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

ποσοτικός προσδιορισμός του διμεθυλοσουλφιδίου σε οίνους της ποικιλίας Ξινόμαυρο

μεταπτυχιακή ερευνητική μελέτη

ΜΑΡΙΑ Σ. ΚΥΡΑΛΕΟΥ

ΑΘΗΝΑ 2009

ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ - ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΔΠΜΣ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ – ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ

ποσοτικός προσδιορισμός του διμεθυλοσουλφιδίου σε οίνους της ποικιλίας ξινόμαυρο

<u>**Πενταμελής Εξεταστική Επιτροπή**</u>**:**

Κοτσερίδης Γεώργιος (Επιβλέπων Καθηγητής)

Κωμαΐτης Μιχαήλ

Πολυσίου Μόσχος

Σταυρακάκης Μανόλης

Ταραντίλης Πέτρος

μεταπτυχιακή ερευνητική μελέτη

ΜΑΡΙΑ Σ. ΚΥΡΑΛΕΟΥ

ΑΘΗΝΑ 2009

ευχαριστίες

Η μεταπτυχιακή διατριβή που αναπτύσσεται στη συνέχεια εκπονήθηκε στο εργαστήριο Οινολογίας και στο εργαστήριο Χημείας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα πλαίσια του ΔΠΜΣ ΄Αμπελουργία – Οινολογία΄, κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2007-2009.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον επιβλέποντα αυτής της μελέτης Επίκουρο Καθηγητή κ. Γ. Κοτσερίδη, για τη συνεχή καθοδήγηση και υποστήριξη που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου μελέτης.

Πολλές θερμές ευχαριστίες επίσης στους Καθηγητές κ. Μ. Κωμαΐτη, κ. Μ. Πολυσίου, κ. Μ. Σταυρακάκη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Π. Ταραντίλη για τη συμμετοχή τους στη πενταμελή επιτροπή αξιολόγησης της μελέτης, αλλά και για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν, συμβάλλοντας στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου μελέτης.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις συμφοιτήτριές μου Αλεξάνδρα, Μαριάνθη, Φρόσω που αποτέλεσαν την οικογένειά μου εδώ στην Αθήνα, την Teresa Garde-Cerdán για τη πολύτιμη συνεργασία της, τους συμφοιτητές μου από το εργαστήριο της Οινολογίας, αλλά και όλους όσους έβαλαν έστω και ένα μικρό λιθαράκι για τη διεξαγωγή και ολοκλήρωση του πειράματος από το εργαστήριο της Χημείας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδερφή μου για τη στήριξη και συμπαράστασή τους στην επιθυμία μου να γυρίσω σελίδα στη ζωή μου και να ασχοληθώ με το αντικείμενο της Οινολογίας.

Μαρία Σ. Κυραλέου
Αθήνα,2009

περίληψη

Στη μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του διμέθυλο σουλφιδίου (DMS) σε ερυθρούς και ροζέ οίνους από την ποικιλία Ξινόμαυρο. Οι οίνοι προήλθαν από οινοποιεία της Βορείου Ελλάδος, στις περιοχές της Νάουσα και του Αμυνταίου, και από διαφορετικές χρονιές παραγωγής. Στη συνέχεια έγινε υπολογισμός του δυνητικού διμέθυλο σουλφιδίου (PDMS), το οποίο εκτιμάται ότι θα μεταβεί στην ελεύθερη και συμμετέχοντα στην οσμή μορφή του, ύστερα από παλαίωση στους οίνους.

Το ελεύθερο διμέθυλο σουλφίδιο και το δυνητικό διμέθυλο σουλφίδιο, το οποίο απελευθερώθηκε με θέρμανση σε αλκαλικό περιβάλλον, προσδιορίστηκαν με αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματογραφία μαζών (GC-MS) μετά από την εφαρμογή μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) στα δείγματα.

Ελέγχθηκε η επίδραση του χρόνου παλαίωσης ανάλογα με τη χρονιά παραγωγής και του τύπου του οίνου. Παρατηρήθηκε τάση αύξησης του ελεύθερου DMS με τα χρόνια παλαίωσης και τάση μείωσης του δυνητικού DMS με τα χρόνια παλαίωσης. Επίσης, παρατηρήθηκαν σχετικά ίδιες συγκεντρώσεις του ελεύθερου DMS ($p>0,05$) και αυξημένες PDMS($p<0,05$) στους ροζέ οίνους σε σχέση με τους ερυθρούς.

Στους ερυθρούς οίνους ελέγχθηκε επιπλέον ο τύπος του εδάφους που καλλιεργήθηκαν τα πρέμνα, χωρίς να διαπιστωθεί επίδραση στο ελεύθερο DMS και στο PDMS ($p>0,05$) από όξινα ή αλκαλικά εδάφη , καθώς και η επίδραση της ηλικίας των πρέμνων που ήταν εμφανής μόνο στις συγκεντρώσεις του PDMS ($p<0,05$).

abstract

In this study, dimethyl sulfide (DMS) quantification was realized in red and rosé wines from Xinomavro variety. The research was carried out with wine samples of different vintages from wineries located in Naousa and Amintaio. In these samples potential dimethyl sulfide (PDMS) was also quantified, considered to be transformed into his free form, after ageing.

Wines free DMS and PDMS (estimated indirectly after release of free DMS under heating in alkaline conditions), were quantified by solid-phase microextraction (SPME) followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS).

The ageing effect, according wine type and vintage was controlled. It was observed that DMS and PDMS had a tendency to increase and decrease, respectively, during ageing. Similar DMS ($p > 0.05$) and increased PDMS ($p < 0.05$) values were found in rosé wines when compared to red wines.

Moreover, in red wines, the soil type influence of the studied vineyards was investigated without finding any influence on both DMS and PDMS ($p>0.05$) whereas the vine age seemed to have an influence only on DMS levels ($p < 0.05$).

περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο υλικά & μέθοδος σελ.37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο αποτελέσματα σελ.52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

άρωμα

1.1 Το άρωμα στους οίνους

Το άρωμα του οίνου είναι το δεύτερο κατά σειρά χαρακτηριστικό, μετά το χρώμα, που περιγράφει ένας γευσιγνώστης στην πρώτη του επαφή με ένα ποτήρι κρασί. Ταυτόχρονα, αποτελεί τον πιο σημαντικό λόγο για να γίνει ένα κρασί αποδεκτό ή όχι από τον καταναλωτή, καθώς από το άρωμά του μπορεί να καταλάβει αν έχει κάποιο ελάττωμα ή πολύ απλά αν ταιριάζει στο γούστο και στην προσωπικότητά του.

Το άρωμα του οίνου οφείλετε στις διάφορες πτητικές χημικές ενώσεις που περιέχονται σε αυτόν. Τα αρωματικά συστατικά είναι υπεύθυνα για την ανθοσμία που αναπτύσσετε στον κενό χώρο ενός ποτηριού που περιέχει κρασί, αλλά και για το άρωμα που ολοκληρώνει τη συνολική γεύση του οίνου κατά την κατάποσή του. Δεν υπάρχει μεγάλη σαφήνεια για το τι καθιστά ένα συστατικό αρωματικό καθώς υπάρχουν εκατοντάδες αρωματικές ουσίες από διάφορες κατηγορίες χημικών ενώσεων[4].

Απαραίτητη ιδιότητα ενός αρωματικού είναι η πτητικότητά του η οποία επηρεάζετε από πολλούς παράγοντες του οίνου όπως είναι η περιεκτικότητα του μέσου σε σάκχαρα, ο αλκοολικός τίτλος και η θερμοκρασία. Σημαντικό ρόλο παίζουν και τα μη πτητικά συστατικά, για παράδειγμα οι μαννοπρωτεΐνες οι οποίες δεσμεύουν σημαντικά αρωματικά συστατικά όπως β- ιονόνη και εξανοικός αιθυλεστέρας ενώ αυξάνουν την πτητικότητα άλλων όπως οκτανοϊκός αιθυλεστέρα ς και δεκανοϊκός αιθυλεστέρας [4].

Μέσω της ενόργανης ανάλυσης και με τη χρήση της αέριας χρωματογραφίας έχουν εντοπιστεί πάνω από 400 πτητικά συστατικά που εμφανίζονται στους οίνους και αρκετά από αυτά έχουν προσδιοριστεί ποσοτικά σε μεγάλο αριθμό κρασιών. Υπάρχουν σε μικρές έως πολύ μικρές ποσότητες και εκφράζονται σε ppm(mg/l), ppb(μg/l) και ppt(nm/l). Κάποια συστατικά που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις μπορεί να παίζουν καθοριστικό ρόλο στο αρωματικό δυναμικό, ενώ άλλα σε μεγαλύτερες να έχουν μικρή συμβολή σε αυτό. Η δυνατότητα αυτή οφείλετε στο κατώφλι αντίληψης το οποίο είναι η μικρότερη συγκέντρωση στην οποία μπορεί να αναγνωριστεί κάποιο αρωματικό και χαρακτηρίζει την κάθε ουσία [4,7].

> ***σημείωση***
> *το κατώφλι αντίληψης είναι η μικρότερη συγκέντρωση ενός συστατικού που μπορεί να αναγνωριστεί από το 50% των δοκιμαστών σε τριγωνικό τεστ. Οι δοκιμαστές δεν χρειάζεται απαραίτητα να είναι εκπαιδευμένοι στη συγκεκριμένη μυρωδιά. Το κατώφλι αντίληψης διαφέρει ανάλογα με το μέσο που έχει διαλυθεί η ουσία, δηλαδή αν είναι νερό, υδραλκοολικό διάλυμα, λευκό ή κόκκινο κρασί.*
> *(Handbook of enology, vol.2 – P.Ribereau-Gayon et al.,2006)*

Οι πτητικές-αρωματικές ενώσεις που συναντώνται στους οίνους μπορεί να προέρχονται από το σταφύλι ή να εμφανίζονται κατά την αλκοολική ζύμωση και την παλαίωση, ενώ κάποιων η παρουσία οφείλετε στον τύπο του κρασιού όπως είναι τα κρασιά που προέρχονται από σταφύλια τα οποία έχουν προσβληθεί από τον Botrytis cinerea. Το αρωματικό δυναμικό του κάθε οίνου διαφέρει λόγω των συστατικών και των συγκεντρώσεών τους που υπάρχουν μέσα σε αυτόν, αλλά και λόγω της συμβολής των διάφορων μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά την όλη διαδικασία από το σταφύλι μέχρι το κρασί, τέτοιοι είναι:

- ο μεταβολισμός του σταφυλιού, εξαρτάται από την ποικιλία, το έδαφος, το κλίμα και τις διάφορες τεχνικές καλλιέργειας.
- τα διάφορα βιοχημικά φαινόμενα (οξειδώσεις, υδρολύσεις) που γίνονται πριν την αλκοολική ζύμωση κατά το σπάσιμο των σταφυλιών, την εκχύλιση του χυμού και την συμπαραμονή του χυμού με τα στέμφυλα.
- ο μεταβολισμός των ζυμών και των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνα για την αλκοολική και τη μηλογαλακτική ζύμωση.
- οι χημικές και ενζυμικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη συντήρηση και παλαίωση του κρασιού στο βαρέλι, στη δεξαμενή ή στο

μπουκάλι.

- η απελευθέρωση ουσιών από το ξύλο του βαρελιού κατά την ωρίμανση

Το είδος των πτητικών και οι διαφορετικές συγκεντρώσεις που βρίσκονται στους τελειωμένους οίνους συνθέτουν ένα ιδιαίτερο και ξεχωριστό αρωματικό προφίλ για κάθε κρασί [7].

1.2 Κατηγορίες Αρωμάτων

Οι αρωματικές ενώσεις του κρασιού, ανάλογα με το ποια είναι η προέλευσή τους, χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Έτσι χαρακτηρίζονται ως πρωτογενή τα αρώματα που προέρχονται από το σταφύλι και διατηρούνται στο κρασί, ως δευτερογενή αυτά που αναπτύσσονται κατά την αλκοολική ζύμωση και ως τριτογενή αυτά που εμφανίζονται στην παλαίωση τόσο στο βαρέλι όσο και στο μπουκάλι.

