντώνται τα άγλυκα μέρη αυτών. Οι μορφές των γλυκοζιτών (με γλυκόζη) απαντούν σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες, αλλά βρίσκονται και σημαντικές ποσότητες των εστέρων τους με το γλυκουρονικό οξύ. Τα άλλα σάκχαρα που απαντούν είναι η γαλακτόζη, η ξυλόζη και η αραβινόζη (Κοτσερίδης,Γ., 2005/β).

Από τους μονογλυκουροσιτές-3 απαντά μόνο εκείνος της κερκετίνης. Τα παράγωγα της κερκετίνης είναι πάντοτε κυρίαρχα, ενώ αυτά της μυρικετίνης και του γλυκοζίτη-3 της ισοραμνετόλης φαίνεται ότι απαντούν μόνο στις ερυθρές ποικιλίες (Κοτσερίδης,Γ., 2005/β).

Τόσο οι λευκές όσο και οι ερυθρές ποικιλίες αμπέλου περιέχουν τις ίδιες ποσότητες φλαβονολών, διαφέρουν όμως στην ποιοτική τους σύσταση (Κοτσερίδης,Γ., 2005/β). Η περιεκτικότητα των φλαβονολών στις σταφυλές είναι της τάξης των 10–100 mg/kg ραγών. Στους ερυθρούς οίνους απαντούν στην ποσότητα των 100 mg/l , ενώ στους λευκούς οίνους, λόγω της απουσίας των φλοιών κατά την οινοποίηση, απαντούν στην ποσότητα των 1-3 mg/l και ανάλογα με την ποικιλία της σταφυλής (Ribéreau–Gayon, 2000, Κοτσερίδης,Γ., 2005/β).

1.2.2.2 Φλαβανόνες

Οι φλαβανόνες διαφέρουν από τις φλαβονόλες κυρίως λόγω της απουσίας του δραστικού –OH στη θέση 3. Οι φλαβανόνες είναι ελάχιστα διαδεδομένες στη φύση και τα παράγωγά τους δεν είναι συστατικά των σταφυλών, αλλά ανήκουν στα φαινολικά συστατικά του ξύλου της δρυός. Επομένως, η παρουσία τους έχει διαπιστωθεί μόνο σε οίνους που παλαιώσαν σε δρύινα βαρέλια. (Κουράκου,Σ., 1998).

1.2.2.3 Φλαβανόνολες

Οι ενώσεις που ανήκουν στην οικογένεια των φλαβανονολών είναι γλυκοζίτες Ταυτοποιήθηκαν σε φλοιούς λευκών ποικιλιών.

Πρόκειται για τις ενώσεις διυδροκερκετίνη και διυδροκαμφερόλη, οι οποίες έχουν πολύ ανοιχτό κίτρινο χρώμα. Οι φλαβανόνολες απαντούν επίσης και στους βοστρύχους (Κοτσερίδης, 2005/β). Η περιεκτικότητα της διυδροκερκετίνης είναι της τάξης των 9 mg/kg νωπού βάρους και της διυδροκαμπερόλης της τάξης του 0,6 mg/kg (Κοτσερίδης, Γ., 2006).

1.2.2.4 Κατεχίνες

Το σύνολο των φυσικών ουσιών που έχουν τη δομή της 3-φλαβανόλης με δύο – OH στον πλευρικό πυρήνα, είναι γνωστές ως κατεχίνες. Με δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα στις θέσεις 2 και 3 παρουσιάζουν τέσσερις οπτικώς ισομερείς μορφές, την (+) και (-) κατεχίνη και την (+) και (-) επικατεχίνη.

Όλες οι μορφές είναι γνωστές στη φύση, αλλά στις σταφυλές και στους οίνους, απαντούν κυρίως η (+) κατεχίνη και η (-) επικατεχίνη.

Από τα στερεά μέρη της σταφυλής, οι βόστρυχοι περιέχουν σχεδόν αποκλειστικά (+) κατεχίνη, στα γίγαρτα η (-) επικατεχίνη συναγωνίζεται τη (+) κατεχίνη, και στους φλοιούς απαντά κυρίως η (+) κατεχίνη. Παράλληλα, έχει διαπιστωθεί ότι τα γίγαρτα είναι αυτά που περιέχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση κατεχινών σε ποσοστό 65%, ενώ η συγκέντρωση των ουσιών αυτών είναι περίπου η ίδια στους φλοιούς και τους βοστρύχους και σε ποσοστό 20%.

Στους λευκούς οίνους, η συγκέντρωσή τους είναι της τάξης των 10-50 mg/l, ενώ στους ερυθρούς περί τα 200 mg/l (Zoecklein et al., 1995).

Η κατεχίνη είναι πολύ ευοξειδωτή ουσία και όταν θερμανθεί σε όξινο περιβάλλον πολυμερίζεται προς ενώσεις με χρώμα κίτρινο, το οποίο (ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού) προοδευτικά σκουραίνει, και μπορεί να γίνει καστανόμαυρο. Η ιδιότητα αυτή εξηγεί το «καφέτιασμα των οίνων», και για το λόγο για τον οποίο η παρουσία κατεχινών στους λευκούς οίνους είναι ανεπιθύμητη.

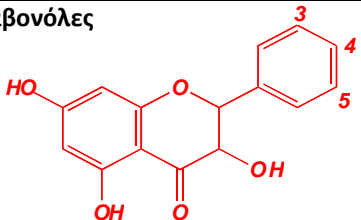
1.2.2.5 Προκυανιδίνες

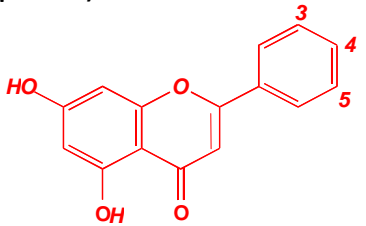
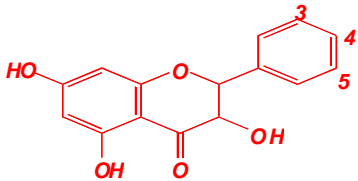
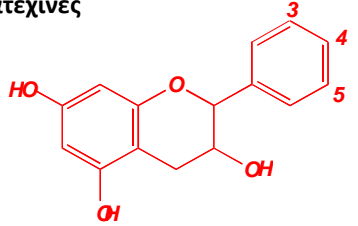
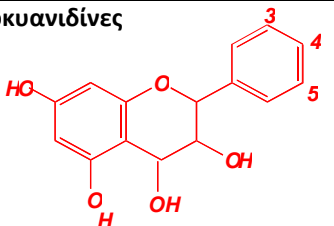
Ήδη το 1910, ο Laborde επισήμανε την παρουσία άχρωμων ουσιών στις σταφυλές και τους οίνους, οι οποίες μετατρέπονται σε ανθοκυάνες με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον. Γι' αυτό και τις ονόμασε λευκοανθοκυάνες.

Αργότερα, καθορίστηκε η δομή τους και αποδείχθηκε ότι πρόκειται για τις 3,4-φλαβονοδιόλες, οι οποίες είναι αφυδρογονωμένες κατεχίνες (Χαρβαλιά & Μπενά-Τζούρου, 1982). Ωστόσο, επικράτησε ο όρος προκυανιδίνη, λόγω του σχηματισμού κυανιδίνης. Οι αφυδρογονώσεις μπορούν να συνεχισθούν με συνενώσεις περισσότερων μορίων προς σχηματισμό συμπυκνωμένων προκυανιδινών. Τα μόρια της κατεχίνης έχουν την τάση να ενώνονται μεταξύ τους ή με μόρια της επικατεχίνης προς διμερείς προκυανιδίνες, οι οποίες με τη σειρά τους ενώνονται προς μεγαλύτερα μόρια. (Κουράκου, Σ., 1998).

Οι προκυανιδίνες απαντούν στους φλοιούς, κυρίως όμως στα γίγαρτα των ραγών των σταφυλών. Από έρευνες που έγιναν σχετικά με την παρουσία των προκυανιδινών σε σταφυλές, διαπιστώθηκε ότι απαντώνται κατά μεγάλο ποσοστό στα γίγαρτα και το οποίο κατά μέσο όρο αγγίζει το 56%. Στους βόστρυχους και τους φλοιούς, οι εν λόγω ουσίες απαντώνται σε μικρότερο ποσοστό περί το 20%, ενώ ο χυμός είναι απαλλαγμένος αυτών των ουσιών. Δεν έχουν τη μορφή γλυκοζιτών, ενώ έχουν τη δυνατότητα να ενωθούν με πολυσακχαρίτες των σταφυλών και να εκχυλιστούν ως σύμπλοκα κατά την οινοποίηση (Ribéreau-Gayon, 2000). Κατά την ωρίμανση και παλαίωση των οίνων, οι ενώσεις αυτές ενώνονται μεταξύ τους, καθώς και με άλλα μόρια, προς σχηματισμό πολυμερών μεγαλύτερου μοριακού βάρους (2000-3000), που αντιστοιχούν στις συμπυκνωμένες ταννίνες, γιατί οι προκυανιδίνες είναι τα πρόδρομα μόρια των ταννινών (Χαρβαλιά & Μπενά-Τζούρου, 1982, Κουράκου, Σ., 1998).

Λαμβάνοντας υπόψιν τα συμπεράσματα των ερευνητικών εργασιών προκύπτει ότι, τελικά, οι ουσίες που διαμορφώνουν τη δομή και το «σώμα» των ερυθρών οίνων και καθορίζουν την αντοχή τους στο χρόνο, βρίσκονται στα γίγαρτα (Κουράκου, 1998)

Βασική ένωση	Βασικός τύπος	Άγλυκο φαινολικό παράγωγο	Θέση πρόσθετων ομάδων	
			- OH	- OCH ₃
Φλαβονόλες 		Καμπφερόλη	4	
		Κερκετρίνη (3-ραμνοζίτης)	3, 4	
		Μυρκετρίνη (3-ραμνοζίτης)	3, 4, 5	
		Ισοραμνετόλη	4	3

Φλαβανόνες 	Ναριγγενίνη	4	
	Εσπεριτίνη	3	4
Φλαβανονόλες 	Διυδροκαμφερόλη	4	
	Διυδροκερκετίνη	3, 4	
Κατεχίνες 	Κατεχίνη	3, 4	
	Γαλλοκατεχίνη	3, 4, 5	
Προκυανιδίνες 	Προκυανιδίνη	3, 4	
	Προδελφινιδίνη	3, 4, 5	
	Προμαλβιδίνη	4	3, 5
	Προπετουνιδίνη	4, 5	3

Πίνακας 2: οι κυριότερες φλαβανοειδείς φαινόλες των σταφυλών (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982)

1.3 Ανθοκυάνες

Οι ανθοκυάνες αποτελούν ίσως τη σημαντικότερη κατηγορία των φαινολικών συστατικών της σταφυλής, καθώς είναι οι ερυθρές χρωστικές στις οποίες οφείλουν το πορφυρό, ερυθρό, πορτοκαλί, κυανό ή ιώδες χρώμα τους. Απαντούν μόνο στο φλοιό των ραγών των cv vinifera, πλην των 'βαφικών ποικιλιών' στις οποίες βρίσκονται στη σάρκα των ραγών (π.χ. Alicante bouschet) ή ορισμένων ραγών σε στάδιο υπερωρίμανσης, λόγω γήρανσης κυττάρων και διάχυσης χρωστικών στη σάρκα.

Είναι επίσης παρούσες στα φύλλα, κυρίως κατά το τέλος της περιόδου ανάπτυξης, όπου και χρωματίζονται ερυθρά. Στις περισσότερες λευκές ποικιλίες, οι ανθοκυάνες απουσιάζουν τελείως (π.χ. Sauvignon blanc, Chardonnay), ενώ σε ορισμένες απαντούν σε ίχνη (π.χ. Pinot blanc, Ugni blanc) (Ribéreau-Gayon et al., 2000). Από τον ποσοτικό προσδιορισμό των ολικών ανθοκυανών στους φλοιούς των πιο διαδεδομένων ελληνικών ερυθρών ποικιλιών, προέκυψε ότι αυτές κυμαίνονται από 100 mg μέχρι 1.500 mg/Kg ραγών (Κουράκου, Σ., 1998).

Συγκεκριμένα, η σύνθεση και αποθήκευση των ανθοκυανών γίνεται κυρίως στα χυμοτόπια των κυττάρων της πρώτης υποδερμικής στιβάδας των φλοιών της ράγας των ερυθρών σταφυλών. Οι επόμενες δύο υποδερμικές στιβάδες μπορεί να περιέχουν μικρά ποσά ανθοκυανών τα οποία τείνουν στο ελάχιστο έως την έκτη υποδερμική στιβάδα όπου σπάνια εμφανίζεται χρωματισμός.

Οι ανθοκυάνες αρχίζουν να εμφανίζονται στο στάδιο του περκασμού. Τη στιγμή αυτή, οι πράσινοι καρποί χάνουν τη χλωροφύλλη και αρχίζουν να χρωματίζονται. Καθώς οι σταφυλές ωριμάζουν καταλαμβάνουν αυξανόμενο χώρο στο κυτόπλασμα. Η συγκέντρωση των ανθοκυανών παρουσιάζει μια θετική μεταβολή από το εξωτερικό προς το εσωτερικό μέρος της ράγας, καθώς τα γειτονικά κύτταρα της σάρκας είναι περισσότερο χρωματισμένα από αυτά της επιδερμίδας (Amrani-Joutei and Glories, 1995, Catsañeda et al., 2009).

1.3.1 Η χημική δομή των ανθοκυανών

Από χημική άποψη, οι ανθοκυάνες είναι ετεροζίτες, των οποίων το άγλυκο μέρος είναι υδροξυλιωμένο και μεθυλιωμένο παράγωγο του φαινυλ-2-βενζοπυρυλίου και το σάκχαρο είναι πάντα αλδόζη, κυρίως, γλυκόζη (ενίοτε αραβινόζη, ραμνόζη, γαλακτόζη, ξυλόζη).

Στα σταφύλια και στους οίνους απαντούν ανάλογα με την υποκατάσταση του πλευρικού δακτυλίου, πέντε είδη ανθοκυανών (Κουράκου, Σ., 1998). Αυτά τα μόρια είναι πολύ πιο σταθερά υπό μορφή γλυκοζιτών (ανθοκυάνες) από ότι υπό μορφή άγλυκου (ανθοκυανιδίνες), ώστε τα τελευταία να μην απαντούν ελεύθερα στη φύση. Οι ανθοκυανιδίνες διαφέρουν μεταξύ τους μόνο ως προς τον αριθμό των -OH και -CH₃ που υπεισέρχονται στον πλευρικό δακτύλιο. Ο αριθμός αυτός επηρεάζει τόσο τη

σταθερότητα της ανθοκυάνης όσο και το χρώμα της (Κουράκου,Σ., 1998, Ribéreau-Gayon et al., 2000).

1.3.1.1 Η γημική δομή των ανθοκυανιδινών

Οι ανθοκυανιδίνες είναι παράγωγα του φαινυλ-2 βενζοπυριλίου ή φλαβυλίου. Το πυρίλιο είναι ένα ιόν οξωνίου στο οποίο το άτομο του οξυγόνου είναι τετρασθενές και θετικά φορτισμένο. Τα ιόντα του οξωνίου είναι γενικά ασταθή αλλά στην περίπτωση του φλαβυλίου, οι δύο αλληλοδιάδοχοι διπλοί δεσμοί του εξασφαλίζουν σταθερότητα. Εξαιτίας, επομένως, της παρουσίας του οξωνίου, οι ανθοκυανιδίνες συμπεριφέρονται ως κατιόντα. Όμως, λόγω του φαινομένου του συντονισμού, το θετικό φορτίο δεν εντοπίζεται σε ένα συγκεκριμένο άτομο. Το γεγονός αυτό παρέχει μεγάλη δραστηριότητα στο φλαβύλιο, το οποίο συμμετέχει σε ποικίλες αντιδράσεις οι οποίες δεν θα μπορούσαν να ερμηνευτούν παρουσία μόνο της μορφής των αλάτων του οξωνίου (Κουράκου,Σ., 1998, Catsañeda et al., 2009).

Από τις ανθοκυανιδίνες, η πιο διαδεδομένη στη φύση είναι η κυανιδίνη, παρ' όλο που είναι, όπως και η δελφινιδίνη, η πιο ασταθής, λόγω φαινολικών -OH σε ο-θέση. Η μαλβιδίνη επικρατεί σε ποσοστό που ανάλογα με την ποικιλία κυμαίνεται από 50% (Sangiovese) μέχρι και 90% (Grenache) (Ribéreau-Gayon et al., 2000). Δικαιολογημένα λοιπόν θεωρείται η βάση του χρώματος των ερυθρών σταφυλιών και οίνων, και της έχει αποδοθεί από πολλούς ο χαρακτηρισμός οινίνη (Κουράκου,Σ., 1998).

Στις σταφυλές των ποικιλιών *Vinifera* βρίσκονται μόνο μονογλυκοζίτες των ανθοκυανιδινών. Αντίθετα, σε είδη και ποικιλίες των διαφόρων γενών της βορειο-αμερικανικής ηπείρου, όπως τα είδη *Vitis riparia* και *Vitis rupestris*, οι παραπάνω ενώσεις απαντούν ως διγλυκοζίτες. Η προσκόλληση του σακχάρου γίνεται στη θέση 3 του μορίου της ανθοκυανιδίνης ή για την περίπτωση των διγλυκοζιτών στις θέσεις 3 και 5 (Κουράκου,Σ., 1998, Σουφλερός, 2000/α). Η παρουσία των διγλυκοζιτών σε οίνους αποκαλύπτει και την προέλευσή τους (ευρωπαϊκές ποικιλίες ή διάφορα υβρίδια). Από τις ελληνικές ποικιλίες αμπέλου έχει αναφερθεί η παρουσία διγλυκοζιτών μόνο στη cv Κολλινιατικό (Σταυρακάκης, 1999).

<p>Βασικός τύπος</p>		
Όνομασία	R ₁	R ₂
Κυανιδίνη	-OH	-H
Δελφινιδίνη	-OH	-OH
Παιονιδίνη	-OCH ₃	-H
Πετουνιδίνη	-OCH ₃	-OH
Μαλβιδίνη	-OCH ₃	-OCH ₃

Πίνακας 3: οι ανθοκυανιδίνες των σταφυλών (Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου, 1982)

1.3.2 Οι χημικές ιδιότητες των ανθοκυανών

1.3.2.1 Αποχρωματισμός σε αναγωγικό περιβάλλον

Μια χημική ιδιότητα των ανθοκυανών αναφέρεται στον αποχρωματισμό τους όταν αυτές βρεθούν σε αναγωγικό περιβάλλον. Ο αποχρωματισμός των ελεύθερων ανθοκυανών είναι μόνιμος απουσία αέρα. Όμως η αντίδραση αυτή είναι αμφίδρομη και το χρώμα επανέρχεται περισσότερο ή λιγότερο πιο εύκολα, αναλόγως τις συνθήκες (Catsañeda et al., 2009).

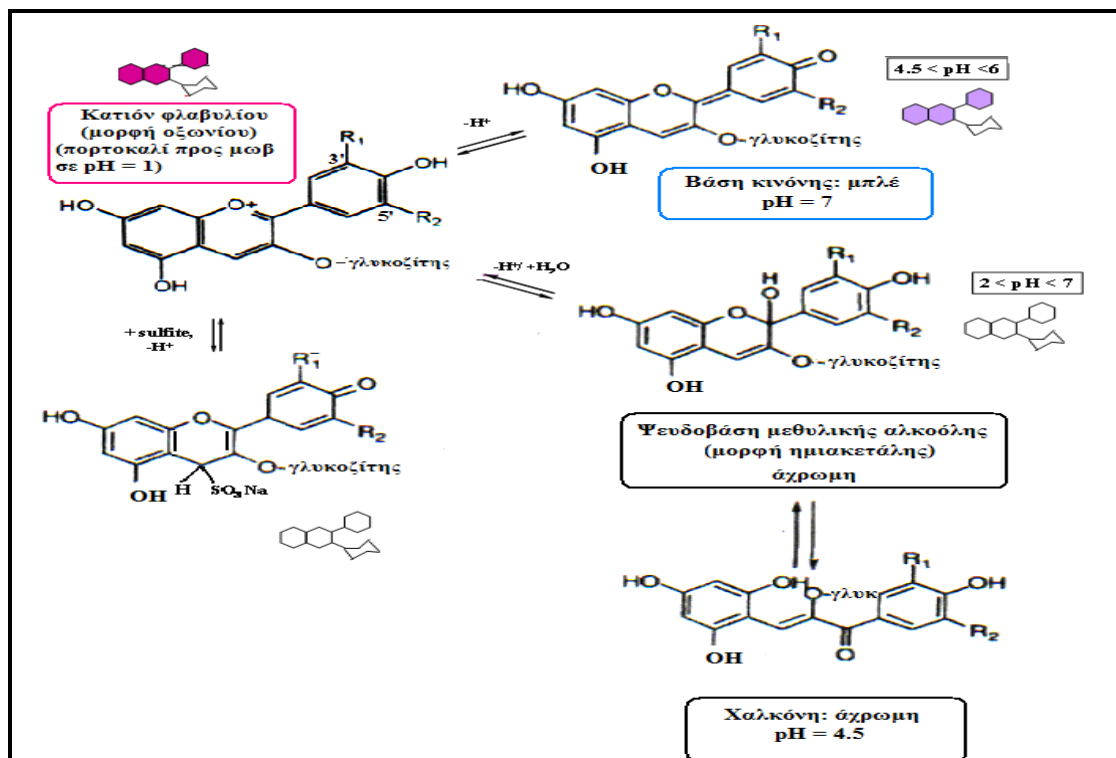
Υφίσταται μια ισορροπία μεταξύ της ερυθρής μορφής του φλαβυλίου και μιας άχρωμης ψευδοβάσης (ΑΟΗ, ημιακετάλη) η οποία εξαρτάται από το pH. Εκτός από τη μορφή του φλαβυλίου και την μορφή της άχρωμης ψευδοβάσης, υπάρχουν άλλες δύο μορφές εντός των οίνων, η άνυδρη βάση υπό μορφή της κιννόνης (ΑΟ) χρώματος κυανό και η χαλκόνη (C) που είναι άχρη ή ελαφρώς κίτρινη. Οι τέσσερις αυτές μορφές βρίσκονται σε ισορροπία η οποία εξαρτάται από το pH και επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Με την μείωση του pH, η αντίδραση βαίνει προς την μορφή του ερυθρού φλαβυλίου (A⁺) (Κουράκου, Σ., 1998, Wrolstad, 2004).

Στις τιμές του pH των οίνων, οι ανθοκυανές απαντώνται κυρίως σε άχρωμες, υδροξυλιωμένες μορφές ημιακεταλών. Εν τούτοις, όταν διαλυθούν σε νερό, τα κατιόντα του φλαβυλίου υφίστανται μεταφορά πρωτονίων και αντιδράσεις

υδροξυλίωσης, με αποτέλεσμα την δημιουργία κινονοειδών βάσεων και άχρωμων ημιακεταλών αντίστοιχως.

1.3.2.2 Αποχρωματισμός με θειώδη ανυδρίτη

Οι ανθοκυάνες αντιδρούν είτε ως ηλεκτρονιόφιλα είτε ως πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Για το λόγο αυτό, τα ιόντα του θειώδη ανυδρίτη αντιδρούν με το ηλεκτρονιόφιλο φλαβύλιο των ανθοκυανών προς το σχηματισμό άχρωμων μορφών, με αποτέλεσμα την μείωση του χρώματος των νέων οίνων. Ο αποχρωματισμός αυτός μάλλον οφείλεται στο ότι το ανιόν SO_3H^- συνδέεται με τον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα της θέσης -2' του πυριλίου και σχηματίζεται η ένωση ανθοκυάνη- SO_3H η οποία είναι άχρωμη. Ο βαθμός αποχρωματισμού εξαρτάται από το pH, το ελεύθερο SO_2 και την συγκέντρωση των ελεύθερων ανθοκυανών. Η παραπάνω αντίδραση είναι αμφίδρομη.



Εικόνα 1: Οι διάφορες μορφές των ανθοκυανών αναλόγως τις τιμές του pH και της επίδρασης του θειώδη ανυδρίτη (Wrolstad, 2004, Cheynier, 2008)

Το ασκορβικό οξύ επηρεάζει την σταθερότητα των ανθοκυανών (μειώνει το χρώμα τους) ανάλογα με τον τύπο της ανθοκυάνης. Για παράδειγμα, στον 3,5-διγλυκοζίτη της μαλβιδίνης μειώνεται λιγότερο το χρώμα του συγκριτικά με τον 3-μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης. Έτσι, ο βαθμός αποχρωματισμού εξαρτάται από την ικανότητα αντίδρασης των ανθοκυανών και από τον τύπο του μορίου που βρίσκεται

στην θέση -4' του φλαβυλίου (π.χ. 4-φαινυλ- > 4-μεθυλ- >4-H) (García-Viguera και Bridle, 1998).

1.3.2.3 Συμπυκνώσεις με μέταλλα

Οι ανθοκυάνες που έχουν -OH σε ο-θέση του πλευρικού δακτυλίου σχηματίζουν σε όξινο περιβάλλον σύμπλοκα με μέταλλα (Κουράκου,Σ., 1998). Οι συμπλοκοποιήσεις αυτές ευνοούν τη σταθερότητα του χρώματος (Castañeda et al., 2009).

Σημαντικό ρόλο στο χρωματισμό παίζει και η παρουσία τρισθενούς σιδήρου και αλουμινίου. Σε αυτή την περίπτωση, οι ανθοκυάνες που έχουν στο πλευρικό τους δακτύλιο δύο -OH σε θέση ορθό- θέση (όπως η κυανιδίνη, η δελφινιδίνη και η πετουνιδίνη) δίνουν σύμπλοκα χρώματος κυανού. Όσο το pH είναι υψηλότερο, τόσο πιο εύκολα γίνεται η αντίδραση. Δύο τέτοιοι τύποι συμπλόκων σταθεροποιούν τη δομή των μορίων υπό τη μορφή του φλαβυλίου (A⁺) ή τη μορφή της βάσης της κινόνης (AO), εμποδίζοντας το σχηματισμό της άχρωμης βάσης της καρβινόλης (AOH). Η ίδια ανθοκυανιδίνη λοιπόν μπορεί να είναι υπεύθυνη για περισσότερους χρωματισμούς ή αποχρώσεις στο φυτικό βασίλειο (Castañeda et al., 2009).

Η ιδιότητα αυτή φαίνεται να παίρνει μέρος και στο σιδηρικό θόλωμα των ερυθρών οίνων, το οποίο είναι αποτέλεσμα σχηματισμού αδιάλυτων συμπλόκων του σιδήρου με τις ανθοκυάνες και τις ταννίνες. Επίσης, βάσει αυτής της ιδιότητας, μπορεί να εξηγηθεί ίσως και η αύξηση του χρώματος των ερυθρών οίνων που ακολουθεί την οινοποίηση. Ο αερισμός που γίνεται στους οίνους σε αυτό το στάδιο, ευνοεί την οξειδωση του δισθενή σιδήρου σε τρισθενή και επομένως, το σχηματισμό συμπλόκων που είναι υπεύθυνα για τον εντονότερο χρωματισμό (Ribéreau-Gayon et al., 2000, Κοτσερίδης, 2005/β).

1.4 Ταννίνες

Το όνομά τους προέρχεται από την κελτική λέξη 'tan' που σημαίνει βελανιδιά, στα φύλλα της οποίας σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες των ουσιών αυτών. Οι ταννίνες απαντούν σε διάφορα είδη φυτών.

Η σύνθεσή τους είναι εντονότερη μετά από κάποιο τραυματισμό του φυτικού ιστού, όπου καταστρέφονται τα κύτταρα και η υπάρχουσα διαμερισματοποίησή τους. Λόγω αυτής της καταστροφής, οι πολυφαινολικές οξειδάσες έρχονται σε επαφή με τα φαινολικά υποστρώματα όπως το γαλλικό οξύ, το χλωρογενικό οξύ, το καφεϊκό οξύ και τα φλαβονοειδή. Η οξειδωση των φαινολικών ενώσεων από τις πολυφαινολικές οξειδάσες παράγει κινόνες, οι οποίες πολυμερίζονται και σχηματίζουν ταννίνες. Οι τελευταίες θεωρούνται προστατευτικές ουσίες απέναντι στην προσβολή των φυτών από μικροοργανισμούς.

Οι ταννίνες απαντούν στα στερεά μέρη της σταφυλής. Στα γίγαρτα απαντούν σε ποσοστό μέχρι 65%, στους βοστρύχους μέχρι 22%, στους φλοιούς μέχρι 12% ενώ στη σάρκα σε ποσοστό μόλις 1%.

Στις ταννίνες των σταφυλών γίνεται διαχωρισμός μεταξύ των ταννινών των γιγάρτων και του φλοιού. Στο φλοιό οι ταννίνες είτε εντοπίζονται στα χυμοτόπια, σχηματίζοντας πυκνά συμπλέγματα στα κύτταρα που είναι κοντά στην επιδερμίδα, είτε είναι ισχυρά συνδεδεμένες με την πρωτεϊνο-φωσφολιπιδική μεμβράνη, είτε είναι ενωμένες με το κυτταρικό τοίχωμα. Στα γίγαρτα βρίσκονται στην εφυμενίδα και στον κερατοειδή ιστό του κελύφους και αποδεσμεύονται στο περιβάλλον μόνο όταν η επιδερμίδα γίνει διαλυτή (Κουράκου,Σ.,1998, Ribéreau-Gayon et al., 2000, Castañeda et al., 2009).

1.4.1 Η χημική δομή των ταννινών

Από χημική άποψη, οι ταννίνες είναι μεγαλομόρια με φαινολικό δακτύλιο, που προκύπτουν από τον πολυμερισμό στοιχειωδών μορίων με φαινολική ομάδα. Είναι ουσίες ικανές να δώσουν σταθερές ενώσεις με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες.

Για να δώσουν σταθερές ενώσεις με τις πρωτεΐνες πρέπει να είναι ογκώδεις, αλλά όχι υπερβολικά διότι στην περίπτωση αυτή ενδέχεται να μη μπορούν να ενωθούν με τις δραστικές θέσεις των πρωτεϊνών. Τα M.B. των δραστικών ταννινών κυμαίνονται από 600 έως 3.500 (Ribéreau-Gayon et al., 2000, Κοτσερίδης, 2005/β).

Ανάλογα με τη φύση της βασικής μονάδας, οι ταννίνες διακρίνονται σε συμπυκνωμένες (ή ταννίνες της κατεχίνης) και σε υδρολυόμενες (ή ταννίνες του γαλλικού οξέος). Η μεγάλη διαφοροποίηση στη δομή των ενώσεων – διμερείς, τριμερείς, ολιγομερείς, συμπυκνωμένες – εξηγεί την παρουσία, στις σταφυλές των διαφόρων ποικιλιών και στους αντίστοιχους οίνους, ταννινών με διαφορετικές ιδιότητες, ιδίως γευστικές. Η θέρμανση των ταννινών σε όξινο περιβάλλον οδηγεί στο σχηματισμό κυρίως ερυθρής κυανιδίνης, αποδίδοντάς τους τον όρο προκυανιδίνες (Κοτσερίδης, 2005).

1.4.1.1 Υδρολυόμενες ταννίνες

Αποτελούνται από ένα μόριο σακχάρου, κυρίως γλυκόζης, ή ένα μόριο πολυσακχαρίτη, του οποίου πολλά –OH είναι εστεροποιημένα με διάφορα φαινολοξέα, εκ των οποίων σημαντικότερα είναι το γαλλικό, το διγαλλικό και το ελλαγικό (Κουράκου,Σ.,1998). Αναφέρονται συχνά και σαν γαλλοταννίνες ή ελλαγικές ταννίνες.

Τα μόρια αυτά είναι υδατοδιαλυτά και καθιζάνουν γρήγορα σε μέσα τα οποία περιέχουν αλκοόλη όπως είναι οι οίνοι και τα μπράντυ (Moutounet et al., 1989). Παίζουν ιδιαίτερο ρόλο στην παλαιώση των ερυθρών και λευκών οίνων σε δρύινα βαρέλια, εξαιτίας της οξειδωσιμότητάς τους (Vivas και Glories, 1993, 1996) και των ιδιοτήτων της γεύσης τους (Pocock et al., 1994).

Οι υδρολυόμενες ταννίνες δεν περιέχονται στις σταφυλές, αλλά μόνο στους οίνους. Είναι οι κύριες εμπορικές ταννίνες που νόμιμα αναγνωρίζονται για προσθήκη στους οίνους (Σουφλερός, 2000). Οι ελάγινες στον οίνο προέρχονται είτε από τους ξύλινους περιέκτες είτε από την προσθήκη των οινολογικών ταννινών.

Οι σημαντικότερες υδρολυόμενες ταννίνες που υπάρχουν στο ξύλο της δρυός που χρησιμοποιείται για την κατασκευή βαρελιών είναι η βεσκαλαγίνη και η κασταλαγίνη, οι οποίες με μερική υδρόλυση δίνουν μικρότερα μόρια, τη βεσκαλίνη και την κασταλίνη. Η σύνθεση γενικά των ελλαγικών ταννινών που εκχυλίζονται από το ξύλο εξαρτάται από το είδος της βελανιδιάς. Στα είδη της ευρωπαϊκής βελανιδιάς υπάρχουν τέσσερα μονομερή και τέσσερα διμερή ελλαγικών ταννινών, ενώ στο αμερικάνικο είδος δεν ανιχνεύονται διμερή (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

1.4.1.2 Συμπυκνωμένες ταννίνες

Η ομάδα των συμπυκνωμένων ταννινών είναι πολύ πιο διαδεδομένη στη φύση σε σύγκριση με τις υδρολυόμενες ταννίνες (Κουράκου, Σ., 1998). Στην ομάδα αυτή ανήκουν οι φυσικές ταννίνες των σταφυλών και απαντώνται σε όλα τα στερεά μέρη αυτών (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες προέρχονται από τον πολυμερισμό της 3-φλαβανόλης (κατεχίνης), αλλά και της 3,4-φλαβανοδιόλης (προκυανιδίνης). Τα μόρια αυτών των φλαβανοειδών φαινολών μπορεί να είναι ακυλιωμένα ή γλυκοζιλιωμένα. Αποτελούνται από περισσότερα από δέκα μόρια φλαβανολών με μοριακό βάρος μεγαλύτερο του 3000 (Ribéreau-Gayon et al., 2000). Οι ουσίες αυτές απαντώνται σε όλα τα στερεά μέρη των σταφυλών.

Οι ταννίνες των γιγάρτων είναι προκυανιδίνες με σχετικά μικρό βαθμό πολυμερισμού στο στάδιο του περκασμού, που αυξάνεται κατά την πορεία ωρίμανσης και είναι χαρακτηριστικές για την έντονη στυπτικότητά τους (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

Οι ταννίνες των φλοιών έχουν πιο πολύπλοκη δομή συγκριτικά με τις ταννίνες των γιγάρτων. Εμφανίζουν μικρή μεταβολή του βαθμού πολυμερισμού τους, η οποία δε διαφέρει από αυτή των γιγάρτων (Cheynier, 2006). Είναι στην πλειονότητά τους διμερείς και τριμερείς προκυανιδίνες και κατά την πορεία ωρίμανσης βαθμιαία απενεργοποιούνται με πρωτεΐνες, χάνοντας την στυπτικότητα και επιθετικότητά τους. Βρέθηκαν επίσης, αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις συμπλόκων ταννινών – πολυσακχαριτών και ταννινών – πρωτεϊνών που δίνουν την αίσθηση της στρογγυλότητας, ενώ ο συνδυασμός ανθοκυανών και ταννινών τους δίνει μια ιδιαίτερη πικράδα.

Οι ταννίνες του φλοιού, όπως αναφέρθηκε, παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού, καθώς αποτελούνται πάνω από 80 μονάδες, και εμπεριέχουν

επιγαλλοκατεχίνες ενώ οι ταννίνες των γιγάρτων είναι λιγότερο πολυμερισμένες και γενικά υπολείπονται επιγαλλοκατεχινών. Από την άλλη, οι ταννίνες των γιγάρτων έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις επικατεχίνης γαλλικού εστέρα (Cheynier, 2006).

Στο φλοιό υπάρχουν 3 τύποι ταννινών:

- Οι ταννίνες που βρίσκονται στο χυμοτόπιο, οι οποίες σχηματίζουν πυκνά συμπλέγματα εντός των κυττάρων που βρίσκονται κοντά στην επιδερμίδα. Η μεταβολή της συγκέντρωσης είναι αντίστροφη: τα εξωτερικά κύτταρα του φλοιού αποκαλούνται και τανικά κύτταρα.
- Οι ταννίνες που είναι ενωμένες πολύ ισχυρά στη πρωτεϊνοφωσφολιπιδική μεμβράνη (τονοπλάστη) και είναι ευαίσθητες στους υπέρηχους.
- Οι ταννίνες που είναι ενωμένες το κυτταρικό τοίχωμα κυτταρίνης - πηκτικής (Ribereau-Gayon et al, 1998).

Η κατανομή των μορίων αυτών είναι συνυφασμένη με τις αντιμυκητολογικές ιδιότητες των ταννινών, καθώς οι ταννίνες έχουν την ικανότητα να σταματούν την ανάπτυξη του μυκηλίου των μυκήτων που δεν φέρουν το ένζυμο λακκάση το οποίο είναι το μόνο ένζυμο ικανό να σταματήσει τη δράση των ταννινών χωρίς να απεργοποιηθούν (Ribereau-Gayon et al, 1998).

Οι ταννίνες των βοστρύχων είναι πολυμερισμένες προκυανιδίνες με παρόμοια συμπεριφορά των ταννινών των γιγάρτων και παρόμοιας έντονης στυπτικότητας.

Στους οίνους εκχυλίζονται κατά τη διάρκεια της συμπαραμονής των στεμφύλων με το γλεύκος. Η περιεκτικότητα ενός ερυθρού οίνου σε ταννίνες εξαρτάται, πέρα από την ποικιλία, από τις συνθήκες της οινοποίησης και η συγκέντρωσή τους είναι της τάξης των 1-4 g/l. Αντίθετα, η περιεκτικότητα σε ταννίνες ενός λευκού οίνου επηρεάζεται από την ένταση της απολάσπωσης. Η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται από 100 mg/l έως 200-300 mg/l σε μη απολασπωμένα γλεύκη (Ribereau-Gayon et al., 2000, Κοτσερίδης, Γ., 2005).

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες αποτελούν ουσιαστικά το 'σώμα' του οίνου. Αντιπροσωπεύουν το 30-60 % των ολικών φαινολικών παραγώγων και το ποσοστό τους αυξάνεται με την ηλικία του οίνου. Οι αλυσίδες τους σχηματίζουν ένα είδος σκελετού, στον οποίο προστίθενται και άλλα μόρια, όπως πολυσακχαρίτες, ανόργανα στοιχεία ή μόρια νερού (Κουράκου, Σ., 1998).

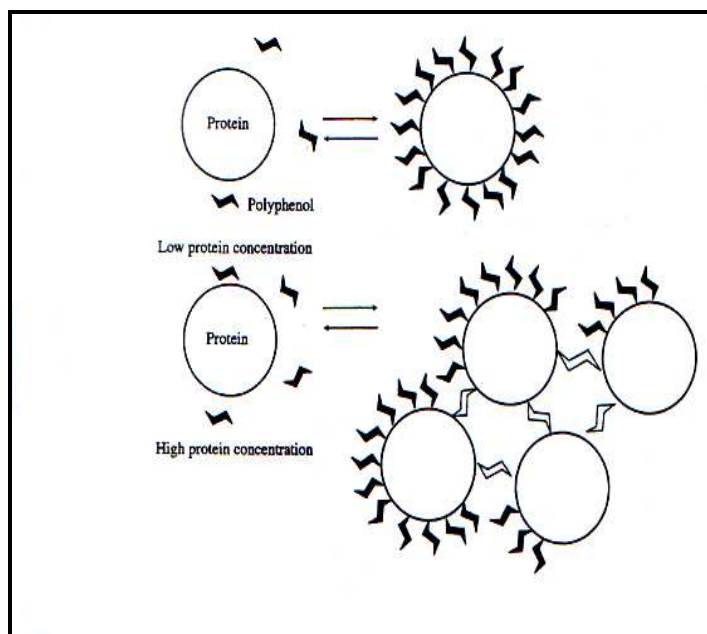
1.4.2 Οι χημικές ιδιότητες των ταννινών

1.4.2.1 Αντιδράσεις των ταννινών με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες

Οι πολυφαινόλες και ιδιαίτερα οι ταννίνες είναι ικανές να σχηματίζουν σταθερούς συνδυασμούς με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες (Asano et al., 1982). Το

μοντέλο αλληλεπιδράσεων μεταξύ τανινών και πρωτεϊνών περιγράφηκε από τον Haslam το 1981 και ισχύει ακόμη και σήμερα.

Σύμφωνα με το μοντέλο του Haslam, όταν υπάρχουν μικρές ποσότητες πρωτεϊνών, οι πολυφαινόλες τοποθετούνται γύρω από την επιφάνειά τους σε μια απλή στοιβάδα, μειώνοντας έτσι τον υδροφιλικό τους χαρακτήρα. Οι πρωτεΐνες ενώνονται μεταξύ τους και τελικά καταβυθίζονται. Όταν η συγκέντρωση των πρωτεϊνών αυξάνεται, τα φαινολικά συστατικά σκορπίζονται γύρω από την επιφάνειά τους λειτουργώντας ως 'γέφυρες' μεταξύ των διαφόρων μορίων. Η επιφανειακή υδροφοβική στοιβάδα τότε ξαναενώνεται προκαλώντας έτσι την καταβύθιση των πρωτεϊνών. Έτσι οι υπάρχουσες συγκεντρώσεις των τανινών και των πρωτεϊνών επηρεάζουν το σχηματισμό και τη καταβύθιση των συμπλόκων τανινών – πρωτεϊνών.



Εικόνα 2: Μοντέλο καταβύθισης των πρωτεϊνών από τις πολυφαινόλες. (Haslam, 1981).

Παράγοντες, όπως το pH και η θερμοκρασία επιδρούν στο σχηματισμό συμπλόκων τανινών-πρωτεϊνών. Επιπλέον, ο τύπος και το μοριακό βάρος των πρωτεϊνών φαίνεται να παίζουν ένα σπουδαίο ρόλο στο σχηματισμό των αδιάλυτων συμπλόκων. Οι πρωτεΐνες με υψηλή συγκέντρωση προλίνης έχουν μεγάλη επίδραση στη διαλυτοποίηση των τανινών (Hagerman 1980, Butler 1980). Οι παράγοντες αυτοί είναι σημαντικοί για το κολλάρισμα των οίνων (Lagune, 1994) και εξηγούν τη σπουδαιότητα της σύνθεσης των πρωτεϊνών στο κολλάρισμα.

Οι προκυανιδίνες και οι πολυσακχαρίτες είναι συνδεδεμένοι στα κυτταρικά τοιχώματα των φλοιών (Amrani-Joutei, 1993) και συνιστούν έναν άλλο τύπο

συμπλόκων, με έναν λιγότερο κατανοητό μηχανισμό. Οι πολυσακχαρίτες (πηκτίνες), με το α-D-γαλακτουρονικό οξύ ως τον κύριο μονοσακχαρίτη τους, και οι αραβινογαλακτάνες αντιδρούν ισχυρά. Στην περίπτωση των πρωτεϊνών, προωθούν το σχηματισμό συμπλοκών με ταννίνες οι οποίες αποτελούν έναν από τους παράγοντες οι οποίοι συντηρούν με διάρκεια ένα σταθερό αφρό στη μύρα και τις φυσαλίδες στους αφρώδεις οίνους (Siebert et al., 1996).

1.4.2.2 Αντιδράσεις οξείδωσης των προκυανιδινών

Το ευοξειδωτο της φαινολικής ομάδας είναι χαρακτηριστικό του συνόλου των φαινολικών παραγώγων. Η ιδιότητα αυτή προσδίδει έναν προστατευτικό ρόλο στα σταφύλια και τους ερυθρούς οίνους ενάντια στην οξείδωση. Η αντίδραση αυτή μπορεί να είναι είτε χημική είτε ενζυματική. Οι φαινολικές ουσίες της σταφυλής οξειδώνονται κυρίως από ένζυμα που εδράζονται στη σταφυλή, όπως η τυροσινάση, και από ένζυμα του *Botrytis cinerea*, όπως η λακκάση.

Οι φλαβανόλες, οι προκυανιδίνες, οι συμπυκνωμένες ταννίνες αντιδρούν λιγότερο ή περισσότερο εύκολα με τις ελεύθερες ρίζες, ανάλογα με τη σύνθεση των τμημάτων τους. Από τις αντιδράσεις αυτές, προκύπτουν καστανά πολυμερή με διάφορα σύμπλοκα τα οποία καταβυθίζονται.

Οι οξειδωτικοί μηχανισμοί οι οποίοι εμπλέκονται είναι ιδιαίτερα περίπλοκοι, ιδιαίτερα σε όξινο μέσο. Το φως, η θερμοκρασία, η παρουσία κάποιων μετάλλων και υπεροξειδίων, προωθούν το σχηματισμό οξειδώσιμων ριζών (Waters, 1964). Το μοριακό οξυγόνο (O_2) έχει την εξής διπλή ιδιότητα: είναι δυνατόν να απαντάται είτε ως υπεροξειδική ρίζα HO_2^- είτε ως υπεροξειδωμένο ανιόν O_2^- , υπεύθυνο για τη δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού οξειδώσιμων ελεύθερων ριζών. Ο σχηματισμός υπεροξειδίων μπορεί να προκαλέσει την οξειδωτική αποικοδόμηση των μεγαλομορίων (όπως των πρωτεϊνών, υδατανθράκων, ακόρεστων λιπαρών οξέων). Στο σημείο αυτό, επεμβαίνουν τα φαινολικά παράγωγα, τα οποία προηγούνται της οξείδωσης και συμβάλουν στον περιορισμό των ελεύθερων ριζών (Κουράκου, Σ., 1998, Ribéreau-Gayon et al., 2006, Eiro et al., 2002, Hermosin-Gutierrez, 2003).

Στους ερυθρούς οίνους, τα φαινόμενα αυτά εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των φαινολών. Επίσης, η κινητική των οξειδωτικών αντιδράσεων είναι πιο αργή σε σχέση με όταν πραγματοποιούνται σε ένα ιδανικό μέσο, πιθανότατα εξαιτίας της παρουσίας άλλων περισσότερο εύκολα οξειδώσιμων συστατικών, τα οποία εμπλέκονται επίσης από την οξείδωση των προκυανιδινών (Ribereau-Gayon, 2000, Κουράκου, Σ., 1998).

1.4.2.2 Αντιδράσεις πολυμερισμού των προκυανιδινών

Τα όξινα διαλύματα διμερών, ολιγομερών και πολυμερισμένων προκυανιδινών είναι ασταθή.

Σε όξινο περιβάλλον, απουσία οξυγόνου, οι προκυανιδίνες έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν ένα καρβοκατιόν το οποίο, εν συνεχεία, πιθανότατα να αντιδράσει με αρνητικές μονάδες άλλων προκυανιδινών και, εν τέλει, να αυξηθεί ο βαθμός πολυμερισμού. Όταν ένα διάλυμα προκυανιδίνης B₂ αποθηκευτεί, παράγει το τριμερές C₁, διάφορα πολυμερή και (-)-επικατεχίνη. Αντίθετα, διαλύματα (+)-κατεχίνης και (-)-επικατεχίνης είναι απόλυτα σταθερά στις ίδιες συνθήκες.

Το ότι οι αντιδράσεις αυτές εξαρτώνται από τη θερμοκρασία είναι ξεκάθαρο και επιβεβαιώνει το σχηματισμό του καρβοκατιόντος. Έτσι οι πολυμερισμένες προκυανιδίνες παράγονται από έναν C₄-C₈ ή C₄-C₆ 'οργανωμένο' πολυμερισμό. Ο τύπος αυτός πολυμερισμού σπάνια πραγματοποιείται στους ερυθρούς οίνους, καθώς η κατεχίνη είναι πάντα παρούσα. Στην περίπτωση που αυτή περιοριστεί, ξαναεμφανίζεται μετά από παλαίωση μερικών εβδομάδων.

Σε ένα ισχυρά οξειδωτικό μέσο, ο σχηματισμός των ελεύθερων ριζών συνοδεύεται από έναν οξειδωτικό πολυμερισμό. Με ελεγχόμενο αερισμό, η ταυτόχρονη οξείδωση των προκυανιδινών οδηγεί στο σχηματισμό αιθανάλης από αιθανόλη. Το μόριο αυτό είναι υπεύθυνο για την τροποποίηση της δομής της προκυανιδίνης. Η αντίδραση αυτή είναι πολύ πιο γρήγορη από τον πολυμερισμό και παράγει πολυμερή τα οποία είναι δυνατό να καταβυθιστούν, ανάλογα με τη συγκέντρωση και το βαθμό πολυμερισμού τους (Ribereau-Gayon, 2000, Κουράκου, Σ., 1998, Galvin, 1993)

1.5 Αντιδράσεις μεταξύ ανθοκυανών & ταννινών

Οι ανθοκυάνες δεν είναι σταθερά μόρια, οπότε η συγκέντρωσή τους στους οίνους μειώνεται κατά τους πρώτους μήνες της παραμονής στο βαρέλι. Μετά από μερικά χρόνια εξαφανίζονται εντελώς, παρά το γεγονός ότι ο οίνος παραμένει ερυθρός. Αυτή η μείωση οφείλεται σε αντιδράσεις που συμβαίνουν με άλλα συστατικά του οίνου, κυρίως ταννίνες, σε αντιδράσεις διάσπασης, αλλά και σε τροποποίηση της δομής τους.

δημιουργία έγχρωμων ενώσεων ταννινών-ανθοκυανών που έχουν διαφορετικά χρώματα από τις ελεύθερες ανθοκυάνες και είναι αρκετά σταθερές στις μεταβολές του pH, της συγκέντρωσης του SO₂ και στο χρόνο, γεγονός που επιτρέπει στους ερυθρούς οίνους να διατηρήσουν το χρώμα τους κατά την αποθήκευση και την παλαίωση

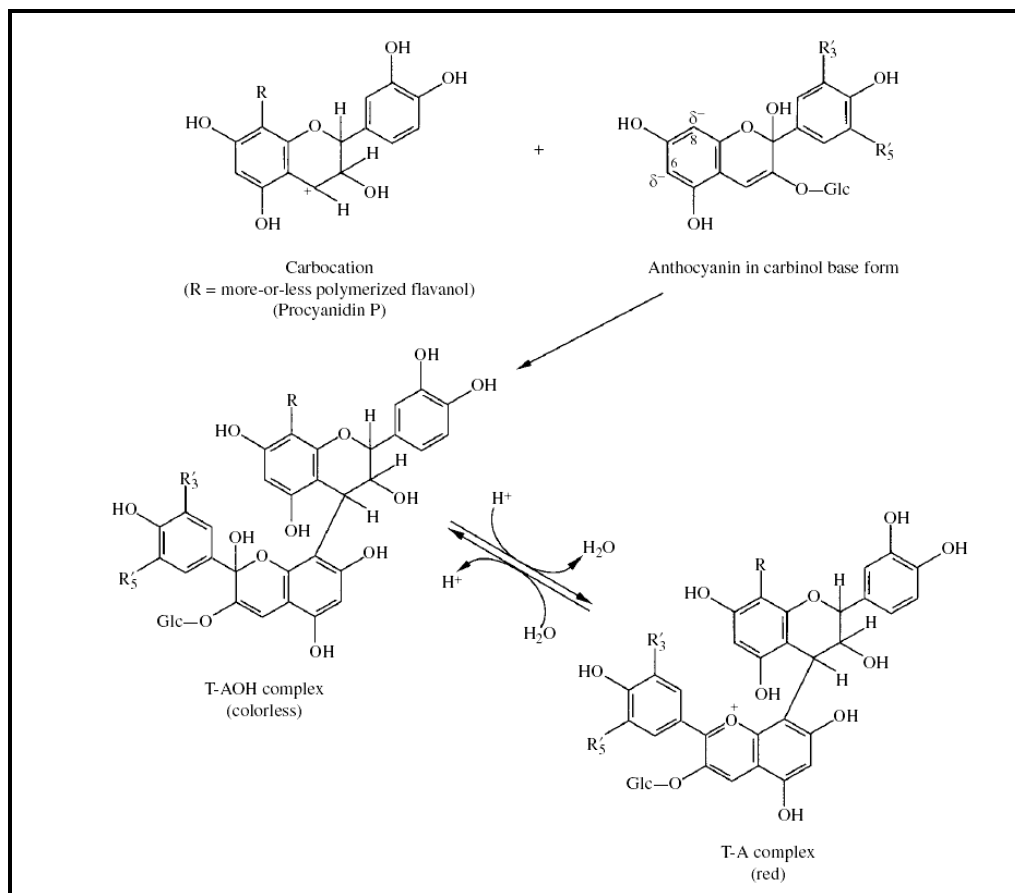
Ο σχηματισμός των ενώσεων ταννινών-ανθοκυανών εξαρτάται από τις συνθήκες που επικρατούν (θερμοκρασία, οξείδωση), αλλά και από τη φύση και την ποσότητα των ανθοκυανών και των ταννινών που θα εκχυλιστούν κατά την οινοποίηση και από τη μεταξύ τους αναλογία. Συνεπώς το χρώμα των νέων ερυθρών οίνων εξαρτάται από την περιεκτικότητα των ραγών σε ανθοκυάνες, την ωριμότητα

των γιγάρτων που εμπλουτίζουν το ζυμούμενο γλεύκος σε προκυανιδίνες και τη μέθοδο οινοποίησης που καθορίζει τις συνθήκες εκχύλισης. Το χρώμα κυμαίνεται από μωβ σε πορτοκαλί και είναι πιο έντονο στο pH του οίνου από αυτό των ελεύθερων ανθοκυανών. Η εξάρτησή του από το διοξειδίο του θείου είναι σχετικά μικρή (Κουράκου, Σ., 1998, Ribéreau-Gayon, P. et al., 2006, Eiro, M.J. et al., 2002, Hermosin-Gutierrez, I., 2003). Έτσι εξηγείται η αύξηση του χρώματος των νέων οίνων, παρά τη μείωση της συγκέντρωσης των ελεύθερων ανθοκυανών (Κουράκου, Σ., 1998, Κοτσερίδης, Γ., 2005).

1.5.1 Οι μηχανισμοί των αντιδράσεων

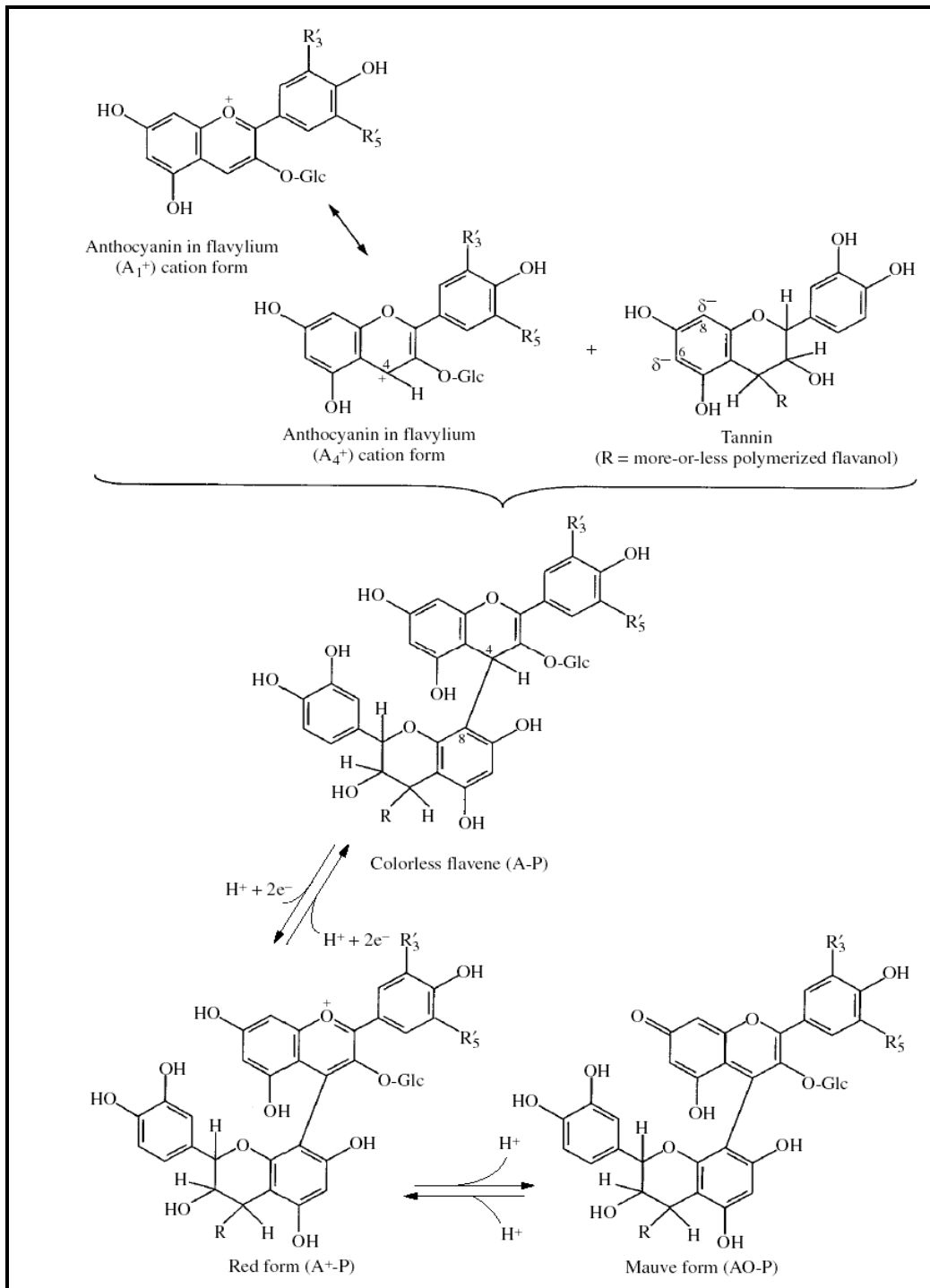
Εξαιτίας της ευαισθησίας που παρουσιάζουν οι ελεύθερες ανθοκυάνες στην μη αντιστρέψιμη υποβάθμιση, είναι σημαντικό ο πολυμερισμός μεταξύ ανθοκυανών και ταννινών να γίνει στα πρώτα στάδια της ωρίμανσης του οίνου. Κατά την εκχύλισή τους από τα σταφύλια, οι κατεχίνες και οι προκυανιδίνες είναι πολύ ευδιάλυτες και έτσι μπορούν να σχηματίσουν διαλυτά πολυμερή με τις ανθοκυάνες. Η αντίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό T-A ή A-T συμπλόκων (Jackson, R. S., 2008).

Οι περισσότερες, άχρωμες, ημιακεταλικές ανθοκυάνες δημιουργούν $T^+ \rightarrow A^-$ σύμπλοκα. Αυτά σχηματίζονται καθώς ο πυρηνόφιλος C_8 (ή ο C_6) της ανθοκυάνης, υπό τη μορφή της βάσης της καρβινόλης (AOH), ενώνεται με τον ηλεκτρονιόφιλο C_4 μιας τελικής φλαβονοειδούς μονάδας μιας προκυανιδίνης ή μιας μικρής συμπυκνωμένης ταννίνης. Ο σχηματισμός καρβοκατιόντων από τις προκυανιδίνες ενισχύεται από τις υψηλές θερμοκρασίες και απαιτεί όξινο περιβάλλον (οίνος). Τα μόρια που σχηματίζονται είναι αρχικά άχρωμα, αλλά γρήγορα ακολουθεί αφυδάτωση και δημιουργούνται έγχρωμες κιτρινοπορτοκαλί ενώσεις. Για την αντίδραση σχηματισμού τους δεν απαιτείται αέρας, αφού δε χρειάζεται να γίνει οξειδωση, μάλιστα η διατήρηση του οίνου σε περιβάλλον χωρίς αέρα ευνοεί αυτόν τον τύπο της συμπύκνωσης. Τα πολυμερή που προκύπτουν μπορεί να έχουν μέχρι οχτώ φλαβονοειδείς υπομονάδες.



Εικόνα 3: Δημιουργία $T^+ \rightarrow A^-$ συμπλόκου (Ribéreau-Gayon 2006).

Αντίθετα, η κατοχή ηλεκτρονίου από τον C₄ ενός ηλεκτρονιόφιλου φλαβυλίου (A^+) ανθοκυάνης και από τον αρνητικά φορτισμένο C₈ ή C₆ μιας νουκλεόφιλης φλαφανόλης-3 μιας προκυανιδίνης ή μιας κατεχίνης ή επικατεχίνης, δημιουργεί $A^+ \rightarrow T^-$ σύμπλοκα. Αρχικά σχηματίζεται ένα άχρωμο (ημιακεταλικό) σύμπλοκο (A-P), αλλά με επακόλουθη οξείδωση επανέρχεται η έγχρωμη κατάσταση του φλαβυλίου (A^+-P) και η AO-P, που βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους. Αυτό συμβαίνει κατά το διαχωρισμό του γλεύκους από τα στέμφυλα, λόγω αερισμού και έτσι ο νέος οίνος αποκτά χρώμα. Αν εξακολουθήσουν οι ανακατατάξεις, ενδέχεται να προκύψουν κιτρινοπορτοκαλί ξανθύλια. Η δομή του ξανθυλίου δημιουργείται από αφυδάτωση μεταξύ του της ανθοκυάνης και του C₈ της φλαβανόλης με την οποία είναι ενωμένο. Έτσι σχηματίζεται ένας πυρανικός δακτύλιος μεταξύ των δύο μορίων (Κοτσερίδης, Γ., 2005, Salas et al., 2004, Jackson, R. S., 2008, Ribéreau-Gayon et al., 2006, Vidal et al., 2004, Castellari et al., 2000).



Εικόνα 4: Δημιουργία $A^+ \rightarrow T$ συμπλόκου (Ribéreau-Gayon 2006).

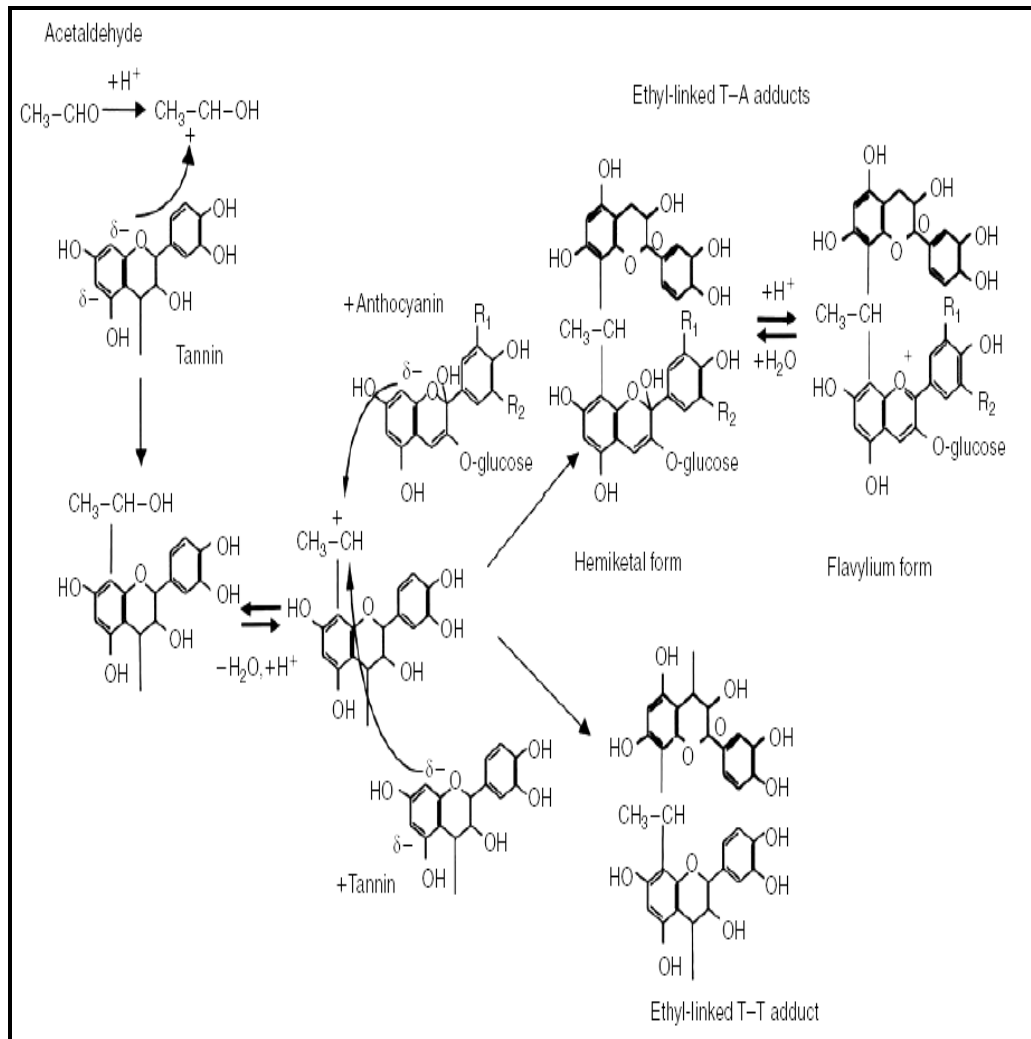
Οι φλαβανόλες-3 και τα πολυμερή τους, δηλαδή οι προκυανιδίνες, μπορούν επίσης να ενωθούν μεταξύ τους, προς σχηματισμό μεγάλων συμπυκνωμένων ταννινών, οι οποίες είναι πολύ πιο πολύπλοκες από τις ταννίνες που εκχυλίζονται από τα σταφύλια. Τα μεγάλα αυτά πολυμερή είναι λιγότερο επιρρεπή στη συμπύκνωση με ανθοκυάνες, σε σχέση με τις μικρότερες προκυανιδίνες και τις κατεχίνες. Οι παράγοντες που καθυστερούν τον πολυμερισμό των ανθοκυανών με φλαβονοειδείς ενώσεις, αυξάνουν την πιθανή οξειδωση και καστάνωση των ανθοκυανών. Για ΕΥΦΡΟΣΥΝΗ Γ. ΔΡΟΣΟΥ ~ 29 ~

παράδειγμα η προσθήκη διοξειδίου του θείου οδηγεί σε δημιουργία θειοενώσεων των ανθοκυανών. Σε περίπτωση που οι ενώσεις αυτές δεσμεύσουν τον ίδιο άνθρακα που συνδέει τις ανθοκυάνες με τις φλαβονοειδείς ενώσεις, παρεμποδίζεται ο πολυμερισμός. Όλα αυτά έχουν σαν αποτέλεσμα την καθυστέρηση και την παρεμπόδιση του πολυμερισμού, ο οποίος απωθεί το νερό, προστατεύοντας τις ανθοκυάνες από νουκλεόφιλες ενώσεις. Επιπλέον, ο πολυμερισμός τις προστατεύει και από τον αποχρωματισμό που προκαλεί το διοξείδιο του θείου (Jackson, R. S., 2008).

Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης των ανθοκυανών με φλαβονοειδείς ενώσεις πραγματοποιείται αργά στον οίνο. Εκτός από τις άμεσες αντιδράσεις των ανθοκυανών με τις ταννίνες που περιγράφηκαν πιο πάνω, υπάρχουν και οι έμμεσες, μέσω της ακεταλδεΐδης, που παράγεται από την οξείδωση της αιθανόλης (Pissarra et al., 2004).

Σε χαμηλά pH η ακεταλδεΐδη σχηματίζει καρβοκατιόν, βρίσκεται δηλαδή σε κατάσταση που της επιτρέπει να αντιδράσει με τη νουκλεόφιλη (αρνητικά φορτισμένη) C₈ του ακραίου τμήματος μιας προκυανιδίνης. Κατά την αφυδάτωση, η ακεταλδεΐδη μπορεί να σχηματίσει αιθυλικό σταυροδεσμό με τον C₈ μιας ανθοκυάνης που βρίσκεται σε ημιακεταλική κατάσταση. Μια επόμενη αφυδάτωση μετατρέπει την άχρωμη ημιακετάλη σε ερυθρό φλαβύλιο ή σε βάση κινόνης που έχει βιολετί χρώμα, ενισχύοντας έτσι το χρώμα του οίνου. Η συμπύκνωση αυτή γίνεται κατά την ήπια οξείδωση των οίνων που πραγματοποιείται κατά την παλαίωση σε βαρέλι, οπότε σχηματίζονται μικρές ποσότητες ακεταλδεΐδης από την οξείδωση της αιθανόλης. Παρόμοιες ενώσεις με ακεταλδεΐδη συμβαίνουν κατά τον πολυμερισμό φλαβανολών-3 μεταξύ τους, είτε μέσω παραπλήσιων νουκλεόφιλων C₈, είτε μεταξύ του C₈ μιας φλαβονοειδούς ένωσης και του νουκλεόφιλου C₆ μιας άλλης. Ένας άλλος τρόπος σύνδεσης της ακεταλδεΐδης με ταννίνες και ανθοκυάνες εμπλέκει το νουκλεόφιλο τμήμα μιας φλαβανόλης-3 και του C₄ ενός φλαβυλίου (θετικά φορτισμένου) ανθοκυάνης. Σύμφωνα μάλιστα με κάποιες έρευνες, άλλες αλδεΐδες μπορούν να συμπεριφερθούν σαν την ακεταλδεΐδη και να σχηματίσουν δεσμούς με ανθοκυάνες ή μεταξύ ανθοκυανών και φλαβανολών-3. Οι ενώσεις που προκύπτουν από την έμμεση ένωση ανθοκυανών-ταννινών μέσω της ακεταλδεΐδης έχουν μωβ χρώμα και διάφορες δομές (διμερείς, τριμερείς κ.α.) (Κοτσερίδης, Γ., 2006, Atanasova et al., 2002, Jackson et al., 2008, Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Παρά το γεγονός ότι οι χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στα κελάρια καθυστερούν τους αιθυλικούς δεσμούς, οι αντιδράσεις ακεταλδεΐδης με ανθοκυάνες και κατεχίνες μπορεί να είναι ικανές να εμποδίσουν τον σχηματισμό πολύ μεγάλων έγχρωμων πολυμερών, τα οποία είναι πιθανό να καθιζήσουν και να προκληθεί απώλεια χρώματος.

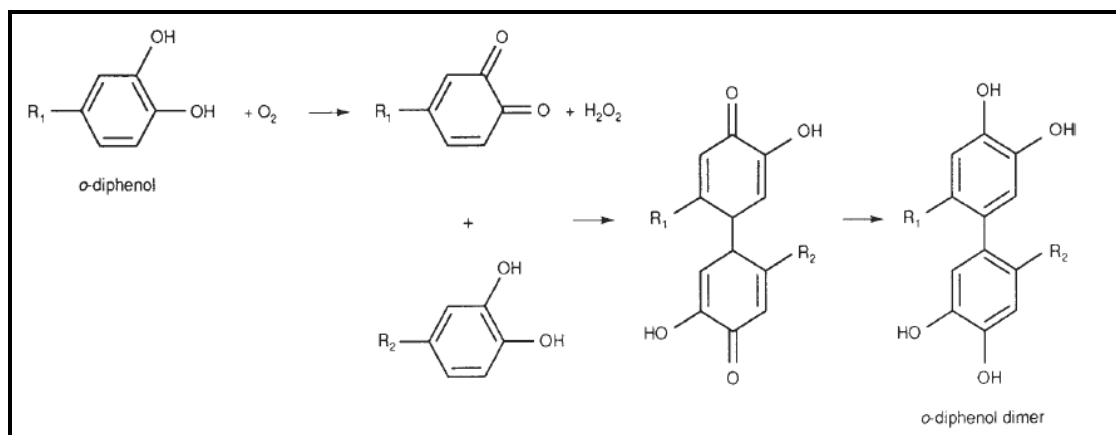


Εικόνα 5: Δημιουργία συμπλόκου ταννίνης-ανθοκυανής και ταννίνης-ταννίνης, μέσω ακεταλδεΐδης (Jackson,2008).

Η σημασία που έχουν οι ταννίνες του φλοιού και των γιγάρτων σε σχέση με τη σημασία των μικρότερων φλαβονολών-3, στο σχηματισμό των σταθερών συμπλόκων μεταξύ ανθοκυανών και ταννινών, δεν έχει αποσαφηνιστεί. Η ταχύτητα σχηματισμού έγχρωμων πολυμερών, αλλά και η φυσική τους ομοιότητα με τις ταννίνες, υποδεικνύει πως οι ταννίνες του σταφυλιού έχουν σημαντικό ρόλο, τουλάχιστον στους νέους οίνους.

Η πιο δραστική ανθοκυάνη για το σχηματισμό των πολυμερών είναι η μαλβιδίνη, που είναι και η πιο συνηθισμένη ανθοκυάνη των σταφυλιών. Η αντίδραση αυτή συμβαίνει πιο γρήγορα από ότι η συμπλοκοποίηση με φλαβανόλες-3, αλλά απαιτεί την αυτοοξειδωση των φαινολικών, παρουσία οξυγόνου. Αυτό εξηγεί την ενίσχυση του χρώματος και τη σταθεροποιητική επίδραση που έχει η έκθεση των νέων οίνων σε μικρές ποσότητες οξυγόνου. Κατά την αυτοοξειδωση της ο-

διφαινόλης, που καταλύεται από ιόντα χαλκού ή σιδήρου, δημιουργείται υπεροξειδίο του υδρογόνου. Η ο-δικινόνη που σχηματίζεται μπορεί να αντιδράσει με την ο-διφαινόλη, προς σχηματισμό ενός διμερούς ο-διφαινόλης. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου που παράχθηκε κατά την αρχική αυτοοξειδωση, μπορεί να ενεργοποιήσει την οξείδωση της αιθανόλης σε ακεταλδεΐδη, και πάλι παρουσία ιόντων χαλκού ή σιδήρου. Οι αντιδράσεις πολυμερισμού ανθοκυανών-ταννινών, που ενεργοποιούνται από την ακεταλδεΐδη, επίσης ενισχύουν το βιολετί χρώμα στους νέους οίνους. Η έκταση αυτής της αντίδρασης εξαρτάται από το οξυγόνο, την παρουσία διοξειδίου του θείου, και την ποσότητα και τα είδη των κατεχινών και των πολυμερών τους, των προκυανιδινών.



Εικόνα 6: Δημιουργία πολυμερών ο-διφαινόλης με αυτοοξειδωση που ακολουθεί την οξείδωση των απλών ο-διφαινολών σε ο-δικινόνες (Jackson, R. S., 2008).

Ένας άλλος τρόπος ενίσχυσης του χρώματος, που σχετίζεται με την αυτοοξειδωτική δημιουργία του υπεροξειδίου, περιλαμβάνει την οξείδωση της γλυκερόλης, που είναι η δεύτερη ποσοτικά αλκοόλη του οίνου. Ο σχηματισμός γλυκεριναλδεΐδης και διυδροξυακετόνης, μπορεί να προάγει το σχηματισμό επιπλέον έγχρωμων ανθοκυανικών ενώσεων (Jackson, R. S., 2008).

Άλλος μηχανισμός που σχετίζεται με τη σταθεροποίηση του χρώματος και πραγματοποιείται νωρίς, είναι η άμεση αντίδραση της μαλβιδίνης με δευτερεύοντα προϊόντα των ζυμών, όπως η ακεταλδεΐδη, το πυροσταφυλικό οξύ και οι βυνιφαινόλες. Οι ενώσεις αυτές λέγονται πυρανοανθοκυάνες. Δημιουργούν έναν επιπλέον πυρανικό δακτύλιο μεταξύ του C₄ και της υδροξυλομάδας του C₅ της ανθοκυάνης. Είναι πολύ σταθερές και ανθεκτικές στον αποχρωματισμό που προκαλεί το διοξείδιο του θείου και μπορούν να συνεισφέρουν δραστικά στη σταθερότητα του χρώματος. Με εξαίρεση κάποιες πορτισίνες που έχουν μπλε χρώμα, οι περισσότερες πυρανοανθοκυάνες είναι πορτοκαλοκίτρινες. Είναι λοιπόν πιθανό να συνεισφέρουν

στον καφετί χρωματισμό που δημιουργείται κατά την παλαίωση (Jackson, R. S., 2008, Hakansson et al., 2003, Mateus et al., 2005, Monagas et al., 2006, Vivar-Quintana et al., 2002).

Στον οίνο πόρτο οι κύριες μονομερείς ανθοκυάνες που παραμένουν σε παλαιωμένους οίνους είναι οι βιτιζίνες. Πρόκειται για προϊόντα αντίδρασης της μαλβιδίνης με το πυροσταφυλικό οξύ (βιτιζίνες Α), ή την ακεταλδεΐδη (βιτιζίνες Β). Όπως και οι ανθοκυάνες, μπορούν να υποστούν αλκυλίωση. Συνήθως σχηματίζονται κατά τα πρώτα στάδια της αλκοολικής ζύμωσης. Μπορούν επίσης να σχηματίσουν πολυμερή με ταννίνες (Jackson, R. S., 2008, Bakker et al., 1996). Οι πινοτίνες σχηματίζονται μεταξύ ανθοκυανών και κινναμωμικού οξέος, όπως το καφεϊκό οξύ. Συσσωρεύονται μετά την αλκοολική ζύμωση. Οι ποριτσίνες προέρχονται από την ένωση ανθοκυάνης με πυροσταφυλικό οξύ και φλαβανόλες, παρουσία ακεταλδεΐδης. Μετά το σχηματισμό τους κυκλοποιούνται και οξειδώνονται (Fulcrand et al., 1997, Jackson, R. S., 2008, Oliveira et al., 2005).

Οι ανθοκυάνες και οι φλαβανόλες-3 επίσης μπορούν να ενωθούν με το γλυοξυλικό οξύ, προς παραγωγή ξανθυλίου που έχει χρώμα κιτρινοπορτοκαλί. Το γλυοξυλικό οξύ παράγεται από το τρυγικό οξύ με οξείδωση που καταλύεται από μεταλλοϊόν. Τα προϊόντα του ξανθυλίου μπορούν να ενωθούν με φλαβανόλες προς σχηματισμό πολύπλοκων ταννικών δομών. Τελικά το γλυοξυλικό οξύ μπορεί να συμπυκνωθεί με προϊόντα αποικοδόμησης ανθοκυανών και κατεχίνες, σχηματίζοντας προϊόντα με κίτρινο χρώμα (Jackson, R. S., 2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: Η ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ

2.1 Η βιοσύνθεση των φλαβανοειδών φαινολών

Ο μηχανισμός σχηματισμού των φλαβανοειδών φαινολών είναι ίδιος για όλα τα μόρια των φλαβανοειδών φαινολών, και υπάρχει μια κοινή ενδιάμεση ένωση.

Η ένωση αυτή είναι μία χαλκόνη, η οποία κυκλοποιείται με τη βοήθεια του ενζύμου ισομεράση της χαλκόνης προς μια φλαβανόνη από την οποία σχηματίζονται οι διάφορες φλαβόνες, φλαβονόνες, ισοφλαβόνες και ανθοκυάνες. Κατά τον σχηματισμό, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις υδροξυλίωσης, μεθυλίωσης, εστεροποίησης με σάκχαρα και ακυλίωσης του σακχαρικού μορίου και καταλύονται από εξειδικευμένα ένζυμα (Κουράκου, Σ., 1998)

Στο μηχανισμό της βιοσύνθεσης συμμετέχουν 7 ένζυμα, τα οποία είναι: η λύαση της αμμωνιακής φαινυλαλανίνης (PAL), η συνθετάση της χαλκόνης (CHS), η ισομεράση της χαλκόνης (CHI), η υδροξυλάση της 3-φλαβανόνης (F3H), η αναγωγή της 4-διυδροφλαβονόλης (DFR), διοξυγενάση της λευκοανθοκυανιδίνης (LDOX) και η 3-ο-γλυκοσυλ-τρανσφεράση της φλαβονοϊκής UDP-γλυκόζης (UFGT) (Boss et al., 1996).

Αναλυτικότερα, η βιοσύνθεση των φαινολικών συστατικών γίνεται μέσω του μονοπατιού του σικιμικού οξέως. Βέβαια, υπάρχει και το μονοπάτι του μαλονικού οξέως, αλλά απαντάται σπάνια στους φυτικούς οργανισμούς. Η σημασία του μονοπατιού του σικιμικού οξέως δεν έγκειται μόνο στο σχηματισμό των φαινολικών παραγώγων, αλλά κυρίως στο ότι μέσω αυτού προμηθεύεται ο αρωματικός δακτύλιος για το σχηματισμό των αρωματικών αμινοξέων της φαινυλαλανίνης, της τυροσίνης και της θρυπτοφάνης. (Adams, 2006).

Το σικιμικό μονοπάτι ξεκινάει με τη 4-P-ερυθρόζη και το φωσφοενολοπυροσταφυλικό οξύ (PEP). Από την ένωση των δύο αυτών ουσιών προκύπτουν διάφορες ενώσεις, οι οποίες τελικά θα δώσουν τα αρωματικά αμινοξέα τα οποία με τη σειρά τους θα δώσουν τις πρόδρομες ουσίες για την παραγωγή των φαινολικών ενώσεων.

Η βιοσύνθεση των φαινολικών οξέων χωρίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο σχηματίζονται οι πρόδρομες ενώσεις του φαινυλπροπανοϊκού μεταβολισμού. Σημαντικό ρόλο στο μεταβολικό αυτό μονοπάτι έχει το ένζυμο λύαση της αμμωνιακής φαινυλαλανίνης (PAL) το οποίο επιτρέπει το σχηματισμό της φαινυλαλανίνης και οδηγεί στο σχηματισμό φαινολικών συστατικών, αφού πρώτα μετατραπεί σε κινναμωνικό οξύ.

Στη συνέχεια, σχηματίζεται το π-κουμαρικό οξύ και τέλος το π-κουμαρύλ-CoA, μέσω της δράσης τριών ενζύμων: της αμμωνιακής λύασης της φαινυλαλανίνης

(PAL), της υδροξυλάση του 4-κινναμωνικού εστέρα (C4H) και την λιγκάση (ή συνθετάση) του 4-κουμαρυλ-CoA (4CL). Το π-κουμαρυλ-CoA αποτελεί πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό των φλαβονοειδών. Κατά την διαδικασία αυτή παράγονται και άλλα συστατικά τα οποία συσσωρεύονται ως διαλυτά στερεά εντός των κυττάρων του φλοιού των ραγών. (Delgado-Vargas, 2000, Adams, 2006).

Στο δεύτερο στάδιο του μονοπατιού, η συνθετάση της χαλκόνης (CHS), η οποία θεωρείται το ένζυμο κλειδί της βιοσύνθεσης των φλαβονοειδών, καταλύει την αντίδραση συμπύκνωσης 3 μορίων μαλονυλ-CoA με το 4-κουμαρυλ-CoA, σχηματίζοντας την χαλκόνη. Η χαλκόνη με την σειρά της ισομερίζεται σε ναρινγκενίνη με την δράση του ενζύμου ισομεράση της χαλκόνης (CHI). Η ναρινγκενίνη, πρόδρομη ένωση των φλαβονοειδών και των ισοφλαβονοειδών συστατικών, μετατρέπεται σε διυδροξυκαμφερόλη, με την συμμετοχή μιας διοξυγενάσης, την υδροξυλάση της 3-φλαβανόνης (F3H). Το ένζυμο αναγωγή της 4-διυδροξυφλαβονόλης (DFR) καταλύει την μετατροπή της διυδροξυκαμφερόλης σε λευκοανθοκυανιδίνη, η οποία με την σειρά της δίνει τις έγχρωμες ανθοκυανιδίνες. Η μετατροπή καταλύεται από το ένζυμο συνθετάση των ανθοκυανιδινών (ANS) και περιλαμβάνει μια οξείδωση και μια αντίδραση αφυδάτωσης. Στην συνέχεια, οι προανθοκυανιδίνες μετασχηματίζονται σε ταννίνες και οι ανθοκυανιδίνες σε ανθοκυάνες, μέσω μια αντίδραση γλυκοσιλίωσης, η οποία καταλύεται από το ένζυμο 3-ο-γλυκοσυλ-τρανσφεράση της φλαβονοϊκής UDP-γλυκόζης (UGFT) (Boss et al., 1996, Delgado-Vargas, 2000).

2.1.1 Η βιοσύνθεση των ανθοκυανών

Η βιοσύνθεση των ανθοκυανών εμφανίζει την εξής ιδιαιτερότητα σε σχέση με τις άλλες φλαβονοειδείς φαινόλες: προηγείται η εστεροποίηση με το σάκχαρο η οποία οδηγεί στην σταθεροποίηση του ασταθούς ανθοκυανιδικού μορίου. Αντίθετα, στις άλλες φλαβονοειδείς φαινόλες τα άγλυκα τμήματα είναι τα μόνα υποστρώματα δράσης των ενζύμων που καταλύουν τις υδροξυλιώσεις και τις μεθοξυλιώσεις ενώ η εστεροποίηση με το σάκχαρο και η ακυλίωση αυτού είναι τα τελευταία στάδια της βιοσύνθεσής τους.

Τα ένζυμα που συμμετέχουν στην βιοσύνθεση των ανθοκυανών είναι πιθανόν κυτοπλασματικά και συνδεδεμένα στις μεμβράνες του χυμοτοπίου. Είναι πιθανόν μετά το στάδιο της γλυκοσιλίωσης, οι ανθοκυάνες μεταφέρονται εντός του χυμοτοπίου.

Συνοπτικά, η πρώτη ανθοκυανιδίνη που συντίθεται είναι η κυανιδίνη η οποία, λόγω της παρουσίας δύο -OH σε ο-θέση, είναι πολύ ευαίσθητη στην δράση των φαινολοξειδασών. Στα ανώτερα φυτά μετατρέπεται τάχιστα με υδροξυλίωση και μεθοξυλίωση σε ανθοκυάνες των οποίων τα άγλυκα μέρη είναι πιο σταθερά δηλαδή σε ανθοκυάνες της παιονιδίνης και της μαλβιδίνης. Για την μετατροπή αυτή είναι

απαραίτητη η παρουσία του ενζύμου υδροξυλάση της 3-φλαβανόνης (F3H) και ενός ενζύμου που καταλύει την μεθοξυλίωση (MT).

Συγκεκριμένα στην άμπελο, η ανθοκυάνη της κυανιδίνης είναι η πρώτη ανθοκυάνη που εμφανίζεται στους φλοιούς των ραγών των ερυθρών ποικιλιών κατά την περίοδο του περκασμού. Στην αρχή του σταδίου ωρίμανσης, η συγκέντρωσή της είναι αρκετά υψηλή φθάνοντας σε μια μέγιστη τιμή, αλλά στη συνέχεια μειώνεται τάχιστα διότι η ασταθής αυτή ανθοκυάνη μετασχηματίζεται αφ' ενός σε ανθοκυάνη της δελφινιδίνης και αφ' ετέρου σε ανθοκυάνη της παιονιδίνης με μεθοξυλίωση. Έτσι, η συγκέντρωση της δελφινιδίνης αυξάνεται κατά πολύ περισσότερο από την κυανιδίνη. Στην συνέχεια η δελφινιδίνη, ούσα και αυτή ασταθής λόγω της παρουσίας των -OH σε ο-θέση, μετασχηματίζεται σε πετουνιδίνη με μεθοξυλίωση με επακόλουθο την μείωση της συγκεντρώσεώς της. Όμως και η πετουνιδίνη έχει δύο -OH σε ο-θέση. Παρόλο που είναι σταθερότερη της κυανιδίνης και της δελφινιδίνης, το ποσοστό της εξαρτάται από το μετασχηματισμό της σε μαλβιδίνη, η οποία συνεχώς συσσωρεύεται με αποτέλεσμα να αποτελεί την κύρια ανθοκυάνη σε σχεδόν όλες τις ποικιλίες της αμπέλου (Κουράκου-Δραγώνα, 1998).

Το 1986 από ερευνητικές εργασίες του Roggero, επί της συμπεριφοράς των ανθοκυανών κατά την πορεία ωρίμανσης σταφυλών σε ποικιλίες του γαλλικού αμπελώνα, προέκυψαν τα κάτωθι συμπεράσματα:

η δελφινιδίνη υφίσταται μια μεθοξυλίωση του -OH στη θέση -5', οπότε και μετατρέπεται σε ανθοκυάνη της πετουνιδίνης και από εκεί σε ανθοκυάνη της μαλβιδίνης.

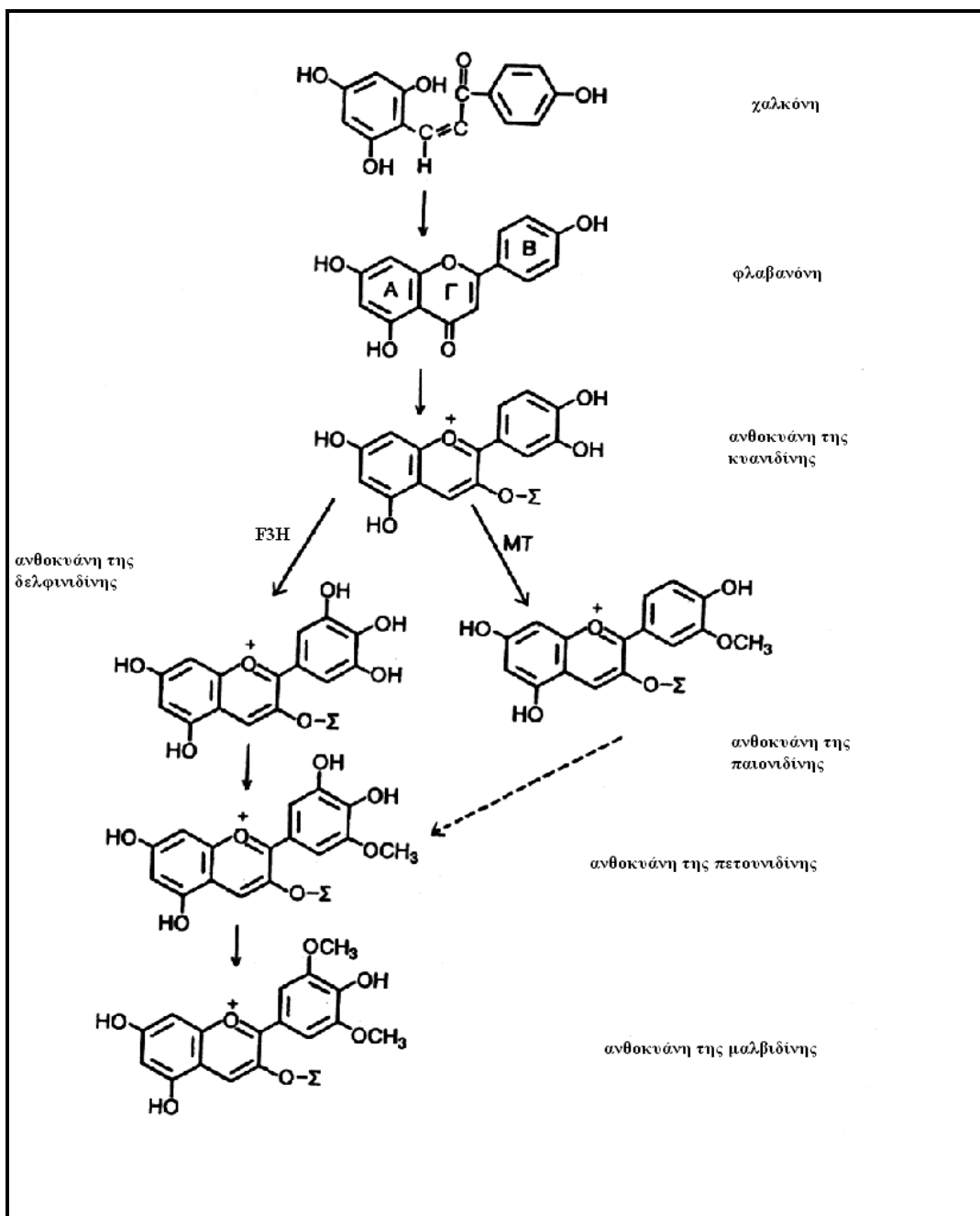
η παιονιδίνη, επειδή έχει ήδη την ομάδα -OCH₃ στη θέση -5', υπάρχει η πιθανότητα με μια υδροξυλίωση στη θέση -3', να μετασχηματιστεί σε ανθοκυάνη της πετουνιδίνης και στη συνέχεια σε ανθοκυάνη της μαλβιδίνης.

και οι δύο παραπάνω μετατροπές γίνονται με τη βοήθεια του ενζύμου φαινολοξειδάση.

οι ανθοκυάνες κατατάσσονται σε 3 κατηγορίες:

1. ασταθείς: μετασχηματίζονται σε άλλες ανθοκυάνες (κυανιδίνη, δελφινιδίνη)
2. ενδιάμεσες: σχηματίζονται από άλλες και μετασχηματίζονται σε άλλες (πετουνιδίνη),
3. σταθερές: δεν μετασχηματίζονται περαιτέρω (παιονιδίνη, μαλβιδίνη).

#η παιονιδίνη μπορεί να είναι στην πραγματικότητα μια ενδιάμεση ανθοκυάνη που μετασχηματίζεται και αυτή σε ανθοκυάνη της μαλβιδίνης. (Κουράκου,Σ., 1998).



Εικόνα 7: Τα στάδια σχηματισμού και μετασχηματισμού των ανθοκυανών κατά την πορεία ωρίμανσης των σταφυλών (Κουράκου,Σ., 1998).

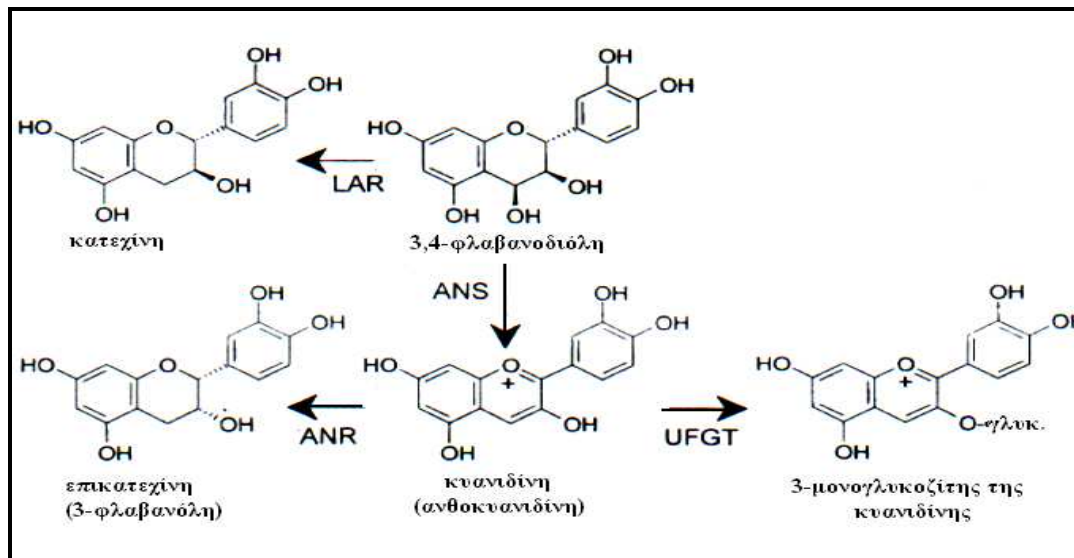
2.1.2 Η βιοσύνθεση των ταννινών

Οι πρόδρομες ενώσεις των ταννινών είναι οι κατεχίνες και οι επικατεχίνες. Η κατεχίνη είναι μια 2,3-trans-3-φλαβανόλη ενώ η επικατεχίνη είναι 2,3-cis-3-

φλαβανόλη. Η στερεοχημική αυτή διάταξη οφείλεται στη δράση της ισομεράσης της χαλκόνης.

Η 3,4-φλαβανοδιόλη (προέρχεται από τη φλαβανονόλη με τη δράση του ενζύμου αναγωγάση της διυδροφλαβανόλης) έχει ήδη τη διάταξη 2,3-trans και μπορεί να μετασχηματιστεί σε κατεχίνη κατευθείαν με τη δράση του ενζύμου αναγωγάση της λευκοανθοκυανιδίνης (LAR).

Οι επικατεχίνες παράγονται από την ανθοκυανιδίνη της κυανιδίνης (Xie et al., 2003). Η αντίδραση καταλύεται από την αναγωγάση της ανθοκυανιδίνης (ANR). Το ένζυμο αυτό μετασχηματίζει την κυανιδίνη σε επικατεχίνη και την δελφινιδίνη σε κατεχίνη. Από τη στιγμή που η 3,4-φλαβανοδιόλη χάνει την εναντιοστερεομερείά της, δεν μπορεί πλέον να μετασχηματιστεί στις αντίστοιχες ανθοκυανιδίνες, με αποτέλεσμα η βιοσύνθεση των επικατεχινών να γίνεται μέσω του διαστερομερές της ανθοκυανιδίνης και όχι από τη δράση μιας επιμεράσης και μιας αναγωγάσης επί της 3,4-φλαβανοδιόλης.



Εικόνα 8: Βιοσύνθεση της 3,4-φλαβανοδιόλης από το καφεοϋλ-CoA και το μαλονυλ-CoA (Adams, 2006).

Δεδομένου ότι η επικατεχίνη αποτελεί δομική υπομονάδα των ταννινών, η κυανιδίνη κατέχει ένα σημαντικό ρόλο ως μια ενδιάμεση ένωση για τη βιοσύνθεση των ταννινών. Συνεπώς, εντός των κυττάρων του φλοιού όπου η επιγαλλοκατεχίνη αποτελεί μια δομική υπομονάδα των ταννινών, η κυανιδίνη και η δελφινιδίνη είναι σημαντικές ενδιάμεσες ενώσεις για τη βιοσύνθεση των ταννινών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΡΑΓΩΝ

Τα φαινολικά συστατικά αποτελούν δευτερεύοντα συστατικά του καταβολισμού των σακχάρων και τα μονοπάτια βιοσύνθεσής τους είναι ενεργά από την έναρξη ανάπτυξης των ραγών (Κοτσερίδης, 2005).

Μια πληθώρα περιβαλλοντικών παραγόντων, που συνήθως αναφέρεται με το γαλλικό όρο «terroir», επεμβαίνει καθοριστικά στη γενικότερη σύσταση των σταφυλών, επηρεάζοντας (άμεσα ή έμμεσα) και τη βιοσύνθεση των φαινολικών συστατικών (Koundouras et al., 2006).

Ειδικά για έναν ερυθρό οίνο, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοσύνθεση και συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών, στην ουσία καθορίζουν την ποιότητά του και τη δυνατότητά του για παλαιώση. Ως εκ τούτου είναι σημαντικό να καθορίζεται το φαινολικό δυναμικό των σταφυλών (Arozarena et al., 2000).

3.1 Καλλιεργούμενη ποικιλία

Κάθε ποικιλία, και συγκεκριμένα κάθε καλλιεργούμενος κλώνος, χαρακτηρίζεται από ένα ξεχωριστό πολυφαινολικό δυναμικό (Arozarena et al., 2000).

Σε γενικές γραμμές, οι ερυθρές ποικιλίες χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών συστατικών, σε σχέση με τις λευκές. Ωστόσο, και μεταξύ των ερυθρών ποικιλιών υπάρχει σαφής διαφοροποίηση ως προς το ανθοκυανικό τους προφίλ. Επί παραδείγματι, η ποικιλία Cabernet sauvignon έχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του 3-μονογλυκοζιτη της μαλβιδίνης συγκριτικά με την ποικιλία Tempranillo, ενώ η ποικιλία Tempranillo έχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των υπόλοιπων τεσσάρων μονογλυκοζιτών συγκριτικά με την ποικιλία Cabernet sauvignon (Revilla et al., 2001). Η ποικιλία Pinot noir φέρει μόνο τις πέντε κατηγορίες των μονογλυκοζιτών ενώ δεν απαντούν ακυλιωμένες ανθοκυάνες (Boss et al., 1996, Cheynier et al., 2006).

Κατά τους Boss et al. (1996) το ανθοκυανικό προφίλ των ερυθρών ποικιλιών είναι προκαθορισμένο γενετικά και η βιοσύνθεση των ανθοκυανών αντανακλά στην πολυπλοκότητα των γονιδιακών μονοπατιών. Επομένως, οι διαφορές στο ανθοκυανικό προφίλ που παρατηρούνται μεταξύ των ποικιλιών, οφείλονται στις παραλλαγές του μονοπατιού της βιοσύνθεσης (Boss et al. 1996, 2001, Pomar et al., 2005, Roggero et al., 2006).

Όσον αφορά τις φλαβονόλες, από ποικιλία σε ποικιλία διαφέρει η ποσοτική και η ποιοτική τους σύσταση (Andrade et al., 2001), για παράδειγμα η μυρικετίνη απαντά μόνο στις ερυθρές ποικιλίες. Η συγκέντρωση επίσης, των κατεχινών και

προκυανιδινών διαφέρει σημαντικά, με ιδιαίτερα πλούσιες τις ποικιλίες με μεγάλο ποσοστό γιγάρτων λόγω μικρών ραγών, όπως το Pinot noir ή με μεγάλο αριθμό γιγάρτων ανά ράγα σταφυλών, όπως το Ξινόμαυρο (Κουράκου, Σ., 1998). Επιπλέον, το ποσοστό και το είδος των πολυμερισμένων ταννινών και ο βαθμός πολυμερισμού διαφέρουν από ποικιλία σε ποικιλία και εξαρτώνται από αυτήν. (Ribéreau-Gayon et al., 2000).

3.1.1 Βαθμός ωριμότητας

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

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

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

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

3.2 Εδαφοκλιματικές συνθήκες

3.2.1 Έδαφος

Οι ποικιλίες του είδους *Vitis vinifera* έχουν την ικανότητα να προσαρμόζονται και να ευδοκιμούν σε μεγάλη ποικιλία εδαφών. Από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους σημαντικότερες, για την άμπελο, θεωρούνται από τις μεν πρώτες η δομή και η σύσταση, το χρώμα, το βάθος, η διαπερατότητα, η διαθέσιμη υγρασία και η θερμοκρασία, από τις δε δεύτερες η αλατότητα, η αλκαλικότητα, το pH και η γονιμότητα (Σταυρακάκης, 1999).

Τα μητρικά πετρώματα και η ηλικία των πετρωμάτων προσδιορίζουν τη δομή και τη συγκέντρωση των θρεπτικών αποθεμάτων του εδάφους.

Εδάφη αργιλώδη και συνεκτικά, οδηγούν στην παραγωγή σταφυλών χαμηλής περιεκτικότητας σε σάκχαρα, υψηλής σε οργανικά οξέα και φαινολικά συστατικά. Τέτοιας μηχανικής σύστασης εδάφη δίνουν χαμηλής ποιότητας σταφυλική παραγωγή.

Συμπεράσματα μελετών που αφορούσαν στη μεταβολή των ανθοκυανιδινών των ποικιλιών Merlot και Cabernet sauvignon, σε τρία διαφορετικά πετρώματα (ασβεστολιθικά, πετρώματα που εμπεριέχουν κελύφη οστράκων και μητρικά πετρώματα της Ιαπωνίας) έδειξαν ότι στα ασβεστολιθικά εδάφη οι συγκεντρώσεις των ολικών φαινολών, των ολικών ανθοκυανών και των ολικών ερυθρών χρωστικών των ραγών της ποικιλίας Cabernet sauvignon ήταν σημαντικά μεγαλύτερες από τα άλλα δύο πετρώματα ενώ δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στην ποικιλία Merlot (Yokotsuka et al., 1999).

3.2.2 Υψόμετρο

Το υψόμετρο είναι ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας και η επίδρασή του συσχετίζεται με τη θερμοκρασία και την υγρασία. Σε υψηλότερα υψόμετρα η θερμοκρασία και η υγρασία έχουν χαμηλότερες τιμές απ' ότι σε χαμηλά.

Στο στάδιο της ωρίμανσης των ραγών, το χαμηλό υψόμετρο επιδρά ευνοϊκά στη βιοσύνθεση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων των μονομερών των κατεχινών που βρίσκονται στους φλοιούς. Η διαπίστωση αυτή προέκυψε από την ερευνητική εργασία των επιστημόνων Mateus et al. (2001) σε σταφύλια των ποικιλιών Touriga Nacional και Touriga Francesca.

Ωστόσο, οι ίδιοι ερευνητές (Mateus et al., 2002) παρατήρησαν ότι στις ίδιες ποικιλίες η συγκέντρωση των ανθοκυανών αυξανόταν με την αύξηση του υψόμετρου· απόδειξη ότι το υψόμετρο επηρεάζει άμεσα τις κλιματικές συνθήκες, οι οποίες κατ' ακολουθία επηρεάζουν την ωρίμανση των ραγών.

3.2.3 Κλιματικές συνθήκες

Η εξέλιξη της σύνθεσης των ανθοκυανών και των ταννινών των σταφυλών επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τις κλιματικές συνθήκες, όχι μόνο αυτές που διαμορφώνουν το μεσοκλίμα της περιοχής, αλλά κυρίως, αυτές που καθορίζουν το μικροκλίμα του αμπελώνα της κάθε χρονιάς. Οι διαφορές μάλιστα, ανάμεσα σε δύο χρονιές για την ίδια ποικιλία, μπορεί να είναι μεγαλύτερες από τις διαφορές που παρουσιάζουν διαφορετικές ποικιλίες την ίδια χρονιά (Jackson D.,1993).

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

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

3.2.3.1 Ηλιακή ακτινοβολία

Η ηλιακή ακτινοβολία εμπλέκεται καθοριστικά σε όλα τα στάδια ανάπτυξης και ωρίμανσης των ραγών (Jackson D.,1993, Coombe, B., 1992).

Η επίδρασή της στη βιοσύνθεση των φαινολικών συστατικών σχετίζεται με το ένζυμο λυάση της αμμωνιακής φαινυλαλανίνης (PAL), το οποίο είναι ένα φωτοχημικά επαγωγικό ενζυμικό σύστημα που συνδέει τον πρωτογενή με το δευτερογενή μεταβολισμό(Jackson D.,1993, Coombe, B., 1992). Εφαρμογή σκίασης κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης των ραγών προκαλεί αφενός μεν οψίμιση της ωρίμανσης, αφετέρου δε αναστολή της βιοσύνθεσης των φαινολικών συστατικών (Jackson D.,1993, Coombe, B., 1992, Ribereau-Gayon et al, 1998).

Η συσσώρευση των ανθοκυανών επηρεάζεται από την ένταση της φωτοσυνθετικά ενεργής ακτινοβολίας. Η συγκέντρωση των ανθοκυανών είναι αυξημένη όταν οι ράγες ωριμάζουν υπό συνθήκες υψηλής έντασης φωτός. Επιπλέον, παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση μονοτερπενοειδών ενώσεων (Razungles et al, 1998, Pereira et al., 2006).

Πρέπει να τονιστεί ότι η ηλιακή ακτινοβολία επιδρά μεν στη συγκέντρωση των ανθοκυανών, δεν καθορίζει όμως το ποιές ανθοκυάνες θα σχηματιστούν και με ποιά αναλογία. Ωστόσο, δρα καταλυτικά στην έκφραση των γονιδίων, τα οποία είναι υπεύθυνα για την έκφραση των ενζύμων που εμπλέκονται στους μηχανισμούς της βιοσύνθεσης.

3.2.3.2 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα τη βιοσύνθεση των φαινολικών συστατικών. Οι υψηλές θερμοκρασίες διεγείρουν τους μηχανισμούς των μεταβολικών αντιδράσεων, ενώ οι χαμηλές θερμοκρασίες τους αναστέλλουν (Mulins et al., 1992).

Όταν επικρατούν ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες κατά την περίοδο της ωρίμανσης, τότε παρεμποδίζεται ή μειώνεται η δράση των υπεύθυνων για τη βιοσύνθεση των ανθοκυανών ενζύμων. Αποτέλεσμα αυτού είναι ο ασθενής ή και ανύπαρκτος χρωματισμός των ραγών (Mulins et al., 1992, Hushim-Buckey et al., 2006).

Πέρα από τη βιοσύνθεση, η θερμοκρασία επηρεάζει και τη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στη ράγα. Η συγκέντρωση επηρεάζεται, επίσης, από τη διαφορά θερμοκρασίας ματεξύ ημέρας και νύχτας. Ακραίες θερμοκρασίες (άνω των 35 και κάτω των 15⁰C) και μεγάλες διαφορές θερμοκρασιών ημέρας/νύχτας μειώνουν τη συγκέντρωση των ανθοκυανών (Jackson D.,1993, Coombe, B., 1992, Ribereau-Gayon et al., 1998).

3.2.3.3 Υγρασία

Η άμπελος είναι ένα φυτό χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις σε υγρασία. Παρ' όλ' αυτά, η ετήσια κατανομή και το ύψος των βροχοπτώσεων επιδρά σημαντικά στην ποιότητα και το μέγεθος της παραγωγής. Οι πλέον ποιοτικοί οίνοι παράγονται σε περιοχές με ετήσιο μέγεθος βροχοπτώσεων 700-800 mm (Jackson et al., 1993).

Η υπερβολική ή η ανεπαρκής υγρασία επηρεάζει αρνητικά την ωρίμανση και την ποιότητα των σταφυλών (Van Leeuwen et al., 2003). Σε περιοχές με πολλές βροχοπτώσεις παρουσιάζεται καθυστέρηση στην πορεία ωρίμανσης των ραγών, έστω και αν οι θερμοκρασίες που επικρατούν είναι ευνοϊκές, ενώ ο κίνδυνος ανάπτυξης ασθενειών είναι ιδιαίτερα μεγάλος (Jackson et al., 1993).

3.3 Καλλιεργητικές τεχνικές

Οι διαδικασίες που γίνονται κατά την εγκατάσταση ενός αμπελώνα είναι δυνατόν να επηρεάσουν τη μετέπειτα παραγωγική ζωή των πρέμνων. Επιδρούν άμεσα και έμμεσα στη βιοσύνθεση των συστατικών των σταφυλών και προδιαγράφουν την ποιότητα των οινικών προϊόντων.

3.3.1 Πυκνότητα φύτευσης αμπελώνων

Οι ευρωπαϊκοί αμπελώνες χαρακτηρίζονται από μεγάλη πυκνότητα φύτευσης, κάτι που αντικατοπτρίζεται στην υψηλή ποιότητα των παραγόμενων οίνων.

Η πυκνή φύτευση εξασφαλίζει την καλύτερη έκταση του φυλλώματος και επιτρέπει στο ριζικό σύστημα μεγαλύτερη εκμετάλλευση του εδαφικού όγκου και των υδάτινων πόρων. Παράλληλα, είναι δυνατόν να ελεγχθεί η ζοηρότητα των πρέμων και να κατευθυνθεί η καλλιέργεια προς την παραγωγή προϊόντων υψηλής ποιότητας, καθώς εξασφαλίζεται η καλύτερη ωρίμανση των ραγών και προωθείται η βιοσύνθεση των ανθοκυανών (Jackson et al., 1993).

3.3.2 Επιλογή συστήματος μόρφωσης

Το σχήμα που δίνεται στα πρέμνα μιας συγκεκριμένης ποικιλίας, σε συνδυασμό με τα διάφορα συστήματα υποστύλωσης, πρέπει να επιλέγεται βάσει συγκεκριμένων κριτηρίων που αφορούν στην ποικιλία και τις εδαφοκλιματολογικές συνθήκες της περιοχής. Οι παράγοντες που προσδιορίζουν την καταλληλότητα των σχημάτων βρίσκονται σε στενή αλληλεπίδραση και ως εκ τούτου πρέπει να μελετώνται συγκριτικά.

Με τη σωτή επιλογή του συστήματος μόρφωσης επιτυγχάνεται η καλύτερη αξιοποίηση του φυλλώματος, με στόχο την πρόσληψη μεγαλύτερων ποσοτήτων ηλιακής ακτινοβολίας από το φυτό (Jackson D., 1993, Coombe, B., 1992).

3.3.3 Επιλογή υποκειμένου

Η ζοηρότητα του υποκειμένου μεταδίδεται στην ποικιλία-εμβόλιο καθορίζοντας με αυτό τον τρόπο τις μετέπειτα φυσιολογικές της δραστηριότητες.

Η κατάλληλη επιλογή υποκειμένου θα καθορίσει σε σημαντικό βαθμό την παραγωγική διαδικασία και την βλαστική ανάπτυξη του εμβολίου (Paranychianakis et al., 2004, Tandonnet et al., 2008). Για παράδειγμα, ένα πολύ ζοηρό υποκείμενο, όπως το 110R, μπορεί να επιμηκύνει την περίοδο βλάστησης μιας ποικιλίας και να καθυστερήσει την ωρίμανσή της (Coombe και Dry, 1992).

Οι Ough et al. (1968) συνέκριναν την ποιότητα και την σύνθεση των ραγών δέκα ποικιλιών οι οποίες ήταν εμβολιασμένες σε δύο υποκείμενα (Rupestris du Lot και 99R). Παρατήρησαν ότι οι πιο παραγωγικές ποικιλίες ήταν αυτές που ήταν εμβολιασμένες στο μεγαλύτερης ζοηρότητας υποκείμενο Rupestris du Lot, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σάκχαρα, τρυγικό οξύ, ταννίνες, κάλιο, φώσφορο, αμμωνιακά συστατικά και βιοτίνη. Κατέληξαν έτσι στο συμπέρασμα ότι η σύσταση και η ποιότητα των αμπελοοινικών προϊόντων διαφοροποιείται ανάλογα με το υποκείμενο. Με αυτό συμφωνούν και οι ερευνητές Ezzahouani και Williams (1995),

οι οποίοι παρατήρησαν ακόμη ότι τα υποκείμενα επηρεάζουν και το υδατικό δυναμικό των φύλλων.

Όσον αφορά την επίδραση του υποκειμένου επί της υδατικής κατάστασης του πρέμνου, αναφέρεται ότι τα υποκείμενα επηρεάζουν την αποδοτικότητα της μεταφοράς του νερού μέσω της αγωγιμότητας που επικρατεί λόγω της ανατομίας των αγγείων του ξύλου (De Herral et al., 2006). Βέβαια, το κυριότερο είναι ότι το υποκείμενο έχει σημαντική επίδραση στην πυκνότητα του ριζικού συστήματος (Williams et al., 1991) παρόλο που η κατανομή του ριζικού συστήματος εξαρτάται κυρίως από τα χαρακτηριστικά του εδάφους (Smart et al., 2006) και από τις αποστάσεις φύτευσης (Williams et al., 1991, Jackson D., 1993).

3.4 Καλλιεργητικές επεμβάσεις

Οι καλλιεργητικές επεμβάσεις αποσκοπούν στην επίτευξη καλύτερης ισορροπίας μεταξύ της ζωηρότητας των πρέμνων και της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων (Cartell et al., 2005).

Είναι γνωστό, πως η ποιότητα των ερυθρών σταφυλών συνδυάζεται με χαμηλές στρεμματικές αποδόσεις, πολύ περισσότερο σε σχέση με την αντίστοιχη των λευκών σταφυλών. Μεγάλες στρεμματικές αποδόσεις έχουν ως αποτέλεσμα, εκτός από τη μείωση των σακχάρων των σταφυλών και τη μείωση των κατεχινών και προκυανιδινών (Κουράκου, Σ., 1998). Έτσι, η αύξηση της απόδοσης και της ζωηρότητας έχει ως αποτέλεσμα η ωρίμανση να καθυστερεί και οι παραγόμενες σταφυλές να έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ανθοκυάνες και ταννίνες (Jackson D., 1993).

3.4.1 Κλάδευμα

Με τον όρο κλάδευμα νοείται η εξαίρεση ζώντων βλαστικών οργάνων ή τμημάτων των πρέμνων. Ανάλογα με το χρόνο εφαρμογής, διακρίνεται σε χειμερινό και ανοιξιάτικο. Ο κυριότερος σκοπός αυτής της επέμβασης είναι η εξισορρόπηση μεταξύ βλάστησης και φορτίου των πρέμνων.

Με το ετήσιο χειμερινό κλάδευμα καρποφορίας καθορίζεται το φορτίο του πρέμνου και προσδιορίζεται η σχέση βλάστηση προς καρποφορία. Αύξηση του φορτίου πέραν του κανονικού έχει ως συνέπεια την επιβράδυνση του χρόνου ωρίμανσης, μείωση και υποβάθμιση της ποιότητας της παραγωγής.

Τα χλωρά κλαδέυματα συνιστούν συμπληρωματικές επεμβάσεις του χειμερινού κλαδέυματος με στόχο τη διατήρηση της σχέσης βλάστησης προς καρποφορία. Παράλληλα, βελτιώνουν τους εξωτερικούς χαρακτήρες ποιότητας των ραγών, επιτρέποντας την καλύτερη έκθεση στο φως, ενώ ευνοούν την προστασία από προσβολές παθογόνων και μηχανικές βλάβες (Jackson D., 1993, Smart, E., 1985).

3.4.2 Εφαρμογή φυτορυθμιστικών ουσιών

Η χρήση των φυτορυθμιστών ουσιών έχει διάφορους στόχους ανάλογα με το είδος τους (επιταχυντικές ή επιβραδυντικές της αύξησης), το χρόνο εφαρμογής και το βλασθητικό στάδιο της αμπέλου. Έχει παρατηρηθεί ότι επηρεάζουν το χρόνο ωρίμανσης των σταφυλιών και αποτρέπουν προσβολές του *Botrytis cinerea*.

Η εφαρμογή γιββερελλινών (GA_3) στα σταφύλια γενικά μειώνει τη συγκέντρωση των ανθοκυανών. Το αμπσισικό οξύ (ABA) φαίνεται να αυξάνει τη συσσώρευση των ανθοκυανών στις ράγες των ποικιλιών Kyoto, Olympia και Cabernet sauvignon (Hiratsuka et al. 2001, Ban et al. 2003, Jeong et al. 2004). Επίσης, προωθεί την βιοσύνθεση των ανθοκυανών, ενισχύει την δράση του ενζύμου CHFI (φλαβονική ισομεράση της χαλκόνης) και αυξάνει την συγκέντρωση των σακχάρων τα οποία με την σειρά τους αυξάνουν την συσσώρευση των ανθοκυανών (Hiratsuka et al., 2001).

Οι αυξίνες και οι κυτοκινίνες φαίνεται να προωθούν την βιοσύνθεση των ανθοκυανών (Deikman et al., 1995, Nakamae et al., 1983, Ozeki et al., 1981) ενώ η εφαρμογή της αυξίνης ναφθαλελεοξικό οξύ (NAA) έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της βιοσύνθεσης των ανθοκυανών λόγω της καθυστέρησης της έκφρασης γονιδίου συνθετάση της χαλκόνης και το UFGT (Jeong et al. 2004). Ομοίως, στις ράγες της ποικιλίας Kyoto σημειώθηκε παρεμπόδιση της συσσώρευσης των ανθοκυανών λόγω μη έκφρασης των ενζύμων PAL, CHS, CHI, DFR και UFGT, όταν εφαρμόστηκε η αυξίνη 2,4-διχλωροφαινοξιοξικό οξύ (Ban et al., 2003).

Το αιθυλένιο χαρακτηρίζεται επίσης ως ρυθμιστής ανάπτυξης. Στις ράγες φαίνεται ότι αρκούν χαμηλές συγκεντρώσεις ενδογενούς αιθυλενίου για την βιοσύνθεση των ανθοκυανών (Chervin et al. 2004). Η εξωγενής εφαρμογή αιθυλενίου ή συστατικών που ελευθερώνουν αιθυλένιο αυξάνουν το χρώμα των ραγών, καθώς διεγείρουν για μεγάλο χρονικό διάστημα την έκφραση των γονιδίων που σχετίζονται με την βιοσύνθεση των ανθοκυανών (CHS, F3H, LDOX και UFGT) (El-Kereamy et al. 2003).

3.4.3 Λίπανση

Η εφαρμογή λίπανσης αυξάνει τη γονιμότητα του εδάφους του αμπελώνα τροφοδοτεί τα πρέμνα με στοιχεία που προάγουν την ομαλή ανάπτυξη και παραγωγή τους. Η υπερβολική λίπανση επιφέρει αυξημένη παραγωγή υποβαθμισμένης ποιότητας, ενώ η έλλειψη ή ανεπάρκεια σε θρεπτικά συστατικά δημιουργεί προβλήματα στο ρυθμό αύξησης των πρέμνων.