Ο συνδυασμός του δευτερογενούς και τριτογενούς αρώματος είναι αυτός που κάνει το κρασί τόσο διαφορετικό σε σχέση με την πρώτη ύλη παραγωγής του, τον μούστο. Ωστόσο, το πρωτογενές άρωμα είναι αυτό που δίνει ταυτότητα σε ένα κρασί, καθώς τα αρωματικά συστατικά του σταφυλιού παίζουν τον κύριο ρόλο στην ποιότητα και στον τύπο του κρασιού.

1.2.1 Πρωτογενές Ή Ποικιλιακό Άρωμα

Το πρωτογενές άρωμα, όπως προαναφέραμε, αποτελείτε από τα πτητικά που βρίσκονται στο σταφύλι ενώ περιλαμβάνει και τα αρώματα που προέρχονται από την επεξεργασία των σταφυλιών, όπως η έκθλιψη. Χαρακτηρίζονται από αρώματα λουλουδιών και φρούτων, οφείλονται κυρίως στην παρουσία των τερπενίων και τα συναντάμε συχνά στα φρέσκα κρασιά. Κατά την έκθλιψη έχουμε συχνά μη επιθυμητά αρώματα που οφείλονται στην παρουσία εξανολών που δίνουν χορτώδης οσμές και συνήθως οφείλετε σε μη καλά ωριμασμένα σταφύλια ή στους βόστρυχες [1,3,4].

> **σημείωση**
> στις αρωματικές ποικιλίες, όπως είναι τα μοσχάτα, το άρωμα του μούστου είναι ίδιο με αυτό του οίνου. Σε κάποιες άλλες ποικιλίες όπως είναι το merlot, το sauvignon blanc, το cabernet sauvignon ο μούστος είναι σχεδόν άοσμος και όμως δίνουν οίνους με χαρακτηριστικό άρωμα. Αυτό οφείλετε στις πρόδρομες των σταφυλιών από τα οποία προέρχονται.

Τα αρώματα που χαρακτηρίζουν ένα κρασί μπορεί να διαφέρουν από το αρωματικό δυναμικό που παρουσιάζει ο μούστος πριν την οινοποίηση. Η διαφορά αυτή οφείλετε στην ύπαρξη πρόδρομων συστατικών του σταφυλιού, ακόμα και σε άοσμη μορφή, που μετατρέπονται σε αρωματικά κατά την οινοποίηση και μαζί με τα υπόλοιπα αρωματικά του σταφυλιού προσδίδουν το ποικιλιακό άρωμα στους οίνους[1,4].

Το ιδιαίτερο ποικιλιακό άρωμα ενός οίνου αποτελεί πρωτεύον χαρακτηριστικό της ποιότητάς του. Το χαρακτηριστικό άρωμα της κάθε ποικιλίας δεν εκφράζεται πάντα και όταν εκφράζετε δεν έχει την ίδια ένταση. Ο βαθμός που παρουσιάζεται εξαρτάτε από τον κλώνο, τις περιβαλλοντικές και καλλιεργητικές συνθήκες καθώς και από την πείρα και τις ικανότητες του οινολόγου[4,7].

Σε πολλές ποικιλίες υπάρχει κάποιο συγκεκριμένο άρωμα που τείνει να αποτελέσει γνώρισμά της. Σε κάποιες περιπτώσεις αυτό συνδέεται με την παρουσία ενός συστατικού, σε άλλες οφείλεται σε περισσότερα συστατικά, ενώ σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να μην οφείλετε σε κάποια συγκεκριμένη ομάδα ή γκρουπ χημικών ενώσεων αλλά σε ποσοτικές διαφορές[1,4].

Για να προσδιοριστεί χημικά το ποικιλιακό άρωμα πρέπει να υπάρχουν κάποιες προϋποθέσεις. Αρχικά, τα συστατικά που μελετώνται θα πρέπει να μην επηρεάζονται από τις μεθόδους εκχύλισης και να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις ικανές για να γίνει η απομόνωση και η ταυτοποίησή τους. Η απομόνωση είναι εύκολη όταν τα συστατικά βρίσκονται σε πτητική μορφή τόσο στο κρασί όσο και στο σταφύλι. Οι ενώσεις αυτές όμως συνήθως υπάρχουν στο σταφύλι σε μη πτητική μορφή και απελευθερώνονται μόνο κατά την έκθλιψη, μέσω της δράσης των ζυμών ή κατά τη διάρκεια της παλαίωσης και ακόμα και με τη χρήση πιο εξελιγμένων τεχνικών είναι δύσκολη η ανίχνευση τους[1,4,7].

Τα συστατικά που συμβάλλουν στο πρωτογενές άρωμα του οίνου μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες. Ενώσεις με εξέχουσα σημασία στο άρωμα του οίνου που αυξάνουν το χαρακτηριστικό και ποικιλιακό άρωμα. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ενώσεις όπως η 2- μεθόξυ-3-ισοβουτυλική-πυραζινη που δίνουν χορτώδη αρώματα όπως πιπεριάς και φασολιού στις ποικιλίες Cabernet sauvignon και Sauvignon blanc. Χαρακτηριστική για το Pinotage αποτελεί ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας και για το πικάντικο άρωμα των κρασιών από την ποικιλία Gewürztraminer η παρουσία της 4 βινύλ-γουαϊκόλη σε συνδυασμό με τερπένια, εστέρες και λακτόνες. Οι περισσότερες ενώσεις του θείου έχουν άσχημη και πολλές φορές ενοχλητική μυρωδιά. Όμως κάποιες από αυτές αποτελούν κύριο συστατικό για το ποικιλιακό άρωμα ορισμένων ποικιλιών. Η 4-μέθυλ-4-θείοπενταν-2-ονη συνεισφέρει στο ποικιλιακό άρωμα των ποικιλιών Sauvignon blanc και Colombard [1,4].

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι ενώσεις που συνεισφέρουν στην πολυπλοκότητα αλλά δεν είναι μοναδικές και χαρακτηριστικές για την ποικιλία. Οι οξικοί εστέρες των ανώτερων αλκοολών που προσδίδουν φρουτώδες άρωμα στα περισσότερα λευκά κρασιά από διαφορετικές ποικιλίες αποτελούν παράδειγμα αυτής της κατηγορίας. Στην ίδια ομάδα υπάγονται και τα συστατικά των παλαιωμένων οίνων που συνθέτουν το μπουκέτο. Πρόσφατα, κατά την μελέτη του Sauvignon blanc και άλλων λευκών ποικιλιών, κάποιες ενώσεις του θείου φαίνεται να παίρνουν μέρος στο αρωματικό δυναμικό των συγκεκριμένων ποικιλιών χωρίς να είναι οι χαρακτηριστικές του αρώματός τους[4,10].

Οι ενώσεις της τελευταίας κατηγορίας αποτελούν την πλειοψηφία των αρωματικών συστατικών που υπάρχουν στους οίνους και δεν επηρεάζουν το αρωματικό προφίλ. Τα πτητικά αυτά βρίσκονται σε συγκεντρώσεις πολύ χαμηλότερες από το κατώφλι αντίληψης και είναι ανίκανες να επηρεάσουν το άρωμα ή το μπουκέτο του οίνου.

Αρκετές ιδιαίτερα γνωστές και με χαρακτηριστικό άρωμα ποικιλίες δεν έχουν κάποιο συγκεκριμένο πτητικό συστατικό που να παίρνει μέρος στο αρωματικό τους προφίλ. Τέτοιες ποικιλίες είναι το Chardonnay και το Pinot noir και η ιδιαιτερότητα αυτή μπορεί να οφείλετε σε ποσοτικές και όχι ποιοτικές διαφορές. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να προέρχονται από το σταφύλι ή να αυξάνονται κατά την ωρίμανση. Πολλά συστατικά που εμφανίζονται στην παλαίωση είναι ίδια με κάποια που βρίσκονται ήδη στο σταφύλι και για το λόγο αυτό η ποικιλιακή έκφραση κάποιων ποικιλιών αυξάνεται με την παλαίωση[4].

1.2.2 Δευτερογενές άρωμα

Στη διάρκεια των ζυμώσεων με την επίδραση των ζυμών και των μικροοργανισμών έχουμε τη δημιουργία των δευτερογενών αρωμάτων που αποτελούν ποιοτικά και ποσοτικά τον μεγαλύτερο αριθμό των πτητικών του κρασιού.

Αρκετοί εστέρες παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση. Συναντώνται συχνά στα φρέσκα κρασιά και δίνουν αρώματα φρούτων κυρίως αχλαδιού και μπανάνας.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα αρώματα που παράγονται κατά τη μηλογαλακτική ζύμωση [1,3].

1.2.3 Τριτογενές άρωμα

Μετά το τέλος της αλκοολική ζύμωσης και κατά τη διαδικασία της παλαίωσης πραγματοποιούνται διάφορες χημικές αντιδράσεις. Έχουμε μείωση των τερπενίων και των εστέρων καθώς και τη μετατροπή πτητικών φαινολών σε μη πτητικές μορφές. Ταυτόχρονα έχουμε παραγωγή νέων πτητικών ενώσεων που θα αποτελέσουν το τριτογενές άρωμα του κρασιού. Συνηθίζεται να χρησιμοποιείται ο όρος μπουκέτο για την περιγραφή του αρώματος των παλαιωμένων οίνων.

Λόγω της οξειδωτικής παλαίωσης που γίνετε στα βαρέλια (μικροοξυγόνωση μέσω των πόρων του ξύλου) έχουμε αύξηση των αλδεϋδών, ενώ στα καινούργια βαρέλια έχουμε ταυτόχρονα και εκχύλιση διαφόρων ουσιών από το ξύλο. Μερικές από αυτές είναι η βανιλλίνη, η λιγνίνη και κάποιες τανίνες που μετά από πολλές χρήσεις του βαρελιού μειώνετε το ποσοστό της εκχύλισης τους[3].

Στα περισσότερα κόκκινα κρασιά είναι απαραίτητη και η παλαίωση σε μπουκάλι για να επιτευχθεί ο καλύτερος συνδυασμός του αρώματος με τη γεύση.

Κατά την παλαίωση χάνετε το έντονα φρουτώδες και λουλουδένιο άρωμα που χαρακτηρίζει τους νέους οίνους και τη θέση του παίρνει ένα πιο πολύπλοκο και ίσως πιο ‘βαρύ’ άρωμα. Ένα παλαιωμένο κρασί μπορεί να χαρακτηριστεί με αρώματα ζωικά, δέρματος, χώματος, καμένου ξύλου, πούρου καθώς και με αρώματα λαχανικών όπως βρασμένο λάχανο, καλαμπόκι και πολλά άλλα.

Τα φρέσκα κρασιά, όπως καταναλώνονται τα περισσότερα λευκά, δεν αναπτύσσουν τριτογενή αρώματα. Το ίδιο ισχύει και για τα Beaujolais κρασιά τα οποία καταναλώνονται φρέσκα και όχι μετά από παλαίωση, όπως ισχύει για τα κόκκινα[3].

1.3 Πτητικά συστατικά του οίνου

Τα πτητικά συστατικά του κρασιού συμβάλλουν στον οργανοληπτικό του χαρακτήρα και ολοκληρώνουν τη γεύση του. Στη συνέχεια περιγράφονται οι κυριότερες κατηγορίες αυτών και αναφέρονται κάποιες από τις ενώσεις που θεωρούνται χαρακτηριστικές της κάθε κατηγορίας. Επίσης, παραθέτονται πίνακες με τον ποσοτικό προσδιορισμό ορισμένων πτητικών συστατικών που βρέθηκαν σε κρασιά από την ποικιλία Ξινόμαυρο. Περιλαμβάνουν διαφορετικές χρονιές από το 1996 έως το 2005 οίνων ΟΠΑΠ Νάουσας (Ράμνιστα) [9].