Η επάρκεια σε θρεπτικά συστατικά ευνοεί τη σύνθεση των φαινολικών συστατικών στη ράγα (Keller, 2005, Tandonnet et al., 2008). Τα τρία κύρια θρεπτικά

στοιχεία που χρησιμοποιούνται για την λίπανση της αμπέλου είναι το άζωτο, ο φώσφορος και το κάλιο.

Μικρές ή υπερβολικές λιπάνσεις με άζωτο και μεγάλες συγκεντρώσεις σε κάλιο έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρώματος των ραγών (Jackson et al., 1993). Ο λόγος της μείωσης των συγκεντρώσεων των φαινολικών συστατικών οφείλεται στην αύξηση της ζωηρότητας των πρέμων (Keller et al., 1998, Delgado 2004).

Ο συνδυασμός λίπανσης και άρδευσης ενισχύει την καρπόδεση και αυξάνει το μέγεθος των ραγών. Οδηγεί σε αύξηση της ηρτημένης παραγωγής, η οποία χαρακτηρίζεται από μεγάλο βάρος ραγών και μειωμένη περιεκτικότητα σε σάκχαρα (Reynolds et al., 2005, Peyrot des Gachons et al., 2005).

3.4.4 Άρδευση

Το νερό είναι από τους πλέον βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των πρέμων, αφού είναι το μέσον με το οποίο τα θρεπτικά στοιχεία εισέρχονται δια των ριζών στα φυτικά όργανα. Τα πρέμνα έχουν ανάγκη ορισμένης ποσότητας νερού σε καθορισμένες περιόδους κατά τον ετήσιο κύκλο βλάστησης. Η κατάσταση του νερού στο πρέμνο επηρεάζει την σύσταση της ράγας (Roby et al., 2004).

Η εφαρμογή άρδευσης επιδρά με άμεσο και έμμεσο τρόπο στην φυσιολογία του πρέμνου και εξαρτάται από τη σχέση φυλλική επιφάνεια προς βάρος ραγών (Lakso et al., 1992). Κατά άμεσο τρόπο επιδρά, επηρεάζοντας την ανάπτυξη και την πυκνότητα του φυλλώματος του πρέμνου μεταβάλλοντας έτσι τα χαρακτηριστικά του μικροκλίματος. Ο έμμεσος τρόπος έχει θετικά αποτελέσματα στην συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών λόγω της μείωσης του βάρους των ραγών ενώ η άμεση επίδραση στην βιοσύνθεση των φαινολικών μπορεί να είναι είτε θετική είτε αρνητική ανάλογα με τον τύπο του φαινολικού συστατικού, την περίοδο ποτίσματος και το βαθμό του υδατικού ελλείμματος (Esteban et al., 2001, Ojeda et al., 2002).

Η υπερβολική άρδευση οδηγεί στην ανάπτυξη πλούσιας κόμης με αποτέλεσμα να δημιουργείται σκίαση στα σταφύλια, διαταράσσοντας τη λειτουργία της βιοσύνθεσης των ανθοκυανών, με συνέπεια τη μείωση του χρώματος των ραγών (Esteban et al., 2001, Ojeda et al. 2002). Εφαρμογή υπερβολικής άρδευσης λίγο πριν τον τρυγητό οδηγεί σε αραίωση των διαλυτών συστατικών (σάκχαρα, οξέα, ταννίνες, ανθοκυάνες) και σε σχίσμο του φλοιού της ράγας (Conde et al., 2007).

Η υδατική καταπόνηση έχει επιπτώσεις για το φυτό, η σοβαρότητα των οποίων εξαρτάται από το χρόνο εφαρμογής (ή το στάδιο ανάπτυξης των πρέμων), τη διάρκεια και την ένταση του υδατικού ελλείμματος (Coombe, 1992, Ginestar et al., 1998, Ojeda et al., 2001, Deloire et al., 2003). Όταν επικρατούν συνθήκες υδατικού ελλείμματος μετά τον περκασμό τότε οι συνέπειες είναι πολύ μικρότερες συγκριτικά

με το αν επικρατούσε πριν το στάδιο του περκασμού, λόγω της μεγάλης ευαισθησίας που παρουσιάζουν τα υπό ανάπτυξη άνθη και σταφυλές στο υδατικό έλλειμμα (Ginestar et al., 1998, Ojeda et al., 2001). Επίσης, στο στάδιο αυτό, επηρεάζει ελάχιστα την συσσώρευση των σακχάρων. Ωστόσο, όταν επικρατούν συνθήκες έλλειψης νερού κατά την περίοδο της κυτταρικής διαίρεσης, αλλά κυρίως κατά την περίοδο που παρατηρείται η επιμήκυνση των κυττάρων, τότε αναπτύσσονται μικρότερες ράγες (Roby et al., 2004).

Στο στάδιο της ωρίμανσης των ραγών, ο βαθμός της επίδρασης της άρδευσης εξαρτάται από το βάθος του ριζικού συστήματος, την διαθέσιμη υγρασία του εδάφους και από τις κλιματικές συνθήκες της περιοχής. Για παράδειγμα, αμπελώνες με βαθιά εδάφη και πρέμνα με εκτενή ριζικά συστήματα έχουν ικανοποιητική παραγωγή με απουσία ή με μικρό ποσοστό άρδευσης, δεδομένου ότι το έδαφος μπορεί να παρέχει ικανοποιητική υγρασία στο πρέμνο κατά την πορεία ανάπτυξης, ενώ η αναλογία των ριζικών τριχιδίων και η κατακόρυφη ανάπτυξη των ριζών αποτελούν τους κύριους παράγοντες που καθορίζουν την αντοχή των υποκειμένων στο υδατικό έλλειμμα (Coombe και Dry, 1992). Οι Coombe και Dry (1992) επισημαίνουν, εν συνεχεία, ότι η εφαρμογή μέτριας ή ελεγχόμενης υδατικής καταπόνησης κατά το στάδιο της ωρίμανσης των ραγών βελτιώνει την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το υδατικό έλλειμμα ελέγχει την βλαστική ανάπτυξη των πρέμνων και προλαμβάνει την υπερβολική σκίαση και οψίμιση της παραγωγής.

Τα πρέμνα μπορούν να προσαρμοστούν στο υδατικό έλλειμμα αλλάζοντας μορφολογικά και ανατομικά τους χαρακτηριστικά. Παρατηρήσεις ερευνητικών εργασιών έδειξαν ότι, διαφοροποιείται η φυλλική επιφάνεια (Gómez et al., 2003) και η αγωγιμότητα των αγγείων του ξύλου (Lovisolo και Schubert, 1998). Η αύξηση της πυκνότητας των φυτικών ιστών αποτελεί μηχανισμό που καθιστά τα πρέμνα ικανά να μειώσουν την διαπνοή κατακρατώντας το νερό εντός του μεσόφυλλου. Έλλειψη ύδατος οδηγεί στην μείωση της φωτοσύνθεσης, του ρυθμού ανάπτυξης των διαφόρων οργάνων του πρέμνου και στον περιορισμό του μεγέθους των ραγών. Από την άλλη, προωθεί την σύνθεση των φαινολικών συστατικών ενώ ένα μέτριο υδατικό έλλειμμα αυξάνει τον ρυθμό ωρίμανσης εξαιτίας της μείωσης ανταγωνισμού μεταξύ των πόλων έλξης των θρεπτικών συστατικών και του μικρότερου όγκου των ραγών και συνεπώς προωμίζει την παραγωγή. Επιπλέον, αυξάνεται η συγκέντρωση του αμπισισικού οξέος (ABA), το οποίο ευνοεί την ωρίμανση των ραγών. Όμως σε έντονο υδατικό stress τα φυτά αδυνατούν να φωτοσυνθέσουν και οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στην ωρίμανση των ραγών αδρανοποιούνται (Van Leeuwen et al., 2003).

Η καλλιέργεια των πρέμνων υπό συνθήκες υδατικής καταπόνησης χρησιμοποιείται ως καλλιεργητική τεχνική που αποσκοπεί στην βελτίωση της συγκέντρωσης των φαινολικών συστατικών (Coombe et al., 1992, Wample, 2000, Van Leeuwen et al., 2003).

Οι Roby et al. (2004) υποστηρίζουν ότι η αύξηση των συγκεντρώσεων των ανθοκυανών και των ταννινών των φλοιών της ποικιλίας Cabernet sauvignon με την εφαρμογή υδατικού ελλείμματος οφείλεται πρωτίστως στην διαφοροποίηση του ρυθμού αύξησης του εσωτερικού μεσοκαρπίου και του φλοιού και δευτερευόντως σε κάποια άμεση διαφοροποίηση του μεταβολικού μονοπατιού της βιοσύνθεσης. Βέβαια, παρατήρησαν σε ράγες ίδιου μεγέθους αλλά που δέχθηκαν διαφορετικό επίπεδο άρδευσης, παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανθοκυανών και ταννινών του φλοιού στις ράγες που είχαν το μεγαλύτερο υδατικό έλλειμμα. Ομοίως οι Kennedy et al. (2002) διαπίστωσαν ότι η μικρή αύξηση των συγκεντρώσεων των ανθοκυανών, λόγω της αύξησης του υδατικού ελλείμματος, οφείλεται πρωτίστως στην αλλαγή του μεγέθους των ραγών και δευτερευόντως σε κάποια αλλαγή της βιοσύνθεσης τους.

Ομοίως και οι Castellarin et al. (2007) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση των ανθοκυανών οφείλεται στην γραμμική έκφραση του γονιδίου UFGT και της συγκέντρωσης των μεταβολιτών, όταν από τον περκασμό και μετά επικρατήσουν συνθήκες υδατικού ελλείμματος. Άμεση συσχέτιση φαίνεται να έχουν και τα γονίδια CHS και F3H. Οι Koundouras et al. (2006) υποστηρίζουν ότι οι μεταβολές της συγκέντρωσης των ανθοκυανών οφείλονται πιθανότατα στην άμεση επίδραση του υδατικού ελλείμματος στην βιοσύνθεση των ανθοκυανών και μάλλον είναι ανεξάρτητη από την επίδραση του ποτίσματος στο βάρος των ραγών.

Αντίθετα, οι Deloire et al. (2003), υποστηρίζουν ότι η υδατική κατάσταση των πρέμων της ποικιλίας Grenache noir επηρεάζει στενά την βιοσύνθεση των ανθοκυανών και συγκεκριμένα το ήπιο με ισχυρό υδατικό έλλειμμα την ευνοεί. Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις των Ojeda et al. (2002) η αύξηση της συγκεντρώσεως των ανθοκυανών με την μείωση του επιπέδου άρδευσης, φαίνεται να είναι ανεξάρτητη με την επίδραση του υδατικού ελλείμματος στο βάρος των ραγών. Οι παρατηρήσεις τους έδειξαν ότι η βιοσύνθεση των 3-φλαβονολών μειώθηκε όταν το υδατικό έλλειμμα εφαρμόστηκε στα αρχικά στάδια ανάπτυξης των ραγών ενώ η βιοσύνθεση συγκεκριμένα, των προανθοκυανιδών και των ανθοκυανών αυξήθηκε μόνο όταν εφαρμόστηκε υδατικό έλλειμμα μετά τον περκασμό. Παρατήρησαν επίσης, ότι ο λόγος βάρος φλοιών/βάρος ραγών αυξάνεται με την αύξηση του υδατικού ελλείμματος. Έτσι, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η άρδευση δρα και με άμεσο και με έμμεσο τρόπο ως προς τη βιοσύνθεση των φαινολικών συστατικών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: Η ΠΟΙΚΙΛΙΑ ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ

4.1 Η ταυτότητα της ποικιλίας

Πρόκειται για μία από τις πιο εκλεκτές ελληνικές ερυθρές ποικιλίες αμπέλου. Λόγω του έντονα βαθυκόκκινου χρώματος που αποκτούν οι παραγόμενοι οίνοι, την αποκαλούν και «Αίμα του Ηρακλή». Επίσης, είναι γνωστή και ως «Μαύρο Νεμέας», «Μαυρούδι» και «Νεμεάτικο».

Σύμφωνα με τον κανονισμό της ΕΟΚ 3800/81 και μετά από τις τελευταίες τροποποιήσεις με τον 2548/99, η ποικιλία αυτή συνιστάται στους Νομούς Αργολίδας, Αρκαδίας, Αττικής, Βοιωτίας, Ευβοίας, Κορινθίας και Λακωνίας και επιτρέπεται προσωρινά στους Νομούς Αιτωλοακαρνανίας, Δράμας, Ηλείας, Λαρίσης, Λασιθίου και Φλωρίνης.

4.1.1 Αμπελογραφικοί χαρακτήρες

Το φύλλο είναι μέτριο έως μεγάλο, σφηνοειδές, πεντάκολλο. Το έλασμά του είναι κυματοειδές, παχύ, βαθυπράσινο με ελαφρά πομφολύγωση και λείο στην άνω επιφάνεια. Η κάτω επιφάνεια του ελάσματος είναι φαιοπράσινου χρώματος και φέρει βαμβακοειδή χνοασμό. Ο μισχικός κόλπος είναι κλειστός, σχήματος V και με επικαλυπτόμενους λοβούς.

Η σταφυλή είναι συνήθως μεσαίου μεγέθους, μέσου βάρους 500 gr, πυκνόραγη και κωνικού ή κυλινδροκωνικού σχήματος. Ενίοτε παρατηρούνται και περυγωτά σταφύλια. Ο ποδίσκος είναι βραχύς, κατά κανόνα ξυλοποιείται και αποκόβεται δυσχερώς.

Η ράγα είναι μικρού έως μεσαίου μεγέθους, βάρους περίπου 2,6 g, σφαιρικού και ενίοτε ωοειδούς σχήματος. Ο φλοιός της είναι παχύς, ανθεκτικός, κυανομέλανου χρωματισμού, πλούσιος σε ανθοκυάνες και καλυμμένος με άφθονη ανθηρότητα. Η σάρκα είναι άχρωμη, εύχυμη, μαλακή, γλυκιάς και ελαφρώς υπόξινης γεύσης. Κάθε ράγα φέρει δύο με τρία γίγαρτα, μετρίου μεγέθους, απιοειδούς σχήματος και με παχύ ράμφος.



Οι ράγες αντιπροσωπεύουν το 95,57% του βάρους της σταφυλής, ενώ οι φλοιοί μαζί με τα γίγαρτα αντιπροσωπεύουν το 9,2% του βάρους των ραγών (Σταυρακάκης, 2009, Σπινθηροπούλου, 2001).

4.1.2 Ιδιότητες και καλλιεργητική συμπεριφορά

Το Αγιωργίτικο είναι ποικιλία μετρίως ζωηρή και εύρωστη, γόνιμη και πολύ παραγωγική. Φέρει, συνήθως, δύο σταφύλια ανά καρποφόρο βλαστό, κυρίως στον τέταρτο με πέμπτο κόμβο, ενώ πολλές φορές παρατηρούνται μέχρι και τέσσερα σταφύλια ανά βλαστό. Ο τυφλός οφθαλμός είναι γόνιμος.

Παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στο οίδιο και τις ιώσεις, ενώ δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στον περονόσπορο. Ευδοκίμει σε εδάφη μέσης μηχανικής σύστασης, γόνιμα, βαθιά και καλά στραγγιζόμενα. Δεν είναι ιδιαίτερα ανθεκτική στην ξηρασία και την έλλειψη καλλίου στο έδαφος. Παρουσιάζει ικανοποιητική συμβίωση με τα χρησιμοποιούμενα στην Ελλάδα αντιφυλλοξηρικά υποκείμενα αμπέλου. Δεν εμφανίζει ανθεκτικότητα στους ανουξιάτικους παγετούς.

Τα πλέον κατάλληλα σχήματα μόρφωσης για την ποικιλία είναι το κυπελλοειδές (με ύψος κορμού 20 με 40 cm) και το αμφίπλευρο γραμμοειδές Royat (με ύψος κορμού 50 cm και ύψος βλαστικού τοίχους 120 με 150 cm). Στα γραμμοειδή διαμορφώνονται συνήθως 6 βραχίονες ανά πρέμνο, ενώ στα χαμηλά κύπελλα 4 με 5. Το Αγιωργίτικο είναι μια ποικιλία, η οποία συμπεριφέρεται καλύτερα σε πυκνές φυτεύσεις με καταλληλότερη την πυκνότητα φύτευσης των 400 με 500 πρέμνων ανά στρέμμα. Το κλαδεύμα καρποφορίας που δέχεται είναι βραχύ (στους 1-2 οφθαλμούς).

Η βλάστηση ξεκινά περί το τέλος Μαρτίου, ενώ η πλήρης ωρίμανση του φορτίου συμβαίνει μετά τα μέσα του Σεπτεμβρίου. Ο χρόνος ωρίμανσης επηρεάζεται άμεσα το υψόμετρο της περιοχής όπου καλλιεργείται η ποικιλία, με αποτέλεσμα να έχει κάποιες διακυμάνσεις. Έτσι, η ποικιλία παρουσιάζει πέραν του ενός βαθμού τεχνολογική ωριμότητα και χαρακτηρίζεται «πολυδυναμική».

Για την περιοχή της Αττικής, ο χρόνος ωρίμανσης παρατηρείται κατά τα μέσα του Σεπτεμβρίου, ενώ για την αμπελουργική ζώνη Ο.Π.Α.Π. της Νεμέας ο χρόνος ωρίμανσης συντελείται περί τα μέσα Σεπτεμβρίου, στις πεδινές περιοχές, μέχρι τα μέσα Οκτωβρίου, στις πιο ορεινές. Το υψόμετρο πέρα από το χρόνο ωρίμανσης, καθορίζει και την ποιότητα των σταφυλών και των παραγόμενων οινικών προϊόντων.

Η μέση στρεμματική απόδοση της ποικιλίας είναι γύρω στα 1000 με 1200 κιά ανά στρέμμα. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί και αποδόσεις της τάξης των 2500κ/στρ για νέους και πεδινούς αμπελώνες με γραμμικά σχήματα μόρφωσης (Σταυρακάκης, 2009, Σπινθηροπούλου, 2001).

4.2 Η αμπελουργική ζώνη Ο.Π.Α.Π. «Νεμέα»

Αναμφισβήτητα, η Νεμέα, πέρα από «πατρίδα» του Αγιοργίτικου, είναι η πλέον πολυσηζητημένη αμπελουργική περιοχή της Πελοποννήσου. Οινόφιλοι και λάτρεις των οίνων της γηγενούς ποικιλίας την αποκαλούν «μικρή Βουργουνδία».

Η αμπελουργική ζώνη παραγωγής οίνων Ο.Π.Α.Π. «Νεμέα» οριοθετήθηκε το 1971 με το Β.Δ. 539/71, με το οποίο αναγνωρίστηκε η ονομασία προέλευσης «Νεμέα» για δύο τύπους ερυθρών οίνων: ξηρό και γλυκό, ποικιλίας Αγιοργίτικο, ενώ πρόσφατα αναγνωρίστηκε ομοίως και για τον ημίγλυκο. Είναι η μεγαλύτερη αμπελουργική ζώνη παραγωγής οίνων Ο.Π.Α.Π. στην Ελλάδα, αφού καλύπτει πλέον είκοσι δύο χιλιάδες στρέμματα αμπελώνων και περιλαμβάνει δεκαέξι συνολικά κοινότητες των Νομών Κορινθίας και Αργολίδας.

Η ζώνη χαρακτηρίζεται από έντονο πολυμορφισμό των εδαφικών και κλιματικών συνθηκών, οι οποίες συνειγορούν σε μια αισθητή διαφοροποίηση των γλευκογραφικών χαρακτήρων και της ποιότητας των παραγόμενων οίνων. Τα εδάφη είναι αργιλοπηλώδη, βαθιά, με καλή στράγγιση και γονιμότητα, ενώ η περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο ποικίλλει. Το κλίμα της περιοχής χαρακτηρίζεται από ημίξηρο έως ύφυγρο, με ετήσιο μέσο όρο βροχοπτώσεων τα 700 με 800 mm. Εμφανίζει υψηλό ηλιοθερμικό δυναμικό και μέση ετήσια θερμοκρασία μεταξύ 16 και 18 °C.

Χαρακτηριστική είναι η έντονη υψομετρική διακύμανση που παρατηρείται στην αμπελουργική ζώνη παραγωγής οίνων Ο.Π.Α.Π. «Νεμέα». Το υψόμετρο κυμαίνεται από 200-850 m. Οι μεγάλες αυτές διαφορές καθορίζουν και την πορεία ωρίμανσης των σταφυλών και τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες των παραγόμενων οίνων. Σε μελέτη που έγινε από το Ινστιτούτο Οίνου Αθηνών, οι αμπελώνες της ζώνης κατατάσσονται σε τρεις ομάδες με βάση το υψόμετρο.

Η πρώτη ομάδα καλύπτει αμπελώνες σε υψόμετρο 550-850 m. Η ωρίμανση καθυστερεί πολύ σε σχέση με τους άλλους αμπελώνες και πολλές φορές η σταφυλική παραγωγή δεν κατορθώνει να φτάσει τον βαθμό τεχνολογικής ωριμότητας για οίνους ερυθρούς Ο.Π.Α.Π. Νεμέα.

Στην δεύτερη ομάδα, περιλαμβάνονται οι αμπελώνες που βρίσκονται σε υψόμετρο 320-550 m. Από τους αμπελώνες αυτούς προέρχονται συνήθως ερυθροί οίνοι υψηλής ποιότητας. Από πλευράς ωρίμανσης, δεν αντιμετωπίζουν προβλήματα, αντίθετα, θεωρούνται από τους πιο πρώιμους.

Η τρίτη ομάδα περιλαμβάνει τους πεδινούς αμπελώνες, οι οποίοι βρίσκονται σε υψόμετρο 200-320 m. Οι αμπελώνες αυτοί παρουσιάζουν σημαντική ανομοιομορφία στα χαρακτηριστικά τους και κατ'επέκταση στη ποιότητα των παραγόμενων οίνων.

4.2.1 Ο οίνος «Αγιωργίτικο»

Ένα κρασί από την ποικιλία Αγιωργίτικο, ανεξάρτητα από το αν είναι Ο.Π.Α.Π. «Νεμέα» ή όχι, διαμορφώνει το χαρακτήρα του ανάλογα με το περιβάλλον του «σπιτιού» του, το αμπελοτόπι.

Το υψόμετρο αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτήρων ενός οίνου από Αγιωργίτικο, καθώς επιδρά στον αλκοολικό τίτλο, την οξύτητα, τη φαινολική σύσταση και το άρωμα. Οι μεγάλες υψομετρικές διαφορές που χαρακτηρίζουν την αμπελουργική ζώνη της Νεμέας, αλλά και οι διαφορές στο ανάγλυφο και τη σύσταση του εδαφούς των αμπελώνων, οδηγούν σε σταφυλική παραγωγή και, κατ' επέκταση, σε οίνους με διαφορετικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Από τους αμπελώνες της πρώτης ζώνης (υψόμετρο 550-850 m) προκύπτουν οίνοι ερυθροί φρέσκοι ή ερυθρωποί (ροζέ), με πλούσια αρώματα φρέσκων φρούτων και λουλουδιών, με τονισμένη οξύτητα και χωρίς υψηλό αλκοολικό τίτλο. Οι χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά τη διάρκεια του τρυγητού, ο οποίος εκ των πραγμάτων είναι πάντα όψιμος, οδηγούν σε σταφυλική παραγωγή με αρκετά μεγάλη συγκέντρωση οξέων (τρυγικού, μηλικού κ.ά.).

Από τους αμπελώνες της δεύτερης ζώνης (υψόμετρο 320-550 m) προκύπτουν ερυθροί οίνοι υψηλής ποιότητας, βαθύχρωμοι, με αρμονικούς γευστικούς χαρακτήρες. Οι αμπελώνες με χαμηλή στρεμματική απόδοση δίνουν σταφύλια, τα οποία με την ανάλογη μέθοδο οινοποίησης δίνουν εξαιρετικούς οίνους βαθιάς παλαιώσης, με σύνθετο μπουκέτο, αρμονικές γεύσεις, ισορροπημένη οξύτητα, πληθώρα ευγενών ταννινών και αρκετά υψηλούς αλκοολικούς τίτλους, συνήθως άνω του 13% vol έως και 14% vol.

Οι οίνοι που παράγονται από τους αμπελώνες της πεδινής ζώνης της Νεμέας (υψόμετρο 200-320m) χαρακτηρίζονται από μεγάλη ανομοιομορφία. Οι παραγόμενοι οίνοι μπορεί είτε να έχουν ιδιαίτερο ποιοτικό δυναμικό (βαθύ ερυθρό χρώμα, ισορροπημένη μαλακή γεύση, έντονα αρώματα), είτε να χαρακτηρίζονται ως ουδέτεροι, χωρίς σώμα, γυμνοί με όξινη και στυφή γεύση και φτωχοί σε αρώματα.

Αμπελώνες σε εδάφη καλά στραγγιζόμενα, με μικρή στρεμματική απόδοση δίνουν σταφύλια που ωριμάζουν πολύ σύντομα, χωρίς προβλήματα και από τα οποία προσφέρουν οίνους με υψηλό αλκοολικό τίτλο άνω των 14% vol έως και 15% vol. Η σύσταση των σταφυλιών αυτών προσφέρεται για την παραγωγή οίνων της κατηγορίας των vins de liquer. Γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο η ονομασία προέλευσης «Νεμέα», που είχε αναγνωριστεί εξ αρχής μόνο για τους ερυθρούς ξηρούς οίνους, επεκτάθηκε για να συμπεριλάβει και τους οίνους της κατηγορίας αυτής (VDN).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

5.1 Σχεδιασμός και στόχος του πειράματος

Στην παρούσα μεταπτυχική διατριβή γίνεται προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης της άρδευσης στη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών σταφυλών και οίνων της ποικιλίας Αγιωργίτικο, για δύο συνεχείς χρονιές (2007 και 2008).

Το νερό είναι ο βασικότερος παράγοντας που καθορίζει την κατεύθυνση που πρόκειται να πάρει το αμπέλι. Υψηλές δόσεις άρδευσης στρέφουν την καλλιέργεια σε αυξημένη παραγωγή, ενώ οι χαμηλές δόσεις οδηγούν μεν σε μικρότερη παραγωγή αλλά προς την κατεύθυνση της ποιότητας. Με στόχο την εκτίμηση ενός επιπέδου άρδευσης από το οποίο μπορεί να παραχθεί ένα κρασί πλούσιο σε σώμα και ικανό για παλαίωση, δημιουργήθηκαν συνθήκες υδατικού ελλείμματος, ώστε να οδηγήσουν το φυτό να παράξει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών την ίδια χρονική στιγμή που θα παράξει και τα σάκχαρα.

Εφαρμότηκαν τέσσερις επεμβάσεις ελλειμματικής άρδευσης: 0% (Λευκό), 30% (Κόκκινο), 50% (Κίτρινο) και 70% (Μπλέ) της εξατμισοδιαπνοής. Μέχρι τη φάση της άνθησης – καρπόδεσης, η καλλιέργεια αρδεύεται. Από εκεί και πέρα εφαρμόζονται οι συνθήκες υδατικού ελλείμματος.

Ο αμπελώνας, ηλικίας 10 ετών, βρίσκεται στην αμπελουργική ζώνη της Νεμέας σε υψόμετρο 300m, στην περιοχή Λεόντιο. Το έδαφος είναι αργιλώδες και βαθύ, ικανοποιητικής γονιμότητας και ικανότητας κατακράτησης νερού.

Από κάθε επέμβαση συλλέχτηκαν τέσσερα δείγματα. Η σταφυλική παραγωγή κάθε επέμβασης οινοποιήθηκε, σύμφωνα με τις αρχές της κλασσικής ερυθρής οινοποίησης. Για κάθε δείγμα και οίνο η εκάστοτε μέτρηση έγινε εις διπλούν ή εις τριπλούν.

Τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν στατιστικά, σύμφωνα με το πρόγραμμα στατιστικής ανάλυσης STATISTICA7. Χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση ANOVA για έναν παράγοντα, με επίπεδο σημαντικότητας $p < 0.05$.

5.2 Αναλύσεις στα δείγματα των ραγών

5.2.1 Μεταβολή του βάρους των ραγών

Προκειμένου για τη μέτρηση της μεταβολής του βάρους των ραγών και των μερών τους, δείγμα 100 ραγών ξεφλουδίζεται και στη συνέχεια λαμβάνεται το βάρος των φλοιών, της σάρκας και το βάρος και αριθμός των γιγάρτων. Οι μετρήσεις γίνονται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας.

Επιπλέον, υπολογίζεται η μεταβολή των λόγων:

- Φλοιοί/ράγα
- Σάρκα/ράγα
- Γίγαρτα/ράγα
- Φλοιοί και Γίγαρτα/ράγα

5.2.2 Μέτρηση της συγκέντρωσης των φαινολικών συστατικών

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των ανθοκυανών και των ολικών φαινολών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Pand P., 2005. Βάση της μεθόδου είναι η παραδοχή ότι σε pH 1,0 παρατηρείται πλήρης αποδιοργάνωση των μεμβρανών και ολική εκχύλιση των ανθοκυανών από τα χυμοτόπια των κυττάρων.

Σύμφωνα με την διαδικασία εφαρμογής της μεθόδου, δείγμα 50 ραγών ζυγίζεται και ομογενοποιείται (24.000rpm, για 30sec). 1g από αυτό μεταφέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα και προστίθενται 10mL υδατικού διαλύματος αιθανόλης (50% v/v, pH 2.0) και αφήνεται 1h για εκχύλιση, υπό ανάδευση. Μετά από φυγοκέντρηση, λαβάνεται 1mL και αραιώνεται με 10mL υδατικού διαλύματος HCl και μετά το πέρας 3 ωρών, λαμβάνονται οι οπτικές πυκνότητες στα 700, 520, 280 nm. Η πρώτη απορρόφηση λαμβάνεται προκειμένου για την εξασφάλιση αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων (όταν 700nm>0,01 τότε το αποτέλεσμα δεν είναι έγκυρο).

Οι υπολογισμοί έχουν ως εξής:

Ανθοκυάνες (χρώμα) ανά ράγα (mg/ράγα):

$$= \frac{A_{520}}{500} \times \text{συντελεστή αραιώσεως} \times \frac{\text{τελικός όγκος εκχύλισης (mL)}}{100} \times$$

$$\times \frac{\text{βάρος 50 ραγών (g)}}{\text{βάρος δείγματος που εκχυλίστηκε (g)}} \times \frac{1000}{50}$$

Ανθοκυάνες (χρώμα) ανά γραμμάριο ράγας (mg/g ράγας) :

$$= \frac{\text{Χρώμα ανά ράγα (mg)}}{\text{μέσο βάρος 50 ραγών (g)}}$$

Ολικά φαινολικά συστατικά ανά ράγα (μονάδες απορρόφησης (au)/ράγα) :

$$= A 280 \times \text{συντελεστή αραίωσης} \times \frac{\text{τελικός όγκος εκχύλισης (mL)}}{100} \times$$

$$\times \frac{\text{βάρος 50 ραγών (g)}}{\text{βάρος δείγματος που εκχυλίστηκε (g)}} \times \frac{1}{50}$$

Ολικά φαινολικά συστατικά ανά γραμμάριο ράγας (μονάδες απορρόφησης (au)/g ράγας) :

$$= \frac{\text{Ολικά φαινολικά συστατικά ανά ράγα (μονάδες απορρόφησης (au))}}{\text{μέσο βάρος 50 ραγών (g)}}$$

5.2.3 Ανθοκυάνες φλοιών με τη μέθοδο HPLC

Από τις ανθοκυάνες προσδιορίστηκε μόνο ο μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης, όπως περιγράφεται από τους Kallithraka et al. (2005).

Σύμφωνα με τη μέθοδο, οι φλοιοί 100 ραγών , μετά από λυοφιλίωση, εκχυλίζονται για 48 ώρες, υπό ανάδευση, σε διάλυμα HCl 1% σε MeOH. Η εκχύλιση επαναλαμβάνεται δύο ακόμη φορές. Το εκχύλισμα συλλέγεται και αραιώνεται κατά το 1/3 με υδατικό διάλυμα HCl 0,1N. Φιλτράρεται από φίλτρα 0,45μm και αναλύεται από HPLC.

Ο εξοπλισμός της HPLC αποτελείται από μια αντλία Jasco PU-980, στήλη Nova-Pack C₁₈, 4 μm, διαστάσεων 47,6x250mm και έναν ανιχνευτή υπεριώδους-ορατού. Η ανάλυση εκτελέστηκε με ρυθμό ροής 1 ml/min, με όγκο δείγματος 30 μL, στα 520 nm και με το ακόλουθο πρόγραμμα έκλυσης: 95% διαλύτης A για 1 min, μετά από 95% σε 50% μέσα σε 26 min, από 50% σε 5% σε 29 min, όπου και διατηρήθηκε ισοκρατικά για επιπλέον 3 min και τέλος σε 95% στα 38 min όπου και

παρέμεινε μέχρι το τέλος της διαδικασίας. Ο διαλύτης Α ήταν 10% (v/v) φορμικό οξύ και ο διαλύτης Β ήταν μεθανόλη.

Η ταυτοποίηση της μαλβιδίνης βασίζεται στην σύγκριση των τιμών κατακράτησης των κορυφών που προσδιορίστηκαν με τις κορυφές των πρότυπης ουσίας σε (UV) Vis on-line spectral data. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε μέσω πρότυπης καμπύλης αναφοράς, η χάραξη της οποίας γίνεται με διαλύματα μαλβιδίνης γνωστών συγκεντρώσεων.

5.2.4 Ταννίνες φλοιών και γιγάρτων

Η μέθοδος προσδιορισμού των ταννινών των φλοιών και των γιγάρτων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από τους Habertson et al. (2002). Η μεθοδολογία της ανάλυσης των ταννινών των ραγών στηρίζεται στην ταυτόχρονη καθίζηση του BSA (Bovine serum albumin) και του ενζύμου αλκαλική φωσφατάση, το οποίο συμμετέχει στην υδρόλυση των φωσφορικών εστέρων. Ο βαθμός της δράσης της αλκαλικής φωσφατάσης φαίνεται να είναι ανάλογος του ποσοστού των ταννινών που εμπεριέχει το εκάστοτε δείγμα. Συνεπώς, ο προσδιορισμός της συγκεντρώσεως των ταννινών σε ένα άγνωστο δείγμα μπορεί να προσδιοριστεί έμμεσα μέσω του προσδιορισμού της δράσης της αλκαλικής φωσφατάσης.

Για τη συγκεκριμένη ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν 20 ράγες, οι οποίες αφού ζυγίστηκαν, αποφλοιώθηκαν προσεχτικά και οι φλοιοί και τα γίγαρτα συλλέχθηκαν, ζυγίστηκαν και εκχυλίστηκαν χωριστά. Η μέτρηση γίνεται με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού στα 510nm και χρησιμοποιώντας πρότυπη καμπύλη αναφοράς (+)-κατεχίνης (Habertson, J. F. et al., 2002). Οι τιμές των ταννινών των φλοιών και των γιγάρτων των ραγών λαμβάνονται από την καμπύλη αναφοράς και συνεπώς εκφράζονται σε mg κατεχίνης (Habertson, J. F. et al., 2002).

5.3 Αναλύσεις στους οίνους

5.3.1 Ένταση-Απόχρωση

Για τον προσδιορισμό της έντασης και της απόχρωσης του χρώματος των οίνων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Glories (1984), κατά την οποία λαμβάνονται οι απορροφήσεις σε μήκος κύματος 420, 520 και 620 nm, από φασματοφωτόμετρο υπεριώδους - ορατού. Η ένταση του χρώματος είναι το άθροισμα και των τριών απορροφήσεων, ενώ η απόχρωση είναι ο λόγος της απορρόφησης στα 420 nm προς αυτής στα 520 nm.

Το χρώμα των ερυθρών οίνων είναι το άθροισμα των χρωμάτων κίτρινου, κόκκινου και κυανού. Τα φάσματα απορρόφησης τους παρουσιάζουν ένα μέγιστο

στα 520 nm, το οποίο ελαττώνεται με την παλαίωση, και ένα ελάχιστο στα 420 nm, που κατά την παλαίωση αυξάνει ή παραμένει σταθερό.

Τα 420 nm είναι χαρακτηριστικό μήκος κύματος του κίτρινου χρώματος, το οποίο οφείλεται στις συμπυκνωμένες ταννίνες και αυξάνει με τον πολυμερισμό και την οξειδωση των μορίων αυτών. Τα 520 nm είναι χαρακτηριστικό μήκος κύματος του κόκκινου χρώματος και οφείλεται στο καθαρό ερυθρό χρώμα των ελεύθερων ανθοκυανών που βρίσκονται υπό τη μορφή φλαβυλίου. Η απορρόφηση στα 620 nm εκφράζει το κυανό χρώμα των νέων ερυθρών οίνων, το οποίο οφείλεται στις ανθοκυάνες όταν αυτές βρίσκονται με τη μορφή της άνυδρης βάσης.

Η ένταση αντιπροσωπεύει την ποσότητα του χρώματος και παρουσιάζει μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των ποικιλιών. Είναι καθαρός αριθμός και οι τιμές της κυμαίνονται από 0.3 έως 1.8. Η απόχρωση αντιπροσωπεύει την εξέλιξη του χρώματος προς το πορτοκαλί και εκφράζει το βαθμό οξειδωσης των οίνων. Όσο πιο οξειδωμένος είναι ο οίνος, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της απόχρωσης. Οι νέοι οίνοι παρουσιάζουν τιμές απόχρωσης μεταξύ 0.5 – 0.7 που αυξάνονται κατά την παλαίωση, φθάνοντας σε ένα ανώτερο όριο, περίπου 1.2-1.3 (Χαρβαλιά, Α. και Μπενά-Τζούρου, Ειρ., 1982, Ribéreau-Gayon, P. et al., 2006, Κουράκου, Σ., 1998).

5.3.2 Ολικά φαινολικά συστατικά

Για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολικών συστατικών των οίνων εφαρμόστηκε η μέθοδος του Δείκτη Ολικών Φαινολών (ΔΦΟ) των Flanzky και Roux (1958) και Ribéreau-Gayon (1966), καθώς και η μέθοδος Folin-Ciocalteu, όπως περιγράφεται από τους Waterman and Mole (1994).

5.3.2.1 Δείκτης Ολικών Φαινολικών (Δ.Φ.Ο.)

Ο Δείκτης Ολικών Φαινολών αποτελεί μια γρήγορη και εύκολη ένδειξη των ολικών φαινολικών συστατικών που βρίσκονται στον οίνο. Γίνεται εφαρμογή της μεθόδου ΔΦΟ όπως περιγράφεται από τους Flanzky και Roux (1958) και Ribéreau-Gayon (1966), βάσει της οποίας μετράται η απορρόφηση δείγματος ερυθρού οίνου αραιωμένου 100 φορές με αποσταγμένο νερό, σε μήκος κύματος 280nm του υπεριώδους φωτός. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως «δείκτης ολικών φαινολικών» πολλαπλασιάζοντας την απορρόφηση επί 100.

Βέβαια, αν και οι βενζολικοί πυρήνες έχουν τη μέγιστη απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος, ορισμένα μόρια, όπως τα κινναμωμικά οξέα και οι χαλκόνες, δεν παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης στο ίδιο μήκος κύματος. Παρόλα αυτά, αφού τα μόρια αυτά απαντώνται στον οίνο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, το σφάλμα της μέτρησης θεωρείται αμελητέο. Η τιμή του δείκτη ολικών φαινολών κυμαίνεται από 6 έως 120 (Ribéreau-Gayon, P. et al., 2006).

5.3.2.2 Μέθοδος Folin – Ciocalteu

Η μέθοδος βασίζεται στην οξείδωση των φαινολών σε αλκαλικό περιβάλλον με μίγμα φωσφοροβόλφραμικού και φωσφορομολυβδαινικού οξέος. Την ίδια αντίδραση δίνουν και άλλα συστατικά, όπως τα ανάγοντα σάκχαρα και τα νουκλεϊνικά οξέα, χωρίς να δημιουργείται πρόβλημα όταν η μέθοδος εφαρμόζεται σε ξηρούς οίνους, όπου η περιεκτικότητα σε ανάγοντα σάκχαρα είναι της τάξης των 20 mg/L, οπότε η συνεισφορά τους στην τιμή της μέτρησης μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Όπως περιγράφεται από τους Waterman and Mole (1994), σε 1mL οίνου, αραιωμένου 1/10, προστίθενται 10 ml διαλύματος άνυδρου ανθρακικού νατρίου 20% και 5 mL αντιδραστήριου FOLIN-CIOCALTEU πρόσφατα αραιωμένου σε 10%. Κατά τον ίδιο τρόπο ετοιμάζεται το τυφλό με αποσταγμένο νερό αντί οίνου. Μετά από παραμονή δύο ωρών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μετριέται η απορρόφηση του διαλύματος στα 750 nm σε κυψελίδες πάχους 10 mm. Το αποτέλεσμα εκφράζεται είτε ως δείκτης FOLIN-CIOCALTEU (F-C) δια πολλαπλασιασμού της απορρόφησης επί 20 και επί την αραιώση, είτε ως mg/L γαλλικού οξέος που προκύπτουν από την καμπύλη αναφοράς, η χάραξη της οποίας γίνεται με διαλύματα γαλλικού οξέος γνωστών συγκεντρώσεων (0 – 50 – 100 – 250 – 500 mg γαλλικού οξέος/L) (Χαρβαλιά, Α. και Μπενά-Τζούρου, Ειρ., 1982, Ribéreau-Gayon, P. et al., 2006).

5.3.3 Ολικές ανθοκυάνες

Ο προσδιορισμός των ολικών ανθοκυανών γίνεται με τη μέθοδο που περιγράφεται από τους Ribéreau-Gayon and Stonestreet (1965). Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ιδιότητα των ανθοκυανών να δίνουν με το ιόν HSO_3^- άχρωμες ενώσεις. Μετά από προσθήκη ικανής περίσσειας όξινου θειικού άλατος, η αλλαγή του χρώματος του οίνου είναι ανάλογη προς την περιεκτικότητα των ανθοκυανών.

Συγκεκριμένα, σε κωνική φιάλη μεταφέρονται 1 mL οίνου, 10 mL αλκοολικού διαλύματος HCl 1% και 20 mL υδατικού διαλύματος HCl 2%. Από το παρασκευασθέν αυτό κύριο διάλυμα, μεταφέρονται σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες από 10mL και προστίθενται 4 mL αποσταγμένου νερού στον ένα (A1) και 4mL NaHSO₃ στον άλλο (A2). Μετά από χρόνο 20 min μετρώνται οι απορροφήσεις σε μήκος κύματος 520nm και το αποτέλεσμα δίνεται από τη σχέση $(A1 - A2) \cdot 875$ και εκφράζεται σε mg/L (Ribéreau-Gayon, P. et al., 2006).

5.3.3.1 Προσδιορισμός της μαλβιδίνης με τη μέθοδο HPLC

Προσδιορίστηκε η συγκέντρωση της μαλβιδίνης, όπως περιγράφεται από τους Kalithraka S. et al. (2005).

5.3.4 Ταννίνες

Για τον προσδιορισμό των ταννινών εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι:

- η μέθοδος Ribereau-Gayon and Stonestreet (1966) και
- η μέθοδος Harbertson et al. (2002).

Η πρώτη μέθοδος στηρίζεται στην ιδιότητα των ταννινών να μετατρέπονται σε ανθοκυάνες με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον. Κατ' αυτήν, ορισμένη ποσότητα οίνου αραιώνεται με αποσταγμένο νερό, στη συνέχεια θερμαίνεται σε υδατόλουτρο μετά από προσθήκη πυκνού HCl, για ορισμένο χρόνο. Όμοιο δείγμα ετοιμάζεται αλλά σεν υπόκειται σε θέρμανση.

Στη διάρκεια του βρασμού, οι ταννίνες μετατρέπονται σε ανθοκυανιδίνες και, επομένως, το δείγμα που έχει θερμανθεί περιέχει τις αρχικές ανθοκυάνες και τις ανθοκυάνες που σχηματίστηκαν από την υδρόλυση των ταννινών. Το δείγμα που δεν θερμάνθηκε περιέχει μόνο τις αρχικές ανθοκυάνες. Η διαφορά τους δίνει τις ανθοκυάνες που σχηματίστηκαν.

Αφού πραγματοποιηθεί ο βρασμός, μετρώνται οι οπτικές πυκνότητες των δύο δειγμάτων στα 550 nm. Η διαφορά των απορροφήσεων είναι ανάλογη το ποσό των ταννινών.

Η δεύτερη μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι η μέθοδος Harbertson et al. (2002), κατά την οποία γίνεται έμμεσος προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ταννινών σε ένα δείγμα οίνου μέσω του προσδιορισμού της δράσης του ενζύμου αλκαλική φωσφατάση.

Για τη συγκεκριμένη ανάλυση, μετά την αραίωση του δείγματος σε πρότυπο ρυθμιστικό διάλυμα ακολουθήθηκε η διαδικασία για την ανάλυση των ταννινών των φλοιών, όπως περιγράφεται στην παράγραφο X. Η μέτρηση έγινε σε φασματοφωτόμετρο στα 510nm και μέσω της πρότυπης καμπύλης Harbertson et al. (2002), λαμβάνεται το ποσό των ταννινών και εκφράζεται σε mg κατεχίνης.

5.3.5 Κατεχίνες

Οι κατεχίνες προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από τις Χαρβαλιά και Μπενά-Τζούρου (1982).

Η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση της βανιλίνης με τον πυρήνα της φλωρογλυκίνης των κατεχινών, προς σχηματισμό ενώσεων ερυθρής χροιάς που προσδιορίζονται φωτομετρικά στα 500nm. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των κατεχινών χαράσσεται πρότυπη καμπύλη κατεχίνης και τα αποτελέσματα

εκφράζονται ως mg/L κατεχίνης. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το ότι με τη βανιλίνη αντιδρούν και άλλες ενώσεις του οίνου που έχουν πυρήνα φλωρογλυκίνης (Χαρβαλιά, Α. και Μπενά-Τζούρου, Ε., 1982).

5.3.6 Δείκτης ιονισμού

Ο δείκτης ιονισμού προσδιορίζεται με τη μέθοδο Glories et al. (1978), η οποία βασίζεται στην ιδιότητα των ανθοκυανών να μετατρέπονται στην έγχρωμη μορφή των φλαβυλίων σε ισχυρά όξινα περιβάλλον.

Σύμφωνα με τη μέθοδο, το δείγμα του οίνου αποχρωματίζεται μετά από προσθήκη διαλύματος NaHSO_3 (δε μεταβάλλεται το pH οίνου) και μετά από προσθήκη διαλύματος HCl , (pH οίνου 1,15). Η μέτρηση γίνεται σε φασματοφωτόμετρο στα 520 nm. Το αποτέλεσμα προκύπτει από τις διαφορές των απορροφήσεων μεταξύ των αποχρωματισμένων και μη δειγμάτων (σε pH οίνου) (D1) και των αντίστοιχων αποχρωματισμένων και μη δειγμάτων σε pH 1,15 (D2).

Το μέγεθος D1 δίνει τη συμμετοχή των χρωματισμένων ανθοκυανών, ενώ το μέγεθος D2 δίνει το σύνολο των ανθοκυανών. Ο βαθμός ιονισμού των ανθοκυανών δίνεται από τη σχέση: $(D1/D2)*100$ και εκφράζει το ποσοστό των ολικών ανθοκυανών (ελεύθερων και ενωμένων) που βρίσκονται σε έναν οίνο υπό την ερυθρή τους μορφή (φλαβύλια) και είναι υπεύθυνες για τον ερυθρό χρωματισμό του.

Στους νέους οίνους, οι τιμές του Δείκτη Ιονισμού κυμαίνονται από 10-30%. Κατά την παλαίωση αυξάνονται έως και 80-90%.

5.3.7 Δείκτης υδροχλωρικού οξέος

Ο δείκτης υδροχλωρικού οξέος εκφράζει το ποσοστό των πολυμερισμένων ταννινών που υπάρχουν στο κρασί και αποτελεί δείκτη ικανότητας παλαίωσης του οίνου. Ο προσδιορισμός αυτού του δείκτη γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο του Glories (1978) και στηρίζεται στην ιδιότητα των πολυμερισμένων ταννινών να καταβυθίζονται σε ισχυρά όξινο με υδροχλωρικό οξύ περιβάλλον. Η ταχύτητα καταβύθισης εξαρτάται από τον βαθμό πολυμερισμού των ταννινών. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μέθοδο απαιτείται αναμονή 7ώρες για την επίτευξη της καθίζησης. Ο Δείκτης υδροχλωρικού οξέος δίνεται από την διαφορά των φαινολικών (μέτρηση στα 280nm με φασματοφωτόμετρο) πριν και μετά την καταβύθισή τους.

Οι τιμές του δείκτη κυμαίνονται από 5 έως 40. Σε τιμές κάτω από 35-40 οι ταννίνες του οίνου καταβυθίζονται, οπότε η τιμή μειώνεται. Στην αρχή της παλαίωσης σε βαρέλι, ένας πολύ ελαφρύς οίνος έχει χαμηλή τιμή, μεταξύ 5 και 10. Αντίθετα, ο οίνος που είναι κατάλληλος για παλαίωση έχει τιμή 10-25, ενώ ο οίνος που έχει υψηλή συγκέντρωση σε πολύ έντονα πολυμερισμένα φαινολικά συστατικά έχει τιμή μεγαλύτερη από 25 (Ribéreau-Gayon, P. et al., 2006).

5.3.8 Δείκτης αιθανόλης

Ο δείκτης αιθανόλης είναι μια ένδειξη του ποσοστού των ταννινών που είναι ενωμένες με πολυσακχαρίτες και αποτελεί δείκτη λιπαρότητας του οίνου. Ο προσδιορισμός αυτού του δείκτη γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο του Glories (1978) και βασίζεται στην ιδιότητα των πολυσακχαριτών να είναι αδιάλυτοι στην αιθυλική αλκοόλη, οπότε σε υψηλές συγκεντρώσεις αλκοόλης καταβυθίζονται παρασέρνοντας μαζί τους και τις ταννίνες με τις οποίες είναι ενωμένοι. Η διαφορά των φαινολικών συστατικών (μέτρηση στα 280nm με φασματοφωτόμετρο) πριν και μετά την καταβύθιση τους με αλκοόλη δίνει τον δείκτη αιθανόλης. Για την επίτευξη της καταβύθισης των πολυσακχαριτών απαιτείται αναμονή του δείγματος για μια ημέρα. Οι τιμές του δείκτη κυμαίνονται από 2-30 και εξαρτώνται από την ποικιλία, αλλά κυρίως την τεχνική της οινοποίησης.

5.3.9 Δείκτης ζελατίνης

Ο Δείκτης Ζελατίνης προσδιορίζεται με τη μέθοδο του Glories (1974, 1978) και αποτελεί δείκτη στυπτικότητας των οίνων. Βασίζεται στην ικανότητα των ταννινών να αντιδρούν με πρωτεΐνες, σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα. Γίνεται ουσιαστικά με τη μέτρηση των ταννινών (σύμφωνα με τη μέθοδο Ribereau-Gayon and Stonestreet, 1966) ενός δείγματος οίνου, στο οποίο έχει προστεθεί πυκνό διάλυμα ζελατίνης (πρωτεΐνη) και ενός χωρίς. Η διαφορά τους δίνει το ποσό των ταννινών που δεσμεύτηκαν από την πρωτεΐνη. Για τη συνένωση των ταννινών με τις πρωτεΐνες απαιτείται αναμονή 3 ημερών.

Οι τιμές του Δείκτη Ζελατίνης κυμαίνονται από 25 έως 80, ανάλογα με την προέλευση του οίνου και την οινοποιητική μέθοδο. Μια υψηλή τιμή του, πάνω από το 60 φανερώνει την παρουσία ιδιαίτερα δραστικών ταννινών, οι οποίες ευθύνονται για δημιουργία στυπτικότητας και σκληρότητας. Αντίθετα, μια χαμηλή τιμή, κατώτερη από 35-40, σημαίνει πως ο οίνος στερείται σώματος και μπορεί να αποτελέσει την αιτία δημιουργίας πλαδαρότητας και πικράδας. Τέλος, μέσες τιμές, που κυμαίνονται από 40 έως 60, καταδεικνύουν πως οι ταννίνες είναι αρκετά δραστικές, αλλά οι οίνοι μπορεί να έχουν σώμα ή να είναι επιθετικοί και ανεπαρκείς (Ribéreau-Gayon, P. et al., 2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

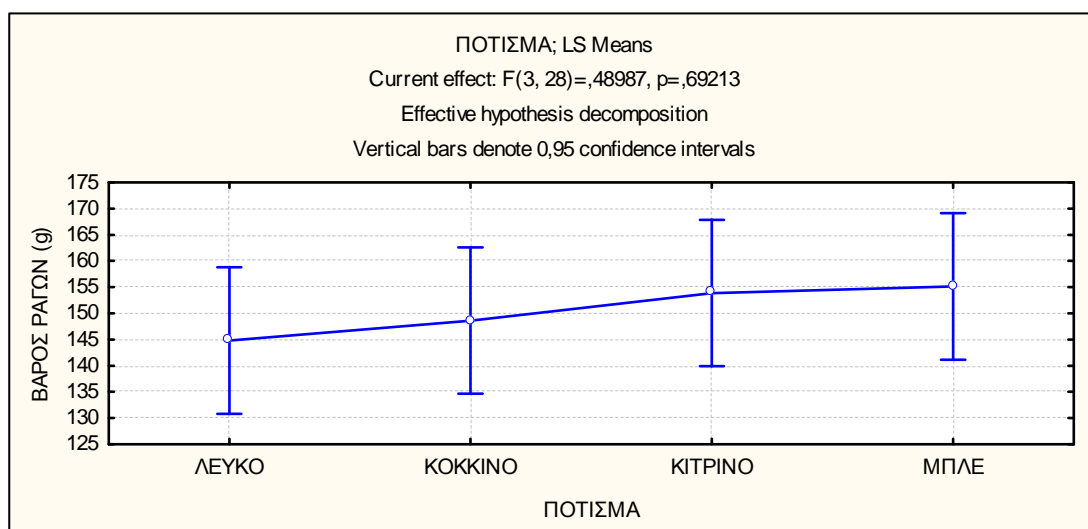
6.1 Αποτελέσματα αναλύσεων στις ράγες των σταφυλών

6.1.1 Μεταβολή του βάρους των ραγών

Σε περίπτωση υδατικού ελλείμματος, οι ράγες έχουν μικρότερο βάρος σε σχέση με τις ράγες των πρέμων που δέχτηκαν κάποιο επίπεδο άρδευσης. Πράγματι, όπως υποδηλώνει και ο Πίνακας 1 (Παράρτημα I), τα πρέμνα που δέχτηκαν ελάχιστη ή καθόλου άρδευση έδωσαν σταφυλές, των οποίων οι ράγες εμφανίζουν τις χαμηλότερες τιμές βάρους. Αντίστοιχα, τα πρέμνα που δέχτηκαν μεγαλύτερο επίπεδο άρδευσης έδωσαν ράγες με μεγαλύτερη τιμή βάρους.

Για τις χρονιές 2007 και 2008, τα απότιστα και τα λιγότερο ποτισμένα πρέμνα φέρουν σταφυλές με μικρότερες τιμές βάρους ραγών σε σχέση με τα πλέον ποτισμένα (Διαγράμματα 1&2, Παράρτημα II). Ωστόσο, οι τιμές δεν έχουν στατιστική διαφορά μεταξύ τους. Σημειώνεται ότι τα δείγματα των ραγών του 2008 για κάθε επίπεδο άρδευσης, ζύγιζαν περισσότερο από τα αντίστοιχά τους του έτους 2007 (Πίνακας 1, Παράρτημα I). Το έτος 2007, μεγαλύτερο βάρος ραγών παρατηρήθηκε στις σταφυλές των πρέμων που δέχτηκαν 50% πότισμα, ενώ κατά το έτος 2008 στις σταφυλές των πρέμων που δέχτηκαν 70% επίπεδο ποτίσματος.

Εξετάζοντας, συνολικά, τις δύο χρονιές, προκύπτει ότι με την αύξηση του επιπέδου άρδευσης τα πρέμνα δίνουν σταφυλές με μεγαλύτερες τιμές βάρους ραγών, χωρίς, ωστόσο, η διαφοροποίηση αυτή να είναι στατιστικώς σημαντική.



Διάγραμμα 6.1.1: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του βάρους των ραγών.

Την ίδια διαπίστωση έκαναν και οι Koundouras et al. (2006), οι οποίοι παρατήρησαν ότι η εφαρμογή ελλειμματικής άρδευσης δεν επηρέασε ιδιαίτερα το βάρος των ραγών της ποικιλίας Αγιωργίτικο. Κατέληξαν δε στο συμπέρασμα, ότι το μέγεθος των ραγών δεν επηρεάζεται τόσο από την εφαρμοζόμενη άρδευση, όσο από το χρόνο εφαρμογής της. Την ίδια άποψη ενστερνίζονται και οι ερευνητές Goodwin, I. και Jerie, P. (1989), οι οποίοι μελέτησαν το πως επηρεάζει η εφαρμογή ελλειμματικής άρδευσης την ποικιλία Chardonnay.

Σύμφωνα με πιο πρόσφατη έρευνα των Koundouras et al. (2009) στην ποικιλία Cabernet sauvignon, διαπιστώθηκε ότι η άρδευση επηρεάζει ισχυρά το μέγεθος των ραγών. Τα πρέμνα που δεν αρδεύτηκαν έδωσαν ράγες μικρότερου βάρους, σε σχέση με αυτά που δέχτηκαν κάποιο επίπεδο άρδευσης. Παρόμοια αύξηση του μεγέθους των ραγών διαπίστωσαν και οι Reynolds et al. (2005) στους αμπελώνες Concord και Niagara, ο Mc Carthy (2000) στις ράγες της ποικιλίας Shiraz και οι Peyrot des Gachons et al. (2005) στις ράγες της ποικιλίας Sauvignon blanc.

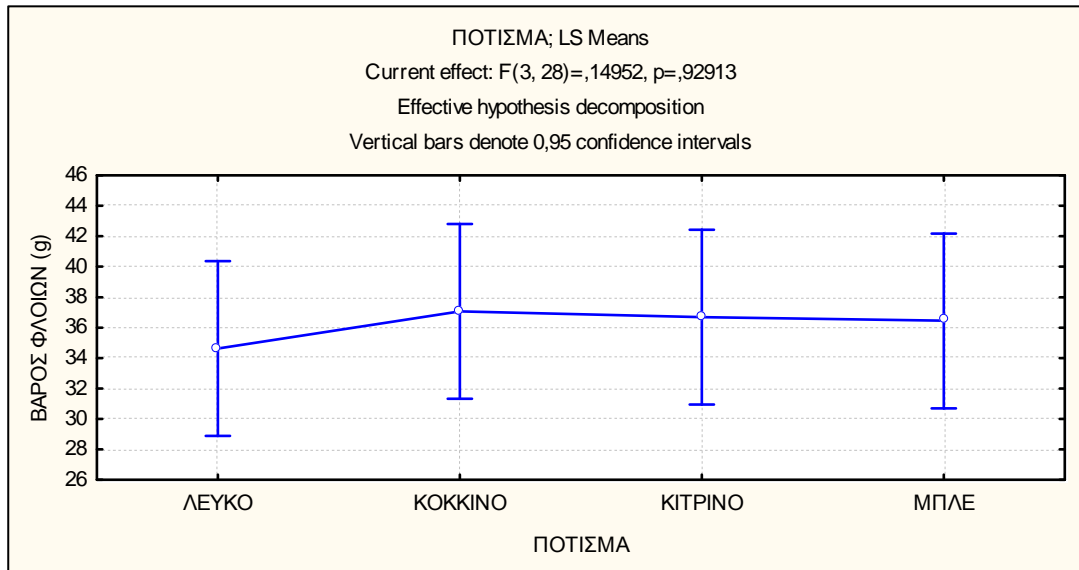
Οι Ojeda et al. (2001) υποστηρίζουν ότι η μείωση του βάρους των ραγών λόγω της μείωσης του διαθέσιμου νερού δεν οφείλεται στην μείωση της κυτταρικής διαίρεσης αλλά στην μείωση του μεγέθους του περικαρπίου. Υπογραμμίζουν επίσης, ότι η μείωση του όγκου των κυττάρων είναι μη αντιστρέψιμη ακόμα και αν τα πρέμνα αρδευτούν στο στάδιο της ωρίμανσης.