1.3.1 Πτητικά οργανικά οξέα

Τα πτητικά οργανικά οξέα συμμετέχουν σε μεγάλο βαθμό στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων διαμορφώνοντας το άρωμα τους.

Το πιο σημαντικό πτητικό οξύ που συναντάμε στους οίνους είναι το οξικό οξύ το οποίο έχει τη μυρωδιά ξιδιού και συνδέετε κυρίως με άσχημες οσμές, ελαττώματα και προσβολή του οίνου από οξικά βακτήρια. Είναι υποπροϊόν των ζυμών και των βακτηρίων αλλά μπορεί να αυξηθεί και κατά την παλαίωση σε βαρέλι από την υδρόλυση των ημικυτταρινών [6]. Σε μικρές συγκεντρώσεις συμβάλλει στην πολυπλοκότητα του μπουκέτου αλλά σε συγκεντρώσεις που περνάνε τα 300mg/l θεωρείτε πολύ σημαντικό ελάττωμα του οίνου. Άλλα οξέα που υπάρχουν στο κρασί είναι τα βουτυρικό οξύ, φορμικό οξύ και προπανικό οξύ με οσμές βουτύρου, πιπεριού και σόγιας αντίστοιχα και τα οποία σπάνια βρίσκονται πάνω από το κατώφλι αντίληψης[4].

ΟΞΕΑ	**mg/l**
οξικό οξύ	253,23 - 389,38
προπιονικό οξύ	1,81-3,09
ισοβουτυρικό οξύ	0,61-0,97
βουτυρικό οξύ	0,87- 1,35
εξανοϊκό οξύ	0,51- 6,55
οκτανοϊκό οξύ	5,16- 6,55
Σύνολο	**263,03-367,17**

πίνακας 1.1.

ενδεικτικά όρια τιμών πτητικών οξέων που ανιχνεύτηκαν σε κρασιά της ποικιλίας Ξινόμαυρο από την περιοχή της Νάουσας

1.3.2 Αλκοόλες

Η αιθανόλη είναι η κύρια αλκοόλη που υπάρχει στους οίνου και συμβάλλει τόσο στη γεύση όσο και στο άρωμα αυτών. Ωστόσο, οι πιο σημαντικές αλκοόλες που επηρεάζουν κατά πολύ το άρωμα των οίνων είναι οι ανώτερες αλκοόλες. Έχουν 3 με 6 άτομα C και εμφανίζουν έντονο άρωμα.

Κάποιες από αυτές είναι 2-μεθυλ-1-προπανόλη (ισοβουτυρική αλκοόλη), 2-μεθυλ-1-βουτανόλη και 3-μεθυλ-1-βουτανόλη(ισοαμυλική αλκοόλη) με αρώματα καμένου και ζυμέλαιου, εξανόλες με χορτώδες άρωμα και η 2-φαινυλαιθανόλη με άρωμα τριαντάφυλλου[4,6].

σημείωση
σε αντίθεση με τους οίνους, οι ανώτερες αλκοόλες είναι επιθυμητές στα αποστάγματα μπράντι και ουίσκι γιατί σε αυτές οφείλετε το χαρακτηριστικό άρωμα των συγκεκριμένων ποτών.

Οι περισσότερες είναι υποπροϊόντα των ζυμών αλλά και των βακτηρίων. Κατά κανόνα έχουν άσχημη οσμή και σε μεγάλες συγκεντρώσεις καταστρέφουν το άρωμα του κρασιού, σε χαμηλές όμως συγκεντρώσεις προσφέρουν πολυπλοκότητα στο μπουκέτο[4].

ΑΛΚΟΟΛΕΣ	mg/l
3-μεθύλ-προπανόλη	30,55 - 73,13
3-μεθύλ-βουτανόλη	103,11 - 283,31
αμυλαλκοόλη	0,11 - 0,16
εξανόλη	0,3 - 2,1
cis-3-εξανόλη	0,1 - 0,18
3-μεθυλθειοπροπανόλη	1,34 - 3,27
2-φαινυλαιθανόλη	14,13 - 38,12
σύνολο	**149,64 - 381,8**

πίνακας 1.2
ενδεικτικά όρια τιμών αλκοολών που ανιχνεύτηκαν σε κρασιά της ποικιλίας Ξινόμαυρο από την περιοχή της Νάουσας

1.3.3 Αλδεΰδες και κετόνες

Η ακετελδεΰδη είναι η κύρια αλδεΰδη του κρασιού και μπορεί να φτάσει μέχρι και 90% του συνόλου τους και εμφανίζεται κατά την αλκοολική ζύμωση. Πάνω από κάποια συγκέντρωση θεωρείτε ελάττωμα. Σε συνδυασμό με άλλα οξειδωμένα συστατικά συμμετέχει στο μπουκέτο των οίνων sherry και άλλων οξειδωμένων κρασιών. Η αλδεΰδες υπάρχουν στο σταφύλι, αλλά οξειδώνονται από τη διαδικασία οινοποίησης στις αντίστοιχες αλκοόλες[1].

Η φουρφουράλη και 5-υδροξυ-μεθυλ-2-φουρανική αλδεϋδη έχουν άρωμα καραμέλας και είναι συχνές στα «ψημένα κρασιά» [4]. Οι φαινολικές αλδεΰδες κινναμαλδεΰδη και βανιλλίνη εμφανίζονται στα κρασιά που παλαιώνουν σε βαρέλι και παίρνουν μέρος στο τριτογενές άρωμα, ενώ άλλες όπως η βενζαλδεΰδη με άρωμα πικραμύγδαλο έχει διαφορετική προέλευση και είναι χαρακτηριστική στα κρασιά των σταφυλιών Gamay.

Στη διάρκεια της ζύμωσης παράγονται και κάποιες κετόνες αλλά ελάχιστες παίζουν ρόλο στο αρωματικό προφίλ. Το διακετύλιο σε χαμηλή συγκέντρωση δίνει αρώματα βουτύρου, φιστικιού και ψημένου. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις δίνει άσχημη οσμή βουτύρου και γάλακτος και συνδέεται με την προσβολή από γαλακτικά βακτήρια [4]. Οι κετόνες β-δαμασκηνόνη και α,β-ιονόνες με αρώματα τριαντάφυλλο και βιολέτας αντίστοιχα προέρχονται από το σπάσιμο των σταφυλιών και βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα κόκκινα από ότι στα λευκά κρασιά [1]. Κάποιες κετόνες εμφανίζονται μετά την ωρίμανση σε βαρέλι, αυτές είναι οι λακτόνες του ξύλου[4,3].

1.3.4 Ακετάλες

Προκύπτουν όταν μία αλδεΰδη αντιδρά με το υδροξύλιο δύο αλκοολών και έχουν χορτώδη οσμή. Επειδή κυρίως μετατρέπονται κατά την οξειδωτική παλαίωση ή προκύπτουν κατά την απόσταξη εμφανίζονται κυρίως στα sherry και στα brandy[4].

1.3.5 Εστέρες

Πάνω από 160 εστέρες έχουν απομονωθεί και ταυτοποιηθεί στο κρασί. Οι περισσότεροι είναι σε ίχνη και έχουν είτε χαμηλή πτητικότητα είτε ήπια οσμή. Ωστόσο, οι πιο κοινοί βρίσκονται πάνω από το κατώφλι αντίληψης, έχουν φρουτώδες άρωμα και συμβάλλουν στο άρωμα των φρέσκων κρασιών. Οι εστέρες δημιουργούνται μεταξύ της αιθανόλη και οξέων τα οποία μπορεί να είναι και μη αρωματικά. Εμφανίζονται κυρίως κατά την αλκοολική ζύμωση και αποτελούν το δευτερογενές άρωμα του κρασιού. Μπορεί όμως να δημιουργηθούν και στην παλαίωση.

Ο οξικός αιθυλεστέρας είναι από τους πιο κοινούς εστέρες που συναντώνται στο κρασί. Συνήθως κυμαίνεται σε συγκεντρώσεις 50 – 100 mg/l και συμμετέχει στην πολυπλοκότητα του αρώματος, αλλά όταν ξεπερνά τα 150 mg/l δίνει έντονη οσμή σαν ακετόνη και θεωρείται ελάττωμα.

Ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας και το οξικό βενζύλιο είναι εστέρες των ανώτερων αλκοολών ισοαμυλικής αλκοόλης και ισοβουτυρικής αλκοόλης, χαρακτηρίζονται από αρώματα μπανάνα ς και μήλου αντίστοιχα και συναντώνται κυρίως στα νεαρά κρασιά.

Ενώ οι μικρού μοριακού βάρους εστέρες έχουν φρουτώδη αρώματα (ανανά, μπανάνα, μήλο) όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα το άρωμα αλλάζει σε σαπούνι, κερί και λάδι όταν παίρνουν μέρος τα λιπαρά οξέα C_{16} και C_{18}. Η ύπαρξη τέτοιων εστέρων στους οποίους ανήκουν οι εξανοϊκός αιθυλεστέρας και οκτανοϊκός αιθυλεστέρας συχνά αποτελούν δείκτες ποιότητας για τα κόκκινα κρασιά[4].

ΕΣΤΕΡΕΣ	**mg/L**
ισοβουτυρικός αιθυλεστερας	0,06-0,2
οξικος ισοβουτυλεστέρας	0,09-0,21
βουτυρικός αιθυλεστέρας	0,02-0,14
οξικός ισοαμυλεστέρας	0,12-0,41
καπροϊκός αιθυλεστέρας	0,11-0,37
καπρυλικός αιθυλεστέρας	0,2-0,47
οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας	0,04-0,14
Σύνολο	**0,66-2**

πίνακας 1.3

ενδεικτικά όρια τιμών εστέρων που ανιχνεύτηκαν σε κρασιά της ποικιλίας Ξινόμαυρο από την περιοχή της Νάουσας

1.3.6 Τερπένια

Στα τερπένια οφείλετε η χαρακτηριστική μυρωδιά των λουλουδιών, των φρούτων, των σπόρων, του ξύλου, των φύλλων. Στα σταφύλια βρίσκονται σε διάφορα ποσοστά, διατηρούνται κατά την οινοποίηση και συμβάλλουν στο πρωτογενές και ποικιλιακό άρωμα του οίνου[1][4]. Μέχρι σήμερα έχουν ταυτοποιηθεί στο κρασί 44 τερπένια αλλά μόνο τα 6 θεωρούνται συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων.

σημείωση
οι ποικιλίες Gewürztraminer, Riesling και κυρίως οι ποικιλίες της οικογένειας Muscat δίνουν σταφύλια με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τερπένια. Τα νέα κρασιά που παράγονται από αυτές χαρακτηρίζονται από έντονα αρώματα λουλουδιών.
(wine quality: tasting and selection, Keith Grainger, 2009)

Χημικά αποτελούνται από 2 ή περισσότερα τμήματα που έχουν το σκελετό του ισοπρενίου (5 άτομα C) και στο κρασί μας ενδιαφέρουν τα μονοτερπένια (10 άτομα C) και τα σεσκιτερπένια (15 άτομα C). Τα μονοτερπένια απαντώνται σε διάφορες μορφές, ως απλοί υδρογονάνθρακες, ως αλδεΰδες, ως αλκοόλες, ως οξέα ή ως εστέρες. Οι αλκοόλες των μονοτερπενίων όπως η λιναλόλη, α-τερπινεόλη, γερανιόλη, κιτρονελόλη παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρων από άποψη αρωμάτων και τα οποία είναι εσπεριδοειδών, λουλουδιών και κυρίως τριαντάφυλλου.[4]

Τα τερπένια δεν επηρεάζονται από τις ζυμώσεις, ωστόσο η προσβολή των σταφυλιών από το βοτρύτη μειώνει την περιεκτικότητα τους στις ράγες και επηρεάζει το ποικιλιακό άρωμα. Κατά την ωρίμανση και παλαίωση η μορφή και η αναλογία των τερπενίων αλλάζει αρκετά. Κάποιες αλκοόλες μορφοποιούνται, δίνουν οξείδια με πολύ μεγαλύτερο κατώφλι αντίληψης και δεν παίρνουν μέρος στο αρωματικό προφίλ του οίνου , ενώ άλλα τερπένια μετατρέπονται σε κετόνες όπως οι α- και β-ιονόνη που δίνουν άρωμα βιολέτας [4]. Ειδικότερα οι λιναλόλη, γερανιόλη και κιτρονελόλη μειώνονται αισθητά όσο αυξάνεται ο χρόνος παλαίωσης.[6]

Δεν έχουν όλα τα τερπένια ευχάριστα αρώματα και κάποια, όπως είναι ορισμένα σεσκιτερπένια που παράγονται από την προσβολή του μύκητα Penicillium roquefortii και από είδη των Streptomyces, είναι ιδιαίτερα δύσοσμα.