6.1.2 Μεταβολή του νωπού βάρους των φλοιών

Κατά την ανάλυση της μεταβολής του νωπού βάρους των φλοιών, παρατηρήθηκε ότι το έτος 2007 μεγαλύτερο νωπό βάρος φλοιών έχουν οι ράγες που προέρχονται από τα πρέμνα που δέχτηκαν 30% και 70% άρδευση. Τη μικρότερη, δε, τιμή νωπού βάρους έδωσαν οι ράγες που προέρχονται από τα πρέμνα με μηδενικό και 50% επίπεδο ποτίσματος (Πίνακας 1, Παράρτημα I, Διάγραμμα 3, Παράρτημα II). Επισημαίνεται πως οι τιμές της μεταβολής του νωπού βάρους μεταξύ των τεσσάρων επιπέδων άρδευσης δε διαφέρουν στατιστικώς.

Για το έτος 2008, η μικρότερη τιμή νωπού βάρους φλοιών παρατηρήθηκε στις ράγες που προέρχονταν από τα πρέμνα που αρδεύτηκαν περισσότερο (Πίνακας 1, Παράρτημα I, Διάγραμμα 4, Παράρτημα II). Οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν δεν έχουν στατιστική διαφορά.

Εξετάζοντας συνολικά τον παράγοντα άρδευση κατά τα έτη 2007-2008, προκύπτει ότι οι φλοιοί των ραγών των απότιστων πρέμνων ζύγιζαν λιγότερο σε σχέση με τους φλοιούς των ραγών που προέρχονταν από πρέμνα τα οποία είχαν δεχτεί κάποιο επίπεδο ποτίσματος. Μεταξύ των πρέμνων που αρδεύτηκαν, μεγαλύτερη τιμή νωπού βάρους φλοιών έδωσαν τα πρέμνα που δέχτηκαν 30% άρδευση. Οι μεταβολές αυτές δεν έχουν μεταξύ τους στατιστική διαφορά.



Διάγραμμα 6.1.2: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του νεπού βάρους των φλοιών.

6.1.3 Μεταβολή του βάρους της σάρκας

Κατά τη μελέτη της μεταβολής του βάρους της σάρκας των ραγών για το έτος 2007, προκύπτει ότι τα πρέμνα που αρδεύτηκαν περισσότερο έδωσαν σταφυλές με πιο εύχυμες ράγες σε σχέση με αυτά που αρδεύτηκαν λίγο ή καθόλου. Από τα πρέμνα που δέχτηκαν τη μεγαλύτερη δόση άρδευσης, αυτά που αρδεύτηκαν κατά 50% έδωσαν σταφυλές με μεγαλύτερο βάρος σάρκας, σε σύγκριση με εκείνα που δέχτηκαν 70% άρδευση (Πίνακας 1, Παράρτημα I, Διάγραμμα 5, Παράρτημα II). Οι επισημάνσεις αυτές δεν έχουν στατιστική διαφορά.

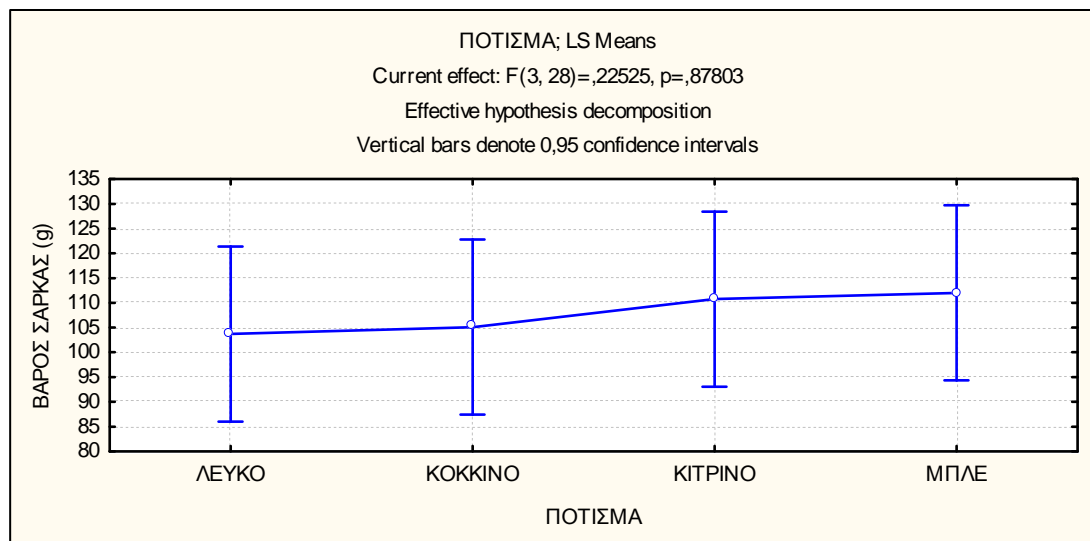
Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν και για το έτος 2008. Τα πρέμνα που δέχτηκαν μεγαλύτερο ποσοστό άρδευσης, δίνουν σταφυλές με περισσότερο χυμό σε σχέση με αυτά που δε δέχτηκαν ή δέχτηκαν μικρότερο επίπεδο άρδευσης. Οι μεταβολές στις τιμές του βάρους της σάρκας μεταξύ των τεσσάρων επιπέδων άρδευσης δεν είναι στατιστικώς σημαντικές (Πίνακας 1, Παράρτημα I, Διάγραμμα 5, Παράρτημα II).

Αξίζει να σημειωθεί ότι το έτος 2008, τα πρέμνα έδωσαν σταφυλές με πιο εύχυμες ράγες από ότι το έτος 2007. Πράγματι, όπως καταγράφεται στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος I, το έτος 2008 τα απόιιστα πρέμνα δίνουν σταφυλές, των οποίων οι ράγες έχουν μέσο βάρος χυμού $124,5 \pm 18,9$ (g), ενώ το έτος 2007 τα ίδια πρέμνα δίνουν σταφυλές λιγότερο εύχυμες ($83 \pm 10,1$ (g)).

Αντίστοιχες παρατηρήσεις σημειώνονται και για τα υπόλοιπα επίπεδα άρδευσης, ήτοι: τα πρέμνα με 30% άρδευση δίνουν ράγες με βάρος σάρκας $82,9 \pm 4,8$ (g) για το έτος 2007, ενώ το 2008 το βάρος της σάρκας ανέρχεται στα $127,3 \pm 18,3$ (g). Τα πρέμνα με 50% άρδευση δίνουν ράγες με βάρος σάρκας $95,6 \pm 6,7$ (g) το έτος 2007

και $125,9 \pm 15,7$ (g) το έτος 2008. Τα πρέμνα με 70% άρδευση, κατά το έτος 2007 έδωσαν ράγες με βάρος σάρκας $90,9 \pm 7,6$ (g), ενώ κατά το έτος 2008 το βάρος ανήλθε στα $133,2 \pm 11,6$ (g) (Πίνακας 1, Παράρτημα Ι).

Μελετώντας, συνολικά, το πως επέδρασε η άρδευση επί του βάρους της σάρκας των ραγών και στις δύο χρονιές 2007-2008, προκύπτει ότι αυξανόμενου του ποσοστού άρδευσης αυξάνεται και το βάρος της σάρκας των ραγών, χωρίς ωστόσο να υπάρχει στατιστική διαφοροποίηση μεταξύ των τιμών.



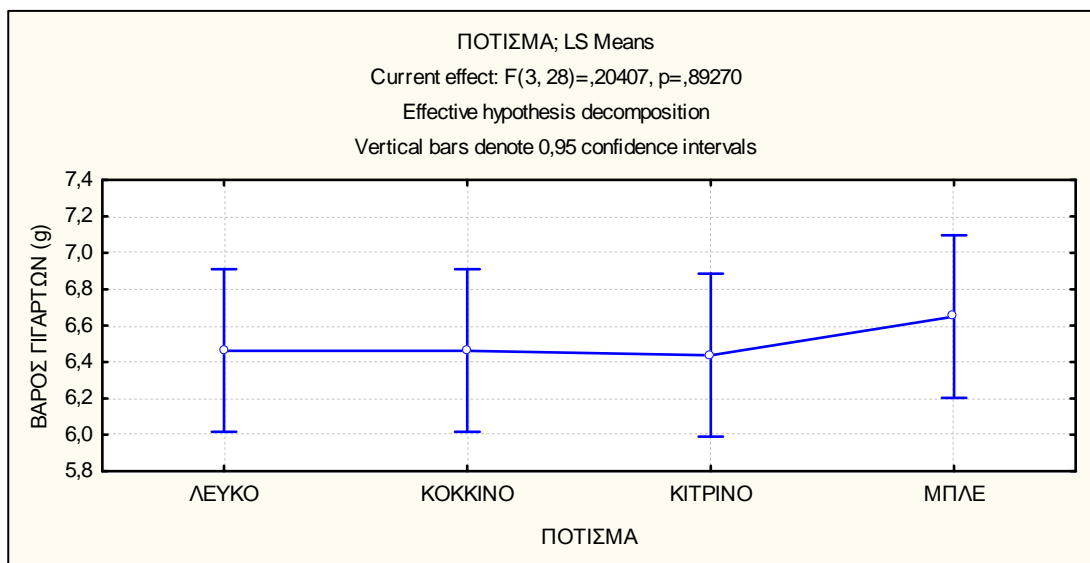
Διάγραμμα 6.1.3: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του βάρους της σάρκας.

6.1.4 Μεταβολή του βάρους των γιγάρτων

Χωρίς να υπάρχει στατιστική διαφορά μεταξύ των τιμών του βάρους των γιγάρτων κατά το έτος 2007, φαίνεται ότι τα απότιστα και λιγότερο ποτισμένα πρέμνα δίνουν ράγες, των οποίων τα γίγαρτα έχουν μικρότερη τιμή βάρους. Το μεγαλύτερο βάρος έχουν τα γίγαρτα που προέρχονται από τις ράγες των πρέμνων που δέχτηκαν 70% άρδευση, ενώ το μικρότερο τα γίγαρτα των ραγών των πρέμνων με 30% άρδευση (Πίνακας 1, Παράρτημα Ι, Διάγραμμα 7, Παράρτημα ΙΙ).

Τα αποτελέσματα για τη χρονιά 2008 είναι διαφορετικά εν συγκρίσει με το 2007, αλλά οι τιμές δεν είναι στατιστικώς σημαντικές μεταξύ τους. Τα πρέμνα που δεν ποτίστηκαν και δέχτηκαν χαμηλά ποσά άρδευσης (Λευκό και Κόκκινο) έδωσαν ράγες με βαρύτερα γίγαρτα σε σχέση με αυτά που αρδεύτηκαν περισσότερο (Κίτρινο και Μπλέ). Η χαμηλότερη τιμή βάρους σημειώθηκε για τα γίγαρτα που προέρχονταν από τις ράγες των πρέμνων με 50% ποσοστό άρδευσης (Πίνακας 1, Παράρτημα Ι, Διάγραμμα 7, Παράρτημα ΙΙ).

Συνολικά, για τα έτη 2007 και 2008, το βάρος των γιγάρτων δε διαφοροποιήθηκε αλλά και δε σημείωσε ιδιαίτερες μεταβολές μεταξύ των τεσσάρων επιπέδων άρδευσης. Οι τιμές μεταξύ τους δεν παρουσιάζουν στατιστική διαφορά. Όπως παρατηρείται στο ακόλουθο Διάγραμμα, το μεγαλύτερο βάρος γιγάρτων έχουν οι ράγες των πρέμων που δέχτηκαν 70% άρδευση. Μεταξύ των υπόλοιπων τριών επιπέδων, δεν παρατηρείται κάποια διαφοροποίηση στις τιμές.



Διάγραμμα 6.1.4: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του βάρους των γιγάρτων.

6.1.5 Μεταβολή του αριθμού των γιγάρτων

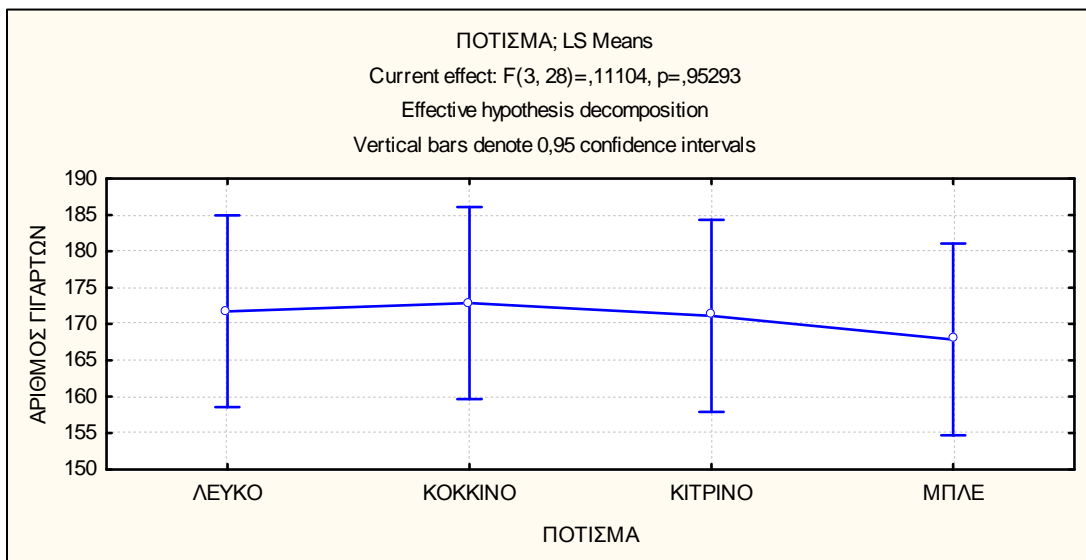
Από τις μετρήσεις που έγιναν επί του πλήθους των γιγάρτων στα δείγματα των ραγών του 2007, προέκυψε ότι περισσότερα γίγαρτα φέρουν οι ράγες που προέρχονται από πρέμνα που δέχτηκαν μεγαλύτερα ποσά άρδευσης, σε αντίθεση με τα μη αρδευόμενα.

Λιγότερα γίγαρτα φέρουν οι ράγες των πρέμων που δέχτηκαν 30% άρδευση, ενώ ακόμη λιγότερα οι ράγες που προέρχονται από τα απότιστα πρέμνα. Τα περισσότερα γίγαρτα μετρήθηκαν στις ράγες των πρέμων που δέχτηκαν 50% άρδευση. Οι διαφοροποιήσεις μεταξύ του πλήθους των γιγάρτων δεν είναι στατιστικώς σημαντικές (Πίνακας 1, Παράρτημα I, Διάγραμμα 9, Παράρτημα II).

Οι μετρήσεις που έγιναν επί του πλήθους των γιγάρτων στα δείγματα των ραγών του έτους 2008, έδειξαν ακριβώς το αντίθετο. Ότι, δηλαδή, τα περισσότερα γίγαρτα απαντούν στις ράγες που προέρχονται από πρέμνα που δε δέχτηκαν ή δέχτηκαν χαμηλό επίπεδο άρδευσης (Λευκό και Κόκκινο). Εντούτοις, οι τιμές δε

διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Πίνακας 1, Παράρτημα I, Διάγραμμα 10, Παράρτημα II).

Στο ακόλουθο Διάγραμμα απεικονίζεται το πως τα διαφορετικά επίπεδα άρδευσης επιδρούν επί του πλήθους των γιγάρτων.



Διάγραμμα 6.1.5: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του αριθμού των γιγάρτων.

Όπως παρατηρείται, δεν υπάρχει ιδιαίτερη διαφοροποίηση μεταξύ των γιγάρτων που μετρήθηκαν, ανάμεσα στα τέσσερα επίπεδα ποτίσματος. Λίγο ξεχωρίζουν οι ράγες των πρέμων που δέχτηκαν 30% και 70% ποσοστού άρδευσης. Οι μεν πρώτες διότι φέρουν τα περισσότερα γίγαρτα, οι δε δεύτερες διότι φέρουν τα λιγότερα.

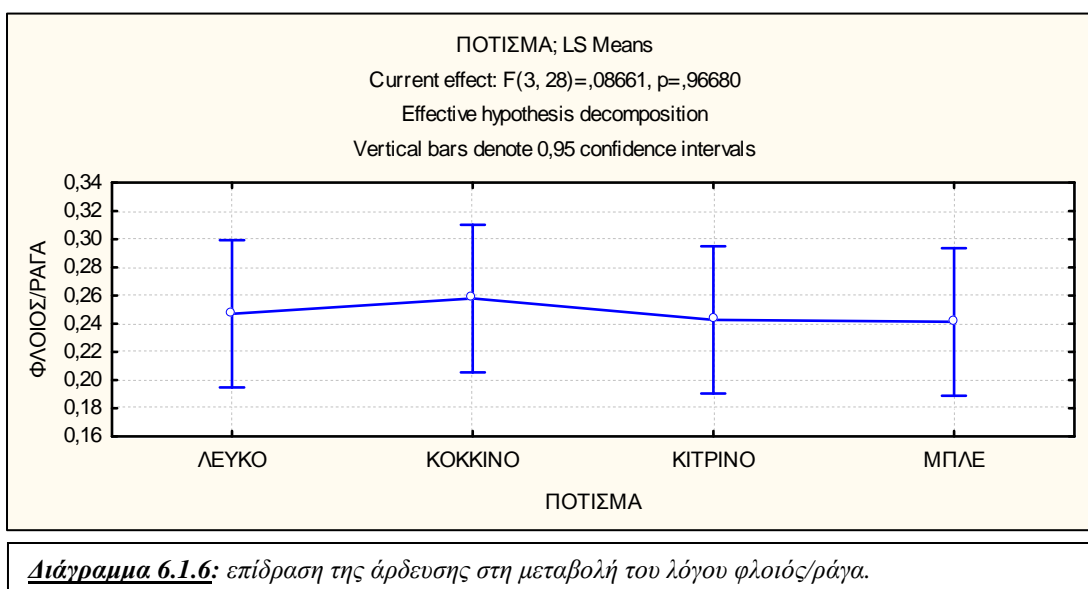
6.1.6 Μεταβολή του λόγου Φλοιός/Ράγα

Οι τιμές που προέκυψαν κατά τον υπολογισμό του λόγου φλοιός προς ράγα για όλα τα επίπεδα ποτίσματος και για τις δύο χρονιές 2007-2008, αναγράφονται στον Πίνακα 2 του Παραρτήματος I.

Για τα δείγματα των ραγών του 2007 οι μεταβολές του λόγου μεταξύ των τεσσάρων βαθμών ποτίσματος δεν εμφανίζουν στατιστική διαφορά. Ωστόσο, οι σταφυλές των πρέμων που δέχτηκαν 30% ποσοστού άρδευση έχουν τη μεγαλύτερη τιμή λόγου φλοιός/ράγα. Τα πρέμνα που δέχτηκαν 70% άρδευση έδωσαν σταφυλές, των οποίων οι ράγες έχουν μια ενδιάμεση τιμή λόγου φλοιός/ράγα, παρόμοια με αυτή των ραγών των πρέμων που δε δέχτηκαν άρδευση. Τη χαμηλότερη τιμή λόγου έδωσαν οι ράγες των σταφυλών των πρέμων που δέχτηκαν 50% άρδευση (Πίνακας 2, Παράρτημα I, Διάγραμμα 11, Παράρτημα II).

Για τα δείγματα των ραγών των σταφυλών του 2008 προκύπτει ότι οι τιμές των λόγων είναι μικρότερες αυτών του 2007 (Πίνακας 2, Παράρτημα Ι), χωρίς να εντοπίζονται και εδώ στατιστικές διαφορές. Το μεγαλύτερο πηλίκο έδωσαν οι ράγες που προέρχονταν από τα απότιστα και τα πρέμνα που δέχτηκαν 50% πότισμα. Το μικρότερο πηλίκο έδωσαν οι ράγες των πλέον ποτισμένων πρέμνων (Διάγραμμα 12, Παράρτημα ΙΙ).

Συνολικά, για το πως επιδρά η άρδευση επί του λόγου φλοιός/ράγα προκύπτει ότι μεγαλύτερο πηλίκο έδωσαν οι ράγες των πρέμνων που δεν αρδεύτηκαν και αυτών που δέχτηκαν 30% άρδευση. Αντίθετα, τα πρέμνα που έχουν δέχτηκαν 50 και 70% άρδευση έδωσαν ράγες με τις χαμηλότερες τιμές λόγου. Μεταξύ των τιμών δεν υπάρχει στατιστική διαφοροποίηση.



6.1.7 Μεταβολή του λόγου Σάρκα/Ράγα

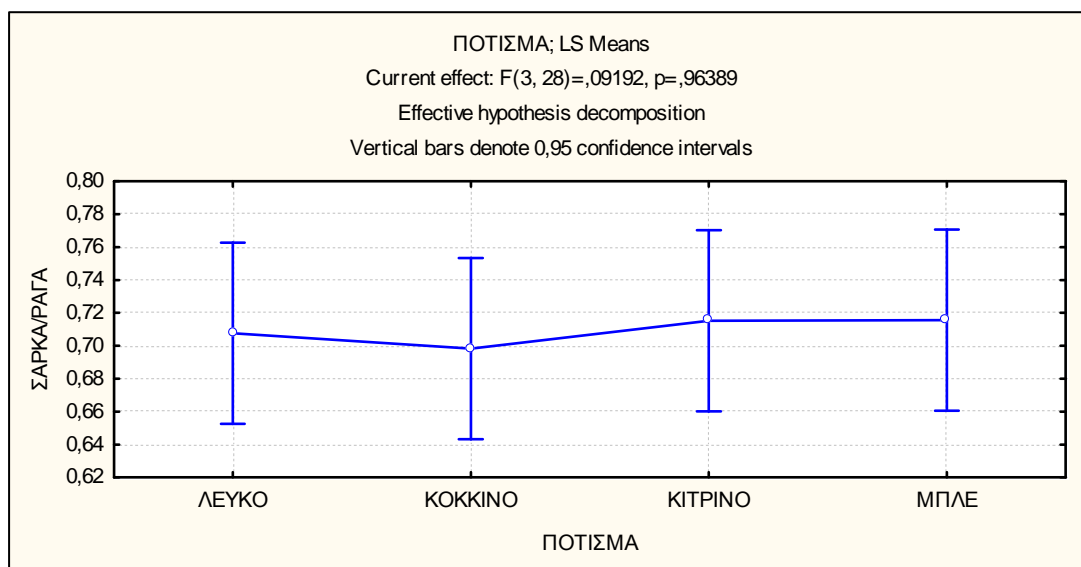
Οι τιμές που προέκυψαν κατά τον υπολογισμό του λόγου σάρκα προς ράγα για όλα τα επίπεδα ποτίσματος και για τις δύο χρονιές 2007-2008, αναγράφονται στον Πίνακα 2 του Παραρτήματος Ι.

Για το έτος 2007, ο λόγος σάρκα/ράγα δεν παρουσίασε αξιοσημείωτες μεταβολές και οι τιμές δεν εμφανίζουν μεταξύ τους στατιστική διαφορά. Ωστόσο, ο λόγος που έδωσαν οι ράγες των πρέμνων που δέχτηκαν 50% άρδευση έχει τη μεγαλύτερη τιμή. Παρατηρείται, επίσης, ότι η χαμηλότερη τιμή λόγου προκύπτει από τις ράγες των πρέμνων που δέχτηκαν 30% άρδευση, ενώ ενδιάμεσες και παραπλήσιες τιμές δίνουν οι ράγες των πρέμνων που δεν ποτίστηκαν και αυτών που δέχτηκαν 70% πότισμα (Διάγραμμα 13, Παράρτημα ΙΙ).

Για το έτος 2008, οι παρατηρήσεις κάπως διαφοροποιούνται. Έτσι, τη μεγαλύτερη τιμή του λόγου σάρκα/ράγα έδωσαν οι ράγες των πλέον ποτισμένων πρέμων. Ωστόσο, οι τιμές μεταξύ των αποτελεσμάτων δε διαφοροποιούνται στατιστικά. Επιπλέον, μεταξύ των απότιστων και αυτών που δέχτηκαν κάποιο βαθμό ποτίσματος πρέμων (Κόκκινο και Κίτρινο) δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές στο πηλίκο σάρκα/ράγα (Διάγραμμα 14, Παράρτημα II).

Επιπλέον, σημειώνεται ότι οι τιμές του λόγου ήταν μεγαλύτερες κατά το έτος 2008 σε σχέση με το έτος 2007 (Πίνακας 2, Παράρτημα II).

Για τη συνολική εκτίμηση της επίδρασης της άρδευσης στο λόγο σάρκα προς ράγα και τις δύο χρονιές, παρατίθεται το επόμενο Διάγραμμα, στο οποίο απεικονίζεται η μεταβολή του λόγου μεταξύ των τεσσάρων επιπέδων άρδευσης.



Διάγραμμα 6.1.7: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του λόγου σάρκα/ράγα.

Οι τιμές της μεταβολής του λόγου σάρκα/ράγα δεν διαφοροποιούνται στατιστικά μεταξύ των τεσσάρων βαθμών ποτίσματος. Εντούτοις, τα πλέον αρδευόμενα πρέμνα φαίνεται να δίνουν ράγες με μεγαλύτερες τιμές πηλίκου. Η μικρότερη τιμή παρατηρήθηκε στις ράγες των πρέμων που δέχτηκαν 50% ποσοστό άρδευσης.

6.1.8 Μεταβολή του λόγου Γίγαρτα/Ράγα

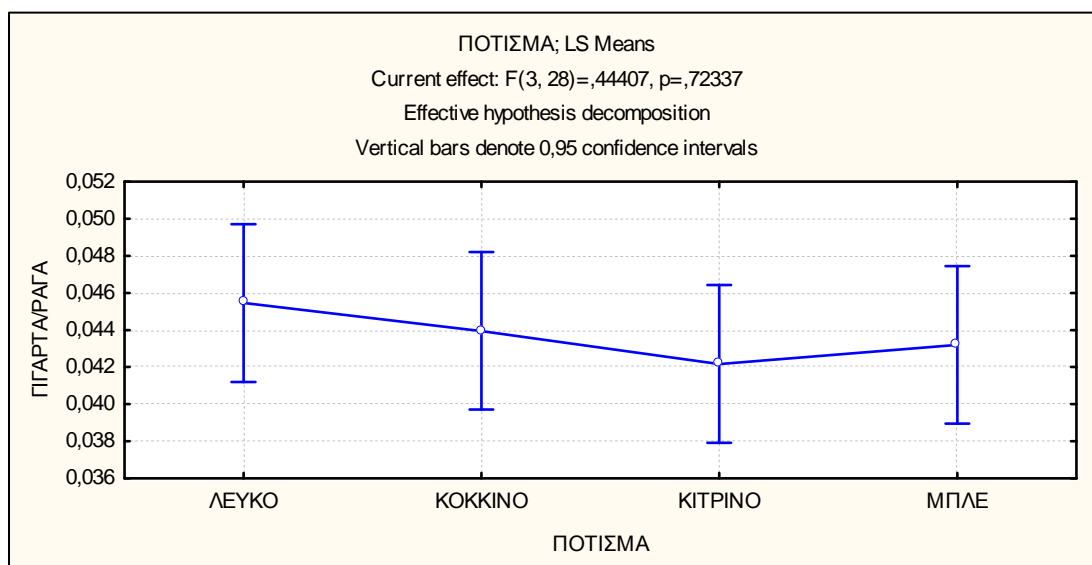
Οι τιμές που προέκυψαν κατά τον υπολογισμό του λόγου γίγαρτα προς ράγα για όλα τα επίπεδα ποτίσματος και για τις δύο χρονιές 2007-2008, αναγράφονται στον Πίνακα 2 του Παραρτήματος Ι.

Κοινή παρατήρηση είναι ότι μικρότερο λόγο γίγαρτα/ράγα εμφανίζουν οι ράγες των σταφυλών των απότιστων και λιγότερο ποτισμένων πρέμων.

Το έτος 2007, ο λόγος γίγαρτα/ράγα έχει τη μεγαλύτερη τιμή για τις ράγες των απότιστων πρέμων, ενώ τη μικρότερη τιμή για τα πρέμνα που έχουν δεχτεί 50% ποσοστό άρδευσης (Διάγραμμα 15, Παράρτημα ΙΙ). Οι τιμές των αποτελεσμάτων δε διαφοροποιούνται στατιστικά.

Το έτος 2008, μεγαλύτερες τιμές λόγου γίγαρτα/ράγα έχουν τα πρέμνα που δε δέχτηκαν πότισμα και αυτά που δέχτηκαν 30% ποσοστό ποτίσματος. Αντίθετα, τα περισσότερο αρδευόμενα πρέμνα έδωσαν ράγες που εμφάνισαν χαμηλές τιμές του λόγου αυτού (Διάγραμμα 16, Παράρτημα ΙΙ). Οι τιμές των αποτελεσμάτων αυτών δεν εμφανίζουν στατιστική διαφορά.

Το πώς επιδρά η άρδευση επί του λόγου γίγαρτα/ράγα απεικονίζεται στο ακόλουθο Διάγραμμα, στο οποίο φαίνεται ότι τις μεγαλύτερες τιμές έχουν οι ράγες που προέρχονται από τα μη και λιγότερο αρδευόμενα πρέμνα. Μεταξύ των τιμών δεν υπάρχει στατιστική διαφορά.



Διάγραμμα 6.1.8: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του λόγου σάρκα/ράγα.

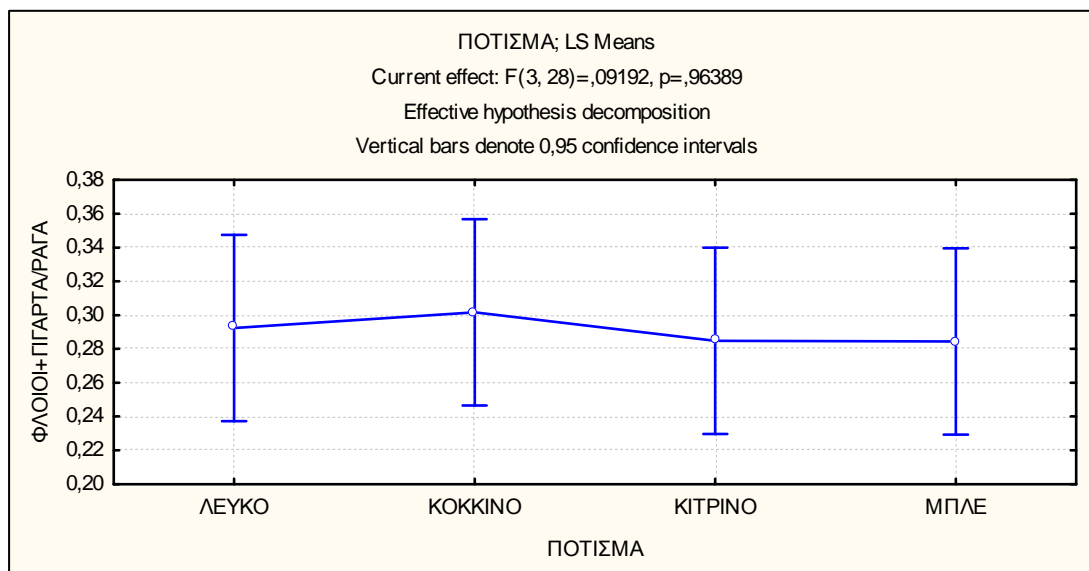
6.1.9 Μεταβολή του λόγου Φλοιοί & Γίγαρτα/Ράγα

Οι τιμές που προέκυψαν από τον υπολογισμό του λόγου φλοιοί και γίγαρτα προς ράγα για όλα τα επίπεδα ποτίσματος και για τις δύο χρονιές 2007-2008, αναγράφονται στον Πίνακα 2 του Παραρτήματος Ι. Όπως προκύπτει από τις αναλύσεις και των δύο ετών, μεγαλύτερη τιμή του λόγου αυτού εμφανίζουν τα λιγότερο ποτισμένα πρέμνα.

Τη χρονιά 2007, η μεγαλύτερη τιμή του λόγου φλοιοί και γίγαρτα προς ράγα παρατηρείται στις ράγες των πρέμνων που δέχτηκαν 30% άρδευση, ενώ η μικρότερη σε αυτά που δέχτηκαν 50% άρδευση. Οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των τιμών δεν είναι στατιστικώς σημαντικές.

Τη χρονιά 2008, η μεγαλύτερη τιμή του λόγου φλοιοί και γίγαρτα προς ράγα παρατηρείται στις ράγες των απότιστων πρέμνων, ενώ η μεγαλύτερη σε αυτές των πλέον ποτισμένων. Σε σύγκριση με τις τιμές του λόγου που πάρθηκαν από τις αναλύσεις των δειγμάτων του 2007, τα δείγματα του 2008 έδωσαν μικρότερες τιμές. Οι τιμές δε διαφοροποιούνται στατιστικώς μεταξύ τους.

Σε μια συνολική θεώρηση της επίδρασης της άρδευσης επί του λόγου φλοιοί και γίγαρτα προς ράγα, φαίνεται ότι τις μεγαλύτερες τιμές του λόγου δίνουν οι ράγες που προέρχονται από τα απότιστα και λιγότερο αρδευόμενα πρέμνα. Οι τιμές δε διαφοροποιούνται στατιστικά.



Διάγραμμα 6.1.9: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του λόγου φλοιοί & γίγαρτα/ράγα.

6.1.10 Μεταβολές στη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών

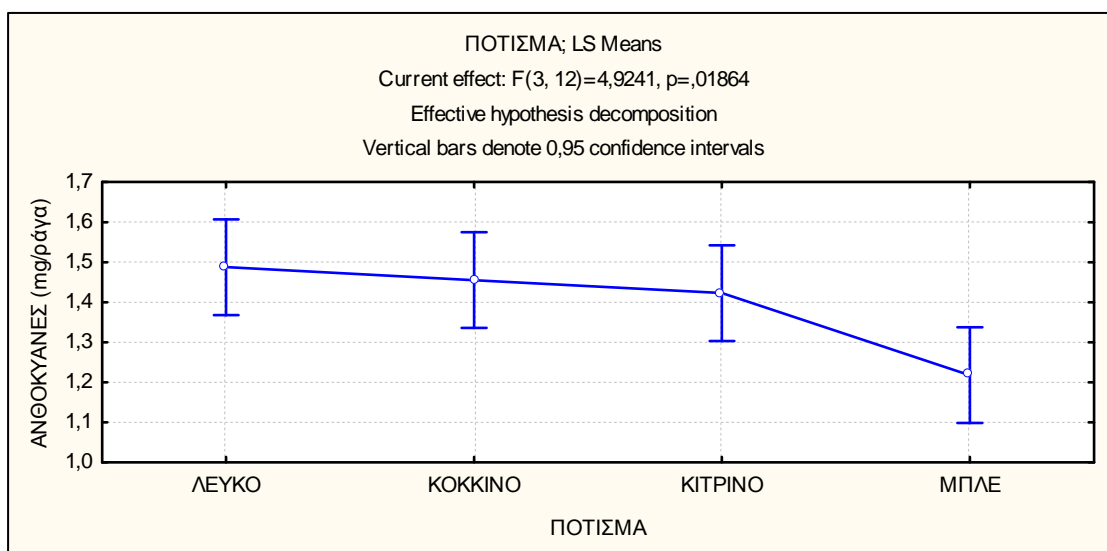
6.1.10.1 Συγκέντρωση ανθοκυανών

Ως προς την συγκέντρωση των ανθοκυανών τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg/ράγα και mg/g ράγας. Οι τιμές που πάρθηκαν αναφέρονται λεπτομερώς στον Πίνακα 3 του Παραρτήματος Ι.

6.1.10.1.1 Ολικές Ανθοκυάνες (mg/ράγα)

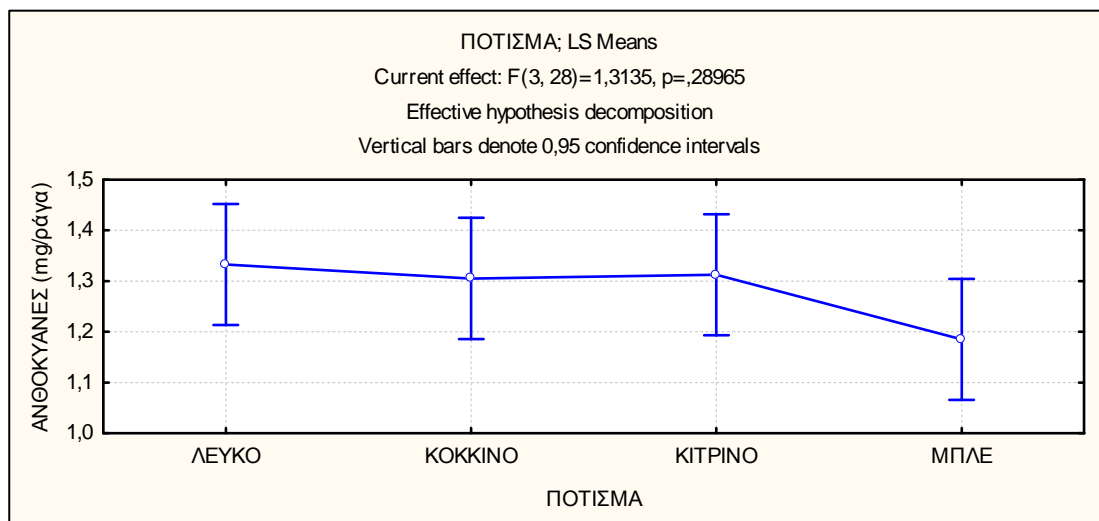
Από τις αναλύσεις των δειγμάτων του έτους 2007, φαίνεται ότι οι ράγες των απότιστων πρέμων να έχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ανθοκυανών, σε σχέση με τις ράγες των πλέον ποτισμένων πρέμων. Μεταξύ όλων των επεμβάσεων, οι ράγες που προέρχονταν από τα πρέμνα που δέχτηκαν 50% άρδευση εμφανίζουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ανθοκυανών (Διάγραμμα 19, Παράρτημα ΙΙ). Οι διαφοροποιήσεις αυτές δεν έχουν στατιστική διαφορά.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων του 2008 έδωσαν αποτελέσματα στα οποία εμφανίζεται στατιστική διαφορά. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των ανθοκυανών φαίνεται να μειώνεται αυξανόμενου του επιπέδου άρδευσης. Όπως απεικονίζεται και στο ακόλουθο Διάγραμμα, διαφοροποιούνται στατιστικά τα πλέον ποτισμένα (Μπλέ) από τα απότιστα πρέμνα (Λευκό), τα οποία έδωσαν ράγες με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ανθοκυανών.



Διάγραμμα 6.1.10.1.1a: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ανθοκυανών (mg/ράγα), για το έτος 2008.

Αξιολογώντας το σύνολο των αποτελεσμάτων, φαίνεται ότι τα απότιστα πρέμνα δίνουν ράγες με μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης ανθοκυανών από ότι αυτά που έχουν αρδευτεί. Πράγματι, αν και οι μεταξύ των τιμών της συγκέντρωσης μεταβολές δε διαφοροποιούνται στατιστικώς, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο βαθμός ποτίσματος μειώνεται η συγκέντρωση των ανθοκυανών. Τα πλέον αρδευόμενα πρέμνα (Μπλέ) έδωσαν ράγες με τη χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης ανθοκυανών, σε αντίθεση με αυτά που δεν αρδεύτηκαν (Λευκό) και έδωσαν τη μεγαλύτερη.



Διάγραμμα 6.1.10.1.b: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ανθοκυανών (mg/ράγα).

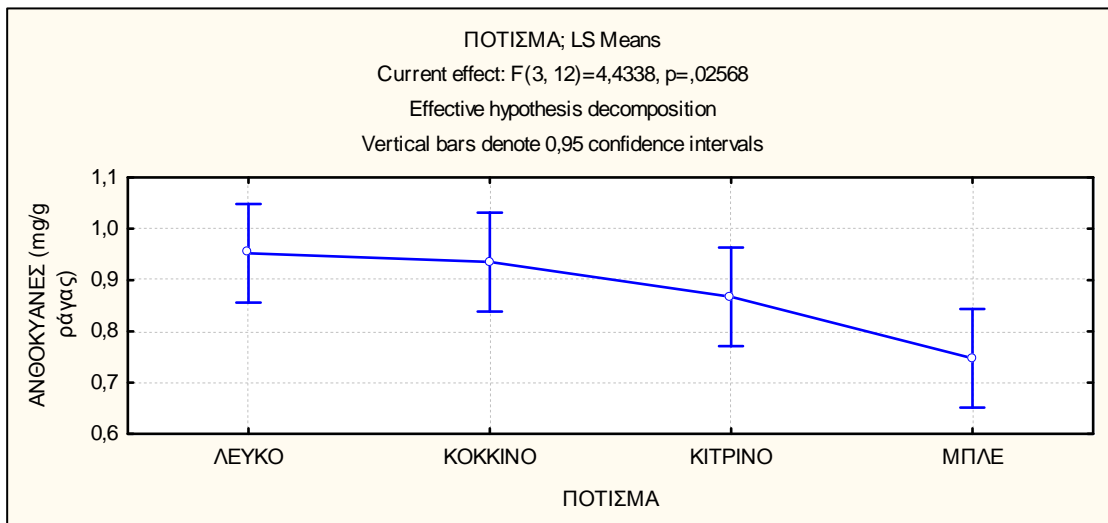
6.1.10.1.2 Ολικές Ανθοκυάνες (mg/g ράγας)

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και υπό αυτή την έκφραση των αποτελεσμάτων. Και τις δύο χρονιές 2007 και 2008, οι ράγες που δέχτηκαν μηδενική άρδευση εμφανίζουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ανθοκυανών σε σχέση με το υπόλοιπα επίπεδα άρδευσης.

Για το έτος 2007, οι μεταβολές στην τιμή της συγκέντρωσης των ανθοκυανών δε διαφοροποιούνται στατιστικά ωστόσο, οι ράγες των απότιστων πρέμνων έχουν τη μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης ανθοκυανών. Οι ράγες των πρέμνων που δέχτηκαν 50% άρδευση φαίνεται να έχουν τη μικρότερη συγκέντρωση (Διάγραμμα 20, Παράρτημα II).

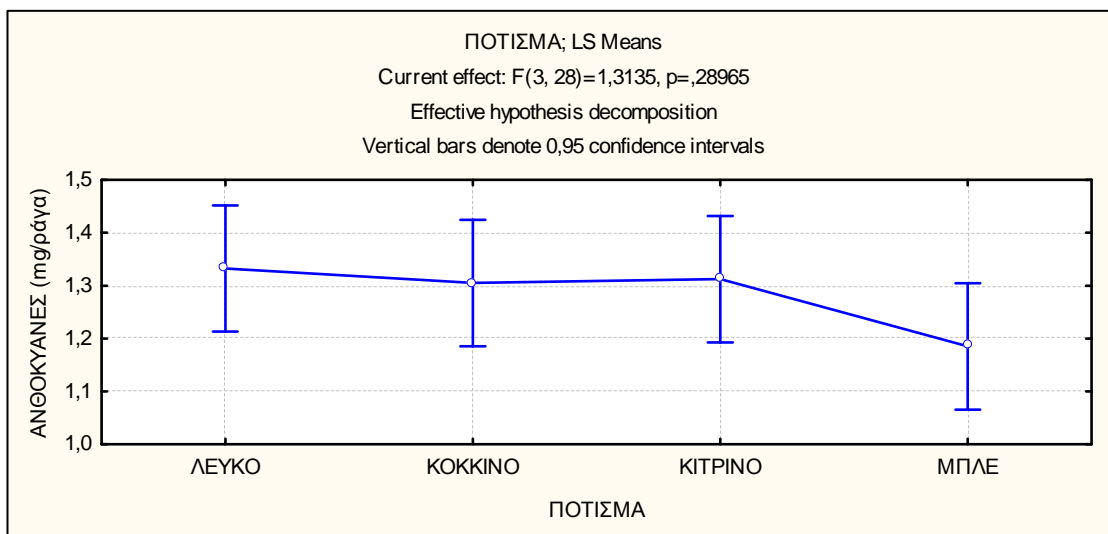
Για το έτος 2008, οι μεταβολές στην τιμή της συγκέντρωσης έχουν στατιστική διαφορά και, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της άρδευσης μειώνεται η συγκέντρωση των ανθοκυανών. Οι ράγες των πλέον ποτισμένων πρέμνων (Μπλέ)

έχουν τη χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης ανθοκυανών, ενώ οι ράγες των απότιστων πρέμων την υψηλότερη.



Διάγραμμα 6.1.10.1.a: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ανθοκυανών (mg/g ράγας), για το έτος 2008.

Σε μια συνολική απεικόνιση της επίδρασης του βαθμού ποτίσματος επί της συγκέντρωσης των ανθοκυανών, παρατηρείται ότι η τιμή της συγκέντρωσης μειώνεται όσο αυξάνεται ο βαθμός ποτίσματος. Χωρίς να διαφοροποιούνται στατιστικά οι μεταβολές στην τιμή της συγκέντρωσης, τα μη αρδευόμενα πρέμνα (Λευκό) δίνουν ράγες πιο πλούσιες σε ανθοκυάνες από αυτά που αρδεύονται (Κόκκινο, Κίτρινο, Μπλέ). Μεταξύ των αρδευόμενων πρέμων, αυτά που δέχτηκαν την περισσότερη άρδευση (Μπλέ) δίνουν ράγες λιγότερο πλούσιες σε ανθοκυάνες, ενώ μεταξύ αυτών που δέχτηκαν 30% και 50% άρδευση, φαίνεται τα δεύτερα να δίνουν ράγες που υπερಿಸχύουν σε ανθοκυάνες.



Διάγραμμα 6.1.10.1.b: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ανθοκυανών (mg/g ράγας).

Σε ερευνητικές εργασίες που έγιναν από τους Roby et al. (2004) διαπιστώθηκε επίσης ότι το υδατικό έλλειμμα αύξησε τη συγκέντρωση των ανθοκυανών στις ράγες της ποικιλίας Cabernet sauvignon. Ομοίως και οι Castellarin et al. (2007) παρατήρησαν ότι η συνολική συγκέντρωση των ανθοκυανών ήταν μεγαλύτερη σε αμπελώνες όπου επικρατούσε υδατικό στρες. Οι Chaves et al. (2007) παρατήρησαν στην ποικιλία Castelão ότι η συγκέντρωση των ανθοκυανών ήταν μεγαλύτερη στα πρέμνα που δεν αρδεύτηκαν και σε κάποια πρέμνα με μερική ξήρανση των ριζών. Οι Rosillo et al. συνέκριναν την επίδραση δύο επεμβάσεων άρδευσης (50% και 100% της εξατμισοδιαπνοής) και παρατήρησαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανθοκυανών στις ράγες των ποικιλιών Cabernet sauvignon, Merlot, Syrah και Tempranillo όταν το επίπεδο άρδευσης ήταν 50%.

6.1.10.2 Συγκέντρωση (ολικών φαινολών)

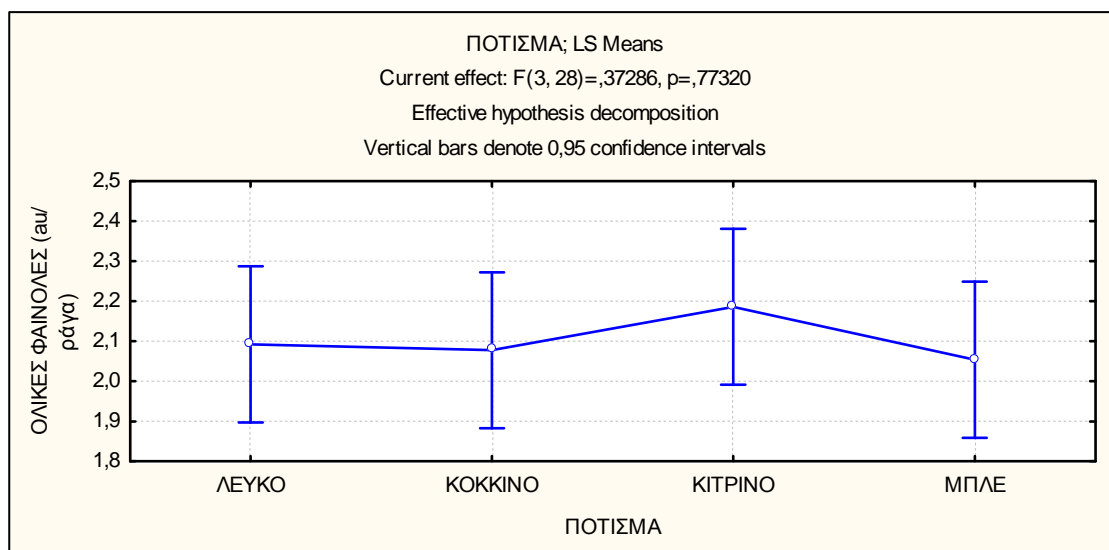
Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε μονάδες απορρόφησης (au)/ράγα και (au)/g ράγας. Οι τιμές των αποτελεσμάτων αναγράφονται στον Πίνακα 3 του Παραρτήματος I.

6.1.10.2.1 Ολικές Φαινόλες au/ράγα

Οι αναλύσεις επί των δειγμάτων του 2007 έδειξαν ότι οι ράγες που υπερισχύουν σε ολικές φαινόλες είναι αυτές που προέρχονται από τα πρέμνα που δέχτηκαν 50% άρδευση. Ακολουθούν οι ράγες που προέρχονται από τα μη αρδευόμενα πρέμνα, ενώ τη χαμηλότερη συγκέντρωση ολικών φαινολών έχουν οι ράγες των πρέμνων που έχουν δεχτεί 30% άρδευση. Μεταξύ των μεταβολών δεν υπάρχουν στατιστικές διαφορές (Διάγραμμα 21, Παράρτημα II).

Ομοίως, οι αναλύσεις στα δείγματα του 2008 έδειξαν ότι οι ράγες των πρέμνων που δέχτηκαν 50% άρδευση υπερισχύουν σε ολικές φαινόλες έναντι των άλλων επεμβάσεων. Οι μεταβολές που επισημαίνονται δεν διαφοροποιούνται στατιστικά. Την αμέσως χαμηλότερη συγκέντρωση εμφανίζουν οι ράγες των πρέμνων που δέχτηκαν 30% άρδευση. Μεταξύ των ραγών των απότιστων (Λευκό) και των πλέον ποτισμένων (Μπλέ) πρέμνων δεν υπάρχει αξιοσημείωτη διαφορά, ωστόσο, εμφανίζουν τη χαμηλότερη συγκέντρωση ολικών φαινολών (Διάγραμμα 22, Παράρτημα II).

Στο Διάγραμμα 6.1.10.2.1 παρουσιάζεται η επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των φαινολών της ράγας. Μεταξύ των μεταβολών δεν εμφανίζεται στατιστική διαφοροποίηση, αν και οι ράγες των πρέμνων που δέχτηκαν 50% άρδευση δίνουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ολικές φαινόλες. Ως προς τις άλλες επεμβάσεις, τα απότιστα (Λευκό) και λιγότερο ποτισμένα (Κόκκινο) πρέμνα δίνουν ράγες με μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικών φαινολών έναντι αυτών που δέχτηκαν το περισσότερο πότισμα (Μπλέ).



Διάγραμμα 6.1.10.2.1: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ολικών φαινολών (au/ράγα).

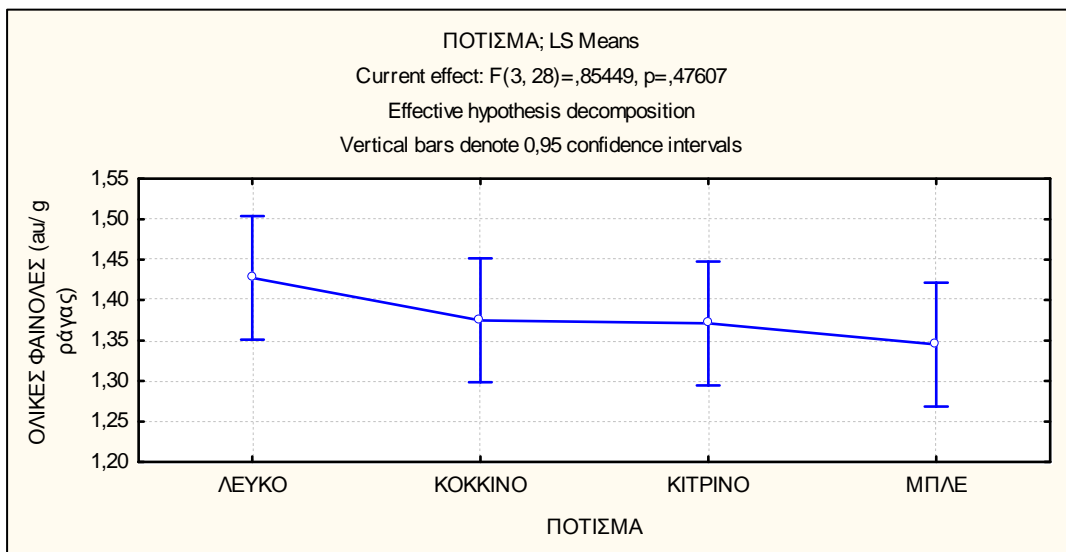
6.1.10.2.2 Ολικές Φαινόλες (au/g ράγας)

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων προκύπτει ότι τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικών φαινολών υπό την έκφραση au/g ράγας έχουν οι ράγες των απότιστων πρέμων. Οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν δε διαφοροποιούνται στατιστικά μεταξύ τους.

Το έτος 2007, οι ράγες των απότιστων πρέμων έχουν μακράν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικών φαινολών, έναντι των άλλων τριών επεμβάσεων (Διάγραμμα 23, Παράρτημα II).

Το έτος 2008, οι ράγες των απότιστων πρέμων έχουν τη μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης ολικών φαινολών χωρίς να διαφοροποιούνται ιδιαίτερα έναντι των άλλων επεμβάσεων. Τα πρέμνα που ποτίστηκαν κατά 70% δίνουν ράγες με τη χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης (Διάγραμμα 24, Παράρτημα II).

Εξετάζοντας συνολικά την επίδραση του ποτίσματος, φαίνεται ότι τα απότιστα πρέμνα δίνουν ράγες με τη μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης ολικών φαινολών (au/g ράγας).



Διάγραμμα 6.1.10.2.2: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ολικών φαινολών (au/g ράγας).

Οι Esteban et al. (2001) παρατήρησαν ότι στην ποικιλία Tempranillo οι συγκεντρώσεις των ολικών φαινολών (εκφρασμένες ως mg/g 100 ραγών) ήταν πάντοτε μεγαλύτερες στα μη αρδευόμενα πρέμνα, αλλά οι διαφορές αυτές δεν ήταν στατιστικώς σημαντικές. Όταν όμως οι συγκεντρώσεις ήταν εκφρασμένες ως mg/ράγα, οι μεγαλύτερες ποσότητες ολικών φαινολών απαντήθηκαν στα πρέμνα που αρδεύτηκαν αλλά ούτε και στην περίπτωση αυτή, οι διαφορές ήταν σημαντικές. Παρ’ όλ’ αυτά, οι συγκεντρώσεις αυτές είναι σημαντικά μικρότερες δεδομένου ότι το βάρος των ραγών είναι μεγαλύτερο.

6.1.11 Ανάλυση HPLC

6.1.11.1 Χρόνος έκλουσης της Μαλβιδίνης

Με τη μέθοδο της Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής πίεσης είναι εφικτός ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ανθοκυανών. Στο παρόν πείραμα προσδιορίστηκε μόνο ο μονογλυκοζίτης της Μαλβιδίνης, ο χρόνος έκλουσης του οποίου ήταν στα 15,54±0,66 min.

6.1.11.2 Πρότυπη καμπύλη

Με τη βοήθεια της πρότυπης καμπύλης ($y=3398.3x-167.8$, $R^2=0.9965$) υπολογίστηκε η συγκέντρωση του μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης και τα αποτελέσματα εκφράζονται με δύο τρόπους:

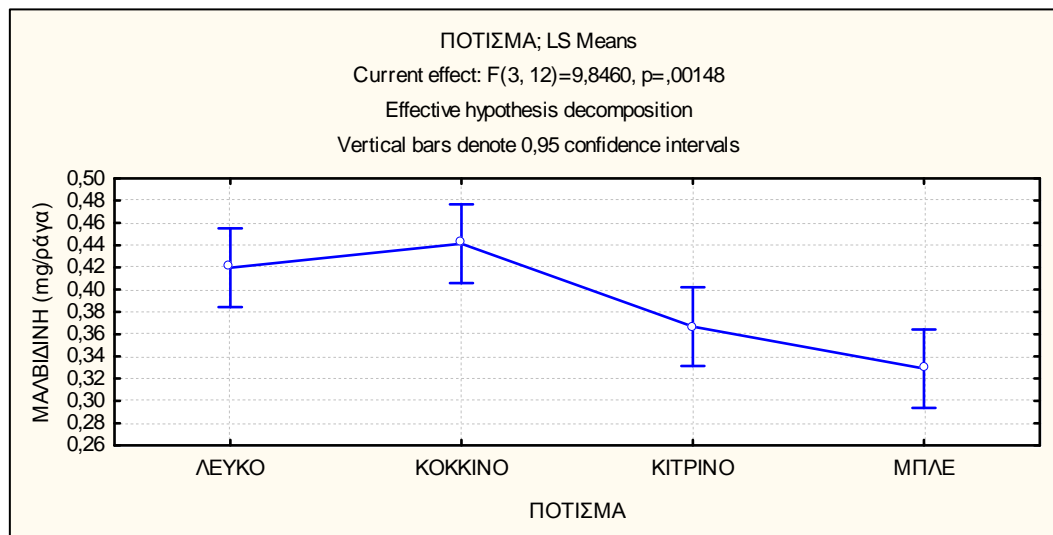
mg μαλβιδίνης/ράγα και mg μαλβιδίνης/g ξηρού βάρους φλοιών.

Τα αποτελέσματα αναγράφονται στον Πίνακα 4 του Παραρτήματος Ι.

6.1.11.2.1 Μαλβιδίνη (mg/ράγα)

Για το 2007, η συγκέντρωση της μαλβιδίνης δεν εμφάνισε ιδιαίτερες μεταβολές μεταξύ των τεσσάρων επιπέδων άρδευσης. Τη μεγαλύτερη συγκέντρωση έχουν οι ράγες των πρέμνων που δέχτηκαν 50% άρδευση, ενώ τη μικρότερη οι ράγες των πρέμνων που δεν αρδεύτηκαν (Λευκό). Οι τιμές αυτές δεν έχουν στατιστική διαφορά (Διάγραμμα 25, Παράρτημα ΙΙ).

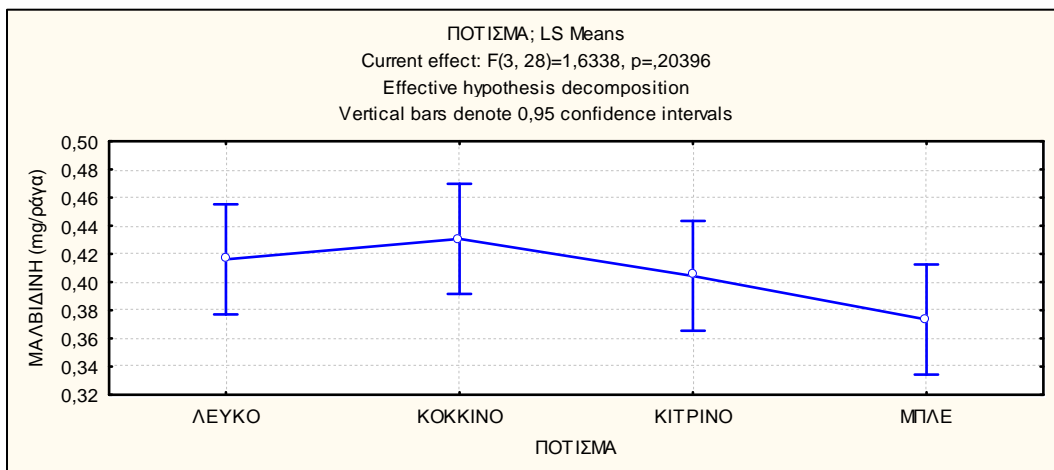
Τα αποτελέσματα του 2008 διαφοροποιούνται στατιστικά και από αυτά προκύπτει ότι αυξανόμενη της άρδευσης μειώνεται η συγκέντρωση της μαλβιδίνης. Πράγματι, τα απότιστα (Λευκό) και λιγότερο ποτισμένα (Κόκκινο) πρέμνα δίνουν ράγες με μεγάλη τιμή συγκέντρωσης, έναντι των πολύ ποτισμένων (Κίτρινο και Μπλέ). Τη μικρότερη τιμή συγκέντρωσης έχουν οι ράγες των πλέον ποτισμένων πρέμνων (Μπλέ).