1.3.7 Λακτόνες

Οι λακτόνες είναι κυκλικοί εστέρες που προέρχονται από εσωτερική εστεροποίηση μεταξύ των ομάδων του καρβοξυλίου και του υδροξυλίου.[4] Προκύπτουν στους οίνους από πολλές πηγές. Η γ-βουτυρολακτόνη αυξάνεται κατά τη ζύμωση ενώ λακτόνες έχουν βρεθεί και στα σταφύλια Riesling,Merlot και Jura (sotolon).[1] Η sotolon (4,5-διμέθυλο-3-υδρόξυ-2-φουρανόνη) είναι χαρακτηριστική στα βοτρυομένα κρασιά και στα sherry και δίνει αρώματα καρυδιού και καραμελωμένης ζάχαρης.

Οι πιο συχνές λακτόνες που συναντώνται στους οίνους είναι αυτές που εκχυλίζονται από το ξύλο του βαρελιού και ονομάζονται δρύινες λακτόνες. Περνάνε στον οίνο κατά τη διάρκεια της παλαίωσης και έχουν αρώματα ξύλου και καρύδας. Σε αυτές ανήκουν οι trans-ουίσκι λακτόνη και cis-ουίσκι λακτόνη.

ΛΑΚΤΟΝΕΣ	**mg/L**
trans-ουίσκι λακτόνη	0,13 - 0,43
cis- ουίσκι λακτόνη	0,01- 0,12
σύνολο	**0,14 - 0,55**

πίνακας 1.4

ενδεικτικά όρια τιμών λακτόνων που ανιχνεύτηκαν σε κρασιά της ποικιλίας Ξινόμαυρο από την περιοχή της Νάουσα.

1.3.8. Πτητικές Φαινόλες

Στην ομάδα των φαινολικών ανήκουν οι τανίνες και οι ανθοκυάνες οι οποίες είναι συνυφασμένες με τη γεύση και το χρώμα του οίνου. Οι πτητικές φαινόλες είναι αυτές που συμμετέχουν στο άρωμα των οίνων. Βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις στο γλεύκος, αλλά αυξάνονται στη διάρκεια της ζύμωσης και της ωρίμανσης στο βαρέλι. Οι πιο σημαντικές είναι οι βινυλ-φαινόλες και οι αιθυλ-φαινόλες.

Στις βινύλ-φαινόλες ανήκουν η 4-βινυλγουαϊκόλη (άρωμα γαρύφαλλου) και η 4-βινυλφαινόλη (φαρμακευτικά αρώματα), εμφανίζονται στην αλκοολική ζύμωση με τη δράση των ζυμών. Γενικά, συνεισφέρουν στο άρωμα του οίνου αλλά προκαλούν δυσοσμία σε συγκεντρώσει μεγαλύτερες των 725 μg/l. Στη διάρκεια της ωρίμανσης έχουμε την εμφάνιση των αιθύλ-φαινολών, 4-αιθυλφαινόλη (οσμή στάβλου και αλόγου) και 4-αιθυλγουαϊκόλη (οσμή καπνιστού και πικάντικου). Είναι επιθυμητή η παρουσία τους μέχρι τις συγκεντρώσεις των 400 μg/l[1,4].

Η χρήση των δρύινων βαρελιών για την παλαίωση των οίνων είναι υπεύθυνη για την παρουσία και άλλων πτητικών φαινολών όπως είναι η ευγενόλη σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις και οι κρεσόλες σε μικρότερες. Η παρουσία των φαινολών αυτών εξαρτάται από το κάψιμο του βαρελιού δηλαδή αν δεν έχει υποστεί κάψιμο ή αν το κάψιμό του είναι λίγο ή πολύ [1]. Άλλες ενώσεις που αυξάνονται όσο αυξάνετε το ποσοστό καύσης του βαρελιού είναι η φουρφουράλη ενώ στην ίδια ομάδα των φαινολικών αλδεϋδών ανήκουν η βανιλλίνη και η συριγκαλδεΰδη με άρωμα βανίλιας και η βενζαλδεΰδη με άρωμα αμύγδάλου.

Πτητικες ΦΑΙΝΟΛΕΣ	**mg/L**
4-αιθυλοφαινόλη	0,03 - 0,97
Βανιλλίνη	0 - 0,21
Σύνολο	**0,03 - 1,18**

πίνακας 1.5

ενδεικτικά όρια τιμών πτητικών φαινολών που ανιχνεύτηκαν σε κρασιά της ποικιλίας Ξινόμαυρο από την περιοχή της Νάουσας

1.3.9 Πυραζίνες

Οι πυραζίνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις που στο μόριό τους περιέχουν N. Παράγονται από το μεταβολισμό των αμινοξέων και εκτός από τα σταφύλια συναντώνται σε πολλά λαχανικά και φρούτα. Έχουν πολύ χαμηλό κατώφλι αντίληψης (μέχρι και 1ng/L αν διαλυθούν στο νερό) και παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του ποικιλιακού αρώματος πολλών ποικιλιών.

Οι μεθόξυπυραζίνες όπως 2-μεθόξυ-3-ισοπροπυλ-πυραζίνη, 2-μεθόξυ-3-σεκ-βουτυλ-πυραζίνη και 2-μεθόξυ-3-ισοβούτυλ-πυραζίνη έχουν αρώματα πράσινης πιπεριάς, σπαραγγιού και γενικά παρουσιάζουν χορτώδη χαρακτήρα [7]. Η 2-μεθόξυ-3-ισοβούτυλ-πυραζίνη βρίσκεται κυρίως στο φλοιό των ραγών και εκχυλίζεται κατά την οινοποίηση των κόκκινων σταφυλιών. Είναι υπεύθυνη για το ποικιλιακό άρωμα του Cabernet Sauvignon, αλλά και για των Sauvignon blanc και Merlot [1,4]. Επίσης, έχει ανιχνευτεί στα σταφύλια και στα κρασιά και άλλων ποικιλιών όπως Cabernet Franc, Pinot Noir, Gewürztraminer, Chardonnay και Riesling[7].

1.3.10 Ενώσεις που περιέχουν θείο

Το υδρόθειο(H_2S) και οι περισσότερες οργανικές ενώσεις που περιέχουν θείο βρίσκονται συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις στους οίνους. Αν και θεωρούνται υπεύθυνες για πολλές δυσοσμίες, ορισμένες συμβάλλουν στην περιπλοκότητα του μπουκέτου των οίνων.[5]

Το H_2S εμφανίζεται κατά τη ζύμωση, την ωρίμανση ή την παλαίωση σε φιάλη [6]. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι μέρος του δευτερογενούς αρώματος και χαρακτηρίζει τα κρασιά που μόλις ζύμωσαν. Σε αυξημένες συγκεντρώσεις δίνει την οσμή κλούβιου αυγού [4], ενώ η περιεκτικότητά του μειώνεται με αερισμό[6].

Οι θειούχες ενώσεις που βρίσκονται στο κρασί μπορεί να προέρχονται από τον μεταβολισμό αμινοξέων, πεπτιδίων ή πρωτεϊνών που στο μόριό τους περιέχουν θείο. Η αυτόλυση των νεκρών κυττάρων των ζυμών έχει συνδεθεί με τις δυσοσμίες λόγω των θειούχων ενώσεων. Επίσης, η έκθεση στο φως μπορεί να ενεργοποιήσει την παραγωγή θειούχων ενώσεων, για παράδειγμα το goût de lumière στη σαμπάνια που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του διμέθυλο σουλφιδίου δίνοντας την οσμή βρασμένου λάχανου και γαρίδας [4,5].

Οι πιο απλές οργανικές ενώσεις του θείου που συναντάμε στο κρασί είναι οι μερκαπτάνες ή θειόλες, οι οποίες είναι τα θειούχα ανάλογα των αλκοολών που στη θέση του υδροξυλίου έχουν την ομάδα SH [8]. Σε αυτές ανήκει η αιθανοθειόλη που έχει αρώματα κρεμμυδιού και καμένου λάστιχου σε χαμηλές συγκεντρώσεις και σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει οσμή περιττωμάτων. Άλλες θειόλες όπως η 2-μερκαπτοαιθανόλη, η μεθανοθειόλη και η αιθανοδιθειόλη δίνουν οσμές καμένης γης, βρασμένο λάχανο και λάστιχο αντίστοιχα[4].

Οι μερκαπτάνες αιθανικός-2-θειο-αιθυλεστέρας και αιθανικός-3-θειο-προπυλεστέρας έχουν ανιχνευτεί στα κρασιά από σταφύλια Sauvignon blanc και Sémillon, και είναι υπεύθυνες για την οσμή καμένου και ψημένου κρέατος. Γενικά, στο Sauvignon blanc στη δεκαετία του ’90 ταυτοποιήθηκαν πολλές θειόλες που συμμετέχουν στο άρωμά του, κάποιες ακόμα είναι η 4-θείο-4-μεθυλο-2-πεντανόλη (άρωμα φλούδας πορτοκαλιού), η 3-θειοεξανόλη (άρωμα γκρέιπφρουτ), και η 4-θειο-4-μεθυλο-2-πεντανόνη με τον αιθανικό-3-θειοεξυλεστέρας που συμβάλλουν στην οσμή πυξαριού σε ορισμένα κρασιά[4].

Οι θειόλες, λόγω τις αυξημένης πτητικότητας τους, οξειδώνονται εύκολα λόγω της υψηλής δραστικότητας του –SH, παρουσία οξυγόνου, σε δισουλφίδια [12].

Τα σουλφίδια είναι ενώσεις που περιέχουν θείο στο μόριό τους μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Κάποια από αυτά είναι διμέθυλο σουλφίδιο (αρώματα από σπαράγγι, λάχανο, βρασμένο καλαμπόκι), διαίθυλο σουλφίδιο (άρωμα σκόρδου), διμέθυλο δισουλφίδιο (αρώματα λάχανου,κρεμμυδιού), διαίθυλο δισουλφίδιο (άσχημη μυρωδιά κρεμμυδιού). [14,15,16]

Οι θειούχες ενώσεις παράγονται κυρίως κατά τον μεταβολισμό των ζυμών και εξαρτώνται από την περιεκτικότητα του μούστου σε αζωτούχες ενώσεις[10]. Οι συγκεντρώσεις τους στους οίνους επηρεάζονται από το χρόνο παλαίωσης ιδιαίτερα στη φιάλη και συνήθως αυξάνονται με την αύξηση του[2,6]. Οι περισσότερες δεν επηρεάζονται από την ποικιλία με εξαίρεση το διμέθυλο σουλφίδιο που συμμετέχει στο ποικιλιακό άρωμα ορισμένων οίνων όπως Syrah και Grenache noir[2,11].

Βιβλιογραφία 3ου Κεφαλαίου

[1] Clarke Ron. J., Bakker J. (2004). *Wine flavour chemistry.* Blackwell Publishing Ltd. Oxford. United Kingdom.

[2] Fedrizzi B., Magno F., Badocco D., Nicolini G., Versini G., (2007). Aging effects and grape variety depence on the content of sulfur volatiles in wine. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 55, p 10880-10887.

[3] Grainger Keith, (2009). *Wine quality: tasting and selection.* John Wiley & Sons Ltd. Chichester. United Kingdom.

[4] Jackson Ron S., (2002). *Wine tasting:a professional handbook.* Elsevier Academic Press. San Diego, California.

[5] Jackson Ron S., (2000). *Wine science: principles, practice, perception.* Elsevier Academic Press. San Diego, California.

[6] Jackson Ron S., (2008). *Wine science principles and applications.* Elsevier Academic Press. San Diego, California.

[7] Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. (2006). *Handbook of enology, Volume 2 . The chemistry of wine stabilization and treatment.* John Wiley & Sons Ltd. Chichester. United Kingdom.

[8] Αλεξάνδρου Ν.Ε., Βάρβογλη Α.Γ., (1986). *Οργανική Χημεία.* Εκδόσεις Ζητη. Θεσσαλονίκη. Ελλάδα.

[9] Γεωργίου Δημήτρης, (2007). *Μελέτη αρωματικού χαρακτήρα οίνων Ξινόμαυρου Νάουσας, μεταπτυχιακή ερευνητική μελέτη.* Αθήνα. Ελλάδα.

[10] Moreira N., Mendes F., Pereira O., Guedes de Pinho P., Hogg T., Vasconcelos I., (2002). Volatile sulphur compounds in wine relate to yeast metabolism and nitrogen composition of grape must. *Analytica Chimica Acta.* Vol.458, p 157-167.

[11] Segurel M.A., Razungles A.J., Riou Ch., Salees M., Baumes R.L., (2004). Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of Syrah and Grenache noir wines and estimation of its potential in grapes of these varieties. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 52, p 7084-7093.

[12] Mestres M., Busto O., Guasch J.,(1997). Chromatographic analysis of volatile sulphur compounds in wines using the static headspace technique with flame photometric detection. *Journal of chromatography A.* Vol 773, p261-269.

[13] Ségurel M., Razungles A., Riou C., Trigueiro M.G.L., Baumes R.(**2005**) Ability of Possible DMS Precursors To Release DMS during Wine Aging and in the Conditions of Heat-Alkaline Treatment. *J. Agric. Food Chem* Vol 53, p 2637-2645

[14] Mestres M., Busto O., Guasch J.(**2000**) Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma *Journal of chromatography A.* Vol 881, p 569-581.

[15] Moreno-Arribas M.V., Polo M.C. (**2009**) *Wine Chemistry and Biochemistry.* Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA

[16] Fedrizzi B., Magno F., Badocco D., Nicolini G., Versini G. (**2007**) Aging effects and grape variety dependence on the content of sulfur volatiles in wine. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 55, p 10880-10887.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

διμεθυλο σουλφίδιο

2.1 Εισαγωγικά

Τα πτητικά συστατικά με θείο στο μόριό τους παίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του αρώματος των τροφίμων και ποτών. Συναντώνται σε μεγάλη ποικιλία φαγητών όπως είναι το ψάρι, τα πουλερικά, το κόκκινο κρέας, τα μανιτάρια και πολλά λαχανικά καθώς και σε αλκοολούχα ποτά όπως η μπίρα, το ουίσκι, το κρασί,το ρούμι. Από οινολογικής πλευράς η παρουσία τους συχνά συνδέεται με δυσοσμίες και συνήθως οφείλεται σε λάθη και παραλείψεις στις οινολογικές πρακτικές που έχουν εφαρμοστεί [14,15].

Τα περισσότερα από αυτά έχουν ανεπιθύμητες οσμές που μπορούν να χαρακτηριστούν ως λάστιχο, κρεμμύδι, σκόρδο, λάχανο. Ωστόσο, υπάρχουν κάποια που θεωρούνται ότι έχουν θετική επίδραση στους οίνους. Ένα από αυτά και το οποίο θα αναπτυχθεί στη συνέχεια είναι το διμέθυλο σουλφίδιο (dimethyl sulfide) [15]. Για λόγους ευκολίας θα αναφέρεται ως DMS.

2.2 Διμεθυλοσουλφίδιο (DMS)

Το διμεθυλοσουλφίδιο είναι πτητική ένωση που περιέχει στο μόριό της θείο, με σημείο ζέσεως τους 37 °C και χημικό τύπο $(CH_3)_2S$ (*εικόνα 2.1*) [27]. Έχει χαρακτηριστική μυρωδιά και η προσφορά του στο άρωμα μπορεί να θεωρηθεί θετική ή αρνητική ανάλογα με τη συγκέντρωση που βρίσκεται [9]. Συναντάται σε αρκετά τρόφιμα ζωικής προέλευσης κρέας, τυρί[9], γάλα[2] σε πολλά φυτικής όπως εσπεριδοειδή, πεπόνι, ντομάτα [9,21], μέντα[25], μαγειρεμένο σπαράγγι [21], καλαμπόκι [2], δημητριακά [9], αλλά και σε πολλά αλκοολούχα ποτά [2,9,18,20,21].

Επίσης, το DMS είναι η πιο σημαντική θειούχος ένωση που απελευθερώνεται από το φυτοπλαγκτόν στους ωκεανούς και αποτελεί το 10 – 30 % της συνολικής εκπομπής των θειούχων ενώσεων στην ατμόσφαιρα [1].

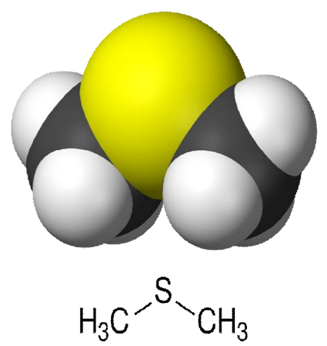
σημείωση
Το διμεθυλοσουλφίδιο χρησιμοποιείτε από το 1930 στη βιομηχανία ως αρωματικό συστατικό σε σαπούνια ,απορρυπαντι-κά, λοσιόν, κρέμες και κολόνιες.
(Spedding D.J. et al, Vitis, 1980)

2.2.1 DMS και μπίρα

Το DMS ειδικά στη μπίρα παίζει σημαντικό ρόλο στο άρωμά της. Έχουν γίνει αναλύσεις σε μπίρες και έχουν ταυτοποιηθεί ως πρόδρομές του η S-μεθυλομεθειονίνη (S-methylmethionine-SMM) και το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) πολύ πριν ταυτοποιηθούν στο κρασί [4,9,18,21]. Σε έρευνα που έγινε σε καναδικές μπίρες σε μεγαλύτερες ποσότητες βρίσκεται στις ξανθές μπίρες και κυμαίνεται από 60 – 215 μg/L. Ενδεικτικά αναφέρονται κάποιες ποσότητες που προσδιορίστηκαν σε αμερικάνικες μπίρες που κυμαίνονται από 59 – 106 μg/L και σε ευρωπαϊκές μεταξύ 48 – 114 μg/L [18].

2.2.2 DMS και κρασί

Στα κρασιά το διμεθυλοσουλφίδιο έχει εντοπιστεί στις περισσότερες ποικιλίες σε Ευρώπη[4,6,21], Αυστραλία[22], Αμερική[11] Νότια Αφρική[22] και κυμαίνεται συνήθως σε συγκεντρώσεις από 0 – 480μg/L [4,6,21] αλλά μπορεί να φτάσει και μέχρι τα 910μg/L [3] . Υπάρχει τόσο σε λευκούς όσο και σε ερυθρούς οίνους και παίρνει μέρος στην πολυπλοκότητα του μπουκέτου [11,21,22]. Σύμφωνα με τον *Marais J* (1979), στα λευκά κρασιά δεν είναι επιθυμητή η παρουσία του σε μεγάλες συγκεντρώσεις, καθώς δίνει την αίσθηση έντονου και ενοχλητικού αρώματος [11]. Επίσης, σε γευσιγνωσία από το πανεπιστήμιο Auckland της Νέας Ζηλανδία, για την επίδραση του DMS στο μπουκέτου των οίνων, τα αποτελέσματα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.



εικόνα 2.1
διμέθυλοσουλφίδιο

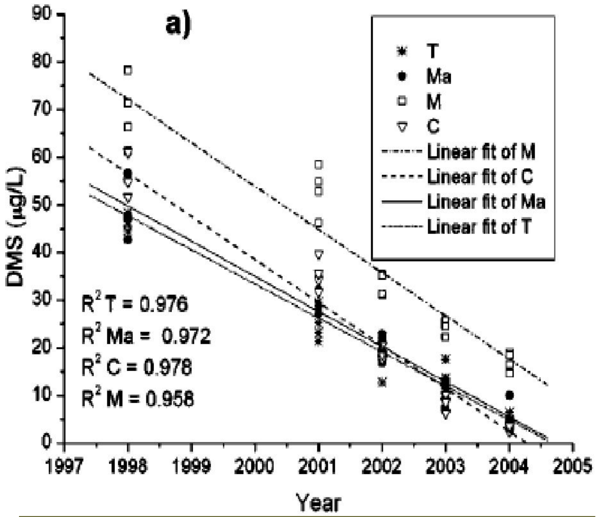
Οι δοκιμαστές προτίμησαν τα κρασιά που περιείχαν χαμηλές συγκεντρώσεις του διμεθυλοσουλφιδίου σε σχέση με αυτά που είχαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, αλλά και σε σχέση με αυτά που δεν περιείχαν καθόλου. Κατέληξαν στο ότι μικρή περιεκτικότητα σε DMS λειτουργεί θετικά στην ποιότητα των οίνων[23]. Το χαρακτηριστικό άρωμα που δίνει η παρουσία του διμεθυλοσουλφιδίου στον οίνο μπορεί να θεωρείτε τυπικό μιας ποικιλίας και επιθυμητό από ορισμένους καταναλωτές, ωστόσο, υπάρχει και μια μερίδα ανθρώπων που το θεωρούν ελάττωμα[3].

Το κατώφλι αντίληψης του DMS είναι πολύ χαμηλό και ορίζεται για τα κόκκινα κρασιά ως 27 μg/L[21] ενώ για τα λευκά στα 25 μg/L[4,23]. Ωστόσο, σε κρασιά της Αυστραλίας από την ποικιλία Cabernet Sauvignon αναφέρετε ως κατώφλι αντίληψης η συγκέντρωση των 60 μg/L. Κατέληξαν σε αυτό ύστερα από τριγωνικό τεστ και πιθανόν να οφείλετε στο γεγονός ότι τα κρασιά τις ποικιλίας αυτής έχουν ιδιαίτερα πολύπλοκο άρωμα καθώς και λόγω της συμβολής των αρωμάτων του βαρελιού που ανέβασαν το κατώφλι αντίληψης [23].

Το άρωμά του έχει χαρακτηριστεί ως μυρωδιά γαρίδας, βρασμένο λάχανο[8], καλαμπόκι, σπαράγγι, μελάσα [7,17], κυδώνι και τρούφα[12,17] σε συγκεντρώσεις κοντά στο κατώφλι αντίληψης, ενώ σε αυξημένες συγκεντρώσεις δίνει μια πιο μεταλλική αίσθηση στο άρωμα [7,12,17]. Πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι συμβάλει θετικά στο μπουκέτο του οίνου και ότι τονίζει, στους ερυθρούς κυρίως, τη μυρωδιά από τα κόκκινα φρούτα όταν βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις [3,10,17,21]. Συγκεκριμένα, από την *Segurel et al.* 2004, αναφέρεται ότι η παρουσία του είναι θετική στους οίνους από σταφύλια της ποικιλίας Cabernet Sauvignon και τονίζει το φρουτώδες άρωμα σε παλαιωμένα Syrah, ωστόσο, έστω και ίχνη από DMS σε κόκκινα κρασιά της ποικιλίας Pinot θεωρείτε ελάττωμα.