Διάγραμμα 6.1.11.2.1a: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση μαλβιδίνης (mg/ράγα), για το

Ίδιο αποτέλεσμα λαμβάνεται και από τη συνολική εκτίμηση της επίδρασης του ποτίσματος επί της συγκέντρωσης του μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης. Αν και οι

τιμές δε διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους, εντούτοις παρατηρείται ότι τα λιγότερο ποτισμένα (Κόκκινο) πρέμνα δίνουν ράγες με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση μαλβιδίνη.



Διάγραμμα 6.1.11.2.1b: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση μαλβιδίνης (mg/ράγα).

6.1.11.2 Μαλβιδίνη (mg/g ξηρού βάρους φλοιών)

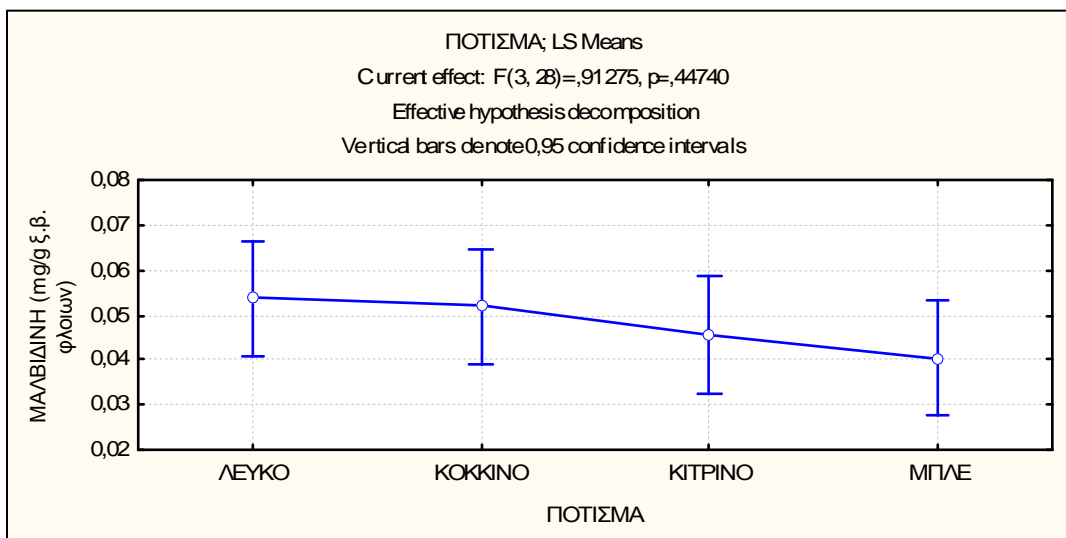
Η συγκέντρωση της μαλβιδίνης και υπό αυτή την έκφραση, φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στις ράγες των απότιστων παρά σε αυτές των ποτισμένων πρέμων. Τα αποτελέσματα των δύο χρονιών, αν και φανερώνουν τη διαφορά αυτή, δεν διαφοροποιούνται στατιστικώς μεταξύ τους.

Ιδιαίτερα για το 2007, τα απότιστα πρέμνα (Λευκό) έδωσαν ράγες με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε μαλβιδίνη σε σχέση με τις ράγες των πλέον ποτισμένων (Μπλέ), στις οποίες η μαλβιδίνη απαντάται στη μικρότερη συγκέντρωση. Τα πρέμνα που δέχτηκαν 50% πότισμα, έδωσαν ράγες με μεγαλύτερη συγκέντρωση μαλβιδίνης σε σχέση με τις ράγες που προέρχονται από τα πρέμνα που δέχτηκαν πότισμα 30% (Διάγραμμα 26, Παράρτημα II).

Το 2008, τα πρέμνα που δέχτηκαν αυτά που δέχτηκαν μηδενικό και αυτά που δέχτηκαν 30% πότισμα, έδωσαν ράγες με υψηλότερες συγκεντρώσεις μαλβιδίνης σε σχέση με τις υπόλοιπες δύο επεμβάσεις ποτίσματος (Κίτρινο και Μπλέ) (Διάγραμμα 27, Παράρτημα II).

Εκτιμώντας συνολικά την επίδραση του ποτίσματος στη συγκέντρωση της μαλβιδίνης (σε mg/g ξηρού βάρους φλοιών), προκύπτει ότι καθώς αυξάνεται το

επίπεδο ποτίσματος μειώνεται η τιμή της συγκέντρωσης, χωρίς εμφανίζεται στατιστική διαφοροποίηση μεταξύ των αποτελεσμάτων.



Διάγραμμα 6.1.11.2.2: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση μαλβιδίνης (mg/g ζ.β.φλοιών).

Οι Koundouras et al. (2006) υποστηρίζουν ότι η άρδευση επηρεάζει τη συγκέντρωση και των πέντε ανθοκυανών (δελφινιδίνη, κυανιδίνη, πετουνιδίνη, παιονιδίνη, μαλβιδίνη) και τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανθοκυανών έχουν τα πρέμνα που δεν δέχθηκαν κάποια επέμβαση άρδευσης. Αντιθέτως, οι Esteban et al. (2001) παρατήρησαν ότι στην ποικιλία Tempranillo οι συγκεντρώσεις και των πέντε ανθοκυανών, ήταν μεγαλύτερες στα αρδευόμενα πρέμνα, για δύο συνεχόμενα έτη αλλά οι διαφορές αυτές δεν ήταν στατιστικώς σημαντικές.

6.1.12 Μέθοδος HARBERTSON

6.1.12.1 Πρότυπη καμπύλη

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των ταννινών σε φλοιούς και γίγαρτα χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη καμπύλη $y=0,0055x+0,0168$ με $R^2=0,9989$ (Σχήμα 2, Παράρτημα Ι).

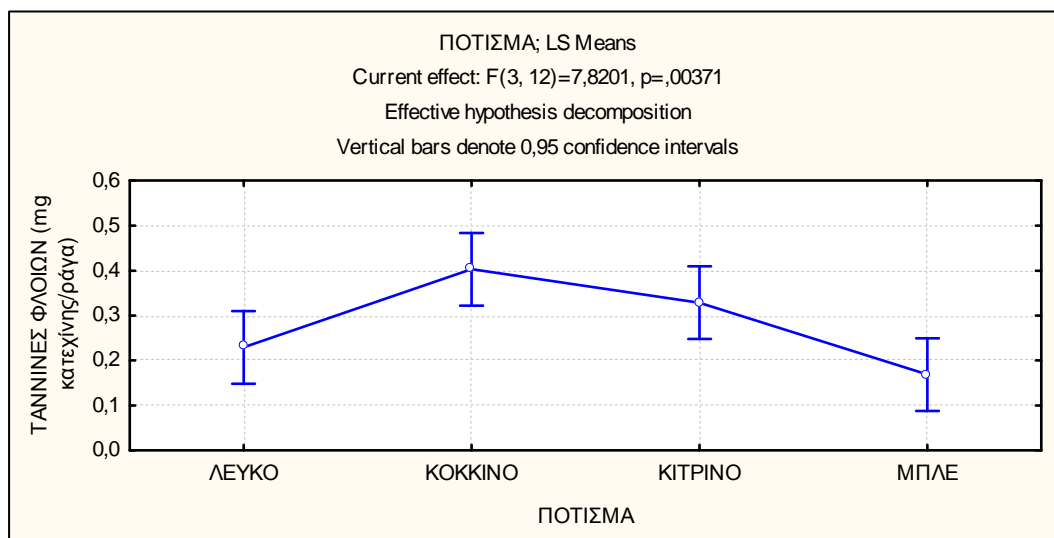
6.1.12.2 Ταννίνες φλοιών

Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg κατεχίνης/ράγα και σε mg κατεχίνης /g ράγας (Πίνακας 5, Παράρτημα Ι)

6.1.12.2.1 Ταννίνες φλοιών (mg κατεχίνης/ράγα)

Για το 2007, παρατηρήθηκε στατιστική διαφοροποίηση μεταξύ των τεσσάρων επεμβάσεων άρδευσης.

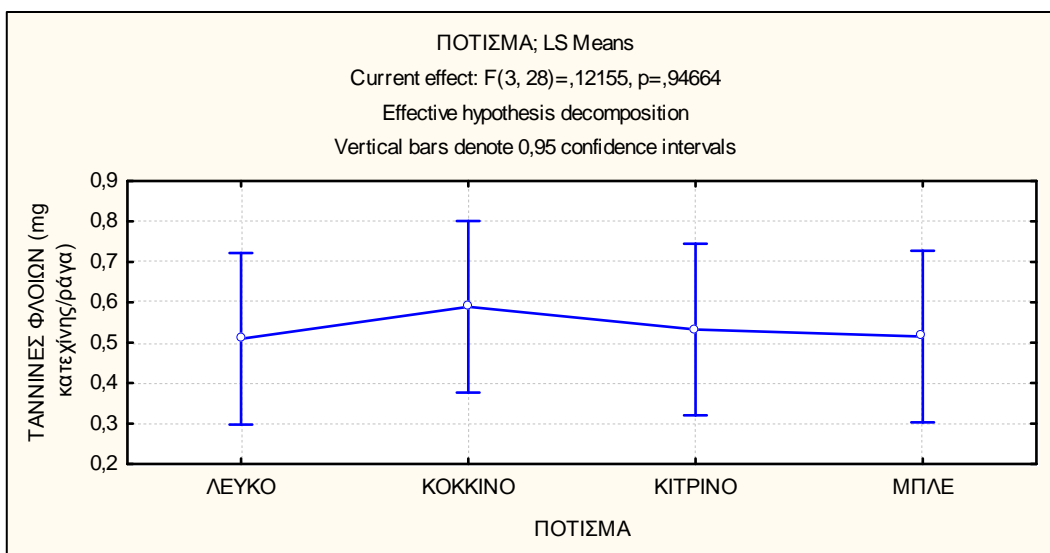
Οι ράγες των ποτισμένων κατά 30% πρέμων έχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ταννινών και διαφοροποιούνται στατιστικά από τις ράγες των απότιστων (Λευκό) και κατά 70% ποτισμένων πρέμων (Μπλέ). Οι ράγες των απότιστων και πολύ ποτισμένων πρέμων έχουν τις χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης, αλλά οι τιμές αυτές δε διαφοροποιούνται στατιστικά.



Διάγραμμα 6.1.12.2.1α: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των φλοιών (mg κατεχίνης/ράγα), για το έτος 2007.

Για το έτος 2008, δεν εμφανίζεται στατιστική διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων, ωστόσο οι ράγες των πλέον ποτισμένων πρέμων (Μπλέ) εμφανίζουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ταννινών (Διάγραμμα 28, Παράρτημα II).

Σε μια συνολική εκτίμηση των αποτελεσμάτων, οι ταννίνες των φλοιών εκκρασμένες σε mg κατεχίνης/ράγα δε φαίνεται να επηρεάζονται από την άρδευση. Στο παρακάτω Διάγραμμα απεικονίζονται οι μεταβολές στη συγκέντρωση των ταννινών των φλοιών μεταξύ των τεσσάρων επεμβάσεων. Οι τιμές δε διαφοροποιούνται στατιστικά.



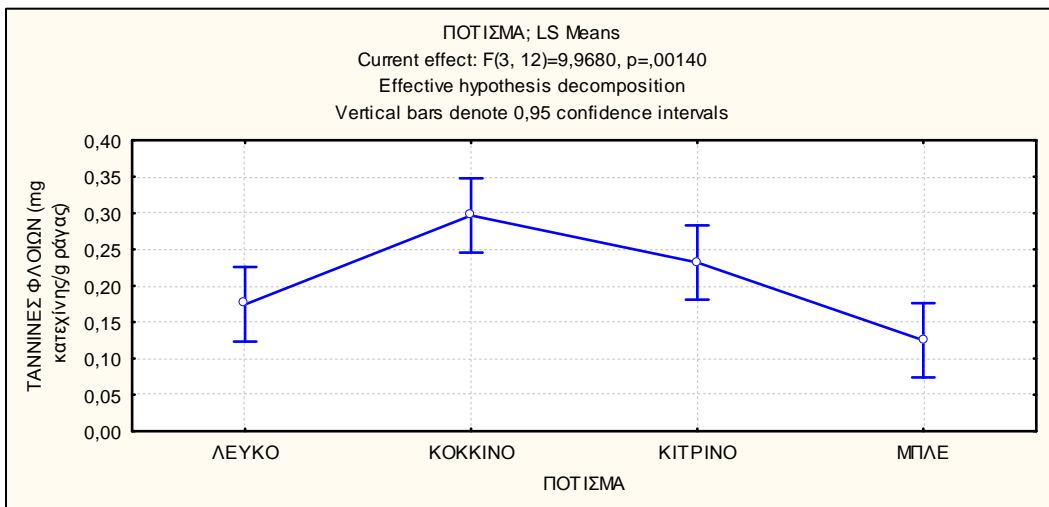
Διάγραμμα 6.1.12.2.1b: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των φλοιών (mg κατεχίνης/ράγα).

6.1.12.2.2 Ταννίνες φλοιών (mg κατεχίνης/g ράγας)

Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται και υπό αυτή την έκφραση της συγκέντρωσης των ταννινών των φλοιών.

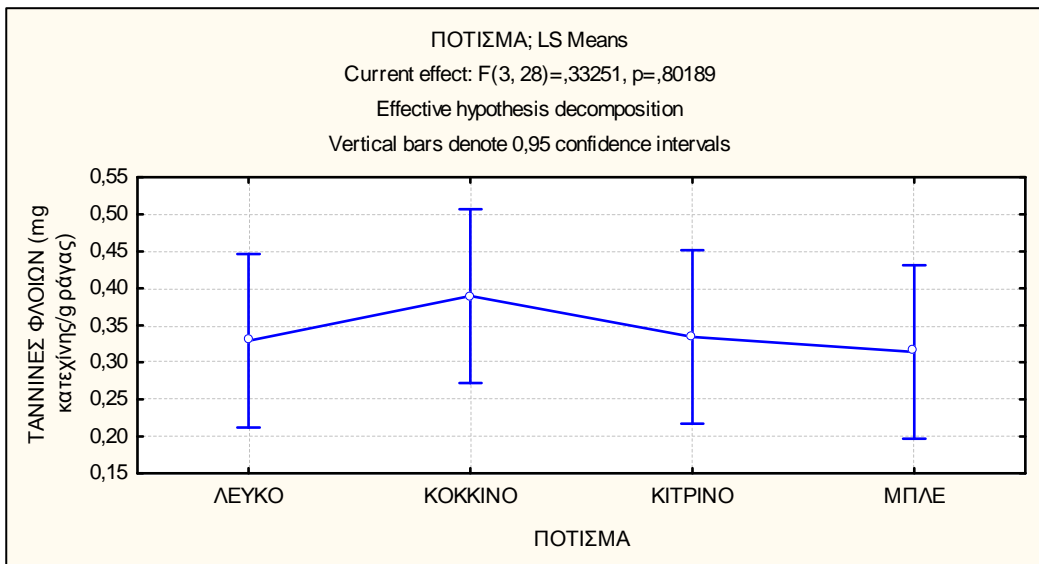
Στα δείγματα των ραγών του 2007 υπάρχει στατιστική διαφοροποίηση μεταξύ των τεσσάρων επεμβάσεων άρδευσης. Όπως παρατηρείται, τα πολύ ποτισμένα πρέμνα (Μπλέ) δίνουν ράγες με χαμηλή συγκέντρωση ταννινών, παρεμφερούς τιμής με αυτή που δίνουν οι ράγες των απότιστων πρέμνων (Λευκό). Υπερτερούν σε ταννίνες οι φλοιοί των ραγών που προέρχονται από τα πρέμνα που δέχτηκαν 30% ποσοστό άρδευσης (Διάγραμμα).

Στα δείγματα ραγών του 2008, οι ράγες των πλέον ποτισμένων πρέμνων (Μπλέ) εμφανίζουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ταννινών στους φλοιούς, ενώ οι ράγες των πρέμνων που δέχτηκαν 50% άρδευση τη μικρότερη. Δεν υπάρχει στατιστική διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων (Διάγραμμα 29, Παράρτημα II).



Διάγραμμα 6.1.12.2.2a: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των φλοιών (mg κατεχίνης/g ράγας), για το έτος 2007.

Μια συνολική ανάλυση των αποτελεσμάτων και των δύο χρονιών, έδειξε ότι μεταξύ των τεσσάρων επεμβάσεων δεν υπάρχει στατιστική διαφορά. Η επέμβαση 30% (Κόκκινο) διαφοροποιείται σε σχέση με τις υπόλοιπες και τα πρέμνα αυτά έδωσαν ράγες των οποίων οι φλοιοί υπερτερούν σε ταννίνες (Διάγραμμα).



Διάγραμμα 6.1.12.2.2b: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των φλοιών (mg κατεχίνης/g ράγας).

Σε μελέτη που έκαναν οι Esteban et al. (2001) στην ποικιλία Tempranillo, κατέληξαν στο ότι οι συγκεντρώσεις των ταννινών στους φλοιούς ήταν πάντοτε μεγαλύτερες στα μη αρδευόμενα πρέμνα, αλλά οι διαφορές αυτές δεν ήταν στατιστικώς σημαντικές. Οι Roby et al. (2004) υποστηρίζουν ότι αυτό οφείλεται πρωτίστως στη διαφοροποίηση του ρυθμού αύξησης των κυττάρων του φλοιού και δευτερευόντως σε κάποια άμεση διαφοροποίηση του μεταβολικού μονοπατιού της βιοσύνθεσης.

6.1.12.3 Ταννίνες γιγάρτων

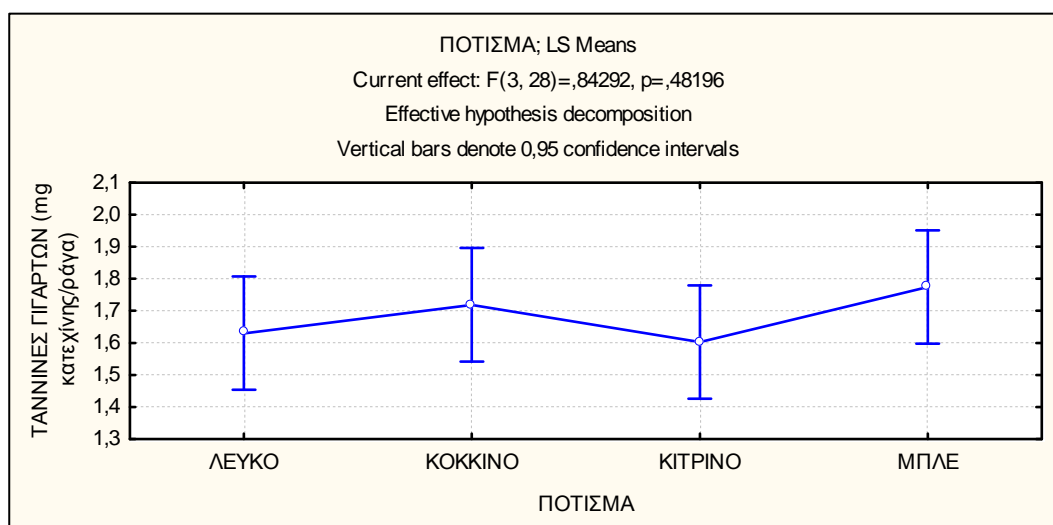
Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mgκατεχίνης/ράγα και σε mgκατεχίνης/g γιγάρτου.

6.1.12.3.1 Ταννίνες γιγάρτων (mg κατεχίνης/ράγα)

Για το έτος 2007, μεταξύ των αποτελεσμάτων δεν υπάρχει στατιστική διαφορά, ωστόσο τα γίγαρτα των ραγών των πρέμνων που δέχτηκαν 30% άρδευση φαίνεται να έχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ταννινών. Τα γίγαρτα των κατά 70% ποτισμένων πρέμνων έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση ταννινών σε σχέση με τα μη αρδευόμενα (Διάγραμμα 30, Παράρτημα II).

Επίσης, για το έτος 2008 δεν υφίσταται στατιστική διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων, ωστόσο τα γίγαρτα των ραγών των κατά 70% αρδευόμενων πρέμνων έχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ταννινών (Διάγραμμα 31, Παράρτημα II).

Μια γενικότερη θεώρηση επί των αποτελεσμάτων, έδειξε ότι μεταξύ των τεσσάρων επεμβάσεων, τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ταννινών έχουν τα γίγαρτα της 70% άρδευσης.

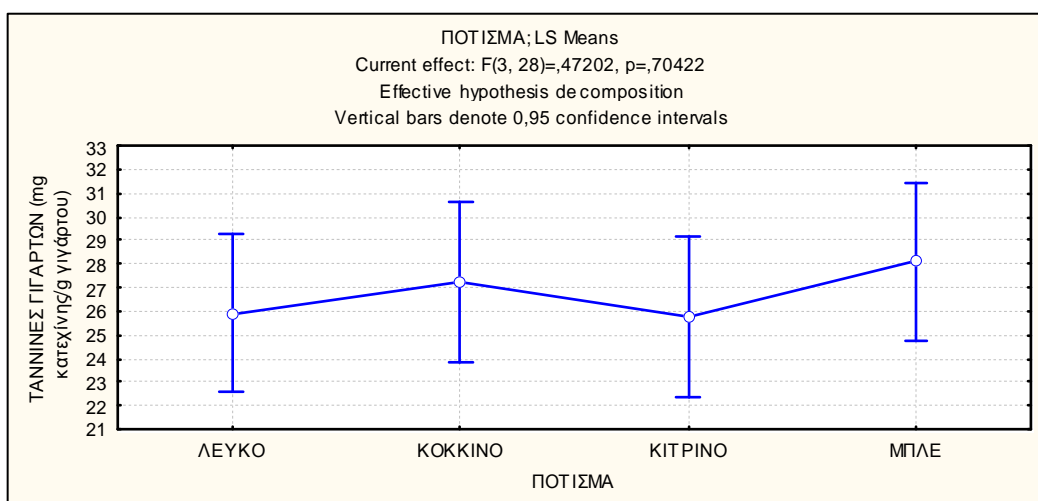


Διάγραμμα 6.1.12.3.1: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των γιγάρτων (mg κατεχίνης/ράγα).

6.1.12.3.2 Ταννίνες γιγάρτων (mg κατεχίνης/g γιγάρτου)

Χωρίς να υπάρχει στατιστική διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων, και τις δύο χρονιές, τα γίγαρτα των ραγών των πρέμων που δέχτηκαν 70% άρδευση έδωσαν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ταννινών. Τα αποτελέσματα παρατίθενται αναλυτικά στον Πίνακα 5 του Παραρτήματος Ι. Ομοίως παρατίθενται και τα Διαγράμματα της συγκέντρωσης των για τα έτη 2007 και 2008 (Παράρτημα ΙΙ).

Συνολικά, το αποτέλεσμα συμπίπτει με τα αποτελέσματα που πάρθηκαν για κάθε έτος χωριστά. Όπως παρατηρείται, τα πλέον αρδευόμενα πρέμνα έδωσαν ράγες μεγάλης συγκέντρωσης ταννινών στα γίγαρτα. Όσο προχωρά η ωρίμανση, μειώνεται το ποσοστό των ταννινών στα γίγαρτα. Τα αρδευόμενα πρέμνα συνήθως υπολοίπονται σε ωρίμανση από τα μη αρδευόμενα, επομένως εμφανίζουν και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε ταννίνες γιγάρτων. Τα αποτελέσματα, ωστόσο, δεν εμφανίζουν στατιστική διαφορά.



Διάγραμμα 6.1.12.3.2: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των γιγάρτων (mg κατεχίνης/g γιγάρτου).

Η βιβλιογραφία υποστηρίζει ότι, η συγκέντρωση των ταννινών των γιγάρτων αυξάνεται όταν αυξάνεται το μέγεθος της ράγας, ο αριθμός των γιγάρτων ανά ράγα και η συνολική μάζα των γιγάρτων ανά ράγα (Roby et al., 2004). Μάλιστα, οι Roby και Matthews (2004) διατύπωσαν την υπόθεση ότι η συγκέντρωση των ταννινών των γιγάρτων συνδέεται περισσότερο με το μέγεθος της συνολικής μάζας των γιγάρτων παρά με τον αριθμό τους.

Σε παρόμοια συμπεράσματα οδηγήθηκαν και οι Roby et al. (2004), οι οποίοι βρήκαν ότι η συγκέντρωση των ταννινών των γιγάρτων αυξάνεται όταν αυξάνεται το μέγεθος της ράγας και η δόση άρδευσης. Ομοίως και στην παρούσα μελέτη, η αύξηση

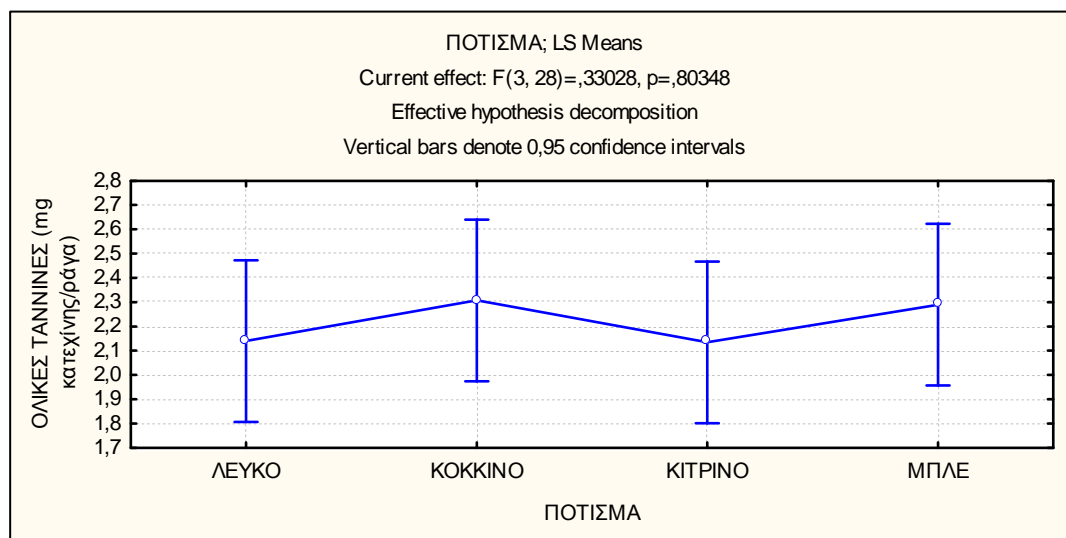
του μεγέθους των ραγών, του αριθμού και της μάζας των γιγάρτων ανά ράγα που παρατηρήθηκαν με την αύξηση του επιπέδου άρδευσης επισφραγίζει την αύξηση της συγκέντρωσης των ταννινών των γιγάρτων.

6.1.12.4 Ολικές ταννίνες (φλοιών & γιγάρτων)

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε mg κατεχίνης/ράγα και προκύπτει από το άθροισμα των ταννινών των φλοιών και των γιγάρτων.

Χωρίς να υπάρχει στατιστική διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων, το έτος 2007 φαίνεται να υπερτερούν σε ταννίνες οι ράγες των πρέμων που δέχτηκαν 30% άρδευση (Διάγραμμα 34, Παράρτημα II). Αντίθετα, το έτος 2008 οι ράγες των πλέον ποτισμένων πρέμων είναι αυτές που έχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ταννινών (Διάγραμμα 35, Παράρτημα II), χωρίς να διαφοροποιούνται στατιστικά από τα υπόλοιπα αποτελέσματα. Μεταξύ των άλλων τριών επεμβάσεων δεν παρατηρείται κάποια διαφοροποίηση.

Η συνολική επίδραση του ποτίσματος επί των ολικών ταννινών, απεικονίζεται στο ακόλουθο Διάγραμμα. Αν και δε διαφοροποιούνται στατιστικά οι τιμές των συγκεντρώσεων, φαίνεται ότι πλεονάζουν σε ταννίνες οι ράγες των αρδευόμενων σε ποσοστό 30% (Κόκκινο) και 70% (Μπλέ) πρέμων.



Διάγραμμα 6.1.12.4: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ολικών ταννινών (mg κατεχίνης/ράγα).

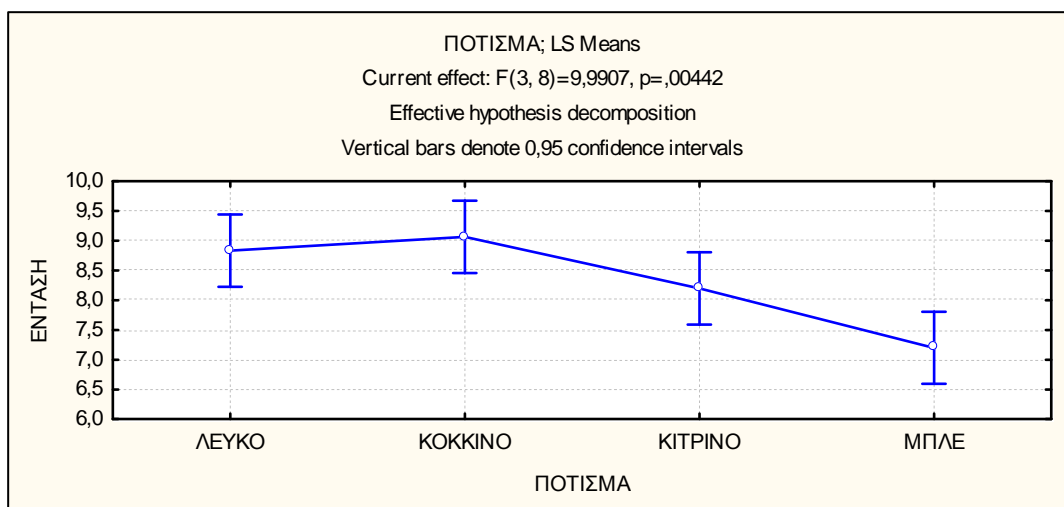
6.2 Αποτελέσματα αναλύσεων στους οίνους

6.2.1 Ένταση – Απόχρωση

Οι αναλύσεις στους οίνους του 2007 έδειξαν ότι τη χαμηλότερη τιμή έντασης έχουν οι οίνοι που προέρχονται από τα σταφύλια των πρέμων που δέχτηκαν 50% και 70% πότισμα. Μεταξύ των τιμών δεν υπάρχει στατιστική διαφορά (Διάγραμμα 36, Παράρτημα II).

Ομοίως και οι αναλύσεις των οίνων του 2008 έδειξαν ότι τη χαμηλότερη τιμή έντασης έχουν οι οίνοι που προέρχονται από τα σταφύλια των πρέμων που δέχτηκαν Μπλε και Κιτρινο πότισμα. Ιδιαίτερα υψηλή τιμή έντασης έχουν οι οίνοι που προέρχονται από τα σταφύλια των απότιστων πρέμων (Λευκό). Μεταξύ των τιμών υπάρχει στατιστική διαφοροποίηση.

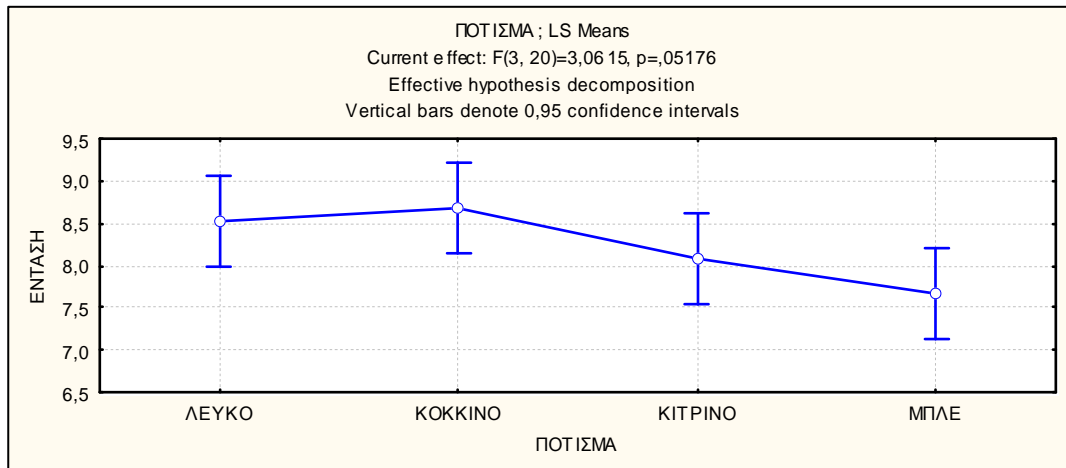
Συγκριτικά με το 2007, οι οίνοι του 2008 είχαν υψηλότερη τιμή έντασης (Πίνακας 7, Παράρτημα I).



Διάγραμμα 6.2.1α: επίδραση της άρδευσης στην ένταση των οίνων για το έτος 2008.

Εξετάζοντας συνολικά το πως ο παράγοντας άρδευση επιδρά στην ένταση των παραγόμενων οίνων, προέκυψε ότι τα χαμηλά επίπεδα άρδευσης δίνουν οίνους με υψηλές τιμές έντασης. Σημειώνεται ότι οι μετρήσεις δεν έχουν στατιστική διαφορά μεταξύ τους.

Όπως φαίνεται και στο επόμενο Διάγραμμα, όσο αυξάνεται το επίπεδο άρδευσης, μειώνεται η ένταση των παραγόμενων οίνων.

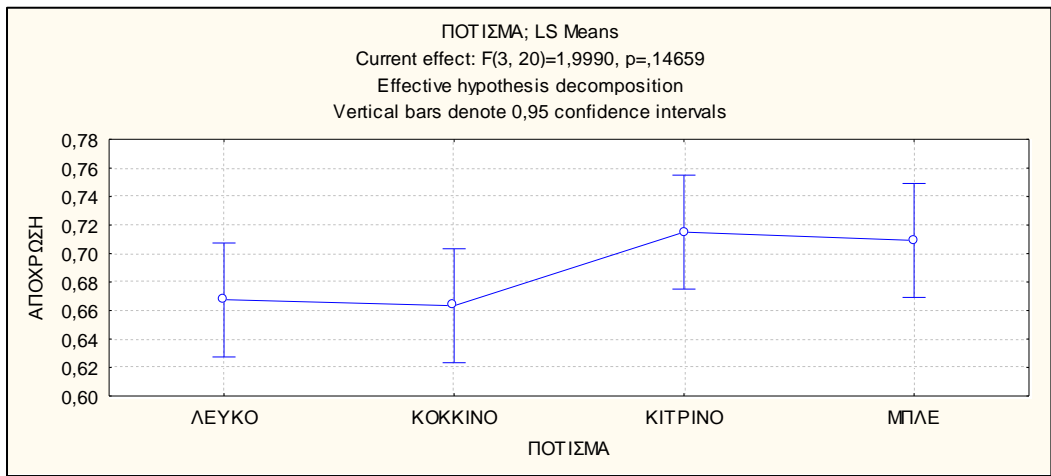


Διάγραμμα 6.2.1b: επίδραση της άρδευσης στην ένταση των οίνων.

Ως προς την απόχρωση, οι αναλύσεις έδειξαν ότι τα σταφύλια των πρέμων που δέχτηκαν υψηλά επίπεδα άρδευσης έδωσαν οίνους με μεγάλη τιμή απόχρωσης, παρά το ότι μεταξύ των αποτελεσμάτων δεν υφίσταται στατιστική διαφοροποίηση.

Από τους οίνους του 2007, τη μεγαλύτερη απόχρωση είχαν οι οίνοι της 50% επέμβασης (Κίτρινο), ενώ από τους οίνους του 2008 αυτοί της 50% (Κίτρινο) και 70% (Μπλέ) επέμβασης. Μεταξύ των αποτελεσμάτων του 2007 και 2008, οι οίνοι της δεύτερης χρονιάς έχουν χαμηλότερες τιμές απόχρωσης (Πίνακας 7, Παράρτημα Ι).

Στο ακόλουθο Διάγραμμα, απεικονίζεται η επίδραση του ποτίσματος στην απόχρωση των οίνων. Όπως παρατηρείται, οι οίνοι που προέρχονται από τη σταφυλική παραγωγή των πολύ αρδευόμενων πρέμων υπρισχύουν σε απόχρωση έναντι των μη (Λευκό) και ελάχιστα (Κόκκινο) αρδευόμενων.



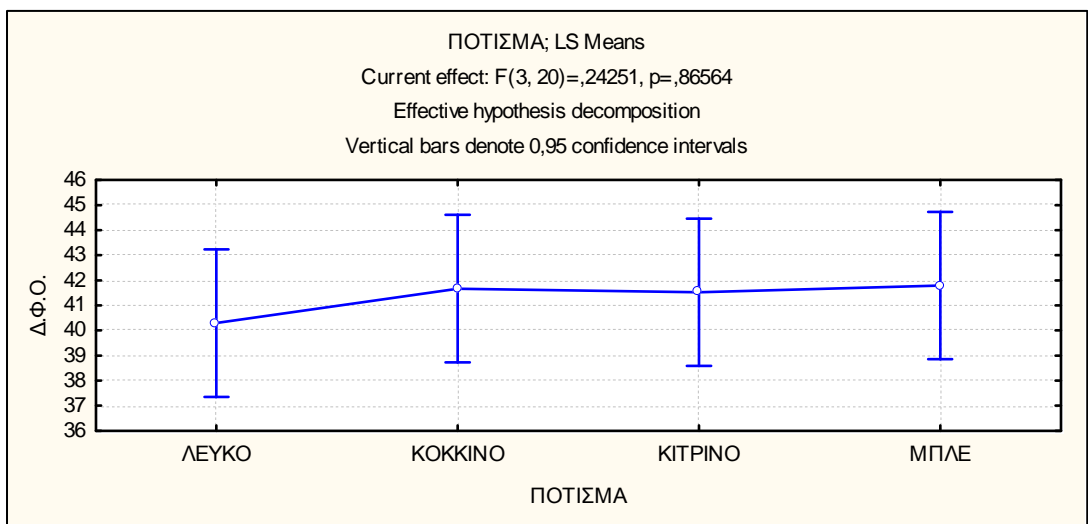
Διάγραμμα 6.2.1c: επίδραση της άρδευσης στην απόχρωση των οίνων.

6.2.2 Ολικά φαινολικά συστατικά

6.2.2.1 Δείκτης ολικών φαινολικών

Από τους οίνους του 2007, μεγαλύτερες τιμές Δ.Φ.Ο. έχουν οι οίνοι που προέρχονται από τα σταφύλια των πλέον αρδευόμενων πρέμων. Οι αναλύσεις των οίνων του 2008 έδειξαν ότι μεταξύ της μηδενικής και 75% άρδευσης, στη δεύτερη περίπτωση οι οίνοι έχουν μεγαλύτερη τιμή Δ.Φ.Ο.

Από τις δύο χρονιές, προκύπτει ότι μεγαλύτερη τιμή Δείκτη Ολικών Φαινολικών έχουν οι οίνοι που προέρχονται από σταφύλια αρδευόμενων πρέμων σε σχέση με αυτά που δεν αρδεύτηκαν καθόλου, χωρίς στατιστική διαφορά.



Διάγραμμα 6.2.2.1: επίδραση της άρδευσης στην τιμή του Δ.Φ.Ο. των οίνων.

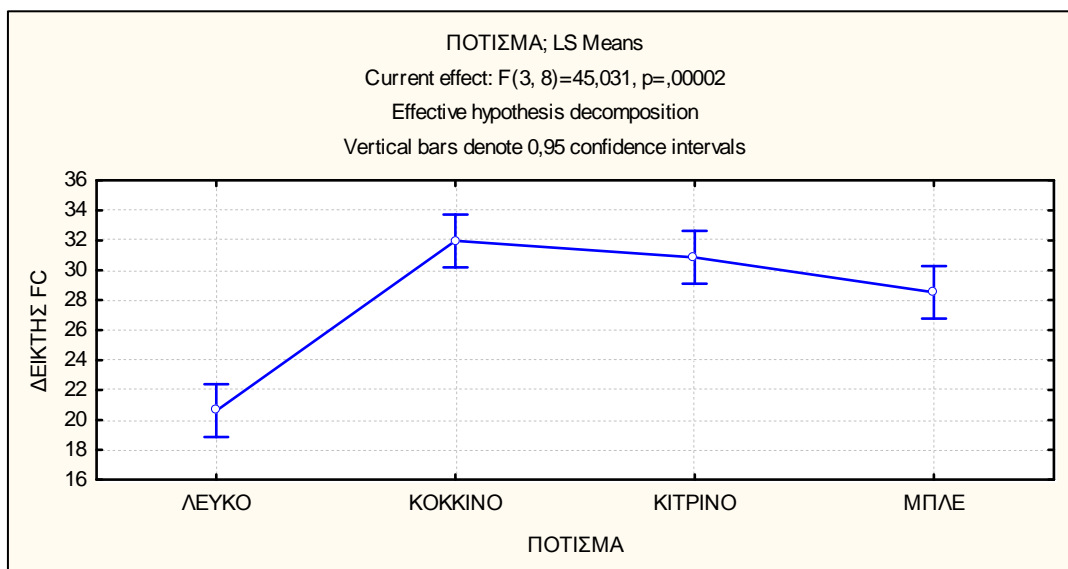
6.2.2.2 Μέθοδος Folin – Ciocalteu

Τα αποτελέσματα εκφράζονται είτε ως Δείκτης F.C. είτε ως ισοδύναμο γαλλικού οξέος (mg/L), με τη βοήθεια της πρότυπης καμπύλης ($y=0.009x+0.0178$, $R^2=0.9988$).

6.2.2.2.1 Δείκτης F.C.

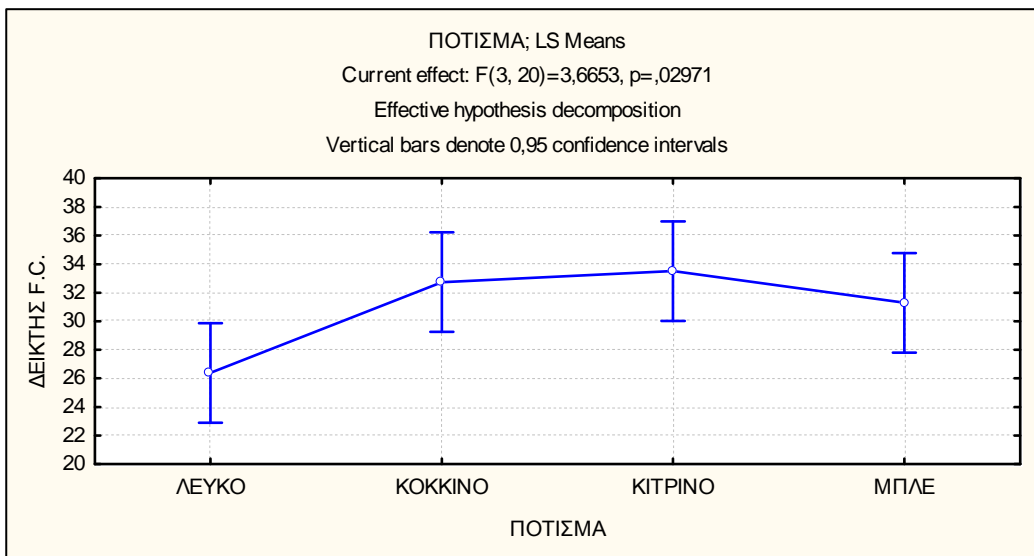
Οι τιμές του δείκτη F.C., για το 2007, δείχνουν να είναι μεγαλύτερες για τους οίνους που προέρχονται από τα σταφύλια της 50% άρδευσης (Κίτρινο) και των πλέον αρδευόμενων πρέμων (Μπλέ), αν και μεταξύ των τιμών δεν υπάρχει στατιστική διαφορά. Οι οίνοι των απότιστων πρέμων (Λευκό) έχουν τη χαμηλότερη τιμή F.C (Διάγραμμα 41, Παράρτημα II).

Για το έτος 2008, υπάρχει στατιστική διαφορά μεταξύ των τιμών. Οι οίνοι της μηδενικής άρδευσης έχουν τη χαμηλότερη τιμή, ενώ τη μεγαλύτερη οι οίνοι της 30% άρδευσης (Κόκκινο). Μεταξύ μηδενικής και 70% άρδευσης, στη δεύτερη περίπτωση οι οίνοι έχουν μεγαλύτερη τιμή Δείκτη F.C.



Διάγραμμα 6.2.2.2.1a: επίδραση της άρδευσης στην τιμή του Δείκτη F.C. για το έτος 2008.

Η συνολική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έδειξε ότι μεταξύ μηδενικής και 70% άρδευσης, οι οίνοι της πρώτης επέμβασης υστερούν σε φαινολικά (με βάση τη μέθοδο Folin-Ciocalteu) σε σχέση με τους οίνους της δεύτερης. Μεταξύ των άλλων δύο επεμβάσεων δεν υπάρχει στατιστική διαφορά, και ο Δείκτης F.C. δε δείχνει να μεταβάλλεται.

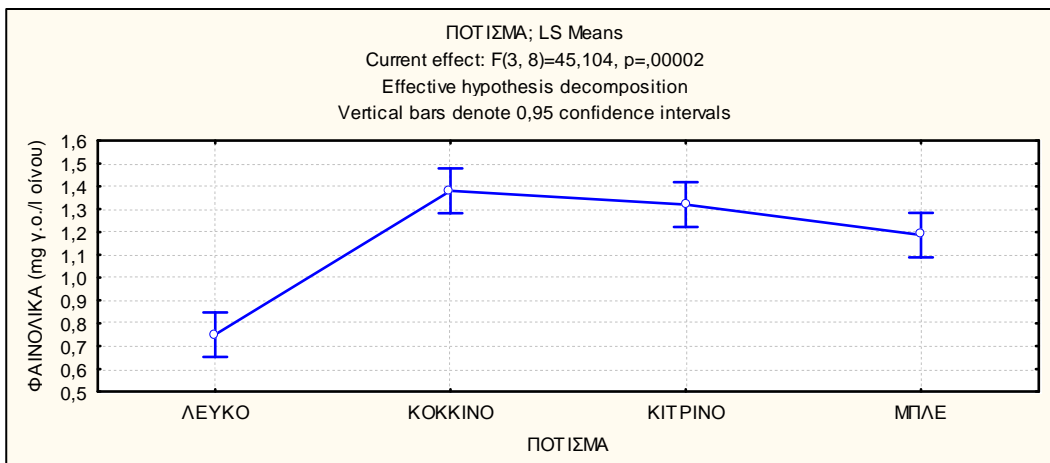


Διάγραμμα 6.2.2.2.1b: επίδραση της άρδευσης στην τιμή του Δείκτη F.C. των οίνων.

6.2.2.2.2 Ισοδύναμα γαλλικού οξέος

Και υπό αυτή την έκφραση της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών, για το έτος 2007, οι οίνοι των αρδευόμενων επεμβάσεων παρουσίασαν υψηλότερες τιμές σε σχέση με αυτούς των μη και ελάχιστα αρδευόμενων. Μεταξύ των τιμών δεν υπάρχει στατιστική διαφοροποίηση (Διάγραμμα 42, Παράρτημα II).

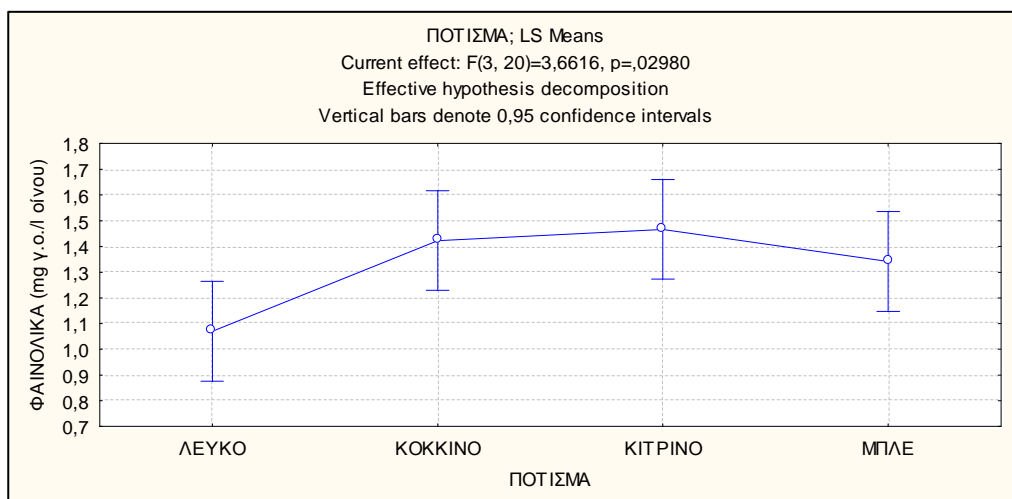
Οι αναλύσεις στους οίνους του 2008 έδειξαν, επίσης, ότι τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικών φαινολών έχουν οι οίνοι των αρδευόμενων πρέμνων. Μάλιστα, μεταξύ των αποτελεσμάτων υφίσταται στατιστική διαφοροποίηση. Μεταξύ μηδενικής και 70% άρδευσης, στη δεύτερη περίπτωση οι οίνοι υπερσχύουν σε φαινολικά, ενώ στην πρώτη παρουσιάζουν τη χαμηλότερη συγκέντρωση ανάμεσα στις τέσσερις επεμβάσεις. Οι οίνοι της 30% και 50% άρδευσης δε διαφοροποιούνται στατιστικά.



Διάγραμμα 6.2.2.2.2 a: επίδραση της άρδευσης στα ολικά φαινολικά (mg γ.ο./L) των οίνων του έτος 2008.

Σε μια συνολική θεώρηση των αποτελεσμάτων της επίδρασης του ποτίσματος επί της συγκέντρωσης των φαινολών στους οίνους, φαίνεται ότι από τα μη αρδευόμενα πρέμνα παράγονται οίνοι που στερούνται σε φαινολικά. Οι διαφοροποιήσεις αυτές έχουν στατιστική σημασία.

Τα πλέον αρδευόμενα πρέμνα (Μπλέ) έδωσαν οίνους μεγαλύτερης συγκέντρωσης φαινολών σε σχέση με τα μη αρδευόμενα (Λευκό). Ωστόσο, τη μεγαλύτερη συγκέντρωση είχαν οι οίνοι της 50% άρδευσης (Κίτρινο).



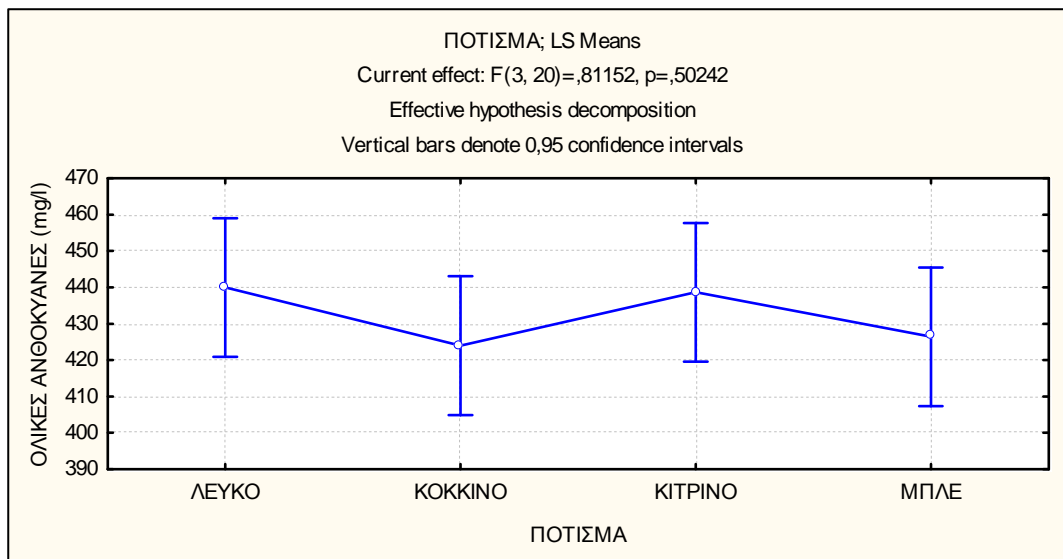
Διάγραμμα 6.2.2.2.2b: επίδραση της άρδευσης στα ολικά φαινολικά (mg γ.ο./L) των οίνων.

6.2.3 Ολικές ανθοκυάνες

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων στους οίνους του 2007 δεν παρουσίασαν στατιστική διαφοροποίηση, ωστόσο έδειξαν ότι τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικών ανθοκυανών έχουν οι οίνοι των απότιστων (Λευκό) και των πλέον ποτισμένων πρέμων (Μπλέ). Τη χαμηλότερη συγκέντρωση όλων έχουν οι οίνοι της 30% επέμβασης (Κόκκινο) (Διάγραμμα 43, Παράρτημα II).

Παρόλο που και τα αποτελέσματα των αναλύσεων στους οίνους του 2008 δεν διαφοροποιούνται στατιστικώς μεταξύ τους, έδειξαν ότι ανάμεσα στους οίνους των απότιστων (Λευκό) και των κατά 70% αρδευόμενων πρέμων (Μπλέ), οι πρώτοι υπερτερούν σε ανθοκυάνες. Την υψηλότερη συγκέντρωση ανθοκυανών ανάμεσα στις τέσσερις επεμβάσεις έχουν οι οίνοι της κατά 50% άρδευσης (Κίτρινο), ενώ τη χαμηλότερη οι οίνοι της κατά 70% άρδευσης (Μπλέ) (Διάγραμμα 44, Παράρτημα II).

Το σύνολο των αποτελεσμάτων έδειξε ότι οι οίνοι των απότιστων πρέμων (Λευκό) υπερτερούν σε ανθοκυάνες σε σχέση με τους οίνους των πλέον αρδευόμενων πρέμων (Μπλέ). Ανάμεσα στους οίνους των πρέμων που δέχτηκαν κάποιο επίπεδο άρδευσης, οι οίνοι της κατά 50% επέμβασης έχουν την υψηλότερη συγκέντρωση ανθοκυανών. Σημειώνεται ότι μεταξύ των ανωτέρω μεταβολών δεν υπάρχει στατιστική διαφοροποίηση.

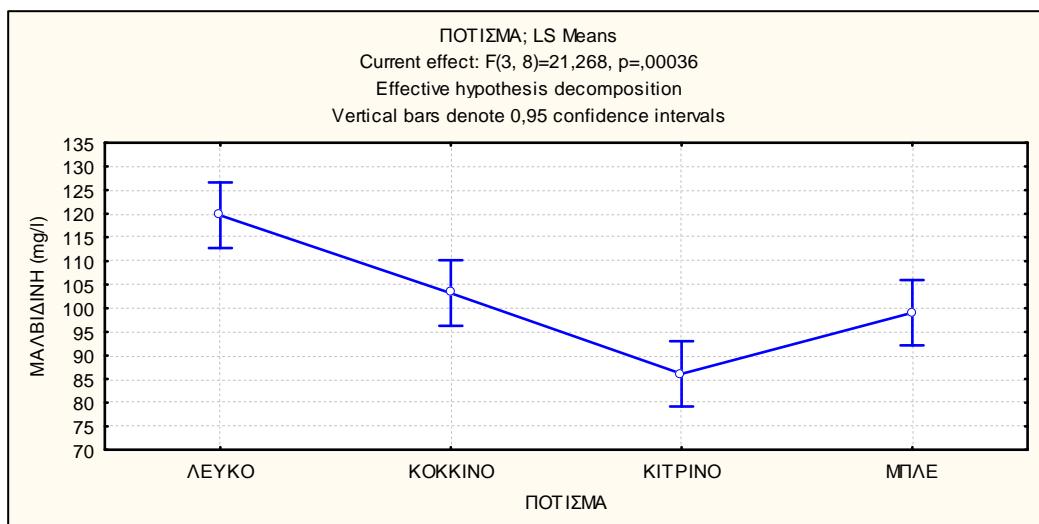


Διάγραμμα 6.2.3: επίδραση της άρδευσης στα ολικές ανθοκυάνες (mg /L) των οίνων.

6.2.4 Προσδιορισμός της μαλβιδίνης με HPLC

Με τη βοήθεια της πρότυπης καμπύλης ($y=3398.3x-167.8$, $R^2=0.9965$) υπολογίστηκε η συγκέντρωση του μονογλυκοζίτη της μαλβιδίνης και τα αποτελέσματα εκφράζονται mg μαλβιδίνης/L οίνου.

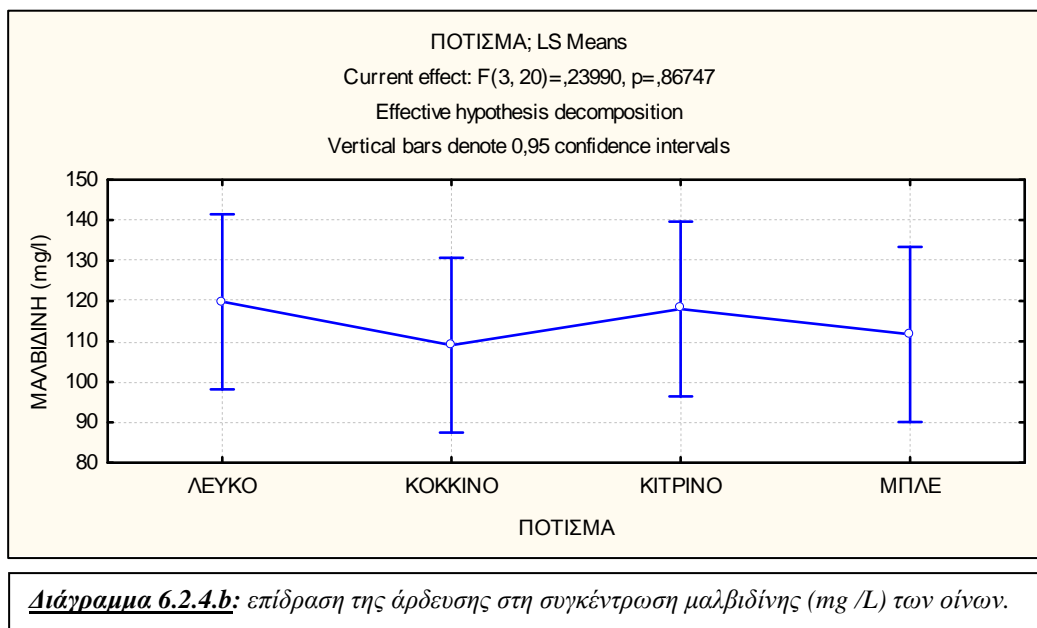
Για το 2007, σε οίνους των απότιστων πρέμων (Λευκό) ο μονογλυκοζίτης της μαλβιδίνης απαντά στη μεγαλύτερη συγκέντρωση και διαφοροποιείται στατιστικά σε σχέση με τα υπόλοιπα αποτελέσματα. Μεταξύ των επεμβάσεων άρδευσης 30%, 50% και 70%, στη δεύτερη περίπτωση έχουμε τη χαμηλότερη συγκέντρωση μαλβιδίνης, ενώ μεταξύ των άλλων επεμβάσεων (Κόκκινο και Μπλέ) δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά.



Διάγραμμα 6.2.4a: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση μαλβιδίνης (mg /L) των οίνων του 2007.