Η συγκέντρωση του DMS αυξάνεται κατά τη ζύμωση [4] και την παλαίωση των οίνων κυρίως στη φιάλη [6,9,20,22], ενώ επηρεάζεται και από τη θερμοκρασία παλαίωσης [7,11,20].

Από το 1979 ήταν αποδεδειγμένη η αύξηση της συγκέντρωσης του DMS ανάλογα με το χρόνο αποθήκευσης, σύμφωνα με μελέτη που έγινε από τον *Marais J.* σε λευκά κρασιά των ποικιλιών Colombar, Riesling, Chenin blanc και επαληθεύτηκε και από τον *Fedrizzi et al.* το 2007 (*εικόνα 2.2.*). Το 1987 ο *De Mora et al.* σε ανάλυση κόκκινων κρασιών από την Αυστραλία βρίσκουν διακυμάνσεις μεταξύ των διάφορων οίνων που δεν συνδέονται με τα χρόνια παλαίωσης. Έτσι, σε ορισμένους οίνους με περισσότερα χρόνια παλαίωσης η συγκέντρωση του DMS είναι χαμηλότερη από οίνους με λιγότερα χρόνια παλαίωση, για την ίδια ποικιλία. Καταλήγουν ότι οι διαφορές που παρατηρούνται από χρονιά σε χρονιά πιθανόν να οφείλονται σε διαφορετική σύσταση των σταφυλιών, στις καλλιεργητικές τεχνικές και στις τεχνικές οινοποίησης που χρησιμοποιούνται [3].



εικόνα 2.2
Επίδραση της ποικιλίας και του χρόνου παλαίωσης σε οίνους των ξένων ποικιλιών (T)Teroldego, (Ma)Marzemino, (C)Chardonnay, (M)Merlot

Ο *Marais J.* (1979), ασχολήθηκε και με την επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης και απέδειξε ότι για πάνω από τους 20°C και μέχρι τους 30 °C η συγκέντρωση του DMS αυξάνεται αναλογικά, ενώ για θερμοκρασίες μικρότερες των 20 °C δεν υπήρχε αύξηση της συγκέντρωσης του DMS [11]. Αργότερα, σε πείραμα που έγινε σε κρασί της ποικιλίας Syrah με προσομοίωση παλαίωσης (model aging) το οποίο έμεινε για 24 μέρες σε θερμοκρασία 45 °C είχαμε αύξηση του DMS από 36,9μg/L σε 213,9μg/L [20]. Ωστόσο, στα κρασιά Porto δεν υπήρχε ιδιαίτερη αύξηση του DMS με την αύξηση της θερμοκρασίας, αντιθέτως η μεγαλύτερη αύξηση υπήρξε σε χαμηλή θερμοκρασία (15 °C) αλλά μόνο όταν η περιεκτικότητα σε οξυγόνο ήταν αυξημένη. Ο Ferreira et al., το 2003 απέδειξαν τη σχέση της συγκέντρωσης του DMS με την παρουσία οξυγόνου, καθώς χωρίς αυτό παρέμενε σε χαμηλά επίπεδα [7].

Στα φρέσκα κρασιά η συγκέντρωση του DMS είναι σε χαμηλά επίπεδα [12,22,26] και μπορεί να αυξηθεί ανάλογα με τις συνθήκες παλαίωσης αλλά εξαρτάται και από την ποικιλία [6,26]. Παρότι στα σταφύλια βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, έχει συνδεθεί η παρουσία του DMS στον τελειωμένο οίνο με την ποικιλία [6]. Σε ορισμένα κρασιά θεωρείτε ότι παίρνει μέρος στη σύσταση του ποικιλιακού αρώματός τους όπως Syrah και Grenache noir [21] αλλά και στο Merlot [6]. Σε κακές συνθήκες συντήρησης και αυξημένες θερμοκρασίες μπορεί να έχουμε μεγάλες συγκεντρώσεις που όχι μόνο δεν συνεισφέρουν, αλλά καλύπτουν το ποικιλιακό άρωμα ορισμένων οίνων[8].

Η περιεκτικότητα του DMS στους οίνους επηρεάζεται από την ποικιλία και συνήθως στα ερυθρά ξηρά βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις [6,7] σε σχέση με τα λευκά ή τα γλυκά κρασιά [7,10]. Τα γλυκά κρασιά τύπου porto δεν παρουσίασαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του διμέθυλο σουλφιδίου από 50 μg/L παρόλο που είχαν μεγάλη διάρκεια παλαίωση, μέχρι και 30 χρόνια [7].

2.2.3 Περιεκτικότητες του DMS στους οίνους

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, οι συγκεντρώσεις του DMS στον οίνο διαφέρουν ανάλογα με την ποικιλία, την παλαίωση και την περιοχή όπου καλλιεργούνται. Στη συνέχεια αναφέρονται οι περιεκτικότητες του DMS από αναλύσεις χυμών σταφυλιού και οίνων, από διαφορετικές ποικιλίες και σε διαφορετικές περιοχές.

Σε χυμό από σταφύλια λευκών και ερυθρών ποικιλιών στη Νέα Ζηλανδία οι συγκεντρώσεις του DMS ήταν μη ανιχνεύσιμες για τις ποικιλίες Cabernet sauvignon, Pinot noir, Gewürztraminer και σε κάποιες άλλες έφταναν μέχρι τα 32μg/L[22], ενώ στις ποικιλίες Syrah και Grenache noir που αναλύθηκαν δεν ξεπερνούσαν τα 5μg/L[21].

Στα φρέσκα κρασιά τύπου porto (από τις ποικιλίες Touriga Nacional, Touriga Francesa, Tinta Roriz, Tinto Cãe και Tinta Barroca) κυμαίνεται από 0-25 μg/L και στα παλαιωμένα (παλαίωση για 10,20 και 30 χρόνια) από 0-50 μg/L[7]. Σε ισπανικά κρασιά βρέθηκαν συγκεντρώσεις για λευκά 9-65 μg/L ενώ σε κόκκινα 18-106 μg/L[10]. Σε οίνους των περιοχών Oregon και California ανιχνεύτηκαν οι συγκεντρώσεις του DMS και ενδεικτικά αναφέρονται για μερικές ποικιλίες Pinot noir 14 μg/L, Cabernet Sauvignon 45-67 μg/L, Gamay 9 μg/L, Chardonnay 27- 52,μg/L Pinot grigio 17-35 μg/L[5].

Τέλος, σε οίνους των ποικιλιών Syrah και Grenache noir φρέσκους και παλαιωμένους οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 6-46 μg/L [21] πολύ χαμηλότερες από αυτές που ανιχνεύτηκαν σε ερυθρούς οίνους της Αυστραλίας, όπου οι συγκεντρώσεις του Cabernet Sauvignon κυμαίνονταν μεταξύ 42 – 910 μg/L[3,21]. Η συγκέντρωση 910 μg/L DMS σε οίνο είναι η μεγαλύτερη που έχει καταγραφεί και αναφέρεται μόνο σε ένα δείγμα[3].

2.3 Πρόδρομες ενώσεις του DMS

Το DMS όπως αναφέρεται από πολλούς ερευνητές αυξάνεται κατά την αλκοολική ζύμωση και την παλαίωση. Οι μικρές περιεκτικότητες στο μούστο σε σχέση με τις μεγάλες συγκεντρώσεις που συναντώνται στα κρασιά, κάνουν βέβαιη την παρουσία πρόδρομων ενώσεων στα σταφύλια από τα οποία προέρχονται.

Παρόλο που τα μονοπάτια βιοσύνθεσης του διμέθυλο σουλφιδίου στο κρασί δεν ήταν γνωστά, η S-μεθυλομεθειονίνη (SMM) θεωρήθηκε υποψήφια πρόδρομη από τα μέσα της δεκαετίας του ’70 [11], καθώς και το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) λίγο αργότερα [22]. Οι δύο αυτές ουσίες ταυτοποιήθηκαν ως πρόδρομες του DMS για τη μπίρα στις αρχές της δεκαετίας του ’80 όχι όμως και για το κρασί [4].

Οι αναφορές για την αύξηση του DMS στη διάρκεια της οινοποίησης και ειδικά της ζύμωσης δεν έλαβαν καμία προσοχή μέχρι το 1986. Σύμφωνα με τον *De Mora et al.* οι ζύμες Saccharomyces cerevisiae R92 μπορούν να παράγουν DMS κυρίως κατά την συμπαραμονή του οίνου με τις οινολάσπες, καθιστώντας την κυστεΐνη ως πρόδρομη ένωση [3,4,16]. Αντίθετα, η μεθειονίνη που εξετάστηκε στο ίδιο πείραμα δεν αποτελεί πρόδρομη, καθώς δεν μπορεί να δώσει DMS ούτε με τη δράση των ζυμών κατά την αλκοολική ζύμωση [4], αλλά ούτε και με τη δράση των γαλακτικών βακτηρίων κατά τη μηλογαλακτική [19]. Τα επόμενα χρόνια στη βιβλιογραφία αναφέρεται η χρήση από τις ζύμες, για την παραγωγή DMS, και άλλων αμινοξέων που περιέχουν θείο όπως γλουταθειόνη και κυστίνη [16,24], καθώς και παραγώγων της μεθειονίνης [21].

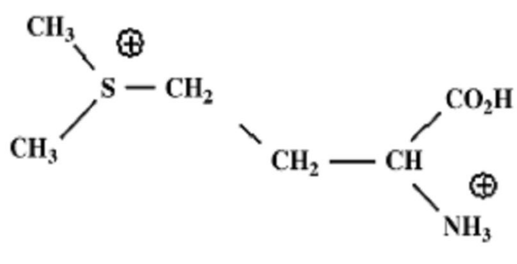
Αρκετοί ερευνητές ασχολήθηκαν με την ταυτοποίηση των πρόδρομων ουσιών του διμεθυλοσουλφιδίου χωρίς όμως ακριβή αποτελέσματα. Κάποιες μελέτες δείχνουν ότι οι ζύμες μπορούν να παράγουν DMS από το DMSO με τη δράσης της DMSO-ρεδουκτάσης [7,16] και έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις του DMSO σε οίνους της Αυστραλίας μέχρι και 1230 μg/L[20]. Άλλες μελέτες αντιλέγουν την υπόθεση αυτή, καθώς δεν έχουν βρεθεί ποσότητες του DMSO σε σταφύλια από τα οποία προέρχονται κρασιά με μεγάλες ποσότητες ελεύθερου DMS [7,17]. Υποστηρίζοντας αυτή την άποψη ο *Ferreira et al*. (2003) αναφέρουν ότι υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DMS και μιας άλλης ένωσης, χωρίς ιδιαίτερο ενδιαφέρον για το άρωμα του οίνου, της διμεθυλοσουλφόνη και υποθέτουν ότι μπορεί να οφείλεται σε κοινές πρόδρομες ενώσεις. Μέχρι σήμερα δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως ο ακριβής τρόπος εμφάνισης του DMS στα φρέσκα κρασιά [7].

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του DMS που πιθανώς θα απελευθερωθεί κατά την παλαίωση (δυνητικό DMS ,Potential Dimethyl Sulphide - PDMS) χρησιμοποιήθηκαν έμμεσοι μέθοδοι προσδιορισμού. Μετά από χημική επεξεργασία των δειγμάτων στις κατάλληλες συνθήκες επιτυγχάνεται να μετατραπούν οι πρόδρομες ενώσεις σε DMS ώστε να μπορούν να μετρηθούν ποσοτικά[20,21].

Με τις μεθόδους αυτές οι ποσότητες PDMS που υπολογίζονταν δεν μπορούσαν να δικαιολογηθούν μόνο από την παρουσία του DMSO το οποίο για αρκετό διάστημα ήταν η μόνη πρόδρομη που είχε ταυτοποιηθεί.