Για το 2008, τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται κάπως σε σχέση με τα προηγούμενα. Η υψηλότερη συγκέντρωση μαλβιδίνης απαντάται στους οίνους της κατά 50% άρδευσης (Κίτρινο), ενώ η χαμηλότερη στους οίνους της κατά 30% άρδευσης (Κόκκινο). Επιπλέον, χωρίς να υφίσταται στατιστική διαφορά, οι οίνοι των πλέον αρδευόμενων πρέμων (Μπλέ) εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση μαλβιδίνης σε σχέση με τους οίνους των μη και λιγότερο αρδευόμενων (Λευκό, Κόκκινο) (Διάγραμμα 45, Παράρτημα II).

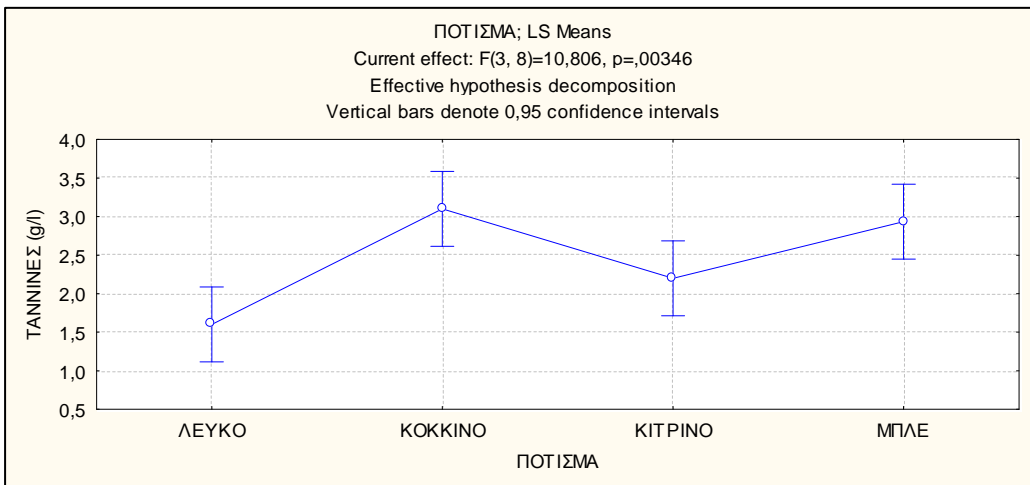
Συγκεντρώνοντας τα αποτελέσματα των δύο ετών σε ένα Διάγραμμα, παρατηρείται ότι, αν και δεν υφίσταται στατιστική διαφορά, οι οίνοι των μη αρδευόμενων πρέμων (Λευκό) πλεονάζουν σε μαλβιδίνη σε σχέση με τους οίνους των πολύ αρδευόμενων πρέμων (Μπλέ). Ανάμεσα στις επεμβάσεις άρδευσης, η μεγαλύτερη συγκέντρωση μαλβιδίνης εντοπίστηκε στους οίνους της κατά 50% (Κίτρινο) άρδευσης, ενώ η μικρότερη στους οίνους της κατά 30% άρδευσης (Κόκκινο).



6.2.5 Ταννίνες

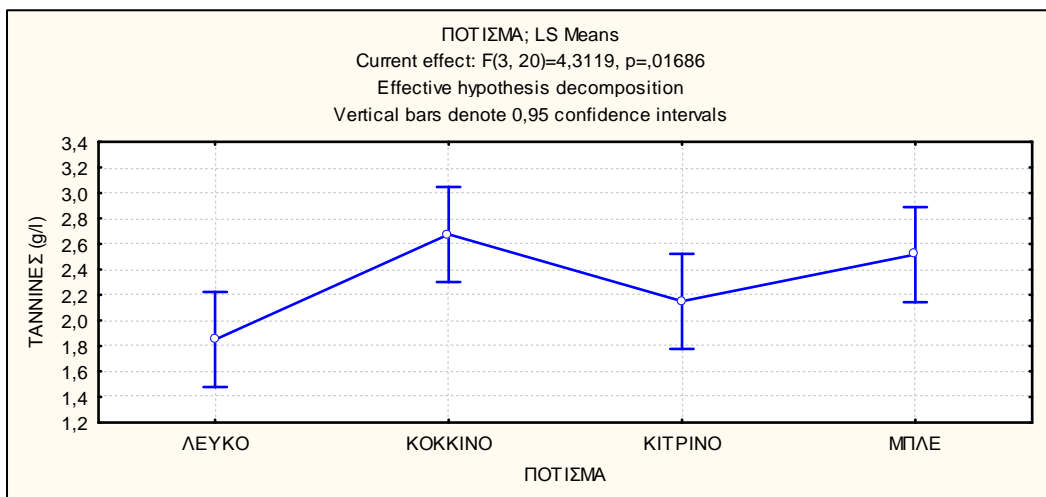
Και τις δύο χρονιές, ως προς τη μεγαλύτερη συγκέντρωση των ταννινών, ξεχώρισαν οι οίνοι των κατά 30% αρδευόμενων πρέμων (Κόκκινο). Οι οίνοι που προέρχονται από τα πρέμνα που δεν αρδεύτηκαν (Λευκό), εμφάνισαν τη χαμηλότερη συγκέντρωση. Για τους οίνους του 2007, δεν υφίστανται στατιστικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων (Διάγραμμα 46, Παράρτημα II).

Το 2008, ανάμεσα στους οίνους των απότιστων (Λευκό) και των κατά 70% (Μπλέ) ποτισμένων πρέμων, οι πρώτοι εμφανίζουν χαμηλότερη συγκέντρωση ταννινών από τους δεύτερους και η διαφορά αυτή είναι στατιστικά σημαντική. Μεταξύ μηδενικής και 30% (Κόκκινο) άρδευσης δεν υπάρχει στατιστική διαφορά, αλλά ούτε και μεταξύ 50% (Κίτρινο) και 70%.



Διάγραμμα 6.2.5α: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ταννινών (g /L) των οίνων του έτους 2008.

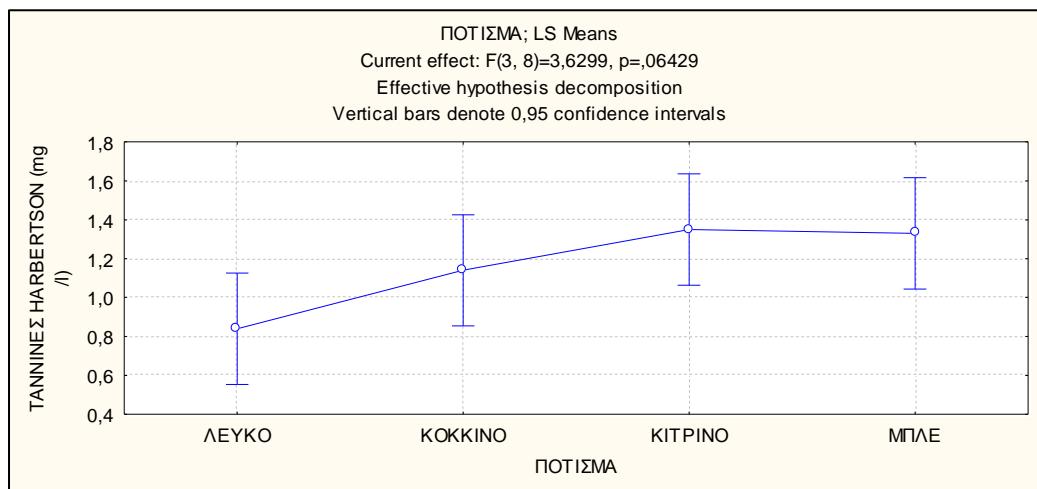
Στο σύνολο των αποτελεσμάτων, υπάρχει στατιστική διαφοροποίηση και οι οίνοι των απότιστων πρέμων (Λευκό) έχουν τη χαμηλότερη συγκέντρωση ταννινών, ενώ οι οίνοι των κατά 30% ποτισμένων πρέμων (Κόκκινο) έχουν τη μεγαλύτερη. Ανάμεσα στις άλλες δύο επεμβάσεις (Κίτρινο και Μπλέ), οι οίνοι που προέρχονται από τα πλέον ποτισμένα πρέμνα υπερτερούν σε ταννίνες.



Διάγραμμα 6.2.5b: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ταννινών (g /L) των οίνων.

6.2.6 Ταννίνες Harbertson

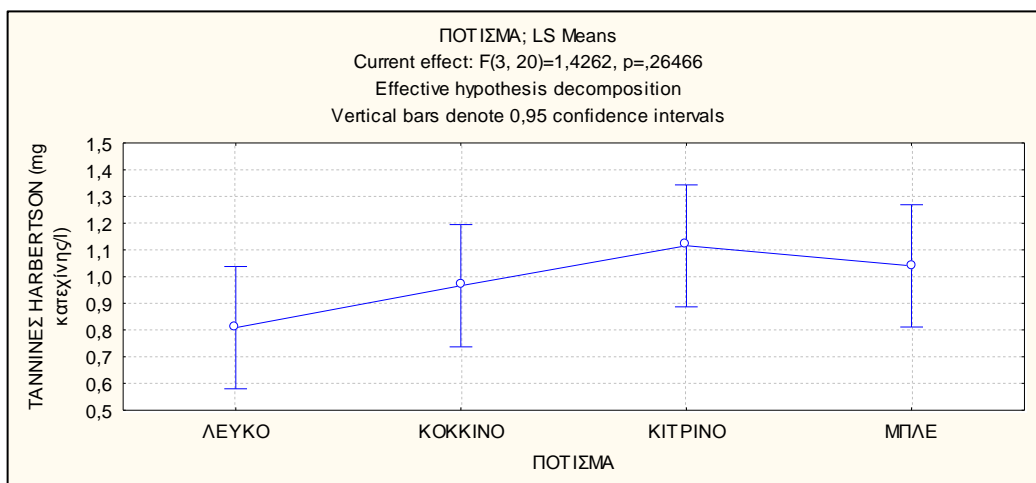
Με βάση τη μέθοδο Harbertson et al. (2002) φαίνεται για τους οίνους του 2007 ότι αυξανόμενου του επιπέδου άρδευσης έως και του ποσοστού 50%, αυξάνεται και η συγκέντρωση των ταννινών. Μεταξύ των επιπέδων 50 και 70% δεν φαίνεται κάποια μεταβολή στη συγκέντρωση. Ανάμεσα στα αποτελέσματα δεν υπάρχει στατιστική διαφορά.



Διάγραμμα 6.2.6α: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ταννινών (mg κατεχίνης /L) στους οίνους του 2007.

Στα αποτελέσματα των αναλύσεων των οίνων του 2008 παρατηρήθηκε ότι υψηλότερη συγκέντρωση ταννινών έχουν οι οίνοι της 50% επέμβασης και χαμηλότερη οι οίνοι της 70% επέμβασης. Μεταξύ των χαμηλών επεμβάσεων άρδευσης δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταβολή. Σημειώνεται ότι οι ανωτέρω παρατηρήσεις δε διαφοροποιούνται στατιστικώς (Διάγραμμα 47, Παράρτημα II).

Στο σύνολο των αποτελεσμάτων, δεν υφίσταται στατιστική διαφορά μεταξύ των τιμών. Παρατηρείται, ωστόσο, ότι μεταξύ μηδενικής και 70% άρδευσης, στη δεύτερη περίπτωση η συγκέντρωση των ταννινών είναι μεγαλύτερη.

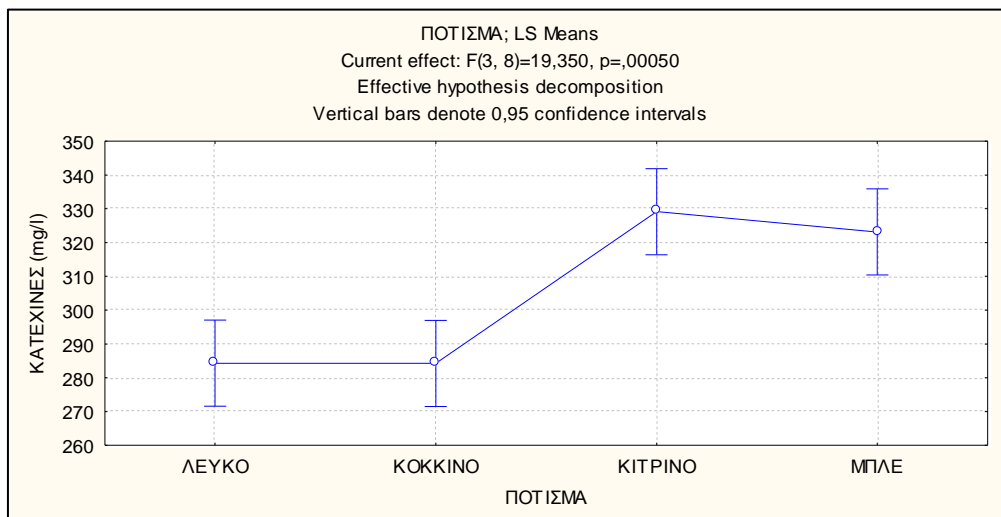


Διάγραμμα 6.2.6b: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ταννινών (mg κατεχίνης /L)

6.2.7 Κατεχίνες

Η συγκέντρωση των κατεχινών υπολογίστηκε με τη βοήθεια της πρότυπης καμπύλης $y=0.0002x-0.0092$, $R^2=0.995$.

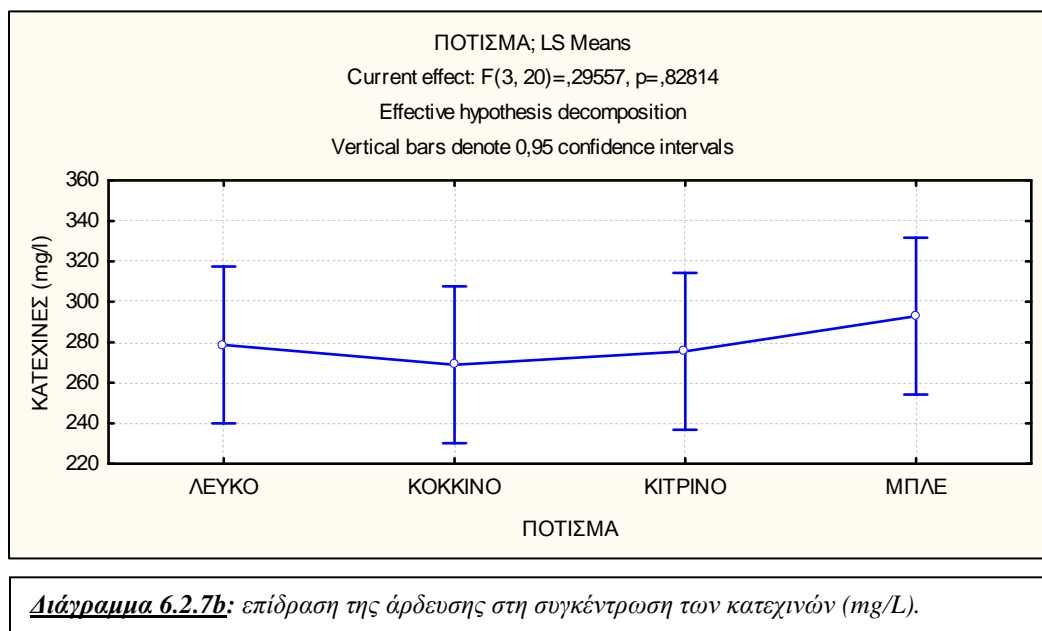
Για το έτος 2007, οι οίνοι των πρέμων που αρδεύτηκαν κατά 50% και άνω (Κίτρινο, Μπλέ) έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση κατεχινών σε σχέση με τους υπόλοιπους (Λευκό, Κόκκινο). Μεταξύ των επεμβάσεων 30 και 50% άρδευσης, οι οίνοι της πρώτης επέμβασης έχουν χαμηλότερη συγκέντρωση κατεχινών, από αυτούς της δεύτερης. Τα αποτελέσματα εμφανίζουν στατιστική διαφοροποίηση.



Διάγραμμα 6.2.7.a: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των κατεχινών (mg/L) στους οίνους του 2007.

Για το έτος 2008, δεν υπάρχει στατιστική διαφοροποίηση μεταξύ των αποτελεσμάτων, ωστόσο παρατηρείται μια αντιστροφή των όσων επισημάνθηκαν για το έτος 2007. Συγκεκριμένα, τα καθόλου και λιγότερο αρδευόμενα πρέμνα (Λευκό, Κόκκινο) έδωσαν οίνους που υπερτερούν σε κατεχίνες σε σχέση με τους οίνους των ποτιζόμενων σε μεγαλύτερο ποσοστό πρέμνων (Κίτρινο, Μπλέ).

Σε μια συνολική απεικόνιση της άρδευσης και της συγκέντρωσης των κατεχινών, φαίνεται ότι τα πρέμνα που δέχτηκαν 70% άρδευση, έδωσαν οίνους πλούσιους σε κατεχίνες. Αντίθετα, τα πρέμνα που δεν αρδεύτηκαν, έδωσαν οίνους φτωχούς σε κατεχίνες. Αν και τα αποτελέσματα δε διαφέρουν στατιστικά, παρατηρείται μια αυξανόμενη συγκέντρωση κατεχινών σε σχέση με την άρδευση από το επίπεδο 30% (Κόκκινο) και πάνω.



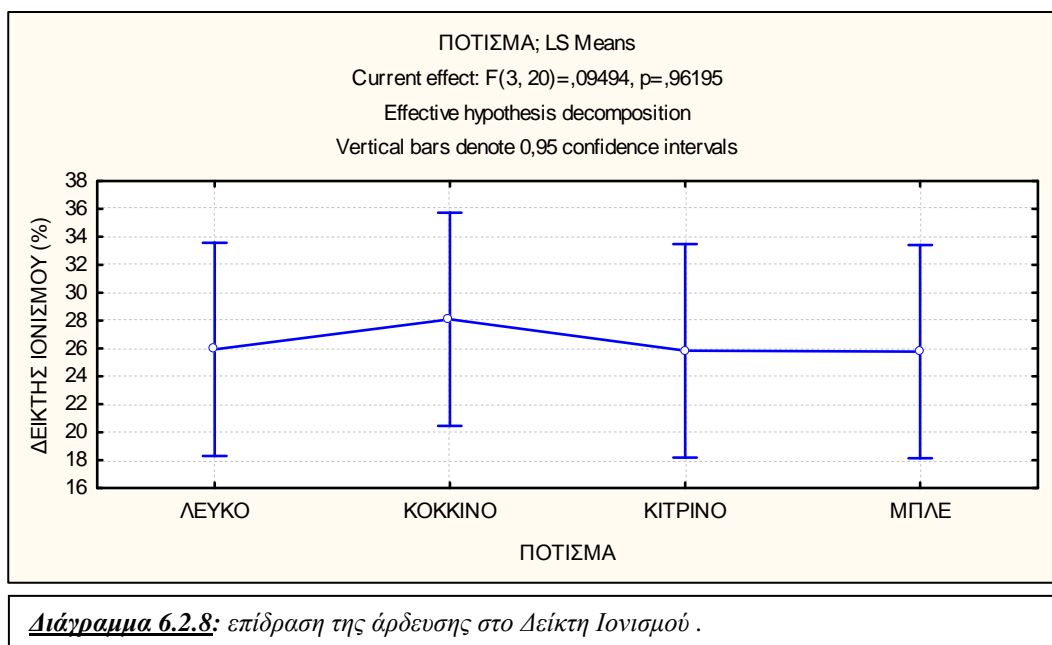
6.2.8 Δείκτης ιονισμού

Ως προς το Δείκτη ιονισμού, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων και για τις δύο χρονιές.

Ωστόσο, οι αναλύσεις των οίνων του 2007 έδειξαν ότι οι οίνοι των ποτιζόμενων πρέμνων κατά 50 και 70%, έχουν μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τους οίνους των μη ποτιζόμενων πρέμνων (Λευκό). Από 0 έως 50% άρδευση, υπάρχει μια τάση αύξησης της τιμής του Δείκτη ιονισμού στους οίνους (Διάγραμμα 49, Παράρτημα II).

Τα αποτελέσματα αντιστρέφονται για τους οίνους του 2008. Συγκεκριμένα, οι οίνοι των χαμηλών επεμβάσεων άρδευσης (Λευκό, Κόκκινο) έχουν υψηλότερες τιμές Δείκτη Ιονισμού σε σχέση με τους οίνους των 50 και 70% αρδευόμενων πρέμων (Κίτρινο, Μπλέ). Μεταξύ των αρδεύσεων 30 και 50%, στην πρώτη επέμβαση οι οίνοι έχουν μικρότερη τιμή Δείκτη Ιονισμού (Διάγραμμα 50, Παράρτημα II).

Σε μια συνολική θεώρηση των αποτελεσμάτων, τη μεγαλύτερη τιμή Δείκτη Ιονισμού έχουν οι οίνοι των κατά 30% αρδευόμενων πρέμων (Κόκκινο). Μεταξύ των απότιστων (Λευκό) και πλέον ποτιζόμενων πρέμων (Μπλέ), δε φαίνεται να υπάρχει διαφορά.

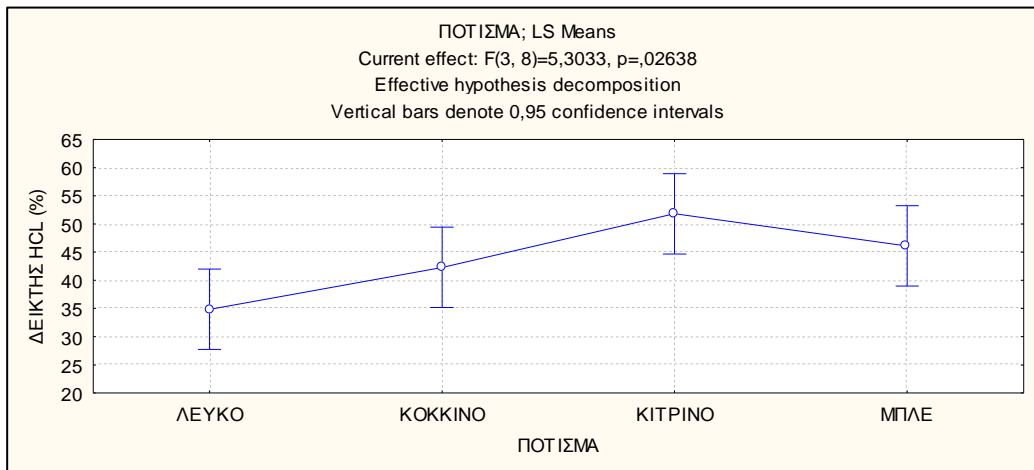


6.2.9 Δείκτης HCl

Για το 2007, υπάρχει μια εμφανής αύξηση της τιμής του Δείκτη HCl με την αύξηση της άρδευσης, από μηδενικό επίπεδο σε 50%. Οι οίνοι των κατά 70% αρδευόμενων πρέμων έχουν χαμηλότερη τιμή αποτελέσματος, σε σχέση με τους οίνους που προέρχονται από τα κατά 50% αρδευόμενα πρέμνα. Τη μεγαλύτερη τιμή όλων έδωσαν οι οίνοι της κατά 50% άρδευσης. Οι μεταβολές αυτές διαφοροποιούνται στατιστικά.

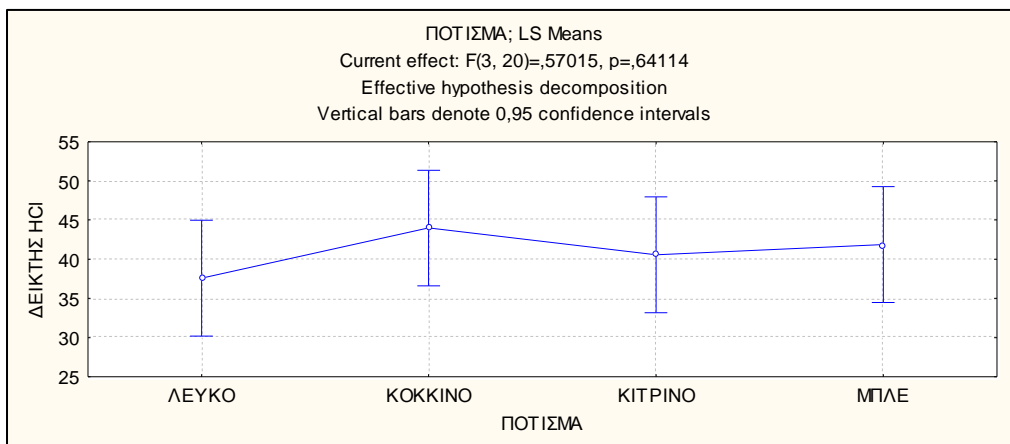
Για το έτος 2008 δεν προέκυψαν στατιστικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων, ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι τις υψηλότερες τιμές Δείκτη HCl έχουν οι οίνοι των απότιστων και 30% αρδευόμενων πρέμων. Ανάμεσα στις δύο

επεμβάσεις, υπερέχουν οι οίνοι των Κόκκινων σταφυλιών. Τη χαμηλότερη τιμή Δείκτη HCl έχουν οι οίνοι των Κίτρινων σταφυλιών (Διάγραμμα 51, Παράρτημα II).



Διάγραμμα 6.2.9a: επίδραση της άρδευσης στο Δείκτη HCl των οίνων του 2007.

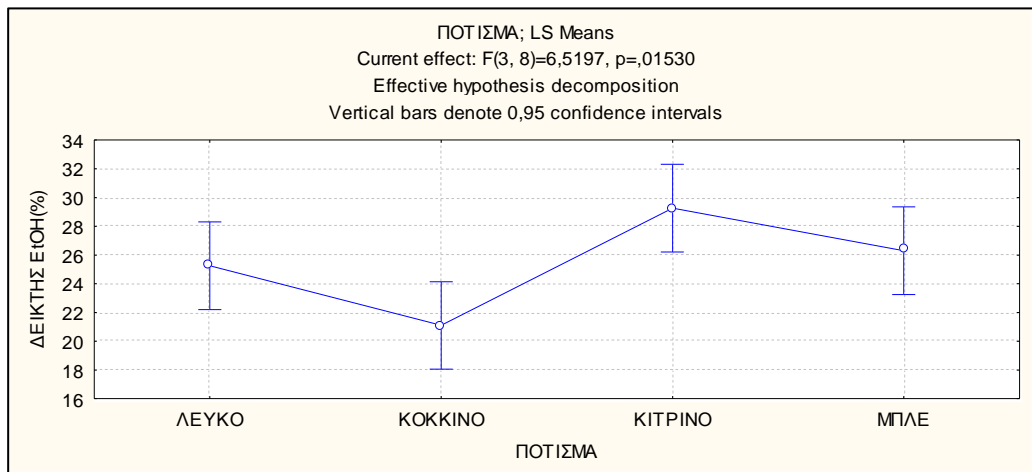
Στο σύνολο των αποτελεσμάτων, δεν υπάρχει στατιστική διαφοροποίηση μεταξύ των επεμβάσεων άρδευσης και του Δείκτη HCl. Παρ’ όλα αυτά, την χαμηλότερη τιμή φαίνεται να έχουν οι οίνοι των μη αρδευόμενων πρέμων (Λευκό) και την υψηλότερη, οι οίνοι της κατά 30% αρδευόμενων πρέμων (Κόκκινο).



Διάγραμμα 6.2.9b: επίδραση της άρδευσης στο Δείκτη HCl.

6.2.10 Δείκτης EtOH

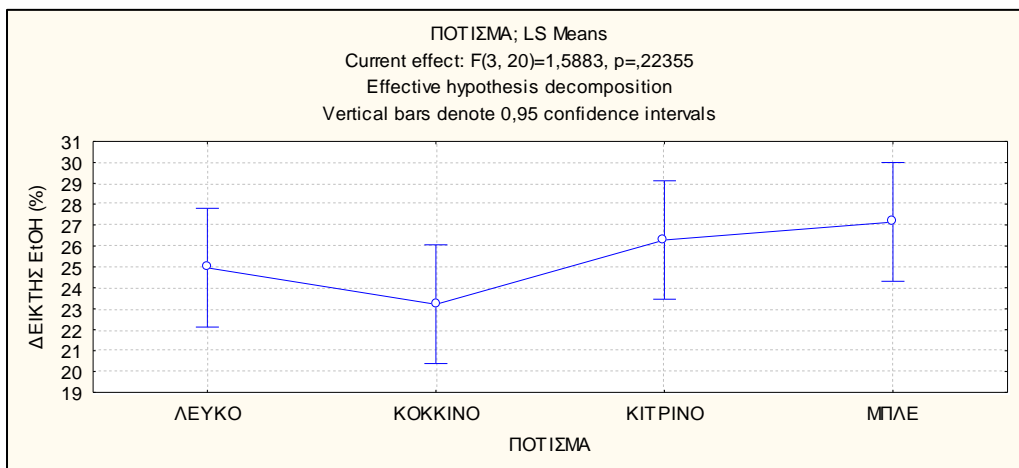
Για το Δείκτη EtOH, στα αποτελέσματα του 2007 υφίσταται στατιστική διαφοροποίηση και τις μεγαλύτερες τιμές φαίνεται να έχουν οι οίνοι των 50 και 70% αρδευόμενων πρέμνων (Κίτρινο, Μπλέ). Μεταξύ των τεσσάρων επιπέδων άρδευσης, οι οίνοι της 30% επέμβασης έχουν τη χαμηλότερη τιμή Δείκτη EtOH.



Διάγραμμα 6.2.10a: επίδραση της άρδευσης στο Δείκτη EtOH στους οίνους του 2007.

Στους οίνους του 2008, δεν υφίσταται στατιστική διαφοροποίηση μεταξύ των αποτελεσμάτων, ωστόσο φαίνεται ότι ανάμεσα στις τέσσερις επεμβάσεις, οι οίνοι της κατά 70% άρδευσης έχουν τη μεγαλύτερη τιμή Δείκτη EtOH. Τη χαμηλότερη τιμή έχουν οι οίνοι της 50% άρδευσης (Διάγραμμα 52, Παράρτημα II).

Σε μια συνολική απεικόνιση των αποτελεσμάτων, αν και δεν υπάρχει στατιστική διαφορά, φαίνεται ότι με την αύξηση της άρδευσης από 30 σε 70% να αυξάνεται και η τιμή του Δείκτη EtOH των αντίστοιχων οίνων. Μεταξύ μηδενικής και 70% άρδευσης, στη δεύτερη περίπτωση οι οίνοι φαίνεται να είναι περισσότερο λιπαροί.



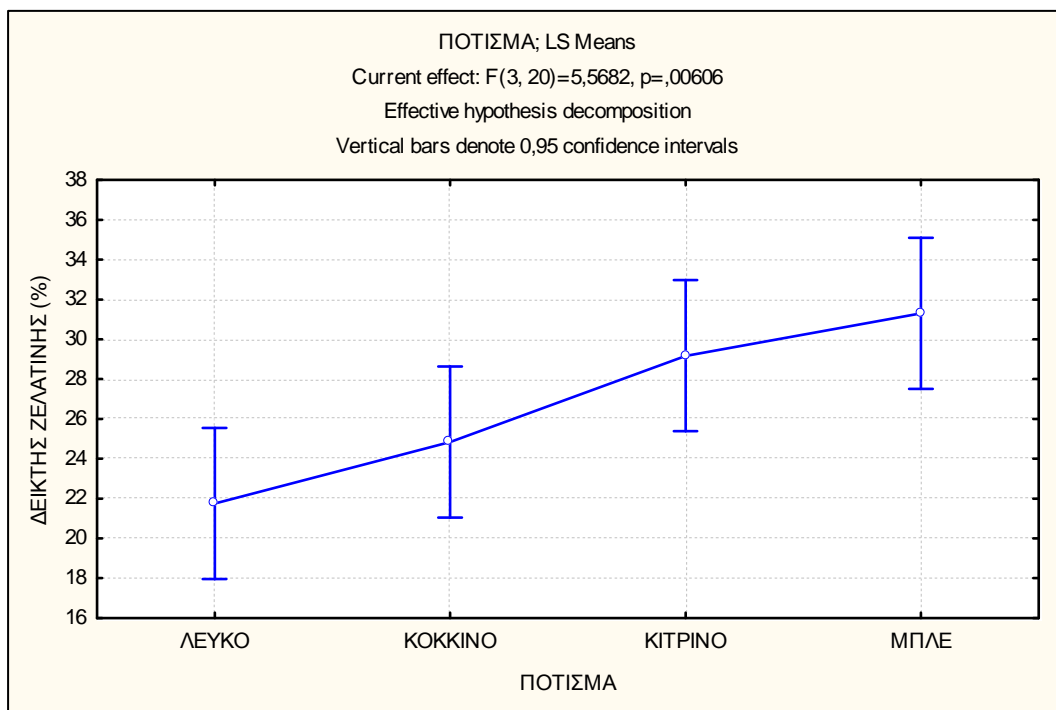
Διάγραμμα 6.2.10.b: επίδραση της άρδευσης στο Δείκτη EtOH.

6.2.11 Δείκτης ζελατίνης

Και τις δύο χρονιές ο Δείκτης ζελατίνης κυμάνθηκε σε τιμές κάτω του 40%. Αυτό σημαίνει ότι οι οίνοι ενδοχομένως στερούνται σε σώμα και αφήνουν μια αίσθηση πλαδαρότητας στο στόμα.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις κάθε χρονιάς δεν έχουν στατιστική διαφοροποίηση, ωστόσο δείχνουν ότι αυξανόμενου του επιπέδου άρδευσης αυξάνεται και η τιμή του Δείκτη Ζελατίνης (Διάγραμμα 53, 54, ΠαράρτημαII).

Η συνολική θεώρηση για το πως η άρδευση επιδρά επί της στυφάδας των οίνων, έδειξε επίσης ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της εφαρμοζόμενης άρδευσης, αυξάνεται και η τιμή του Δείκτη Ζελατίνης. Οι μεταβολές αυτές απεικονίζονται στο ακόλουθο Διάγραμμα και μεταξύ τους υπάρχει στατιστική διαφοροποίηση.



Διάγραμμα 6.2.11: επίδραση της άρδευσης στο Δείκτη Ζελατίνης.

Τα ανωτέρω συμφωνούν με τα αποτελέσματα της μεθόδου Harbertson. Επομένως, για το συγκεκριμένο πείραμα, η άρδευση φαίνεται να αυξάνει τη στυφάδα των οίνων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το Αγιωργίτικο είναι μία από τις πιο εκλεκτές και υψηλού οικονομικού ενδιαφέροντος, ελληνική οινοποιήσιμη ποικιλία αμπέλου. Στην παρούσα μελέτη έγινε προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης της άρδευσης στη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στις σταφυλές και τους οίνους της ποικιλίας αυτής, για δύο συνεχείς χρονιές (2007, 2008). Εφαρμόστηκε ελλειμματική άρδευση σε τέσσερα επίπεδα: 0%, 30%, 50% και 70% της εξατισμοδιαπνοής.

Μέχρι τη φάση της άνθησης – καρπόδεσης, η καλλιέργεια αρδεύεται. Από εκεί και πέρα εφαρμόζονται οι συνθήκες υδατικού ελλείμματος. Ανασταλτικός παράγοντας στην όλη προσπάθεια είναι το έδαφος του αμπελώνα. Πρόκειται για έδαφος αργιλώδες και βαθύ, με ικανοποιητική ικανότητα κατακράτησης νερού, το οποίο στην ουσία δεν αφήνει το φυτό να υποστεί πραγματικές συνθήκες ελλειμματικής άρδευσης.

Όπως αναφέρεται και στο σχετικό κεφάλαιο, η άρδευση επιδρά με άμεσο και έμμεσο τρόπο στην ποιότητα των ραγών. Ίσως η πιο χαρακτηριστική επίδραση της άρδευσης στην ποιότητα των ραγών είναι αυτή που έχει να κάνει με τη μεταβολή του βάρους. Στις αναλύσεις που έγιναν παρατηρήθηκε ότι με την εφαρμογή υψηλού ποσοστού άρδευσης οι ράγες είχαν μεγαλύτερο βάρος, ενώ με την εφαρμογή υδατικού στρες τα αποτελέσματα ήταν αντίθετα. Ωστόσο, οι τιμές των αποτελεσμάτων δεν διαφοροποιήθηκαν μεταξύ τους στατιστικά, πράγμα που σημαίνει ότι η άρδευση δεν επηρεάζει το μέγεθος των ραγών της ποικιλίας που εξετάστηκε, στο συγκεκριμένο έδαφος που έχει μεγάλη ικανότητα κατακράτησης νερού. Πιθανόν σε άλλο αμπελοτεμάχιο με άλλη σύσταση εδάφους να εντοπίζονταν διαφορές.

Σχετικά με τις μεταβολές του βάρους των μερών της ράγας δεν επισημάνθηκε κάτι ιδιαίτερο. Το βάρος των φλοιών φαίνεται να μην επηρεάζεται από την άρδευση, παρά το ότι φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση της άρδευσης. Ομοίως και το βάρος της σάρκας και των γιγάρτων.

Αξιοσημείωτο είναι το ότι τα δείγματα των ραγών του 2008 για κάθε επίπεδο άρδευσης, ζύγιζαν περισσότερο από τα αντίστοιχά τους το 2007. Επιπρόσθετα, και οι ράγες των δειγμάτων του 2008 ήταν πιο εύχυμες από τις αντίστοιχές τους του 2007, για όλα τα επίπεδα της άρδευσης που εφαρμόστηκαν. Αυτό οφείλεται στο ότι το 2007 ήταν μια ιδιαίτερα ξηρική χρονιά και επομένως το νερό που προσέλαβε το φυτό είναι πιθανό να χρησιμοποιήθηκε για να καλύψει άλλες ανάγκες του.

Η σάρκα είναι εκείνο το τμήμα της ράγας που περιέχει σχεδόν αποκλειστικά το χυμό του σταφυλιού και θα αποτελέσει το προς οινοποίηση γλεύκος. Οι φλοιοί συγκεντρώνουν στα χυμοτόπια των κυττάρων τους ανθοκυάνες, οι οποίες θα προσδώσουν χρώμα στον οίνο, αλλά και ταννίνες, στις οποίες οφείλεται η στυφή γεύση των οίνων. Τα γίγαρτα αποτελούν πλούσια πηγή ταννινών και επομένως η παρουσία τους ασκεί σημαντική επίδραση στην ποιότητα του ερυθρού οίνου.

Έτσι, κρίθηκε πρακτικά ενδιαφέρον να γίνει και ο υπολογισμός των πηλίκων Φλοιός/Ράγα, Σάρκα/Ράγα, Γίγαρτα/Ράγα και Φλοιοί & Γίγαρτα/Ράγα. Για κανένα από αυτά, ωστόσο, δε βρέθηκε να επηρεάζεται άμεσα από την άρδευση. Με εξαίρεση το πηλίκιο Σάρκα/Ράγα, όλα τα υπόλοιπα φάνηκε να έχουν μικρότερες τιμές κατά την εφαρμογή μηδενικής και χαμηλού ποσοστού άρδευσης (30%) και μεγαλύτερες κατά την εφαρμογή 50% και 70%. Για το πηλίκιο Σάρκα/Ράγα παρατηρήθηκε ακριβώς το αντίθετο.

Ως προς τις ανθοκυάνες των ραγών, οι τιμές των συγκεντρώσεων φαίνεται να μειώνονται με την αύξηση του επιπέδου άρδευσης, χωρίς να διαφοροποιούνται στατιστικώς μεταξύ τους. Στις ράγες των απότιστων και κατά 30% ποτισμένων πρέμνων εντοπίζεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση ανθοκυανών. Από αυτό συμπεραίνεται ότι η εφαρμογή ήπιου και ισχυρού υδατικού ελλείμματος ευνοεί τη βιοσύνθεση των ανθοκυανών.

Ο μονογλυκοζιτης-3 της μαλβιδίνης είναι η κύρια ανθοκυάνη που επηρεάζει το χρώμα των ερυθρών οίνων. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων της HPLC έδειξαν ότι η άρδευση επηρεάζει τη συγκέντρωση της μαλβιδίνης, χωρίς να υπάρχει στατιστική διαφορά μεταξύ των τεσσάρων επιπέδων άρδευσης. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (mg/ράγα και mg/g ξ.β. φλοιών) απαντούν στους φλοιούς των ραγών των απότιστων πρέμνων και εκείνων που δέχτηκαν 30% άρδευση.

Στην παρούσα μελέτη, προκύπτει ότι τα μη αρδευόμενα πρέμνα και αυτά που δέχτηκαν χαμηλό ποσοστό άρδευσης (30%) είναι αυτά που δίνουν ράγες με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανθοκυανών και μαλβιδίνης. Σε συνδυασμό και με το ότι ο λόγος φλοιός/ράγα, έχει μεγαλύτερες τιμές στις ράγες των αυτών πρέμνων, από πλευράς οινοποίησης οι χαμηλές επεμβάσεις άρδευσης παρουσιάζουν, ενδεχομένως, πρακτικό ενδιαφέρον.

Ως προς τη συγκέντρωση των ολικών φαινολών, βάσει της μεθόδου Pand (2005) το αποτέλεσμα αντικατοπτρίζει συνολικά τη ράγα. Όταν η συγκέντρωση εκφράζεται σε au/g ράγας, παρατηρείται ότι αυξανόμενου του επιπέδου άρδευσης μειώνεται η συγκέντρωση των ολικών φαινολών.

Η παρατήρηση αυτή έχει οινολογικό ενδιαφέρον που αφορά στη διάρκεια συμπαράμονής του γλεύκους με τα στέμφυλα, κατά τη διαδικασία της ερυθρής

οινοποίησης. Έτσι, κατά την οινοποίηση των ραγών των πλέον αρδευόμενων πρέμνων θα πρέπει να επιμηκύνεται το χρονικό διάστημα παραμονής του ζυμούμενου γλεύκους με τα στέμφυλα, ώστε ο παραγόμενος οίνος να εμπλουτιστεί σε συστατικά που αυξάνουν το «σώμα» του.

Οι ταννίνες των φλοιών φαίνεται να μην επηρεάζονται ισχυρά από τον παράγοντα άρδευση. Παρατηρήθηκε, βέβαια, ότι καθώς αυξάνεται το επίπεδο άρδευσης, μειώνεται η συγκέντρωσή τους, αλλά οι μεταβολές δε διαφοροποιούνται στατιστικά.

Αν εξεταστούν τα αποτελέσματα για κάθε έτος ξεχωριστά, προκύπτουν αντικρουόμενα συμπεράσματα. Έτσι το 2007, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των ταννινών με την αύξηση του επιπέδου άρδευσης, ενώ το 2008 υπερτερούν σε ταννίνες οι φλοιοί των ραγών των πλέον αρδευόμενων πρέμνων. Επομένως, σε μια ξηρική χρονιά και υπό συνθήκες υδατικής καταπόνησης η συγκέντρωση των ταννινών στους φλοιούς είναι αυξημένη.

Οι ταννίνες των γιγάρτων, επίσης, φαίνεται να μην επηρεάζονται άμεσα από την άρδευση, παρόλο που τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μια ήπια αύξηση του επιπέδου άρδευσης οδηγεί στη συγκέντρωση περισσότερων ταννινών.

Αν η παρατήρηση αυτή συνδυαστεί με το ότι οι ράγες των αρδευόμενων πρέμνων υπερισχύουν και σε ολικές φαινόλες, τότε κατά την οινοποίησή τους θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο χρονικό διάστημα της εκχύλισης. Παρατεταμένο χρονικό διάστημα, θα επηρεάσει τη γευστική ισορροπία των οίνων, προσδίδοντάς τους έντονη στιπτικότητα.

Από οινολογικής πλευράς, το ότι τα απότιστα πρέμνα δίνουν υψηλές συγκεντρώσεις ταννινών των φλοιών και χαμηλές συγκεντρώσεις ταννινών των γιγάρτων, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ο λόγος είναι ότι η σταφυλική παραγωγή των πρέμνων αυτών θα μπορούσε να οδηγηθεί για την παραγωγή οίνων παλαίωσης.

Από τις αναλύσεις που έγιναν στους οίνους, διαπιστώθηκε ότι οι οίνοι που προέρχονται από τα πρέμνα που δέχτηκαν έντονο υδατικό στρες (Λευκό, Κόκκινο) παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές έντασης και χαμηλότερες τιμές απόχρωσης, υπερέχουν σε ολικές ανθοκυάνες, εμφανίζουν υψηλότερη συγκέντρωση μαλβιδίνης και μεγαλύτερη τιμή Δείκτη ιονισμού. Επιπρόσθετα, ενώ υπερέχουν σε ολικές ταννίνες στερούνται σε ταννίνες που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Harbertson.

Αντίθετα, οι οίνοι των πλέον αρδευόμενων πρέμνων (Κίτρινο, Μπλέ) εμφάνισαν χαμηλότερες τιμές έντασης και υψηλότερες τιμές απόχρωσης, στερούνται σε ανθοκυάνες ολικές και ιονισμένες και ολικές ταννίνες. Ωστόσο, υπερέχουν σε

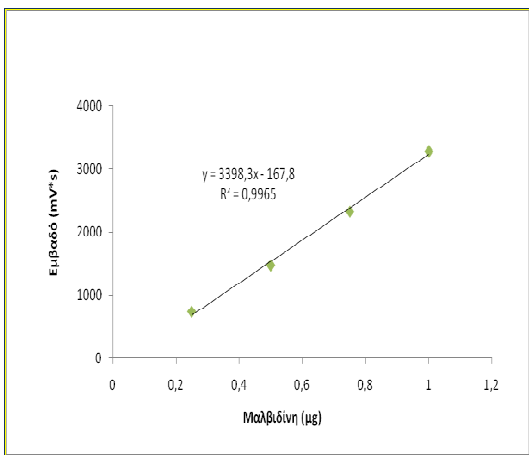
ταννίνες που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Harbertson. Παράλληλα, παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές Δείκτη Ολικών Φαινολικών, Δείκτη F.C., Δείκτη HCl, Δείκτη EtOH και Ζελατίνης.

Φτάνοντας σε ένα τελικό συμπέρασμα, η εφαρμογή έντονου υδατικού ελλείματος στο συγκεκριμένο αμπελοτεμάχιο με την συγκεκριμένη εδαφολογική σύσταση και το συγκεκριμένο μεσοκλίμα, θα μπορούσε να οδηγήσει στην παραγωγή οίνων άμεσης κατανάλωσης που χαρακτηρίζονται από έντονο χρώμα, βελούδινη γεύση και μαλακές ταννίνες.

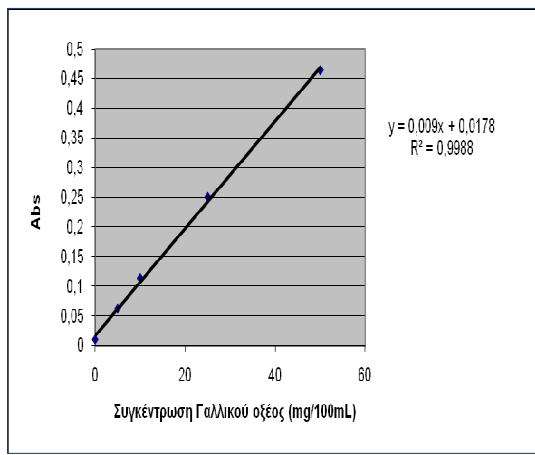
Το συμπέρασμα αυτό θα ήταν πιο ολοκληρωμένο αν εφαρμοζόταν οργανοληπτική εξέταση από έμπειρους εξεταστές και γευσιγνώστες, ώστε να αποσαφηνιστεί αν οι αναλυτικές μέθοδοι συμφωνούν με τις εντυπώσεις που καταγράφονται από τις αισθήσεις.

Εν κατακλείδι, ένα κρασί από Αγιωργίτικο διαμορφώνει το χαρακτήρα του ανάλογα με το «αμπελοτόπι» του και όσο η αμπελουργία συντάσσεται στη φιλοσοφία του ποιοτικού προϊόντος, τόσο καλύτερες «Νεμέες» θα έχουμε τη δυνατότητα να απολαμβάνουμε.

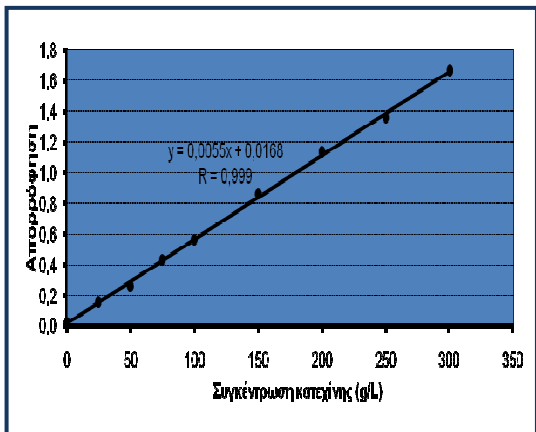
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι



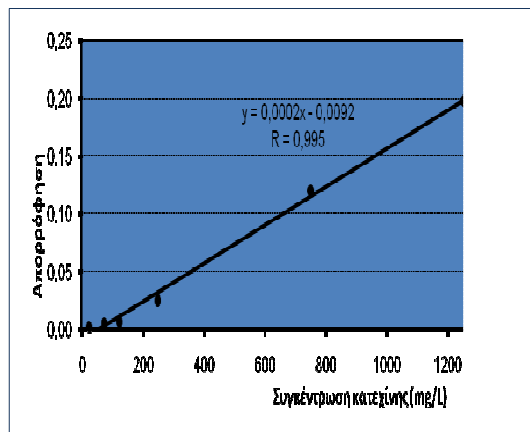
ΣΧΗΜΑ 1: πρότυπη καμπύλη μαλβιδίνης.



ΣΧΗΜΑ 2: πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος.

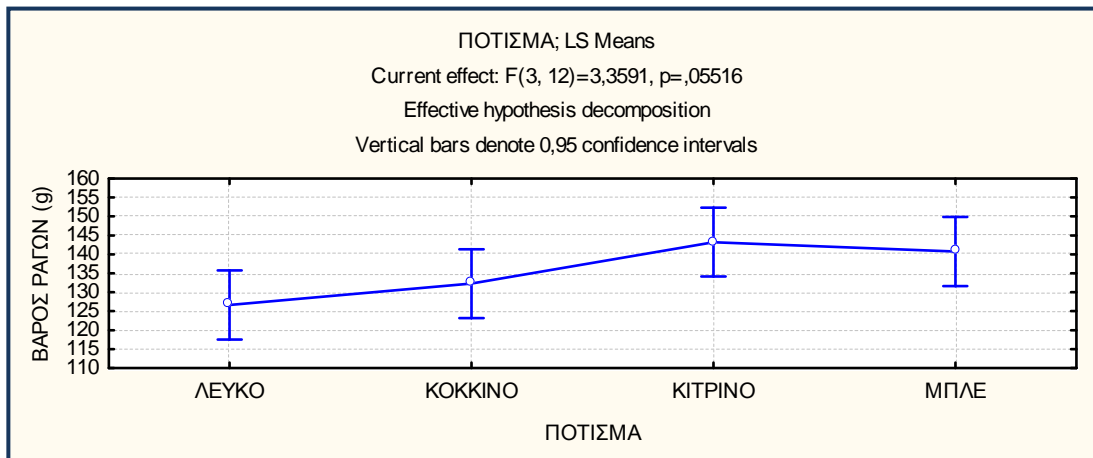


ΣΧΗΜΑ 3: πρότυπη καμπύλη κατεχίνης, για τον προσδιορισμό των ταννινών (Harbertson, et al., 2002).

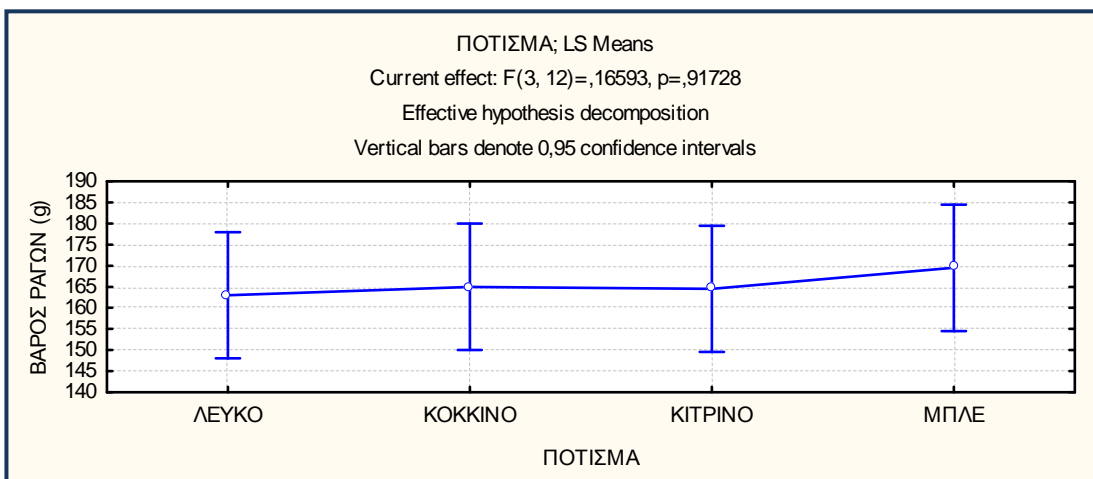


ΣΧΗΜΑ 4: πρότυπη καμπύλη κατεχίνης.

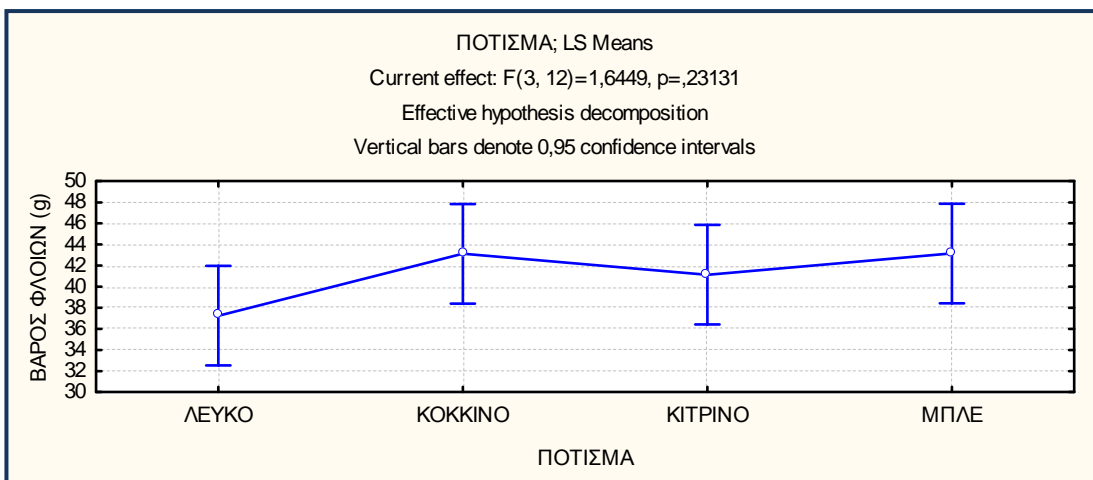
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ



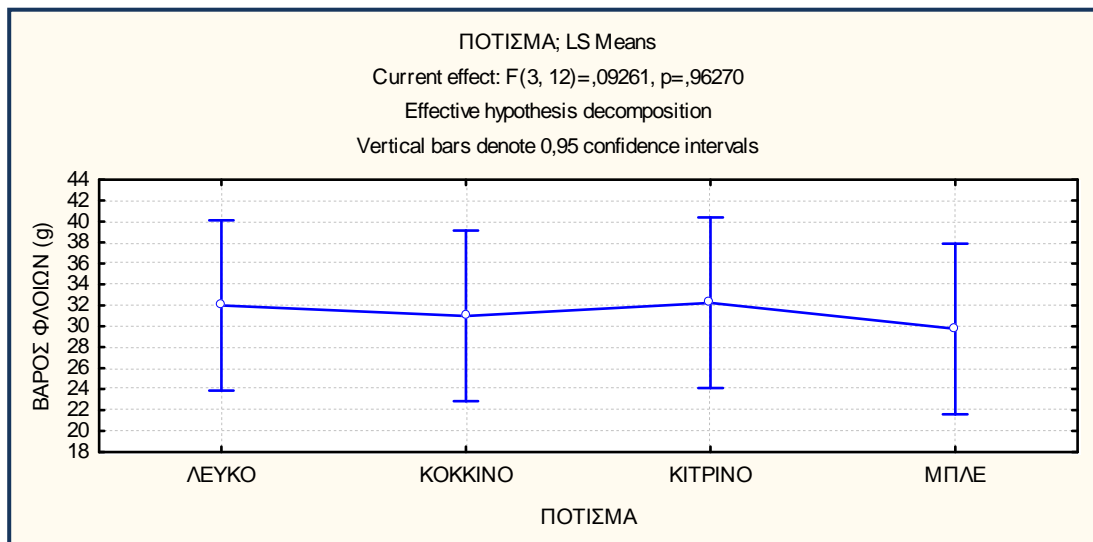
Διάγραμμα 1: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του βάρους των ραγών, για το έτος 2007.



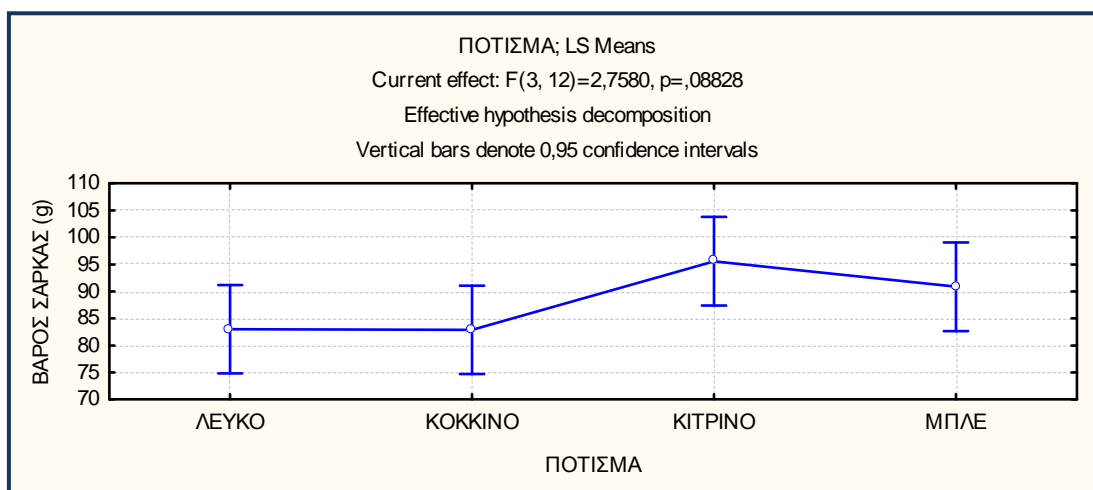
Διάγραμμα 2: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του βάρους των ραγών, για το έτος 2008.



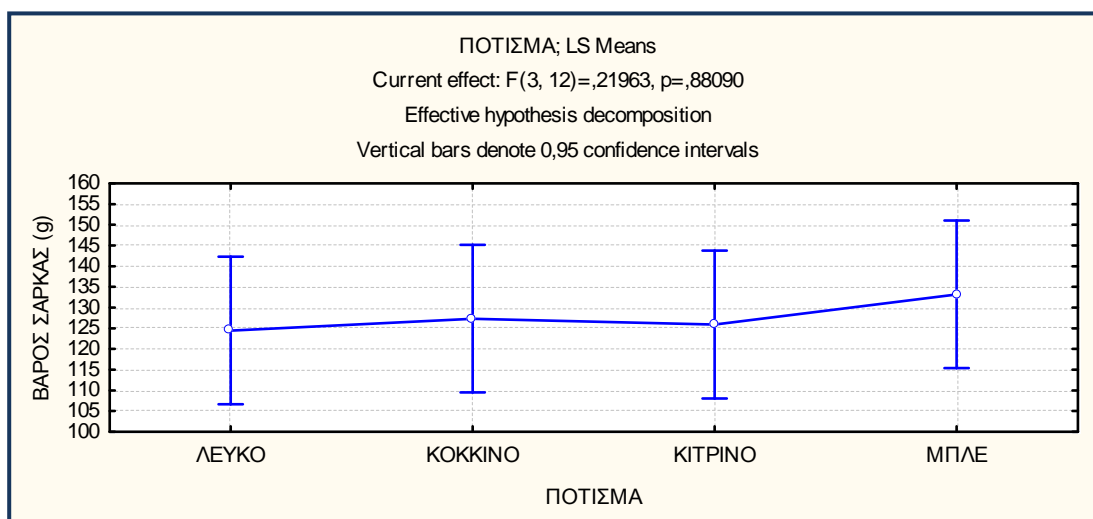
Διάγραμμα 3: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του νωπού βάρους των φλοιών του 2007.