Πολλές ενώσεις προτάθηκαν ως πρόδρομες του DMS. Κάποιες από αυτές είναι το σουλφοξείδιο της μεθειονίνης (MSO), η S-μεθυλομεθειονίνη (SMM ή βιταμίνη U) και dimethylsulfonium propanoic acid (DMSPA). Το MSO μαζί με το DMSO συμβάλλουν ελάχιστα στην ποσότητα του DMS που προκύπτει κατά τη διάρκεια της παλαίωσης σε φιάλη και συνεισφέρουν μόνο κατά τη διάρκεια της ζύμωσης [20]. Το ποσοστό του DMS που παράγεται κατά τη ζύμωση και στη συνέχεια παραμένει στον οίνο μετά από αυτή είναι χαμηλό λόγω του ότι είναι αρκετά πτητικό και κυρίως γιατί απομακρύνεται από το CO_2 [17]. Το DMSPA δύσκολα λειτουργεί ως πρόδρομη του DMS καθώς δεν το επιτρέπουν οι συνθήκες οινοποίησης[20].

Η SMM εξετάστηκε πιο διεξοδικά από την *Segurel et al.*, μαζί με τις πρόδρομες που προαναφέραμε, το 2005 [20]. Λίγα χρόνια μετά ταυτοποιήθηκε ως κύρια πρόδρομη του διμέθυλο σουλφιδίου από τον *Loscos et al.* το 2008, σε σταφύλια της ποικιλίας Petit manseng από περιοχή της Γαλλίας με τη μέθοδο MALDI-TOF-MS. Μεγάλες συγκεντρώσεις, μέσω ειδικής επεξεργασίας των δειγμάτων, βρέθηκαν στα σταφύλια τις συγκεκριμένης ποικιλίας έως και 4460 μg/L SMM. Ωστόσο, σε δείγμα τις ίδιας ποικιλίας βρέθηκε συγκέντρωση μόλις 3,2 μg/L SMM από σταφύλια που είχαν τρυγηθεί πολύ όψιμα [9],



εικόνα 2.3
Χημική δομή της S-methylmethionine στο pH του κρασιού

και έρχεται σε αντίθεση με αναφορές που έγιναν παλιότερα ότι κρασιά από όψιμο τρύγο έχουν ως γνώρισμα τις αυξημένες ποσότητες DMS μετά την αποθήκευσή τους

σε φιάλη για κάποια χρόνια [17].

Η πορεία της SMM ξεκινάει από το σταφύλι και περνάει στον οίνο στα πρώτα στάδια της οινοποίησης. Την περίοδο που το κρασί είναι σε κλειστό μπουκάλι, κατά την αποθήκευσή του, έχουμε αύξηση και συσσώρευση του DMS καθώς απελευθερώνεται σταδιακά από την SMM μέσω αντιδράσεων διάσπασης που συμβαίνουν συχνά κατά τη διάρκεια της συντήρησης των οίνων [17,20,21].

Παρόλο που βρέθηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις SMM στους μούστους, το δυνητικό DMS (PDMS) που υπολογίζεται στα φρέσκα κρασιά είναι χαμηλότερο και υπάρχουν υποθέσεις για το τι μπορεί να συμβαίνει κατά την πορεία της από το σταφύλι στο κρασί. Σε πρόσφατη έρευνα έχει αποδειχτεί ότι η SMM μεταφέρεται στα κύτταρα των ζυμών από δύο περμεάσες και οι ζύμες είναι ικανές να τη χρησιμοποιήσουν σαν πηγή θείου. Συγκεκριμένη έρευνα για τον Saccharomyces cerevisiae δεν έχει γίνει, αλλά η υπόθεση αυτή θα δικαιολογούσε τα διαφορετικά επίπεδα PDMS στους μούστους και στα φρέσκα κρασιά[17].

Μέχρι και σήμερα δεν είναι πλήρως γνωστή η προέλευση του διμεθυλοσουλφιδίου. Αυξάνεται κατά τη διάρκεια τις αλκοολικής ζύμωσης και τις παλαίωσης, ταυτόχρονα όμως εξαρτάται τόσο από την ποικιλία, τις καλλιεργητικές τεχνικές αλλά και τις συνθήκες αποθήκευσης του οίνου στη φιάλη. Η S-μεθυλομεθειονίνη ταυτοποιήθηκε ως κύρια πρόδρομη ένωση, ενώ μικρή συμβολή έχουν το διμέθυλο σουλφοξείδιο, το σουλφοξείδιο της μεθειονίνης και πολλά άλλα αμινοξέα όπως κυστεΐνη, γλουταθειόνη και κυστίνη. Ωστόσο, δεν έχουν διευκρινιστεί όλα τα σημεία που αφορούν τις πρόδρομες ενώσεις και τον ακριβή τρόπο που επηρεάζονται οι συγκεντρώσεις τους από τα στάδια της οινοποίησης και για το λόγο αυτό απαιτείται περαιτέρω μελέτη.

2.4 Σημασία του διμεθυλοσουλφιδίου στο Ξινόμαυρο

Όπως προαναφέραμε το διμεθυλοσουλφίδιο αυξάνεται κυρίως κατά την παλαίωσης των οίνων στη φιάλη και αποτελεί χαρακτηριστικό αρωματικό συστατικό ορισμένων ποικιλιών. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν στις διάφορες ποικιλίες και που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο αναφέρονται σε παλαιωμένα κρασιά [3,7,20,21,22,26]. Σε φρέσκα κρασιά ξένων ποικιλιών δεν έγινε ανίχνευση του DMS [7,22] ή ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα [7,21,26].

Στο σημείο αυτό εντοπίζεται το ενδιαφέρον για την ελληνική ποικιλία Ξινόμαυρο. Παρατηρήθηκε ο,τι ακόμα και φρέσκα κρασιά που προέρχονται από την ποικιλία αυτή παρουσιάζουν άρωμα το οποίο μπορεί να σχετίζεται με την παρουσία του DMS σε μεγάλες συγκεντρώσεις, και το οποίο αποτελεί σχεδόν επικρατούσα οσμή.

Βιβλιογραφία 2ου κεφαλαίου

[1] Baptista L., Clemente da Silva E., Arbilla G.(**2008**). Theoretical investigation of the gas phase oxidation mechanism of dimethyl sulfoxide by OH radical. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. Vol 851, p 1–14.

[2] Breeden D.C., Juvik J.A.(**1992**) An extraction method for the determination of dimethyl sulfide in cooked corn. *Journal of food composition and analysis.* Vol.5, p 134-138.

[3] De Mora, S. J.; Knowles, S. J.; Eschenbruch, R.; Torrey, W. J. (**1987**). Dimethyl sulphide in some Australian red wines. Vitis, Vol 26, p 79-84.

[4] De Mora S. J., Eschenbruch R., Knowles S. J., Spedding D. J. (**1986**). The formation of dimethyl sulphide during fermentation using a wine yeast. *Food Microbiology*. Vol.3, p 27-32.

[5] Fang Yu, Qian M. C., (**2005**). Sensitive quantification of sulfur compounds in wine by headspace solid-phase microextraction technique. *Journal of Chromatography A*. Vol 1080, p177–185.

[6] Fedrizzi B., Magno F., Badocco D., Nicolini G., Versini G. (**2007**) Aging effects and grape variety dependence on the content of sulfur volatiles in wine. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 55, p 10880-10887.

[7] Ferreira A.C.S., Rodrigues P., Hogg T., De Pinho P.G. (**2003**) Influence of Some Technological Parameters on the Formation of Dimethyl Sulfide, 2-Mercaptoethanol, Methionol, and Dimethyl Sulfone in Port Wines. *J. Agric. Food Chem.* Vol 51, p727-732

[8] Jackson Ron S., (**2002**). *Wine tasting:a professional handbook.* Elsevier Academic Press. San Diego, California.

[9] Loscosa N., Ségurel M, Dagan L., Sommerere N, Marlinc T., Baumesc R.(**2008**) Identification of S-methylmethionine in Petit Manseng grapes as dimethyl sulphide precursor in wine. *Analytica chimica acta.* Vol 621,p 24-29.

[10] López R., Lapeña A.C., Juan Cacho J., Ferreira V. (**2007**) Quantitative determination of wine highly volatile sulfur compounds by using automated headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame

photometric detection critical study and optimization of a new procedure. *Journal of Chromatography A*. Vol 1143, p 8–15

[11] Marais J., (**1979**) Effect of storage time and temperature on the formation of dimethyl sulphide and on white wine quality. *Vitis* .Vol 18, p254-260

[12] Mestres M., Busto O., Guasch J.(**2000**) Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma *Journal of chromatography A.* Vol 881, p 569-581.

[13] Mestres M., Martı M.P., Busto O., Guasch J. (**1999**) Simultaneous analysis of thiols, sulphides and disulphides in wine aroma by headspace solid-phase micro extraction–gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. Vol 849, p293–297

[14] Mestres M., Busto O., Guasch J. (**1998**) Headspace solid-phase micro extraction analysis of volatile sulphides and disulphides in wine aroma. *Journal of Chromatography A.* Vol 808, p211–218.

[15] Mestres M., Busto O., Guasch J.,(**1997**). Chromatographic analysis of volatile sulphur compounds in wines using the static headspace technique with flame photometric detection. *Journal of chromatography A.* Vol 773, p261-269.

[16] Moreira N., Mendesa F., Pereira O., Guedes de Pinho P., Hogga T., Vasconcelos I**. (2002).** Volatile sulphur compounds in wines related to yeast metabolism and nitrogen composition of grape musts. *Analytica chimica acta*. Vol. 458, p 157-167.

[17] Moreno-Arribas M.V., Polo M.C. (**2009**) *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA

[18] Nykänen L., Suomalainen H.(**1983**) *Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages.* Academie-Verlag, Berlin.

[19] Pripis-Nicolau L., de Revel G., Bertrand A., Lonvaud-Funel A. (**2004**) Methionine catabolism and production of volatile sulphur compounds by OEnococcus oeni. *Journal of Applied Microbiology.* Vol. 96, p 1176–1184

[20] Ségurel M., Razungles A., Riou C., Trigueiro M.G.L., Baumes R.(**2005**) Ability of Possible DMS Precursors To Release DMS during Wine Aging and in the Conditions of Heat-Alkaline Treatment. *J. Agric. Food Chem* Vol 53, p 2637-2645

[21] Segurel M.A., Razungles A.J., Riou Ch., Salees M., Baumes R.L., (**2004**). Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of Syrah and Grenache noir

wines and estimation of its potential in grapes of these varieties. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 52, p 7084-7093.

[22] Spedding D.J., Eschenbruch R., Purdie A. (**1980**) The distribution of dimethyl sulfide in some New Zealand wines. Vitis. Vol 19, p241-245

[23] Spedding, D.J.; Raut, P.;(**1982**) The influence of dimethyl sulphide and carbon disulphide in the bouquet of wines. Vitis. Vol 21, p240-246.

[24] Swan, H. B. , (**2000**) Determination of Existing and Potential Dimethyl Sulphide in Red Wines by Gas Chromatography Atomic Emission Spectroscopy. *Journal of food composition and analysis*. Vol 13, p207-217.

[25] Rowe, D.J.(**2005**) *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances.* Blackwell Publishing, Oxford, UK.

[26] Flamini, R.,(**2008**) *Hyphenated Techniques in Grape and Wine Chemistry.* John Wiley & Sons, Chichester, England.

[27] http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_sulfide

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ξινόμαυρο

3.1 Λίγα λόγια για το Ξινόμαυρο

Διασχίζοντας τους δρόμους του κρασιού της Βορείου Ελλάδας έντονη κάνει την παρουσία της η ποικιλία Ξινόμαυρο. Ιδιαίτερη ελληνική ποικιλία, με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και έντονο χαρακτήρα προέλευσης στους παραγόμενους από αυτή οίνους. Αποτελεί μία από τις δύο δυναμικότερες ερυθρές εγχώριες ποικιλίες, μαζί με το Αγιωργίτικο της Νεμέας, ενώ θα μπορούσε να είναι το καμάρι της ελληνικής παραγωγής και να διεκδικεί μια θέση στον ευρωπαϊκό αμπελώνα καθώς παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με τις γνωστές ποικιλίες Pinot Noir, Nebbiolo και barbera.