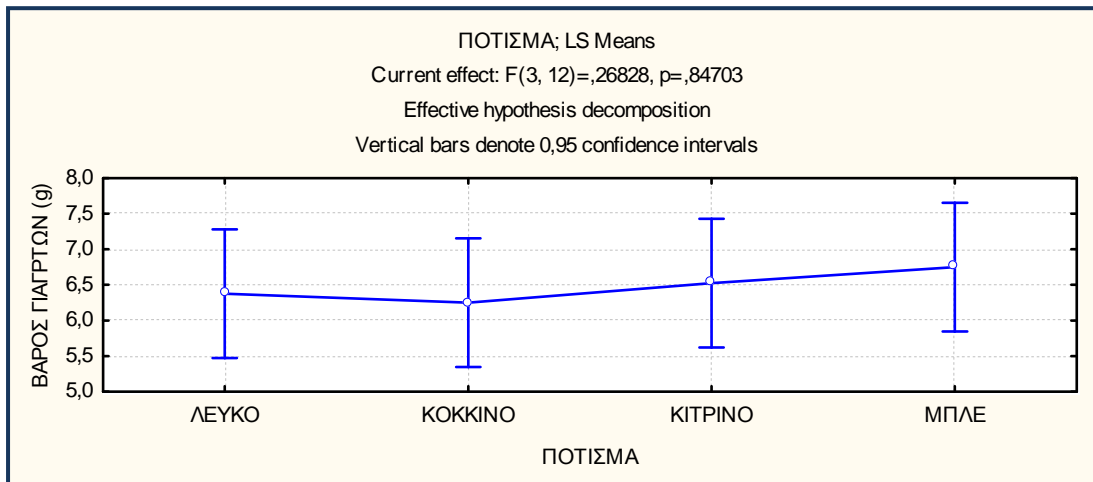
Διάγραμμα 4: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του νεπού βάρους των φλοιών του 2008.



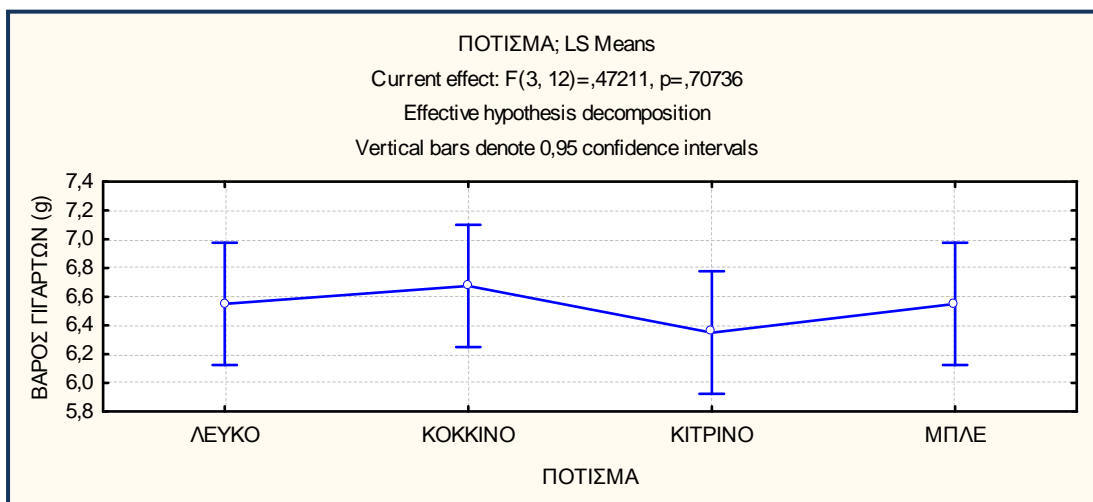
Διάγραμμα 5: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του βάρους της σάρκας, για το έτος 2007.



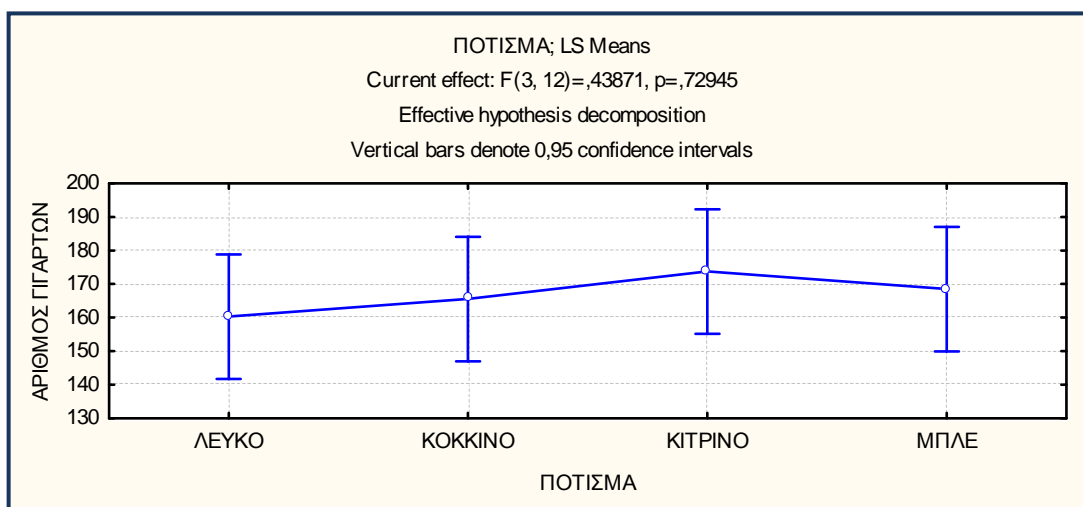
Διάγραμμα 6: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του βάρους της σάρκας, για το έτος 2008.



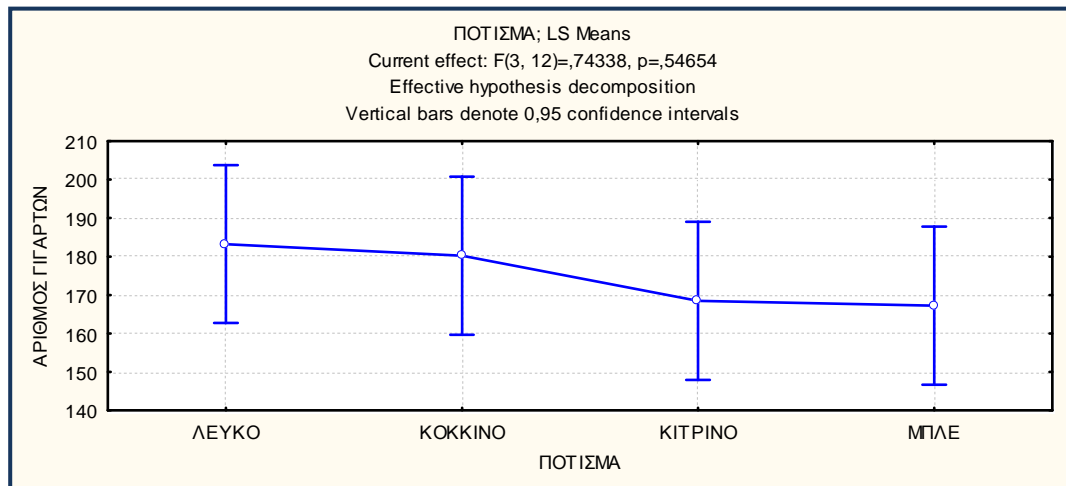
Διάγραμμα 7: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του βάρους των γιγάρτων, για το έτος 2007.



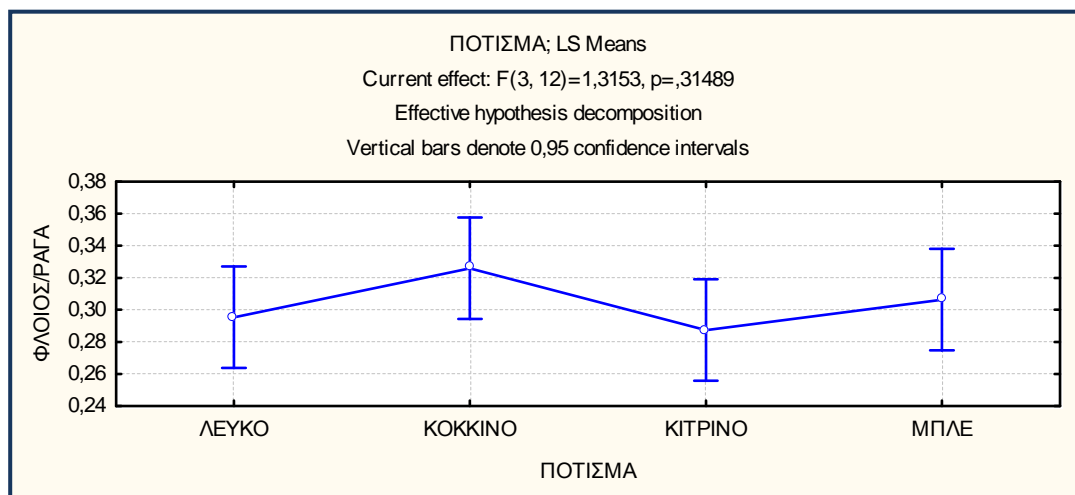
Διάγραμμα 8: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του βάρους των γιγάρτων, για το έτος 2008.



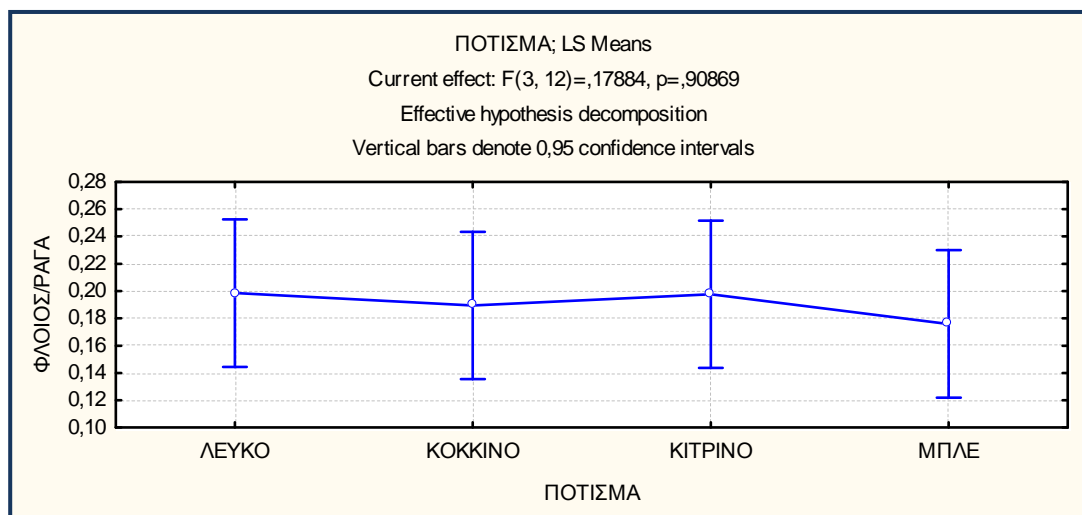
Διάγραμμα 9: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του πλήθους των γιγάρτων, για το έτος 2007.



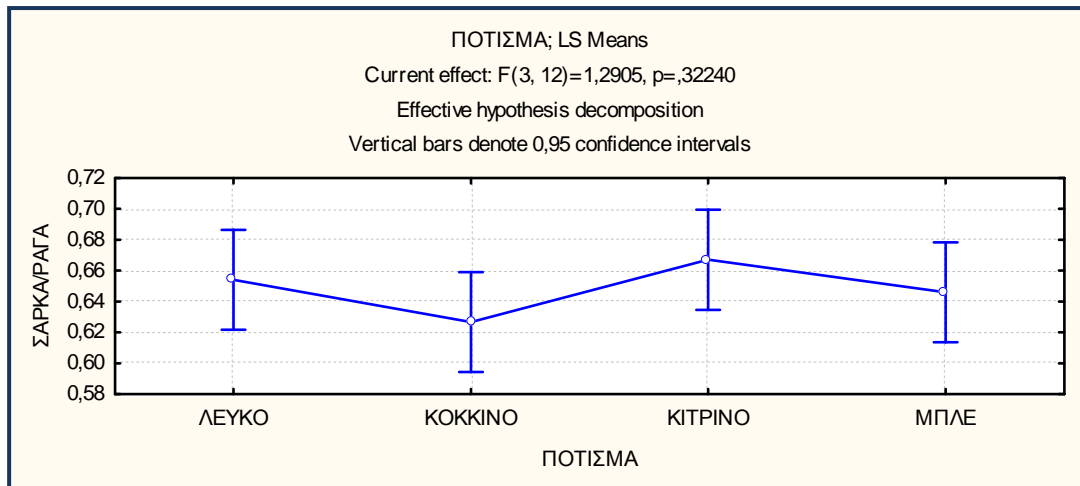
Διάγραμμα 10: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του πλήθους των γιγάρτων του 2008.



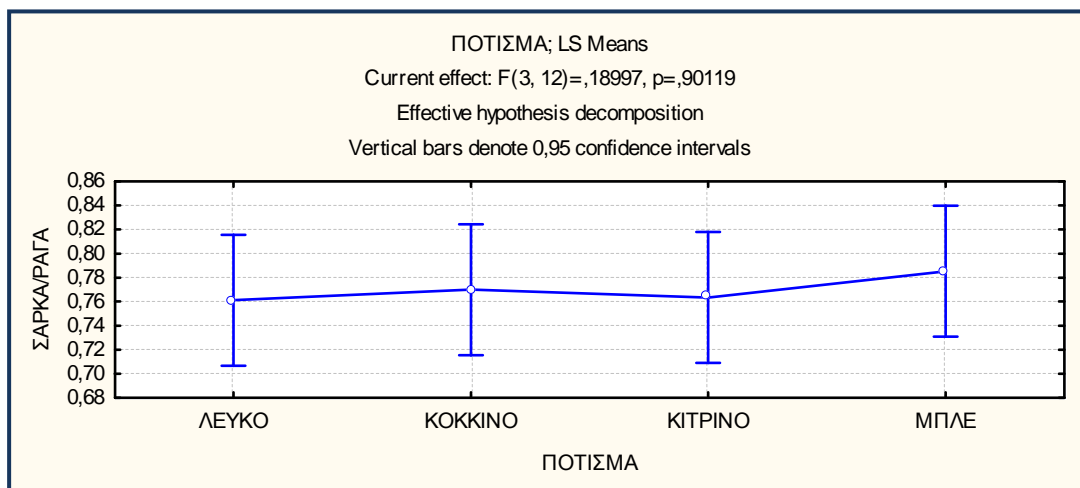
Διάγραμμα 11: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του λόγου φλοιό/ράγα, για το έτος 2007.



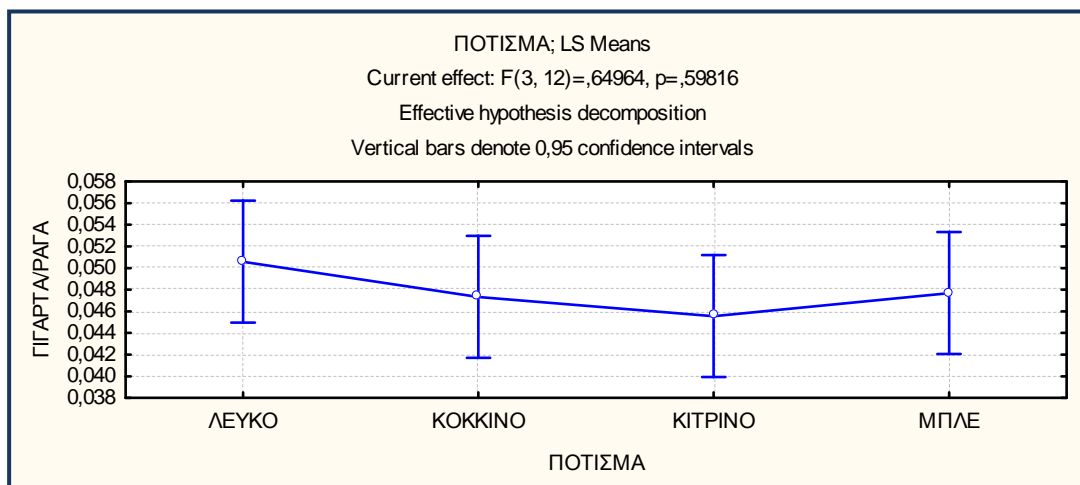
Διάγραμμα 12: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του λόγου φλοιό/ράγα, για το έτος 2008.



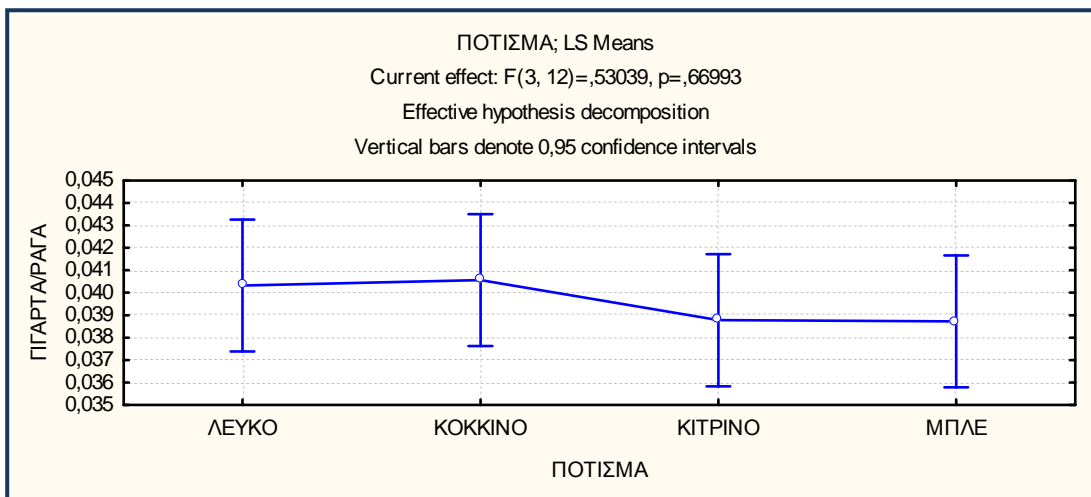
Διάγραμμα 13: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του λόγου σάρκα/ράγα, για το έτος 2007.



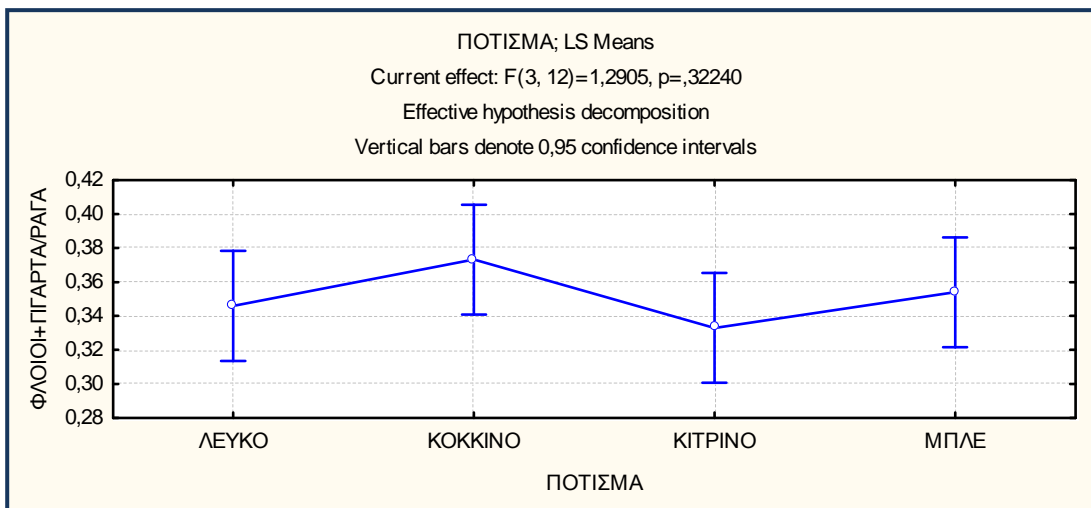
Διάγραμμα 14: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του λόγου σάρκα/ράγα, για το έτος 2008.



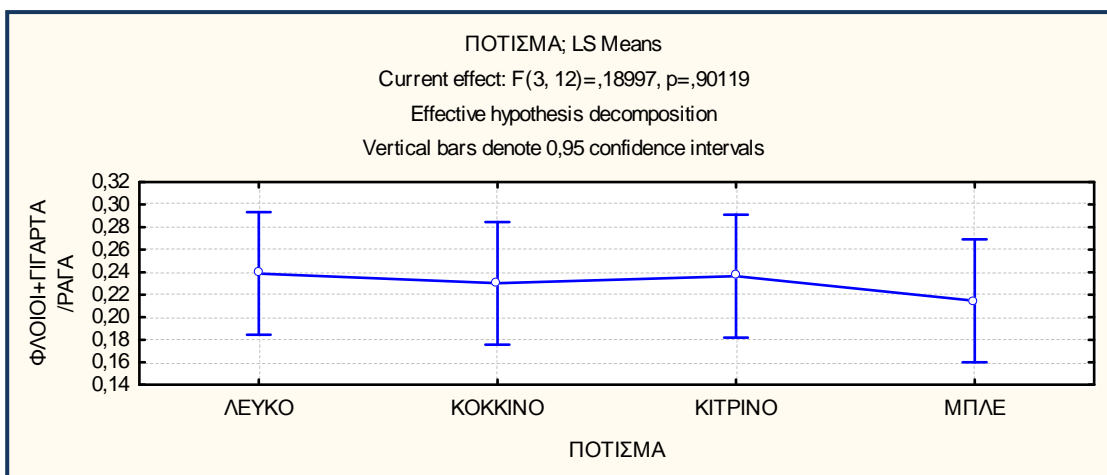
Διάγραμμα 15: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του λόγου γίγαρτα/ράγα, για το έτος 2007.



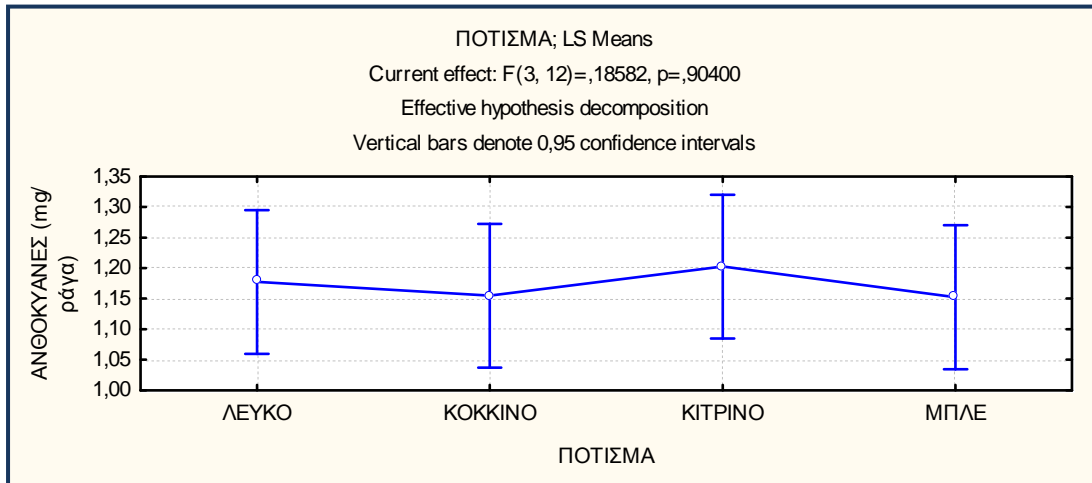
Διάγραμμα 16: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του λόγου γίγαρτα/ράγα, για το έτος 2008.



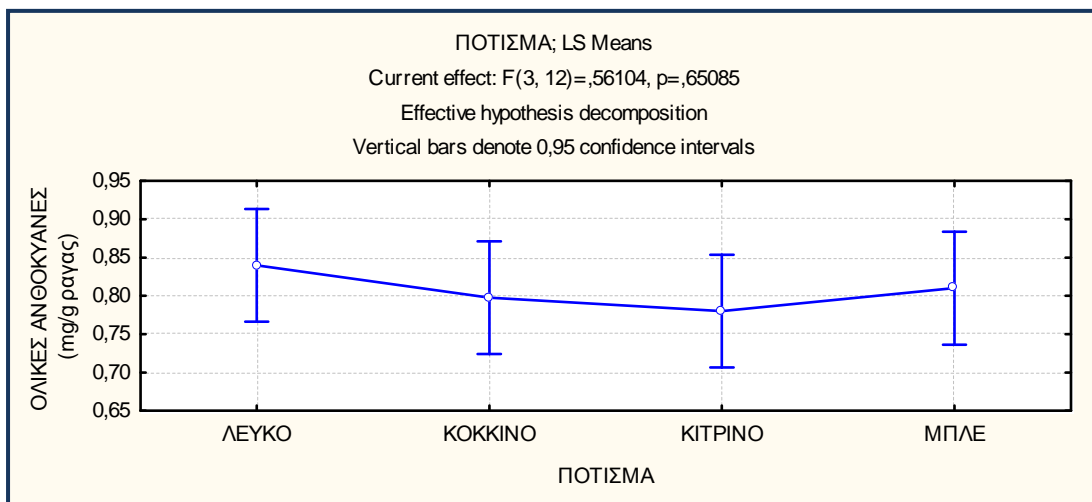
Διάγραμμα 17: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του λόγου φλοιοί & γίγαρτα/ράγα, του 2007.



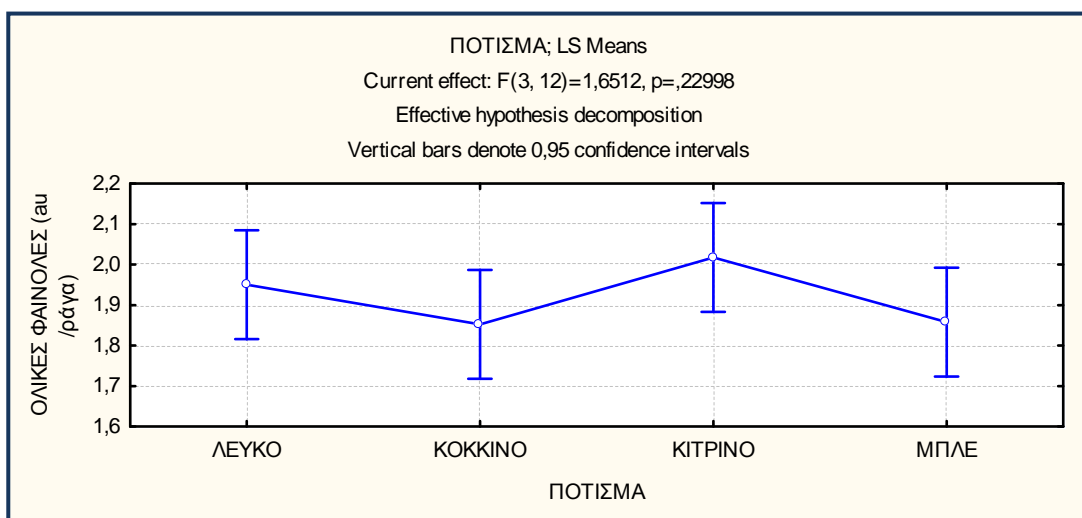
Διάγραμμα 18: επίδραση της άρδευσης στη μεταβολή του λόγου φλοιοί & γίγαρτα/ράγα, του 2008.



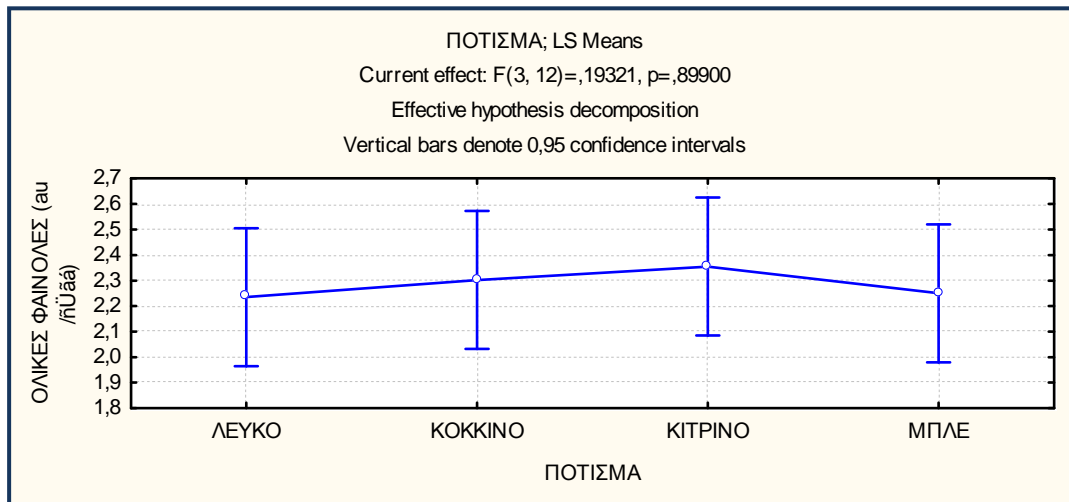
Διάγραμμα 19: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ανθοκυανών (mg/ράγα), του 2007.



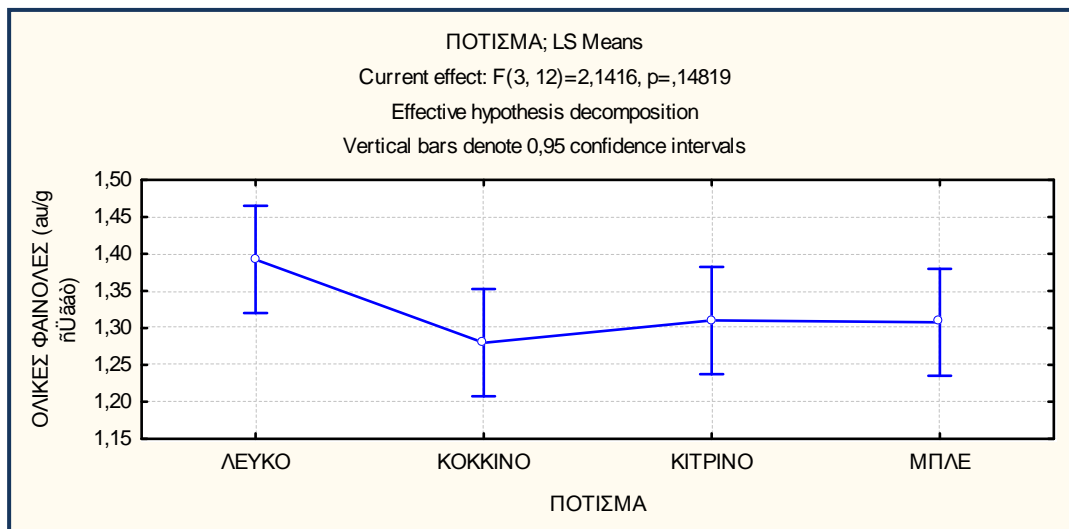
Διάγραμμα 20: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ανθοκυανών (mg/g ραγας), του 2007.



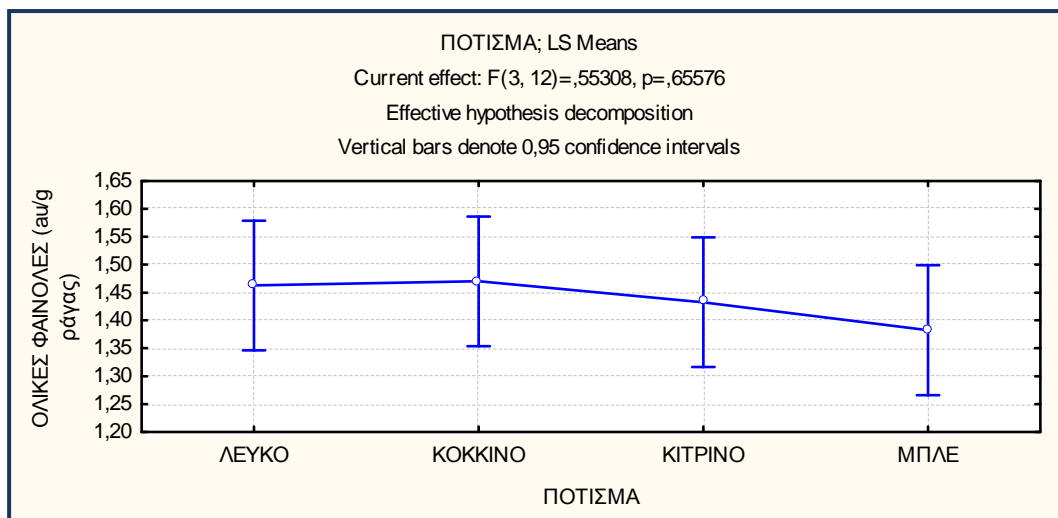
Διάγραμμα 21: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ολικών φαινολών (au/ράγα), του έτους 2007.



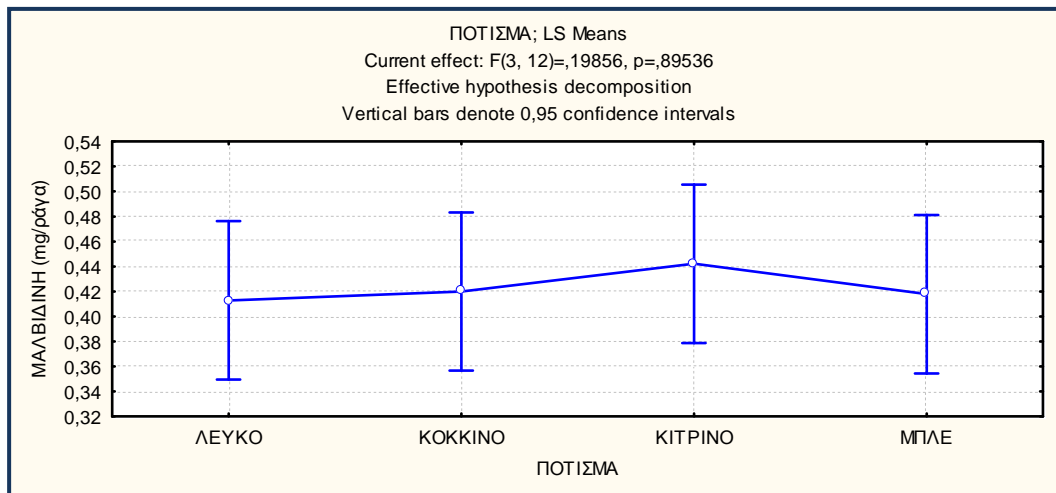
Διάγραμμα 22: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ολικών φαινολών (au/ράγα), 2008.



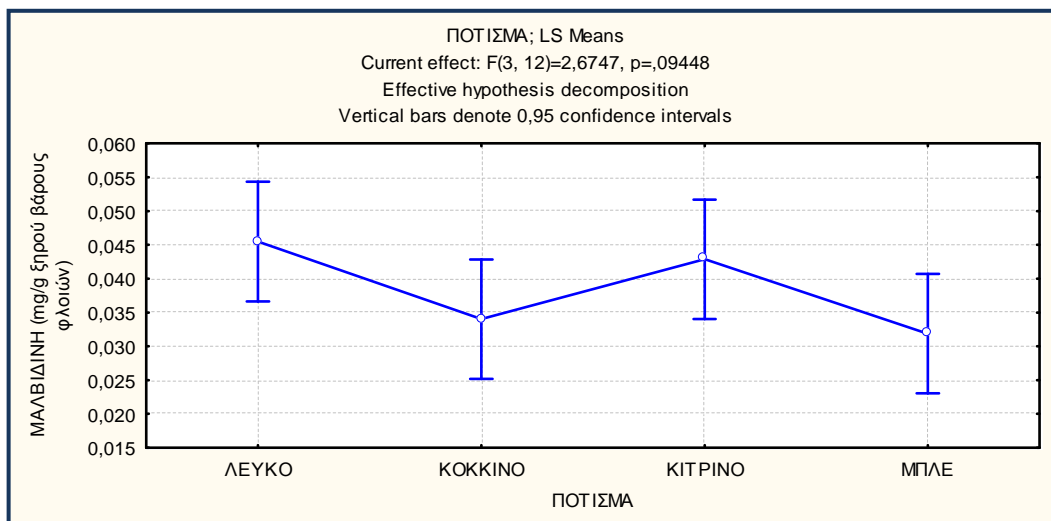
Διάγραμμα 23: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ολικών φαινολών (au/g ράγας), 2007



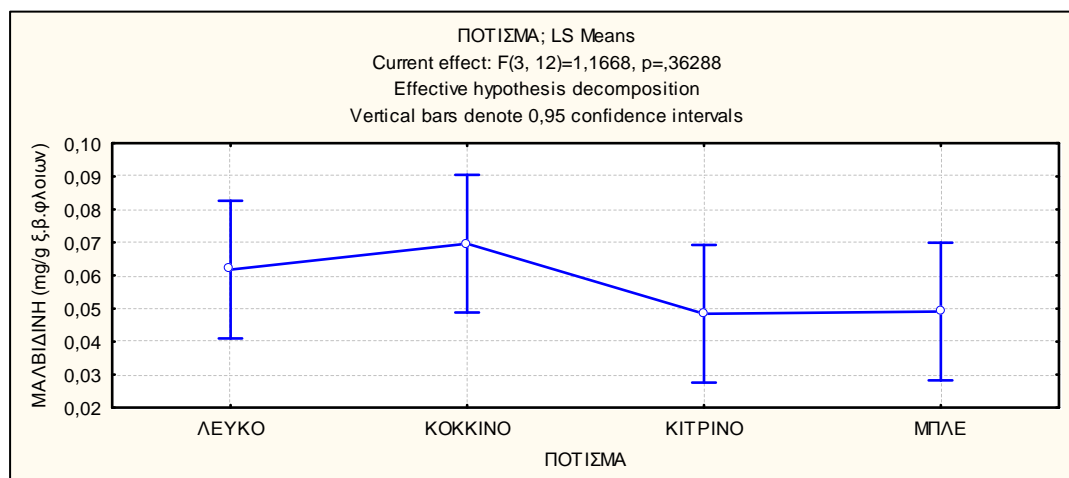
Διάγραμμα 24: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ολικών φαινολών (au/g ράγας), 2008



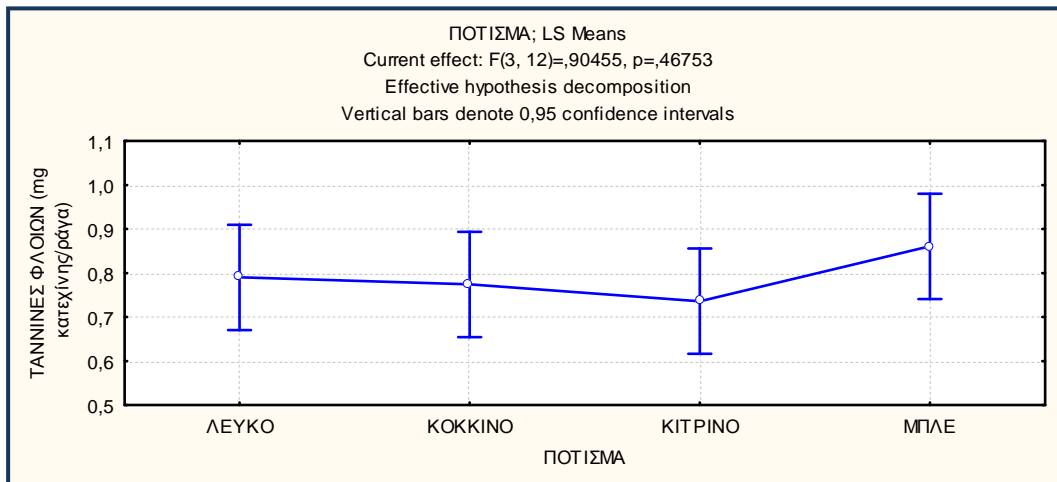
Διάγραμμα 25: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση μαλβιδίνης (mg/ράγα), έτος 2007.



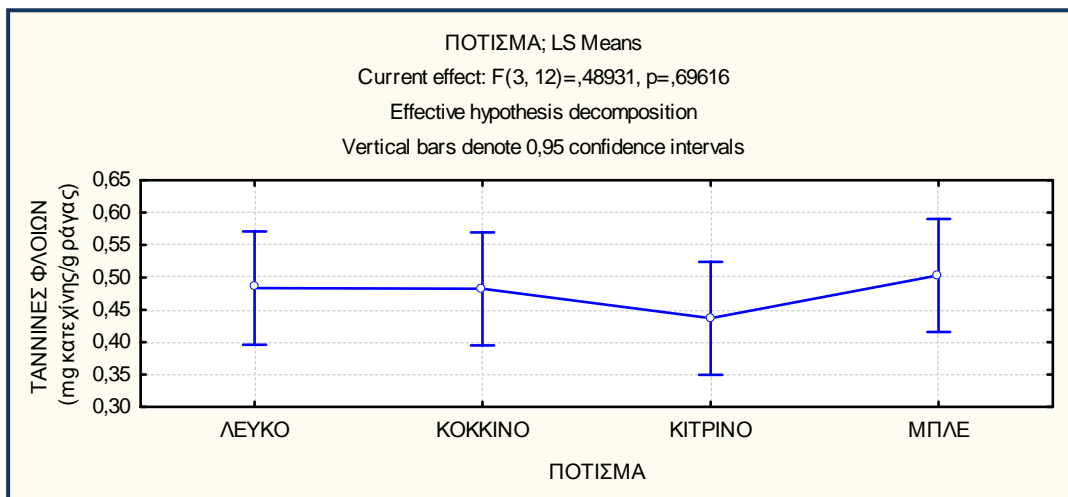
Διάγραμμα 26: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση μαλβιδίνης (mg/g ξ.β. φλοιών), 2007.



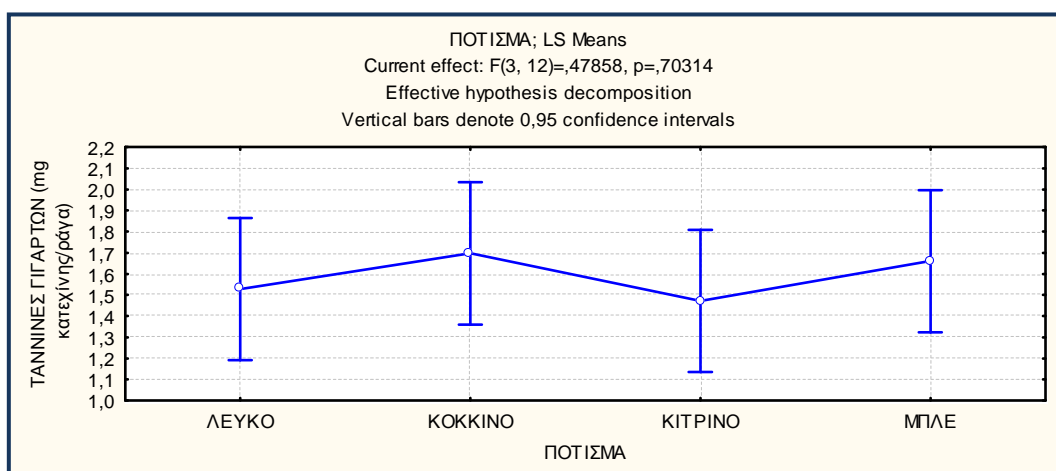
Διάγραμμα 27: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση μαλβιδίνης (mg/g ξ.β. φλοιών), 2008.



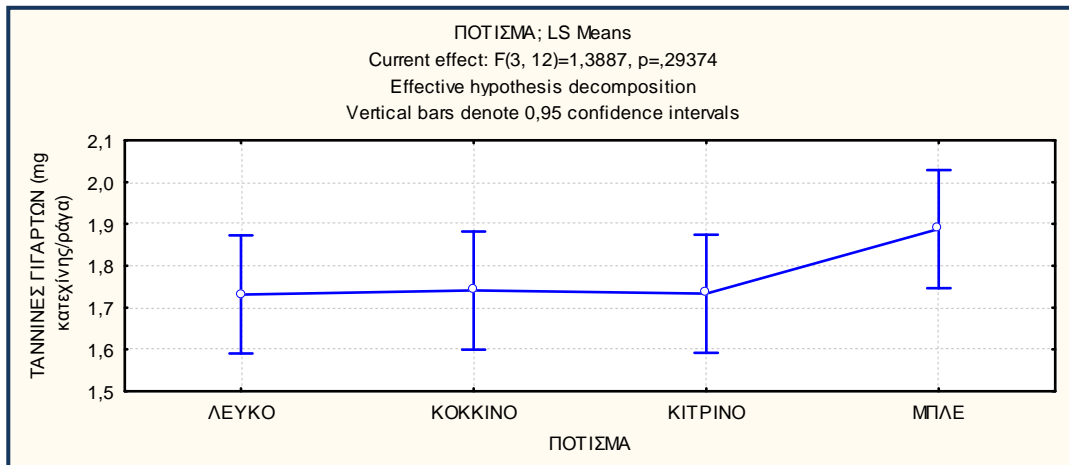
Διάγραμμα 28: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των φλοιών (mgκατεχίνης/ράγα), 2008.



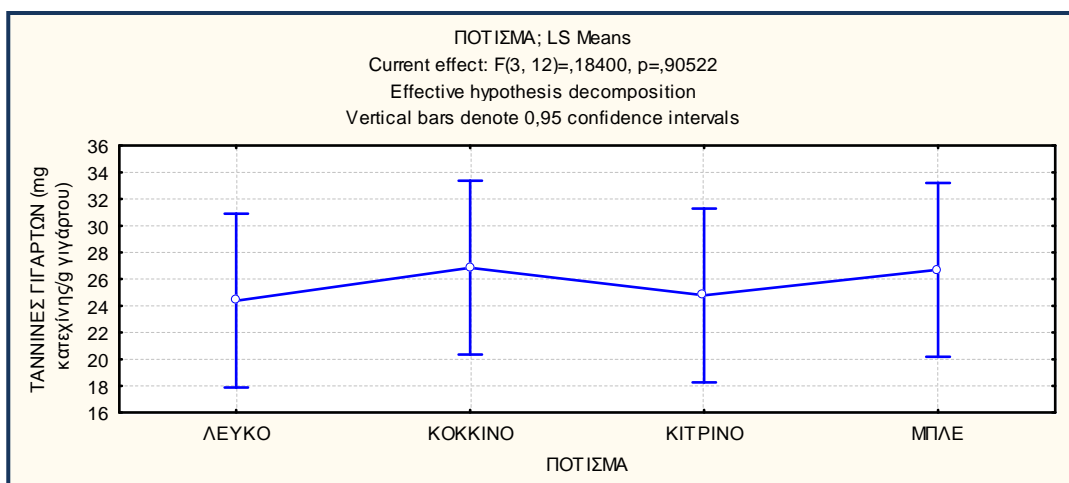
Διάγραμμα 29: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των φλοιών (mg κατεχίνης/g ράγας), για το έτος 2008.



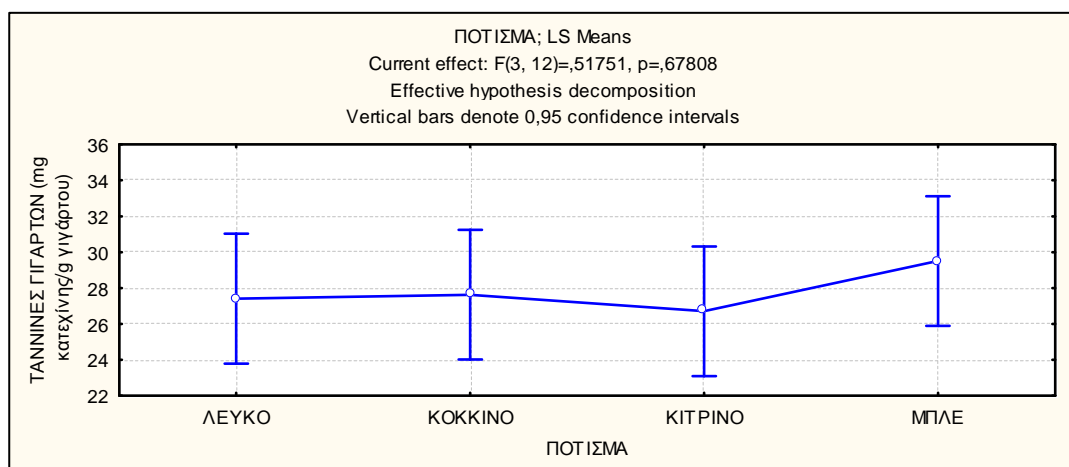
Διάγραμμα 30: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των γιγάρτων (mgκατεχίνης/ράγα), για το έτος 2007.



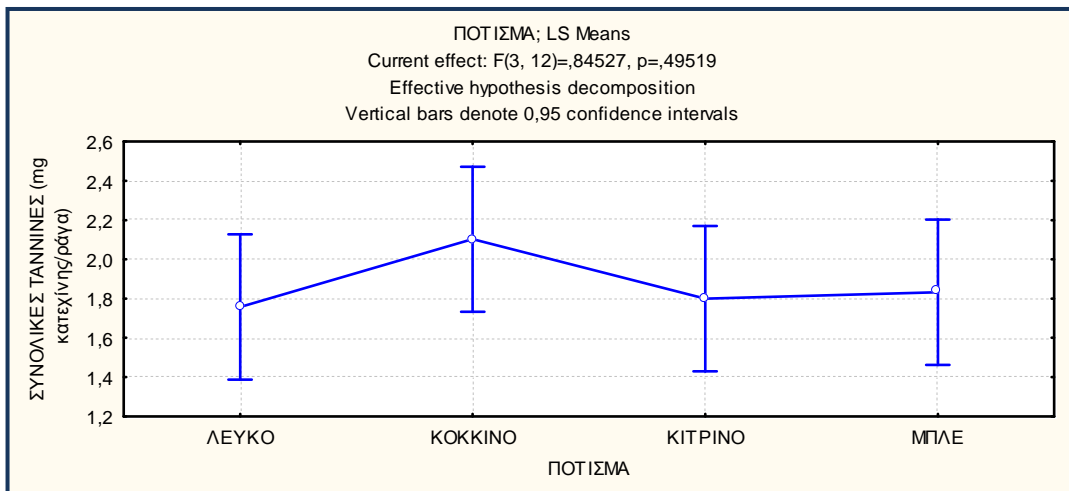
Διάγραμμα 31: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των γιγάρτων (mg κατεχίνης/ράγα), για το έτος 2008.



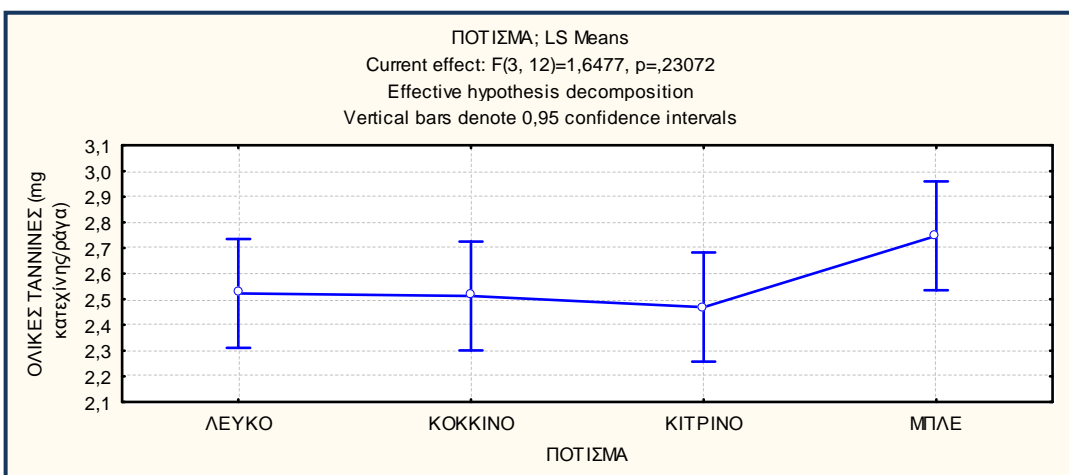
Διάγραμμα 32: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των γιγάρτων (mg κατεχίνης/g γιγάρτου), για το έτος 2007.



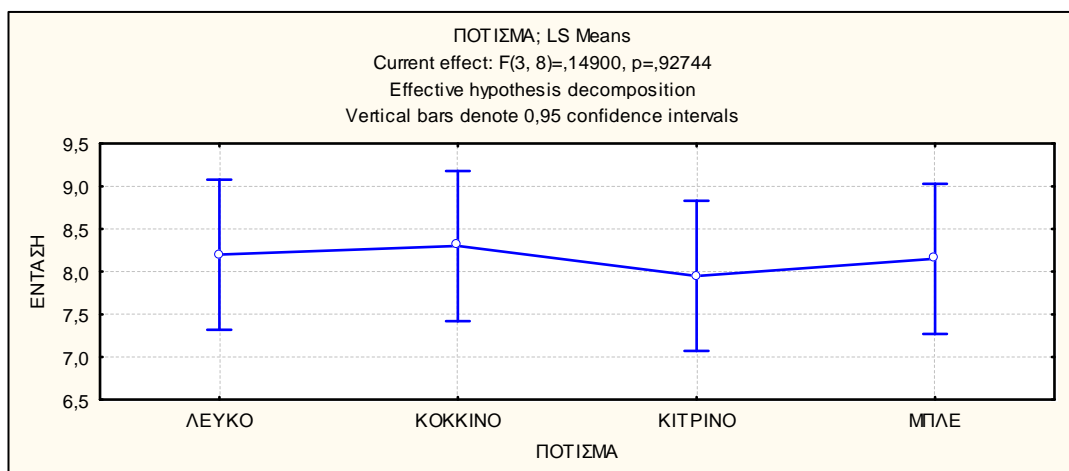
Διάγραμμα 33: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση ταννινών των γιγάρτων (mg κατεχίνης/g γιγάρτου), για το έτος 2008.



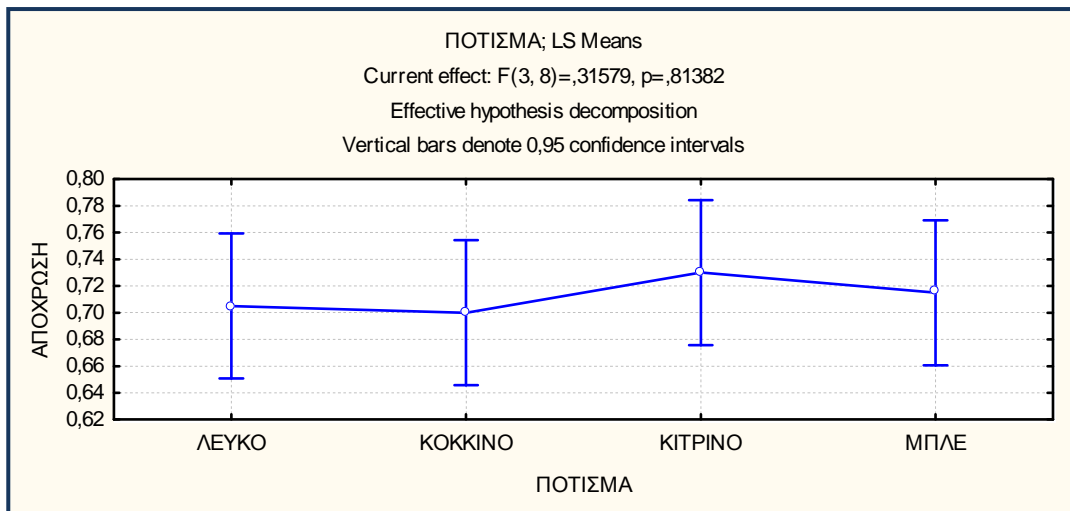
Διάγραμμα 34: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ολικών ταννινών (mg κατεχίνης/ράγα), για το έτος 2007.



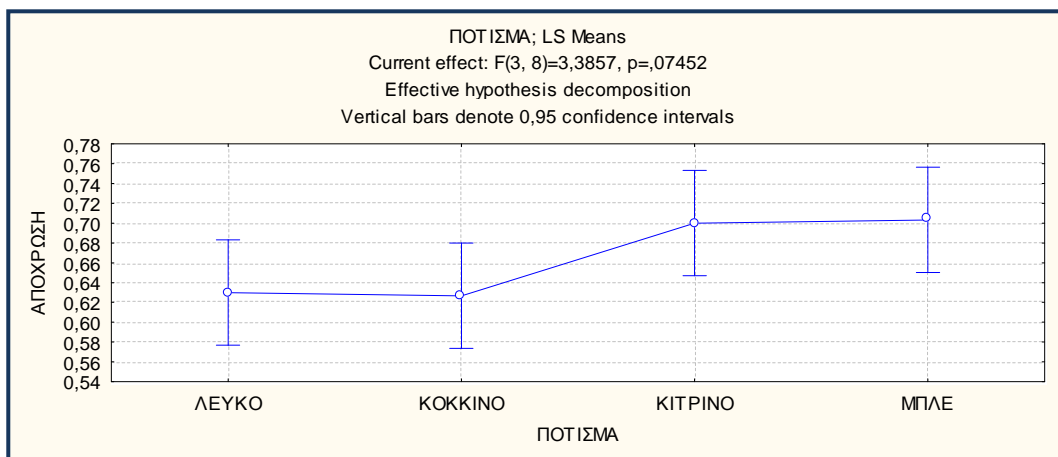
Διάγραμμα 35: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ολικών ταννινών (mg κατεχίνης/ράγα), για το έτος 2008.



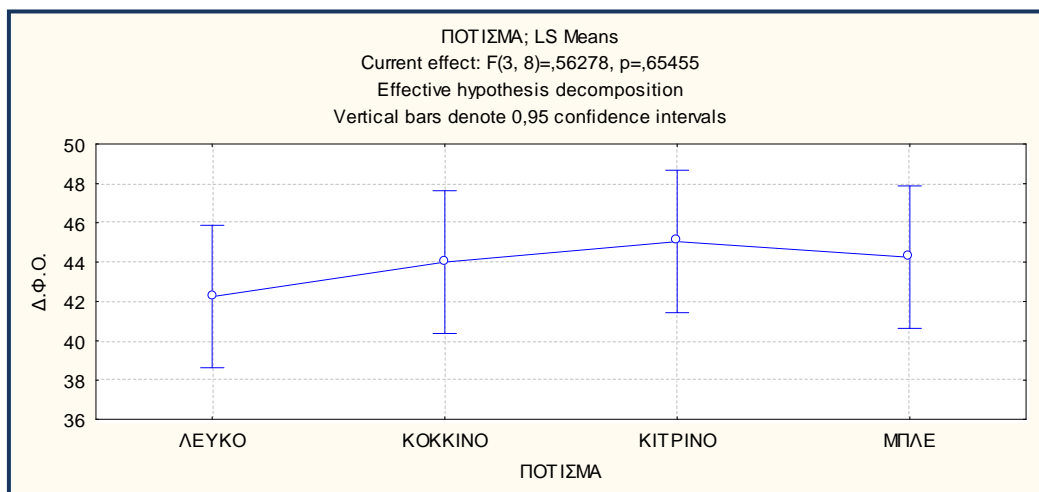
Διάγραμμα 36: επίδραση της άρδευσης στην ένταση των οίνων για το έτος 2007.



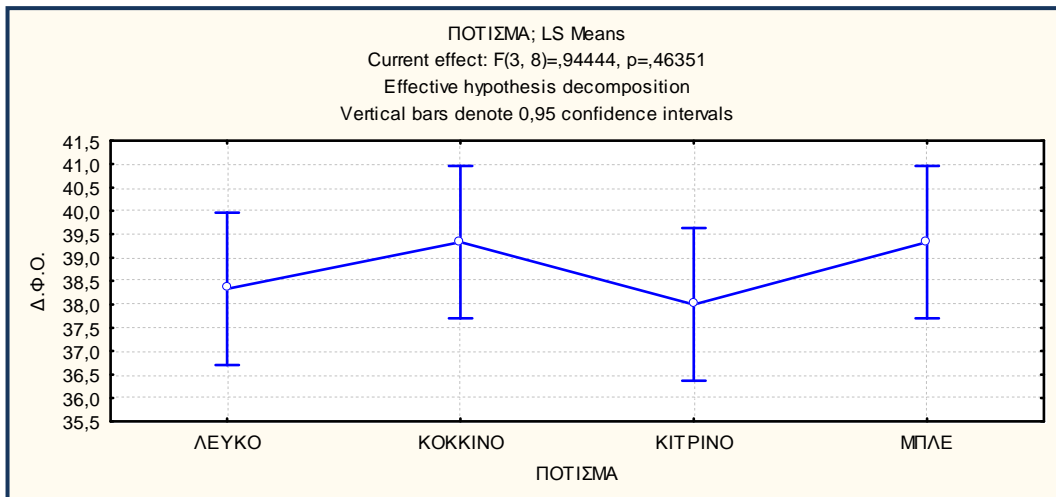
Διάγραμμα 37: επίδραση της άρδευσης στην απόχρωση των οίνων για το έτος 2007.



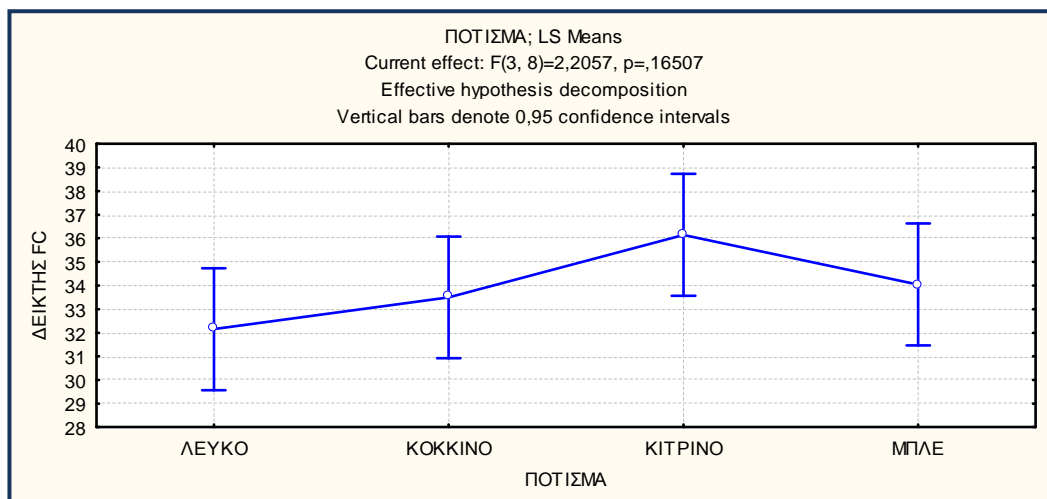
Διάγραμμα 38: επίδραση της άρδευσης στην απόχρωση των οίνων για το έτος 2008.



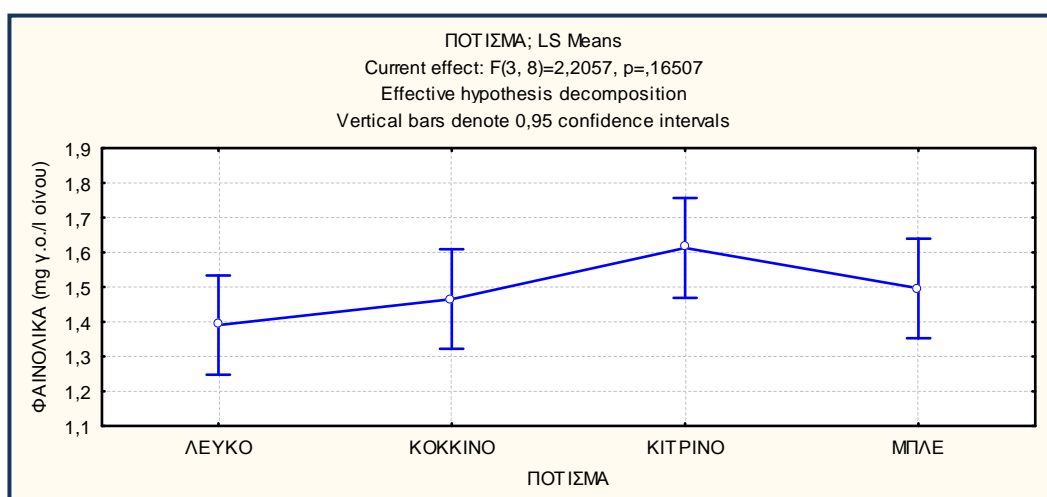
Διάγραμμα 39: επίδραση της άρδευσης στην τιμή του Δ.Φ.Ο. των οίνων για το έτος 2007.



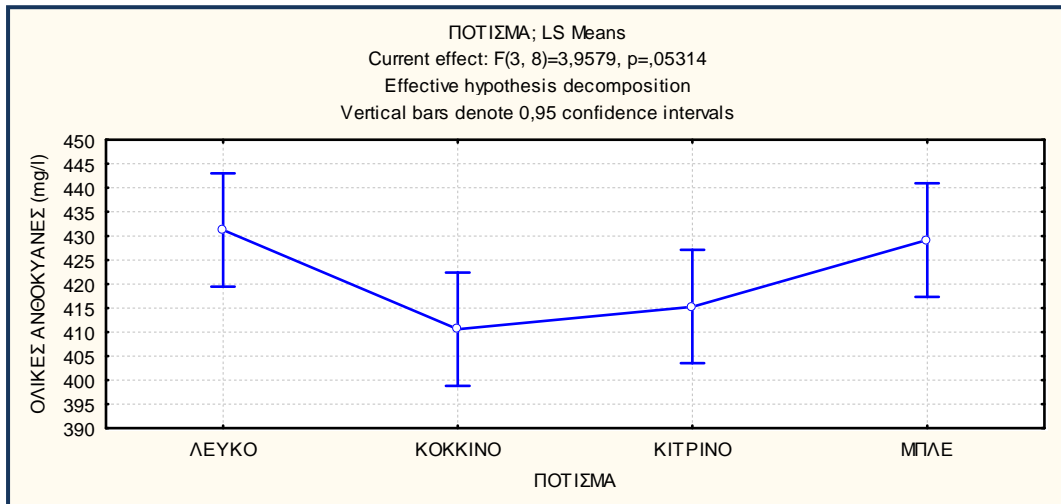
Διάγραμμα 40: επίδραση της άρδευσης στην τιμή του Δ.Φ.Ο. των οίνων για το έτος 2008.



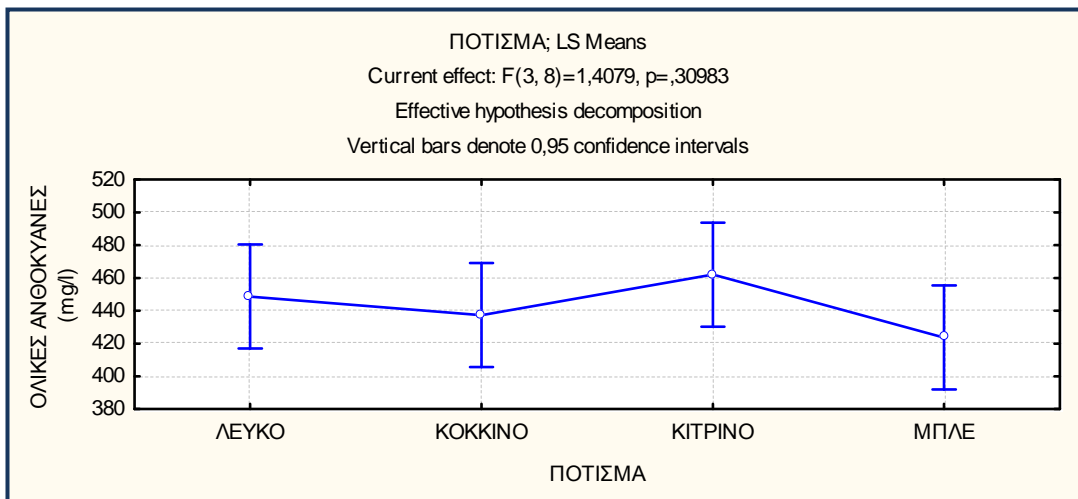
Διάγραμμα 41: επίδραση της άρδευσης στην τιμή του Δείκτη F.C. των οίνων για το έτος 2007.



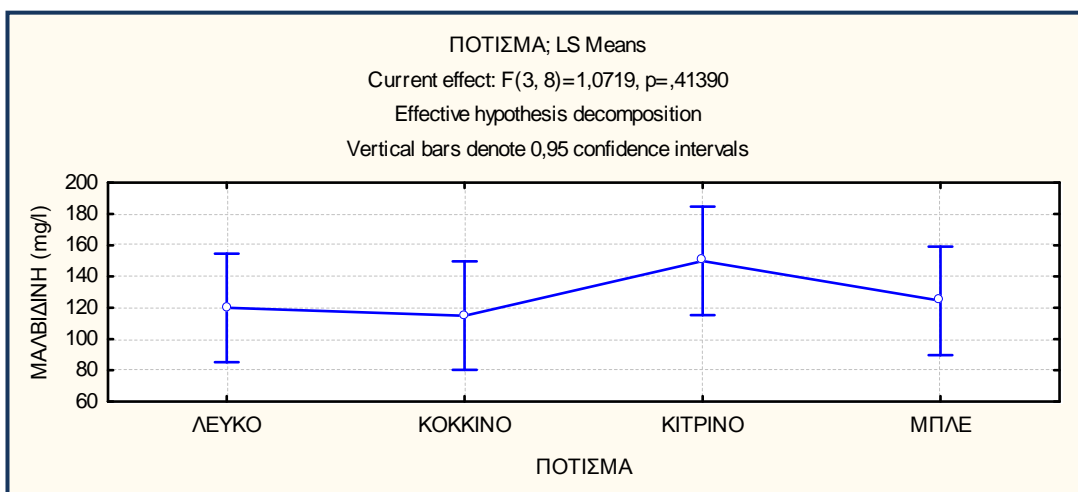
Διάγραμμα 42: επίδραση της άρδευσης στα ολικά φαινολικά (mg γ.ο./L) των οίνων του 2007.



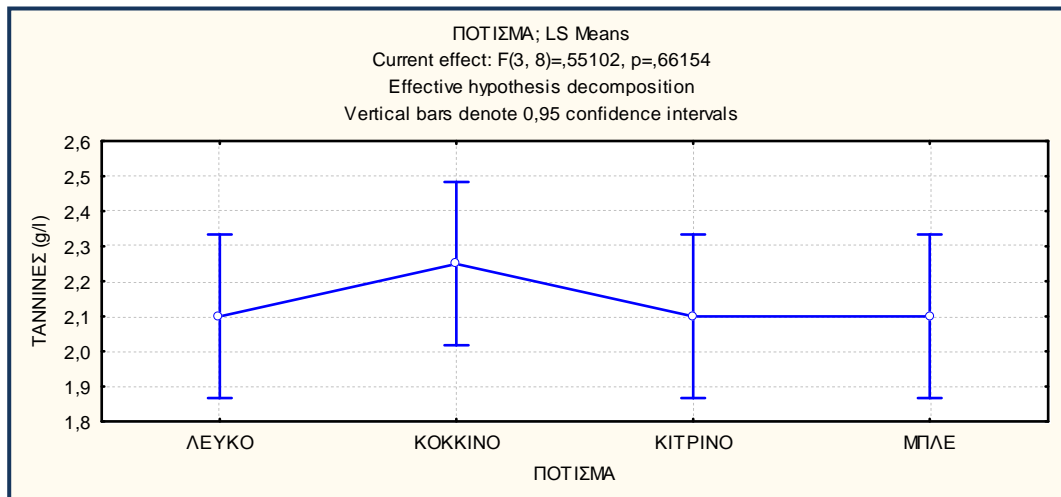
Διάγραμμα 43: επίδραση της άρδευσης στα ολικές ανθοκυάνες (mg /L) των οίνων του 2007.



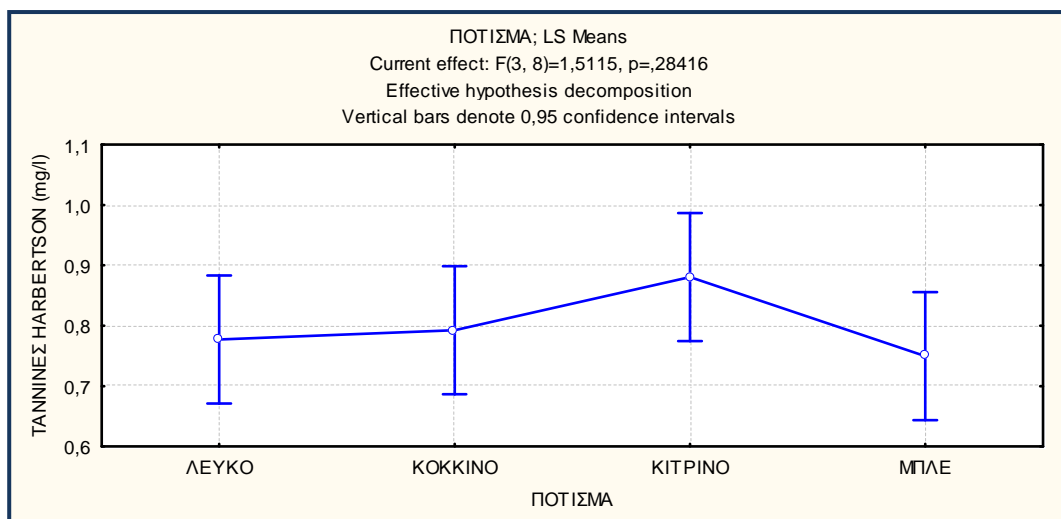
Διάγραμμα 44: επίδραση της άρδευσης στα ολικές ανθοκυάνες (mg /L) των οίνων του 2008.



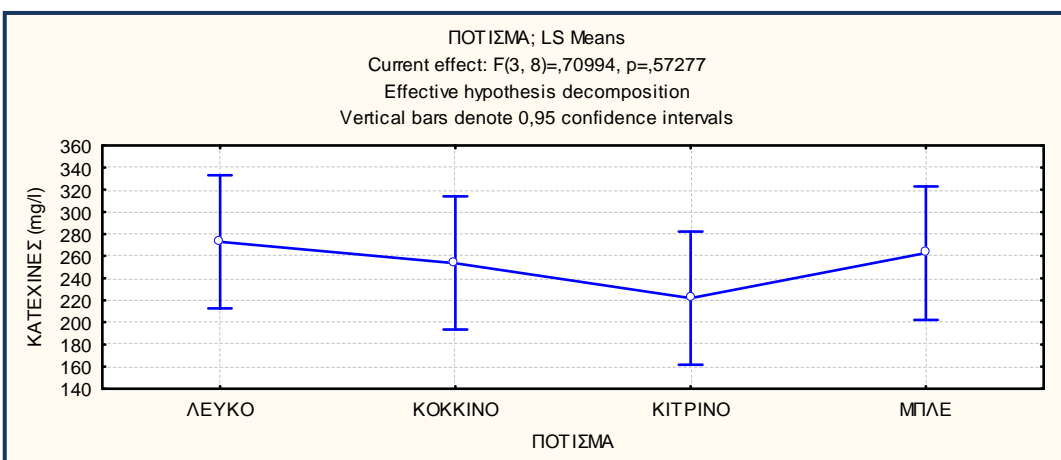
Διάγραμμα 45: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση μαλβιδίνης (mg /L) των οίνων του 2008.



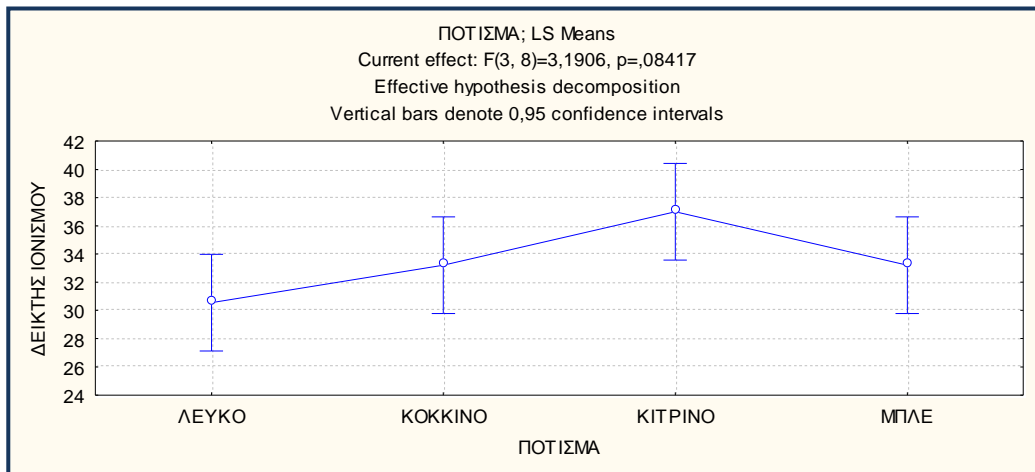
Διάγραμμα 46: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ταννινών (g /L) των οίνων του έτους 2007.



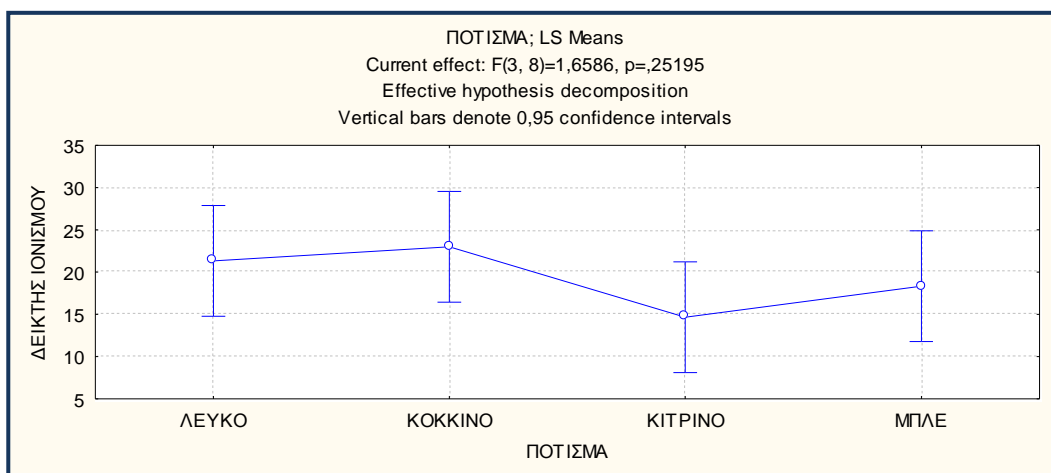
Διάγραμμα 47: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των ταννινών (mg κατεχίνης /L) στους οίνους του 2008.



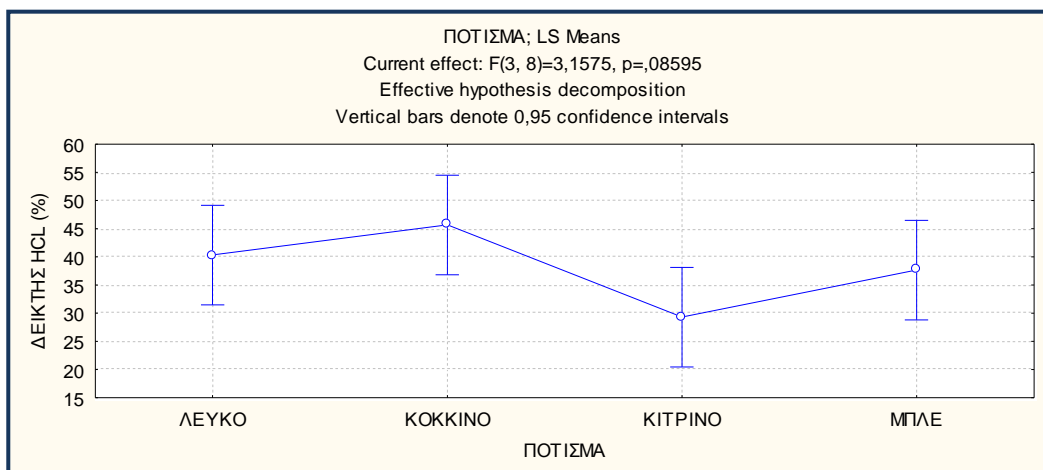
Διάγραμμα 48: επίδραση της άρδευσης στη συγκέντρωση των κατεχινών (mg /L) στους οίνους του 2008.



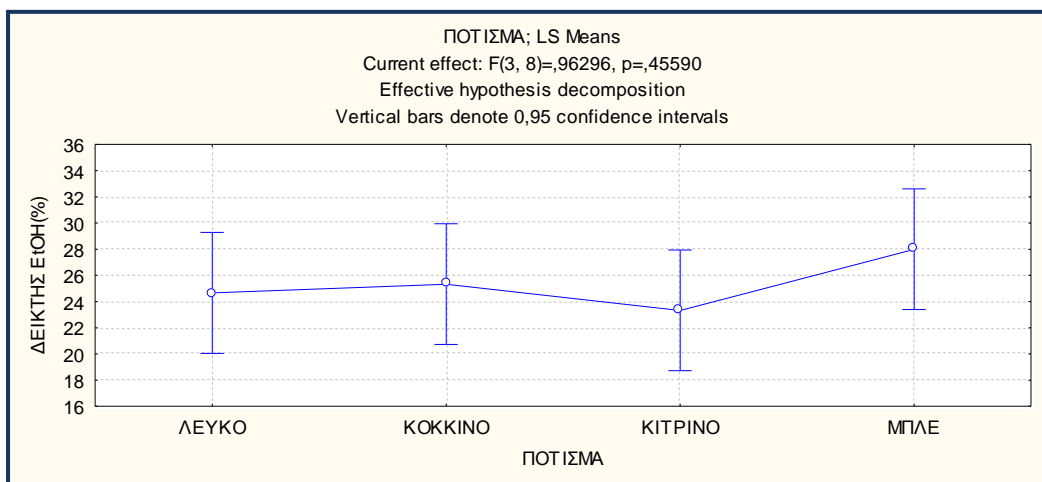
Διάγραμμα 49: επίδραση της άρδευσης στο Δείκτη Ιονισμού των οίνων του 2007.



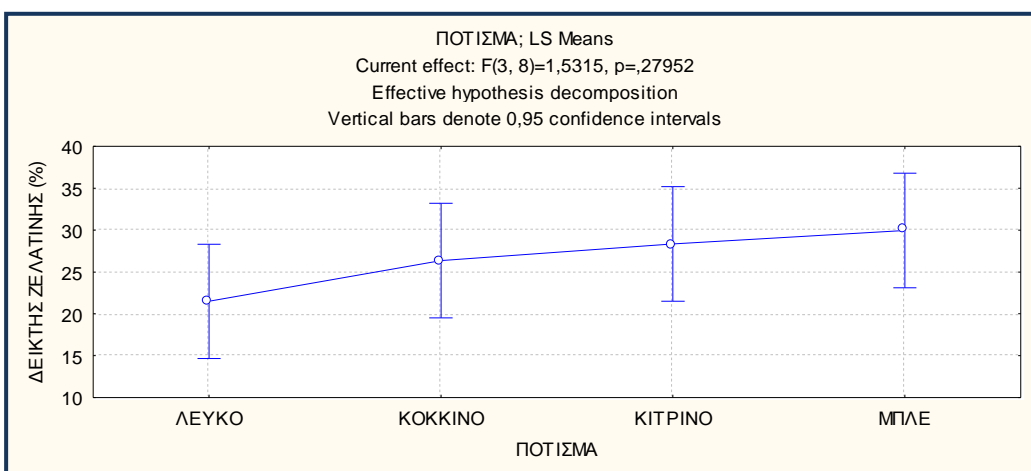
Διάγραμμα 50: επίδραση της άρδευσης στο Δείκτη Ιονισμού των οίνων του 2008.



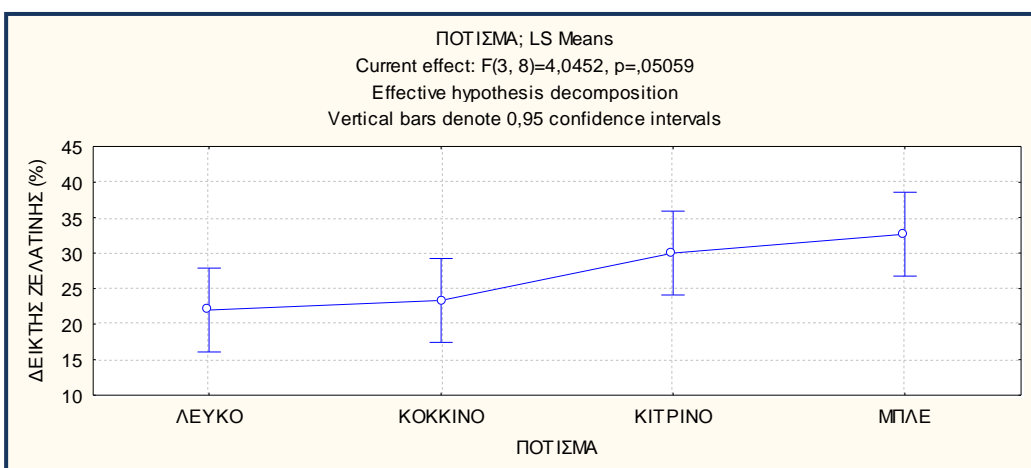
Διάγραμμα 51: επίδραση της άρδευσης στο Δείκτη HCl των οίνων του 2008.



Διάγραμμα 52: επίδραση της άρδευσης στο Δείκτη ΕΙΟΗ των οίνων του 2008.



Διάγραμμα 53: επίδραση της άρδευσης στο Δείκτη ζελατίνης στους οίνους του 2007.



Διάγραμμα 54: επίδραση της άρδευσης στο Δείκτη ζελατίνης στους οίνους του 2008.

**ΠΙΝΑΚΑΣ Ι: ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΟΥ
ΒΑΡΟΥΣ ΤΩΝ ΡΑΓΩΝ
2007**

ΠΟΤΙΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΡΑΓΩΝ(g)	S.D.	ΒΑΡΟΣ ΦΛΟΙΩΝ (g)	S.D.	ΒΑΡΟΣ ΣΑΡΚΑΣ (g)	S.D.	ΒΑΡΟΣ ΓΙΓΑΡΤΩΝ (g)	S.D.	ΑΡΙΘΜΟΣ ΓΙΓΑΡΤΩΝ	S.D.
ΛΕΥΚΟ	126,6	8,8	37,3	3,2	83	10,1	6,4	0,5	160	3
ΚΟΚΚΙΝΟ	132,3	7,5	43,1	3,3	82,9	4,8	6,3	0,5	166	7
ΚΙΤΡΙΝΟ	143,3	3,4	41,1	4,4	95,6	6,7	6,5	0,2	174	6
ΜΠΛΕ	140,8	11,6	43,2	5,9	90,9	7,6	6,8	1,5	169	33
2008										
ΠΟΤΙΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΡΑΓΩΝ(g)	S.D.	ΒΑΡΟΣ ΦΛΟΙΩΝ (g)	S.D.	ΒΑΡΟΣ ΣΑΡΚΑΣ (g)	S.D.	ΒΑΡΟΣ ΓΙΓΑΡΤΩΝ (g)	S.D.	ΑΡΙΘΜΟΣ ΓΙΓΑΡΤΩΝ	S.D.
ΛΕΥΚΟ	163	14,9	32	9,2	124,5	18,9	6,6	0,4	183	32
ΚΟΚΚΙΝΟ	165	17,5	31	7,1	127,3	18,3	6,7	0,5	180	10
ΚΙΤΡΙΝΟ	164,5	12,1	32,3	5,9	125,9	15,7	6,4	0,3	169	7
ΜΠΛΕ	169,5	9	29,8	7,5	133,2	11,6	6,6	0,4	167	16

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ: ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ
ΤΩΝ ΛΟΓΩΝ ΤΩΝ ΜΕΡΩΝ
ΤΗΣ ΡΑΓΑΣ**

2007									
ΠΟΤΙΣΜΑ	ΣΑΡΚΑ/ΡΑΓΑ	S.D.	ΦΛΟΙΟΣ/ΡΑΓΑ	S.D.	ΓΙΓΑΡΤΑ/ΡΑΓΑ	S.D.	Φ+Γ/ΡΑΓΑ	S.D.	
ΛΕΥΚΟ	0,7	0,04	0,3	0,03	0,1	0,01	0,35	0,04	
ΚΟΚΚΙΝΟ	0,6	0,01	0,3	0,01	0,05	0,004	0,37	0,01	
ΚΙΤΡΙΝΟ	0,7	0,04	0,3	0,03	0,05	0,001	0,33	0,04	
ΜΠΛΕ	0,6	0,03	0,3	0,03	0,05	0,01	0,35	0,03	
2008									
ΠΟΤΙΣΜΑ	ΣΑΡΚΑ/ΡΑΓΑ	S.D.	ΦΛΟΙΟΣ/ΡΑΓΑ	S.D.	ΓΙΓΑΡΤΑ/ΡΑΓΑ	S.D.	Φ+Γ/ΡΑΓΑ	S.D.	
ΛΕΥΚΟ	0,8	0,06	0,2	0,06	0,04	0,002	0,24	0,06	
ΚΟΚΚΙΝΟ	0,8	0,05	0,2	0,05	0,04	0,001	0,23	0,05	
ΚΙΤΡΙΝΟ	0,8	0,05	0,2	0,04	0,04	0,003	0,24	0,05	
ΜΠΛΕ	0,8	0,04	0,2	0,04	0,04	0,003	0,22	0,04	

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ: ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ								
2007	ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ		ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ		ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ		ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ	
ΠΟΤΙΣΜΑ	(mg/ραγα)	S.D.	(mg/g ραγας)	S.D.	(au/ραγα)	S.D.	(au/ g ραγας)	S.D.
ΛΕΥΚΟ	1,18	0,04	0,84	0,05	1,95	0,09	1,39	0,09
ΚΟΚΚΙΝΟ	1,16	0,11	0,8	0,07	0,85	0,12	1,28	0,06
ΚΙΤΡΙΝΟ	1,2	0,18	0,78	0,1	2,02	0,19	1,31	0,07
ΜΠΛΕ	1,15	0,03	0,81	0,03	1,86	0,04	1,3	0,03
2008	ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ		ΑΝΘΟΚΥΑΝΕΣ		ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ		ΟΛΙΚΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ	
ΠΟΤΙΣΜΑ	(mg/ραγα)	S.D.	(mg/g ραγας)	S.D.	(au/ραγα)	S.D.	(au/ g ραγας)	S.D.
ΛΕΥΚΟ	1,49	0,11	0,95	0,12	2,24	0,22	1,46	0,1
ΚΟΚΚΙΝΟ	1,45	0,05	0,94	0,11	2,3	0,27	1,47	0,09
ΚΙΤΡΙΝΟ	1,42	0,18	0,87	0,06	2,36	0,32	1,43	0,15
ΜΠΛΕ	1,21	0,04	0,75	0,05	2,25	0,15	1,38	0,07

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙV: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΑΛΒΙΔΙΝΗΣ				
2007	ΜΑΛΒΙΔΙΝΗ (mg/ραγα)		ΜΑΛΒΙΔΙΝΗ (mg/g φλοιων)	
ΠΟΤΙΣΜΑ		S.D.		S.D.
ΛΕΥΚΟ	0,41	0,06	0,045	0,006
ΚΟΚΚΙΝΟ	0,42	0,03	0,034	0,007
ΚΙΤΡΙΝΟ	0,44	0,08	0,043	0,01
ΜΠΛΕ	0,42	0,06	0,032	0,005
2008	ΜΑΛΒΙΔΙΝΗ (mg/ραγα)		ΜΑΛΒΙΔΙΝΗ (mg/g φλοιων)	
ΠΟΤΙΣΜΑ		S.D.		S.D.
ΛΕΥΚΟ	0,42	0,03	0,062	0,02
ΚΟΚΚΙΝΟ	0,44	0,04	0,069	0,02
ΚΙΤΡΙΝΟ	0,37	0,03	0,048	0,01
ΜΠΛΕ	0,33	0,03	0,049	0,02

ΠΙΝΑΚΑΣ V: TANNINESΣ

Harbertson

2007

ΠΟΤΙΣΜΑ	TANNINESΣ ΦΛΟΙΩΝ (mg/ραγα)	S.D.	TANNINESΣ ΦΛΟΙΩΝ (mg/g ραγας)	S.D.	TANNINESΣ ΓΙΓΑΡΤΩΝ (mg/ραγα)	S.D.	TANNINESΣ ΓΙΓΑΡΤΩΝ (mg/g γιγαρτου)	S.D.	ΟΛΙΚΕΣ TANNINESΣ (mg/ραγα)	S.D.
ΛΕΥΚΟ	0,23	0,02	0,17	0,03	1,53	0,3	24,4	4,7	1,76	0,24
ΚΟΚΚΙΝΟ	0,4	0,05	0,3	0,03	1,7	0,3	26,9	3,4	2,1	0,23
ΚΙΤΡΙΝΟ	0,33	0,13	0,23	0,08	1,47	0,3	24,8	6,6	1,8	0,4
ΜΠΛΕ	0,17	0,04	0,12	0,03	1,66	0,4	26,7	8,1	1,8	0,43

2008

ΠΟΤΙΣΜΑ	TANNINESΣ ΦΛΟΙΩΝ (mg/ραγα)	S.D.	TANNINESΣ ΦΛΟΙΩΝ (mg/g ραγας)	S.D.	TANNINESΣ ΓΙΓΑΡΤΩΝ (mg/ραγα)	S.D.	TANNINESΣ ΓΙΓΑΡΤΩΝ (mg/g γιγαρτου)	S.D.	ΟΛΙΚΕΣ TANNINESΣ (mg/ραγα)	S.D.
ΛΕΥΚΟ	0,79	0,09	0,48	0,1	1,7	0,16	27,4	5,5	2,5	0,17
ΚΟΚΚΙΝΟ	0,77	0,05	0,48	0,06	1,7	0,09	27,6	2,9	2,5	0,11
ΚΙΤΡΙΝΟ	0,74	0,15	0,44	0,08	1,7	0,17	26,7	2	2,47	0,32
ΜΠΛΕ	0,86	0,12	0,5	0,07	1,9	0,05	29,5	1,4	2,74	0,11

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adams, D.O., 2006: Phenolics and ripening in grape berries. ASEV 2005 Phenolics Symposium. American Journal of Enology and Viticulture **57: 3:** 249-256.

Amrani - Joutei, K. and Glories, Y., 1995: Tannins and anthocyanins of grape berries: Localization and extraction technique, Rev. Fr. Oenol., 153:28–31

Andrade, P.B., Mendes, G., Falco, V., Valentão, P. and Seabra, R.M., 2001: Preliminary study of flavonols in Port wine grape varieties, Food Chemistry, 73:397-399

Arozarena, I., Casp, A., Marín, R. and Navarro, M., 2000: Multivariate differentiation of Spanish red wines according to region and variety, Journal of the Science of Food and Agriculture, 80:1909-1917

Atanasova, V., Fulcrand, H., Cheynier, V. and Moutounet, M., 2002: Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making, Analytica Chimica Acta, Vol. 458:15-27

Ban, T., Ishimaru, M., Kobayashi, S., Shiozaki, S., Goto-Yamamoto, N. και Horiuchi, S., 2003: Abscisic acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid affect the expression of anthocyanin biosynthetic pathway genes in 'Kyoho' grape berries. Journal of horticultural science & biotechnology **78:4:** 586-589.

Bogs, J., Downey, M.O., Harvey, J.S., Ashton, A.R., Tanner, G.J. and Robinson, S.P., 2005: Proanthocyanidin synthesis and expression of genes encoding leucoanthocyanidin reductase and anthocyanidin reductase in developing grape berries and grapevine leaves. Plant Physiology **139:** 652-663.

Boss, P.K. and Davies, C., 2001: Molecular biology of sugar and anthocyanin accumulation in grape berries. In: Roubelakis-Angelakis K.A (Eds) Molecular Biology & Technology of the Grapevine, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 1-33.

Boss, P.K., Davies, C. and Robinson, S.R., 1996: Anthocyanin composition and anthocyanin pathway gene expression in grapevine sports differing in berry color skin colour. Australian Journal of Grape and Wine Research **2:** 163-170.

Boss, P.K., Davies, C. and Robinson, S.R., 1996: Analysis of the expression of anthocyanin pathway genes in developing Vitis vinifera L. cv. Shiraz grape berries and the implications for pathway regulation. Plant Physiology **111:** 1059-1066.

Castañeda-Ovado, A., Pacheco-Hernandez, L., Páez-Hernandez, H., Rodríguez, J. and Galan-Vidal, C., 2009: Chemical studies of anthocyanins: A review, Food Chemistry, **113,** 859-871.

Castellarin, S.D., Pfeiffer, A., Sivilotti, P., Degan, M., Peterlunger, E. and Di Gaspero, G., 2007: Transcriptional regulation of anthocyanin biosynthesis in ripening fruits of grapevine under seasonal water deficit. Plant, Cell and Environment **30:** 1381-1399.

Chaves, M.M., Santos, T.P., Souza, C.r., Ortuño, M.F., Rodrigues, M.L., Lopes, C.M., Maroco, J.P. and Pereira, J.S., 2007: Deficit irrigation in grapevine improves water-use efficiency while controlling vigour and production quality. *Annals of Applied Biology*, **150:2**: 237-252.

Chervin, C., El-Kereamy, A., Roustan, J-P., Latché, A., Lamon, J. and Bouzayen, M., 2004: Ethylene seems required for the berry development and ripening in grape, a non-climacteric fruit. *Plant Science* **167**: 1301-1305.

Cheyrier, V., Dueñas-Paton, M., Salas, E., Maury, C., Souquet, J.-M., Sarni-Manchado, P. and Fulcrand, H., 2006: Structure and properties of wine pigments and tannins. *ASEV 2005 Phenolics Symposium. American Journal of Enology and Viticulture* **57: 3**: 298-305.

Cheyrier, V., Fulcrand, H., Brossaud, F., Asselin, C. and Moutounet, M., 1998: Phenolic Composition as Related to Red Wine Flavor, *Chemistry of Wine Flavor, Chapter 10*, American Chemical Society, ACS Symposium Series 714, Washington, pp. 124-141

Cheyrier, V., Rigaud, J., Souquet, J.-M., Duprat, F. and Moutounet, M., 1990: Must Browning in Relation to the Behavior of Phenolic Compounds During Oxidation, *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 41, Issue 4, pp. 346-349

Conde, C., Silva, P., Fontes, N., Dias, A.C.P., Tavares, R.M., Sousa, M.J., Agasse, A., Delrot, S. and Gerós, H., 2007: Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality. *Food (Global Science Book)* **1:1**: 1-22.

Considine, J.A. and Knox, R.B., 1981: Tissue origins, cell lineages and patterns of cell division in the developing dermal systems of the fruit of *Vitis vinifera* L. *Planta*, **151**: 403-412.

Coombe, B.G. and Dry, P.R., 1992: *Viticulture. Volume 2. Practices.* Winetitles. Adelaide.

Cortell, J.M., 2006: Influence of vine vigor and shading in Pinot noir (*Vitis vinifera* L.) on the concentration and composition of phenolic compounds in grapes and wine. *Dissertation*.

Cortell, J.M., Halbleib, M., Gallagher, A.V., Righetti, T.L. and Kennedy, L.A., 2005: Influence of vine vigor on grape (*Vitis vinifera* L. cv. Pinot noir) and wine proanthocyanidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **53**: 5798-5808.

Cravero, M.C., Guidoni, S., Schneider, A. and Di Stefano, R., 1994: Morphological and biochemical characterisation of coloured berry-muscat grapevine cultivars. *Vitis* **33**: 75-80.

De Beer, D., Habertson, J.F., Kilmartin, P.A., Roginsky, V., Barsukova, T., Adams, D.O. and Waterhouse, A.L., 2004: Phenolics: A comparison of diverse analytical methods. *American Journal of Enology and Viticulture* **55:4**: 389-400.

De Freitas, V.A.P., Glories, Y. and Monique, A., 2000: Developmental changes of procyanidins in grapes of red *Vitis vinifera* varieties and their composition in respective wines. *American Journal of Enology and Viticulture* **51:4**: 397-403

Deikman, J. and Hammer, P.E., 1995: Induction of anthocyanin accumulation by cytokines in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Physiology* **108**: 47-57

Delgado, R., Martín, P., del Álamo, M. and González, M. R., 2004: Changes in the phenolic composition of grape berries during ripening in relation to vineyard nitrogen and potassium fertilisation rates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **84:7**: 623-630.

Delgado-Vargas, F., Jiménez, A.R. and Paredes-López, O., 2000: Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins and Betalains. Characteristics, Biosynthesis, Processing and Stability. *Critical Review. Food Science and Nutrition* **40(3)**: 173-289.

Del Laudy, M.C., Canals, R., Canals, J.M. and Zamora, F., 2008: Influence of ripening stage and maceration length on the contribution of grape skins, seeds and stems to phenolic composition and astringency in wine-simulated macerations, *Eur. Food Res. Technology*, Vol. 226:337-344

Deloire, A., Silva, P., and Martin-Pierrat, S., 2003 : Terroirs et état hydrique du Grenache noir. *Progrès Agricole et Viticole* **120 :17** : 367-373.

Downey, O.M., Dokoozlian, N.K. and Krstic, M.P., 2006: Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine: A review of recent research. *ASEV 2005 Phenolics Symposium. American Journal of Enology and Viticulture* **57: 3**: 257-268.

Downey, O.M., Harvey, J.S. and Robinson, S.P., 2004: The effect of bunch shading on berry development and flavonoid accumulation in Shiraz grapes. *Australian Journal of Grape and Wine Research* **10**: 55-73.

Dry, P.R. and Loveys, B.R., 1998: Factors influencing grapevine vigour and the potential for control with partial rootzone drying. *Australian Journal of Grape and Wine Research* **4**: 140-148.

El-Kereamy, A., Ghervin, C., Roustan, J.-P., Cheynier, V., Souquet, J.-M., Moutounet, M., Raynal, J., Ford, Chr., Latché, A., Pech, J.-Cl and Bouzayen, M., 2003: Exogenous ethylene stimulates the long-term expression of genes related to anthocyanin biosynthesis in grape berries. *Physiologia Plantarum* **119**: 175-182.

Ennahli, S., 2007: Physiological and biochemical responses of three grape genotypes to deficit irrigation. *Dissertation*.

Ezzahouani, A. and Williams, L.E., 1995: The influence of rootstock on leaf water potential, yield and berry composition on Ruby Seedless grapevines. *American Journal of Enology and Viticulture* **46:4**: 559-563.

Esteban, M.A., Villanueva, M.J and Lissarrague, J.R., 2001: Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv Tempranillo (*Vitis vinifera* L.) grape berries during ripening. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **81**: 409-420.

García-Viguera, C. and Bridle, P., 1999: Influence of structure on colour stability of anthocyanins and flavylum salts with ascorbic acid. *Food Chemistry* **64**: 21-26.

Ginestar, C., Eastham, J., Gray, S. and Iland, P., 1998: Use of sap-flow sensors to schedule vineyard irrigation. I. Effects of post-veraison water deficits on water relations, vine growth, and yield of Shiraz grapevines. *American Journal of Enology and Viticulture* **49:4**: 413-420.

Gómez del Campo, M., Ruiz, C., Baeza, P. and Lissarrague, J.R., 2003: Drought adaptation strategies of four grapevine cultivars (*Vitis vinifera* L.): modification of the properties of the leaf area. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **37**: 131-143.

Guillon, T.M., 1905: *Étude générale de la vigne: historique, les vignobles et les crus, anatomie et physiologie, sol et climat.*, Masson, Paris.

Habertson, J.F., Kennedy, J.A. and Adams, D.O., 2002: Tannin in skin and seeds of Cabernet sauvignon, Syrah and Pinot noir berries during ripening. *American Journal of Enology and Viticulture* **55:1**: 54-59.

Hagerman, A.E. and Butler, L.G., 1978: Protein precipitation method for the quantitative determination of tannins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **26**: 809-812.

Haselgrove, L., Botting, D., van Heeswijck, R., Høj, P.B., Dry, P.R., Ford, C. and Landpo, P.G.I., 2000: Canopy microclimate and berry composition: The effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz grape berries. *Australian Journal of Grape and Wine Research* **6:2**: 141-149.

Hashim-Buckey, J., 2006: *Grapes suffering from heat wave.* Western Farm Press. (18/7/2006).

Hiratsuka, S., Onodera, H., Kawai, Y., Kubo, T., Itoh, H. and Wada, R., 2001: ABA and sugar effects on anthocyanins formation in grape berry cultured *in vitro*. *Scientia Horticulturae* **90**: 121-130.

Hsiao, T.C. and Xu, L.-K., 2000: Sensitivity of growth of roots versus leaves to water stress: Biophysical analysis and relation to water transport. *Journal of Experimental Botany* **51:350**: 1595-1616.

Iland, P., Bruer, N., Edwards, G., Weeks, S. and Wilkes, E., 2004: Chemical analysis of grapes and wine: techniques and concepts, P. Iland Wine Promotions PTY LTD, Campbelltown, Australia.

Jackson, D.I. and Lombard, P.B. 1993: Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality. A review. *American Journal of Enology and Viticulture* **44**: 409-430

Jackson, R.S., 2008: *Wine Science, Principles and Applications, 3^d Edition*, Academic Press, San Diego, California.

Jeong, S.T., Goto-Yamamoto, N., Kobayashi, S. and Esaka, M., 2004: Effects of plant hormones and shading on the accumulation of anthocyanins and the expression of anthocyanin biosynthetic genes in grape berry skins. *Plant Science* **167**: 247-252.

Kallithraka, S., Mohdaly, A.A.-A., Makris, D.P. and Kefalas, P., 2005: Determination of major anthocyanin pigments in Hellenic native grape varieties (*Vitis vinifera* sp.): association with antiradical activity. *Journal of Food Composition and Analysis* **18**: 375-386.

Keller, M., 2005: Grape ripening and determination of grape maturity. 33rd Annual New York Wine, Industry Workshop, pp.119-123.

Keller, M. and Hrazdina, G., 1998: Interaction of Nitrogen Availability During Bloom and Light Intensity During Veraison. II. Effects on Anthocyanin and Phenolic Development During Grape Ripening. *American Journal of Enology and Viticulture* **49:3**: 341-349

- Kennedy, J.A., Saucier, C. and Glories, Y., 2006:** *Grape and wine phenolics: History and perspective. ASEV 2005 Phenolics Symposium. American Journal of Enology and Viticulture* **57:3:** 239-248.
- Kennedy, J.A., Matthews, M.A. and Waterhouse, A.L., 2002:** *Effect of maturity and vine water status on grape skin and wine flavonoids. American Journal of Enology and Viticulture* **53:3:** 268-274.
- Kennedy, J.A., 2002:** *Understanding grape berry development. (www.practicalwinery.com)*.
- Kennedy, J.A., Hayasaka, Y., Vidal, S., Waters, E.J. and Jones, G.P., 2001:** *Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49:** 5348-5355.
- Kliewer, W.M. and Torres, E.R., 1972:** *Effect of controlled day and night temperatures on grape coloration. American Journal of Enology and Viticulture*, **23:2:**71-77.
- Kliewer, W.M., 1977:** *Influence of temperature, solar radiation and nitrogen on coloration and composition of "Emperor" grapes. American Journal of Enology and Viticulture*, **28:2:**96-103
- Κουράκου-Δραγώνα, Σ., 1998:** *Θέματα Οινολογίας, Εκδόσεις Τροχαλία.*
- Κοτσερίδης, Γ., 2005:** *Οινολογία I & II, Αθήνα.*
- Koundouras, S., Tsialtas, I.T., Zioziou, E., Nikolaou N., and Kotseridis, Y., 2009:**
Rootstock effects on the adaptive strategies of grapevine (Vitis vinifera L. cv. Cabernet-Sauvignon) under contrasting water status: Leaf physiological and structural responses. Agriculture, Ecosystems and Environment **128:**86-96.
- Koundouras, S., Bakratsa, G., Zioziou, E., Nikolaou, N. and Tsialtas, I.T., 2006:** *Influence of irrigation and rootstock cultivar on gas exchange, growth and ripening of Cabernet sauvignon (Vitis vinifera L.) under the semi-arid conditions of central Crece. 2nd International Conference Ampelos 2006, Santorini Island, Greece. pp. 29-34.*
- Koundouras, S., Marinou, V., Gkoulioti, A., Kotseridis, Y., and Cornelis van Leeuwen, 2006:** *Influence of vineyard location and vine water status on fruit maturation of nonirrigated cv. Agiorgitiko (Vitis Vinifera L.). Effects on wine phenolic and aroma components. J. Agric. Food Chem.* **54:**5077-5086
- Lakso, A. N., 1992:** *Interaction of physiology with multiple environmental stresses in horticultural crops. HortScience* **25(11):** 1365-1369.
- Lovisol, C. and Schubert, A., 1995:** *Effects of water stress on vessel size and xylem hydraulic activity in Vitis vinifera L. Journal of Experimental Botany* **49:** 693-700.
- Mateus, N., Machado, J.M. and De Freitas, V., 2002:** *Development changes of anthocyanins in Vitis vinifera grapes grown in the Douro Valley and concentration in respective wines. Journal of the Science of Food and Agriculture* **82:** 1689-1695.
- Mateus, N., Marques, S., Gonçalves, A., Machado, J.M. and De Freitas, V., 2001:** *Proanthocyanidin composition of red Vitis vinifera varieties from the Douro Valley during ripening: Influence of cultivation altitude. American Journal of Enology and Viticulture* **52:2:** 115-121.

McCarthy, M.A., Loveys, B.R., Dry, P.R. and Stoll, M., 2000: Regulated deficit irrigation and partial rootzone drying as irrigation management techniques for grapevines. In: *Deficit irrigation practices. Water reports. Vol. 22. FAO, Corporate Document Repository.*

Mullins, M.G., Bouquet, A. and Williams, L.E., 1992: *Biology of Horticultural crops. Biology of the grapevine.* Press Syndicate of the University of Cambridge.

Nakamae, H. and Nakamura, N., 1983: Effects of Metabolic Inhibitors on Anthocyanin Accumulation in Petals of *Rosa hybrida* Hort. cv. *Ehigasa*. *Plant and Cell Physiology*, **24: 6:** 995-1002

Nuzzo, V. and Matthews, M., 2006: Response of fruit growth and ripening to Crop Level in Dry-Farmed Cabernet Sauvignon on Four Rootstocks. *American Journal of Enology and Viticulture* **57:3:** 314-324

Ojeda, H., Andary, C., Kraeva, E., Carbonneau, A. and Deloire, A., 2002: Influence of pre- and postveraison water deficit on synthesis and concentration of skin phenolic compounds during berry growth of *Vitis vinifera* cv. *Shiraz*. *American Journal of Enology and Viticulture* **53:4:** 261-267.

Ojeda, H., Deloire, A. and Carbonneau, A., 2001 : Influence of water deficits on grape berry growth. *Vitis* **40:3:** 141-145.

Ough C.S., Cook , J.A. and Lider L.A., 1968: Rootstock-Scion Interactions Concerning Wine Making. II. Wine Compositional and Sensory Changes Attributed to Rootstock and Fertilizer Level Differences. *American Journal of Enology and Viticulture* **19:4:**254-265.

Ozeki, Y. and Komamine, A., 1981: Induction of anthocyanin synthesis in relation to embryogenesis in a carrot suspension culture: correlation of metabolic differentiation with morphological differentiation. *Physiologia Plantarum*, **53:** 570-577.

Paranychianakis, N.V., Aggelides, S. and Angelakis, A.N., 2004: Influence of rootstock, irrigation level and recycled water on growth and yield of Sultana grapevines. *Agricultural water management* **69:** 13-27

Pedreira dos Santos, T., Lopes, C.M., Rodrigues, L.M., de Souza, C.R., Ricardo-da-Silva, J.M., Maroco, J.P., Pereira, J.S. and Chaves, M.M., 2007: Effects of deficit irrigation strategies on cluster microclimate for improving fruit composition of Moscatel field-grown grapevines. *Scientia Horticulturae* **112:** 321-330.

Pereira, G.E., Gaudillère, J-P., Pieri, P., Hilbert, G., Maucourt, M., Deborde, C., Moing, A. and Rolin, D., 2006 : Microclimate influence on mineral and metabolic profiles of grape berries. *American Chemical Society* **54 :18 :** 6765-6775.

Peyrot des Gachons, C., Van Leeuwen, C., Tominaga, T., Soyer, J-P., Gaudillère, J-P. and Dubourdieu, D., 2005 : Influence of water and nitrogen deficit on fruit ripening and aroma potential of *Vitis vinifera* L. cv. *Sauvignon blanc* in field conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. **85:** 73-85.

Pirie, A.J.G. and Mullins, M.G., 1980: Concentration of phenolics in the skin of grape berries during fruit development and ripening. *American Journal of Enology and Viticulture*, **31:1:**34-36.

Possner, D.R.E. and Kliewer, W.M., 1985: *The localization of acids, sugars, potassium and calcium in developing grape berries.* Vitis, **24**:229-240.

Pratt, C., 1971: *Reproductive anatomy in cultivated grapes. A review.* American Journal of Enology and Viticulture, **22**: 92-109.

Razungles, A., Baumes, L.R., Dufour, Cl., Sznaper, N.Cl. and Bayonove, L.Cl., 1998: *Effect of sun exposure on carotenoids and C₁₃-norosopenoids glycosides in "Syrah" derries (Vitis vinifera L.),* Sciences des aliments, **18**:361-373.

Revilla, E., García-Beneytez, E., Cabello, F., Martín-Orteg G. and Ryan, J.-M., 2001: *Value of high-performance liquid chromatographic analysis of anthocyanins in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them.* Journal of Chromatography A **915**: 53-60.

Reynier, A., 1992: *Manuel de viticulture. Guide technique du viticulteur. 7^e édition.* Technique & Documentation.

Reynolds, A.G., Lowrey, W.D. and De Savigny, C., 2005: *Influence of irrigation and fertigation on fruit composition, vine performance and water relations of Concord and Niagara grapevines.* American Journal of Enology and Viticulture **56**:2: 110-128.

Ribéreau-Gayon, P. and Stonestreet, E., 1965: Bull. Soc. Chim., Vol. 9, pp. 2649-2652

Ribéreau-Gayon, P. and Stonestreet, E., 1966: Chimie Anal., Vol. 48, Issue 4, pp. 188-192

Ribéreau-Gayon, J., Peynaud, E., Ribereau-Gayon, P. and Sudraud, P., 1976: *Traite d'Oenologie, Sciences et Techniques du Vin, Vol 3, Dunod, Paris*

Ribéreau-Gayon, P. and Glories, Y., 1986: *Phenolics in grapes and wines, in Proceedings of the Sixth Australian Wine Industry Technical Conference, Austr. Ind. Publ., South Australia, pp. 247-256*

Ribéreau-Gayon, P., Dubourdiou D., Doneche, B. and Lonvaud, Al., 1998: *Handbook of Enology, Volume 1, The Microbiology of Wine and Vinifications.*

Ribéreau – Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. and Dubourdiou, D., 2000: *Handbook of Enology, Vol. 2, The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments*

Roby, G, Habertson, J.F., Adams, D.A. and Matthews, M.A., 2004: *Berry size and vine water deficits as factors in winegrape composition: Anthocyanins and tannins.* Australian Journal of Grape and Wine Research **10**: 100-107.

Roggero, J.P., Coen, S. and Ragonnet, B., 1986: *High performance liquid chromatography survey on changes in pigment content in ripening grapes of Syrah.* American Journal of Enology and Viticulture **37**: 1: 77–83.

Romero-Cascales, I., Ortega-Regules, A., López-Roca, J.M., Fernández- Fernández, J.I. and Gómez-Plaza, E., 2005: *Differences in anthocyanin extractability from grapes to wines according to variety.* American Journal of Enology and Viticulture **56**:3: 212-219.

Rosillo, L., Alonso, G.L. and Salinas, M.R.: Influence of irrigation on phenological and quality parameters of red grapes.

Saigne-Soulard, C., Richard, T., Mérillon, J.-M. and Monti, J.-P., 2006 : ¹³C NMR analysis of polyphenol biosynthesis in grape cells : Impact of various inducing factors. *Analytica Chimica Acta* **563**: 137-144.

Sampaio, T.L.B., 2007: Using rootstocks to manipulate vine physiological performance and mediate changes in fruit and wine composition. *Dissertation*

Smith, D.A. and Markham, K.R., 1998: Tautomerism of flavonol glucosides: Relevance to plant UV protection and flower colour. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **118**:99-105.

Stafford, H.A., and Lester, H.H., 1984: Flavan-3-ol Biosynthesis. The Conversion of (+)-Dihydroquercetin and Flavan-3,4-cis-Diol (Leucocyanidin) to (+)-Catechin by Reductases Extracted from Cell Suspension Cultures of Douglas Fir. *Plant Physiology* **76**:184-186

Σουφλερός, Ε.Ηρ., 1997: Οινολογία. Επιστήμη και Τεχνογνωσία. Τομος Ι. Θεσσαλονίκη.

Σπινθηροπούλου Χ., 2000: Οινοποιήσιμες ελληνικές ποικιλίες του ελληνικού αμπελώνα, Αθήνα.

Σταυρακάκης, Μ.Ν., 1999: Ειδική Αμπελουργία. ΙΙ. Φυσιολογία και οικολογία της αμπέλου. Αθήνα.

Σταυρακάκης, Μ.Ν., 1999: Ειδική Αμπελουργία. ΙΙ. Θέματα αμπελογραφίας. Αθήνα.

Tandonnet, J.-P., Soyer, J.-P., Gaudillère, J.-P., Decroocq, S., Bordenave, L. and Ollat, N., 2008 : Long term effects of nitrogen and water supply on conferred vigour and yield by SO4 and Riparia Gloire de Montpellier rootstocks. *Journal international des Sciences de la Vigne et du Vin* **42: 2:** 89-98.

Thorngate, J.H., III, 2006 : Methods for analyzing phenolics in research. *ASEV 2005 Phenolics Symposium. American Journal of Enology and Viticulture* **57: 3:** 269-279.

Van Leeuwen, K., 2003 : Le régime hydrique de la vigne. *Conference de Van Leeuwen, K, Château de la Dauphine, 22/5/2003.*

Van Leeuwen, C., Trégoat, O., Choné, X., Jaeck, M.-E., Rabusseau, S. and Gaudillère, J.-P., 2003: Régime hydrique, *Bulletin de l' O.I.V., 76 : 867-868 :* 367-378.

Vivas, N., St-Cricq de Gaulejac, N., Demptos, T. and Glories, Y. 1998 : Maturation phenolique : Definition et controle. *Resumé d' intervention présenté par Julien Ducruet, Université Bordeaux, II.*

Wample, R.L., 2000: Regulated deficit irrigation as a water mangement strategy in *Vitis vinifera* production. In: *Deficit irrigation practices. Water reports. Vol. 22. FAO, Corparate Document Repository. Rome*

Williams, L.E., Phene, C.j., Grimes, D.W. και Trout, T.J. 2003: Water use of mature Thompson seedless grapevines in California. *Irrigation Science* **22:** 11-18.

Williams, L.E., and Smith, R.J., 1991: The effect of rootstock on the partitioning of dry weight, nitrogen and potassium, and root distribution of Cabernet sauvignon grapevines. *American Journal of Enology and Viticulture* **42:2:** 118-122.

Wrolstad, R.E., 2004 : Anthocyanin pigments-Bioactivity and coloring properties. *Symposium 12 : Interaction of natural colors with other ingredients. Journal of Food Science* **69:5:**419-421.

Yokotsuka, K., Nagao, A., Nakazawa, K., and Sato, M., 1999: *Changes in anthocyanins in berry skins of Merlot and Cabernet sauvignon grapes grown in two soils modified with limestone or oyster shell versus a native soil over two years.* American Journal of Enology and Viticulture **50:1:** 1-12.

Xie, D.-Y., Sharma, S.B., Paiva, N.L., Ferreira, D. and Dixon, P.A., 2003: *Role of Anthocyanidin Reductase, Encoded by BANYULS in Plant Flavonoid Biosynthesis.* Science **299:5605:** 396-399

Χαρβαλιά, Α. και Μπενά – Τζούρου, Ε., 1982: *Τα φαινολικά συστατικά και το χρώμα των ελληνικών οίνων, Ελληνικά Οινολογικά Χρονικά, 2, 1-77, Ινστιτούτο Οίνου, Αθήνα.*