Η ποικιλία αυτή συναντάται και με άλλες ονομασίες, όχι τόσο γνωστές, όπως είναι Μαύρο Ναούσης, Μαύρο Ναουστιανό, Νιουστινό, Μαύρο Γουμένισσας, Ξυνόγκαλτσο, Πόπολα, Ξινόμαυρο Κοζάνης.

Καλλιεργείται σε έκταση που ξεπερνά τα 18.000 στρέμματα σε πολλές περιοχές του βορειοελλαδικού κόσμου με κυριότερες τη Νάουσα, το Αμύνταιο, τη Γουμένισσα, τη Ραψάνη, το Τρίκωμο, τη Σιάτιστα και το Βελβεντό. Σε μικρότερο ποσοστό συναντάτε στο Άγιο Όρος, την Όσσα, τα Ιωάννινα, τη Μαγνησία, την Καστοριά και τα Τρίκαλα [3,4].

σημείωση

είχε γίνει προσπάθεια να φυτευτεί η ποικιλία ξινόμαυρο από το κτήμα Πόρτο Καρράς (που βρίσκετε στη δυτική πλευρά της χερσονήσου Σιθωνία, Χαλκιδικής) στο βόρειο τμήμα του αμπελώνα του. Ωστόσο, αποδείχτηκε ότι εκεί βρισκόταν έξω από την περιβαλλοντική ζώνη στην οποία πράγματι ευδοκιμεί και δε συνεχίστηκε η καλλιέργειά του.
(Τα ελληνικά κρασιά, Miles Lambert – Gócs, 1993).

3.2 Περιγραφή του ξινόμαυρου

3.2.1 Χαρακτηριστικά της ποικιλίας

Είναι φυτό ζωηρό, εύρωστο, γόνιμο, παραγωγικό, ευαίσθητο στο ωίδιο, το βοτρύτη, το μολυσματικό εκφυλισμό και πολύ ευαίσθητο στην ξηρασία ενώ ορισμένες χρονιές εμφανίζει φυλλοξηρικές κηλίδες στα φύλλα. Παρουσιάζει καλή συγγένεια με τα περισσότερα υποκείμενα που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα εκτός από το 3309 [3,4].

3.2.2 Αμπελογραφία

– Περιγραφή φύλλου :

Το μέγεθος φύλλου είναι μέτριο προς μεγάλο. Έχει σχήμα στρόγγυλο προς σφηνοειδές και είναι ολόκληρο, το έλασμά του παρουσιάζει ελαφρά πομφολυγώδη. Οι οδόντες του είναι μεσαίου μεγέθους. Είναι τρίλοβο και ο μισχικός του κόλπος είναι U κλειστός, με αναδιπλωμένα χείλη. Παρουσιάζει χνοασμό αραχνοειδής προς χνοώδης και η πάνω επιφάνεια είναι σκούρη πράσινη.

εικόνα 3.1
φύλλο στης ποικιλίας Ξινόμαυρο

– Περιγραφή κορυφής :

Μέση προς ανοιχτή βαμβακοειδής κορυφή χωρίς ανθοκυάνες

– Περιγραφή σταφυλής :

Σταφύλι μικρό έως μέτριο, κυλινδρικό και πυκνό. Η ράγα έχει μέτριο μέγεθος, είναι σφαιρική και με παχύ φλοιό και έχει 1-3 γίγαρτα. Ο φλοιός έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε χρωστικές και τανίνες, ενώ η σάρκα είναι άχρωμη, χυμώδης και υπόξινη [4].

3.2.3 Καλλιέργεια του ξινόμαυρου

Το ξινόμαυρο είναι μια ερυθρή ποικιλία μέτριας έως μεγάλης ζωηρότητας. Είναι αρκετά παραγωγική και έχει γόνιμο τον τυφλό ή τσίμπλα. Έχει ορθόκλαδη βλάστηση, δέχεται κλάδεμα βραχύ στα δύο μάτια και μπορεί να διαμορφωθεί σε κύπελλο και πιο συχνά σε γραμμικό αμφίπλευρο κορδόνι Royat.

Είναι ποικιλία που προτιμάει εδάφη ελαφρά έως μέσης σύστασης. Προσαρμόζεται κυρίως σε εδάφη με καλή στράγγιση, ασβεστώδη, ουδέτερα ως αλκαλικά και μέσης γονιμότητας. Προτεινόμενη πυκνότητα φύτευσης είναι 400 – 500 φυτά / στρέμμα [3,4].

Το ξινόμαυρο είναι μια ποικιλία η οποία δεν συγχωρεί καλλιεργητικά λάθη και παραλείψεις. Παρουσιάζει έντονα την έλλειψη καλίου, ενώ σε υπερβολική αζωτούχο λίπανση και άρδευση οδηγεί σε αυξημένη ζωηρότητα. Αυστηρό κορυφολόγημα και εκτεταμένο ξεφύλλισμα έχουν αρνητική επίδραση στην ποιότητα των σταφυλιών. Οι λανθασμένες καλλιεργητικές τεχνικές οδηγούν αμέσως στην εμφάνιση των αδύνατων σημείων του ξινόμαυρου όπως είναι φτωχό χρώμα και επιθετικό χαρακτήρα στη γεύση [1,3].

σημείωση
οι κλώνοι του ξινόμαυρου παρουσιάζουν διαφορές που σχετίζονται με το σχήμα και το μέγεθος του σταφυλιού, την πυκνότητα του, το μέγεθος και τον χρωματισμό των ραγών. Διαφορά παρουσιάζουν και οι παραγόμενοι από αυτούς οίνοι, κυρίως στο άρωμα και στο χρώμα.
(οινοποιήσιμες ποικιλίες του ελληνικού αμπελώνα –Χαρούλα Σπινθηροπούλου,2000)

Η βλάστησή του ξεκινάει το πρώτο δεκαπενθήμερο του Απριλίου και ωριμάζει από το 3^{ο} δεκαήμερο του Σεπτεμβρίου και μετά[3,4].

3.3 Παραγόμενοι οίνοι

Το ξινόμαυρο είναι μία πολυδυναμική ποικιλία και μπορεί να δώσει διαφορετικούς τύπους οίνου ανάλογα με την περιοχή και το υψόμετρο που καλλιεργείται. Σε περιοχές με μικρό υψόμετρο, σε κατάλληλα εδάφη και με μικρές αποδόσεις ανα πρέμνο δίνει κρασιά ερυθρά ξηρά, υψηλόβαθμα, καλής οξύτητας, αρωματικά, με ικανοποιητική ένταση χρώματος και πλούσια σε τανίνες. Σε αυξημένο υψόμετρο παράγονται κυρίως ροζέ και αφρώδη ροζέ και αφρώδη λευκά κρασιά. Τα τελευταία χρόνια έχουν παραχθεί από κάποιους οινοποιούς και λευκοί οίνοι (blanc de noir) με χαρακτηριστικό άρωμα και ζωηρή γεύση[3,7,8].

σημείωση
στην ετήσια εκδήλωση «βορΟινά» του 2009 η οινοποιία Κεχρή παρουσίασε την πρώτη ροζέ ρετσίνα από ξινόμαυρο, η οποία απέσπασε καλές κριτικές.
(www.kathimerini.gr)

Τα κρασιά από ξινόμαυρο είναι ιδιαίτερα δυναμικά και στιβαρά. Ως γνωστόν, το Ξινόμαυρο, με την υψηλή οξύτητα και τις αυστηρές τανίνες στη νεότητά του είναι τεταμένο, άγουρο, άγριο και επιθετικό επιδέχεται όμως παλαίωση αφού τα χαρακτηριστικά του βελτιώνονται με την πάροδο του χρόνου[6,7].

Τα ερυθρά κρασιά που προέρχονται από την ποικιλία αυτή παρουσιάζουν πολλές διαβαθμίσεις στο χρώμα από ρουμπινί μέχρι πορφυρό ενώ μετά από παλαίωση αποκτούν κεραμιδί αποχρώσεις. Το άρωμά τους χαρακτηρίζεται από πολυπλοκότητα και κυριαρχούν τα μπαχαρικά, η ντομάτα, η πιπεριά και τα κόκκινα φρούτα όταν είναι νέα ενώ με την πάροδο του χρόνου εξελίσσονται σε αρώματα λιαστής ντομάτα, πάστα ελιάς, πιπεριού και δέρματος. Στο στόμα εμφανίζει μέτρια έως πολύ υψηλή οξύτητα οι τανίνες είναι εμφανείς και η επίγευση παρατεταμένη. Επιβάλλεται πριν την κατανάλωσή τους τουλάχιστον ένας χρόνος παλαίωσης σε βαρέλι, ώστε να μαλακώσουν, ενώ επιδέχονται μακρόχρονη παλαίωση στη φιάλη[6,7,8].

Τα ροζέ κρασιά της ποικιλίας αυτής έχουν χρώμα ελαφρά τονισμένο ροζέ με πορτοκαλιές ανταύγειες. Τα αρώματα παραμένουν τα χαρακτηριστικά της ποικιλία όπως είναι η ντομάτα και η ελιά αλλά με πιο έντονα τα αρώματα κόκκινων φρούτων και φραγκοστάφυλου. Οι μαλακές τανίνες και η δροσερή οξύτητα ολοκληρώνουν το προφίλ ενός ιδιαίτερου ροζέ που δεν θυμίζει καθόλου στο στόμα τα ερυθρά κρασιά που δίνει το ξινόμαυρο[3,7,8].

Πολλά από τα κρασιά που παράγονται από την ποικιλία ξινόμαυρο ανήκουν στην κατηγορία ΟΠΑΠ. Αναλυτικά αναφέρονται παρακάτω:

Α) αποκλειστικά από ξινόμαυρο:

οίνοι Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας:

- « Νάουσα » ερυθρός ξηρός, ημίξηρος, ημίγλυκος
- « Αμύνταιο » ερυθρός και ροζέ ξηρός, ημίξηρος και ημίγλυκος
- « Αμύνταιο » ροζέ φυσικώς αφρώδης, ξηρός και ημίγλυκος

Β) σε συνδυασμό με άλλες ποικιλίες

– οίνοι Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας:

- « Γουμένισσα » με 20% της ποικιλίας Νεγκόσκα
- « Ραψάνη » με 20% της ποικιλίας Κρασάτο και 20% της ποικιλίας Σταυρωτό

– ορισμένοι τοπικοί οίνοι

Μακεδονικός, Ημαθίας, Γρεβενών, Πλαγιές Βερτίσκου, Χαλκιδικής κ.α.

– επιτραπέζιοι οίνοι [3,8]

3.4 Οι σημαντικότερες περιοχές καλλιέργειας του Ξινόμαυρου

Όπως προαναφέραμε το Ξινόμαυρο καλλιεργείται σε πολλές περιοχές. Οι κυριότερες από αυτές που δίνουν τη μεγαλύτερη παραγωγή και τους οίνους ΟΠΑΠ είναι η Νάουσα και το Αμύνταιο και αναπτύσσονται στη συνέχεια.

3.4.1 Νάουσα

Ο αμπελώνας στη περιοχή της Νάουσας βρίσκεται στους πρόποδες του όρους Βερμίου και απέχει περίπου 90χλμ δυτικά της Θεσσαλονίκης. Η έκτασή του φτάνει τα 7.000 στρέμματα και εκτείνετε σε υψόμετρο από 100 έως 400 μέτρων.

εικόνα 3.2
χάρτης της Νάουσας και οινοποιεία στην περιοχή καλλιέργειας του Ξινόμαυρου

Οι αμπελώνες είναι ηλιόλουστοι και προφυλαγμένοι από τους βοριάδες. Το έδαφος αργιλοπηλώδες, ασβεστούχο είναι ιδανικό για την ανάδειξη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της ποικιλίας στους παραγόμενους οίνους. Ανάλογα με τις διάφορες τοποθεσίες που καλλιεργείτε το Ξινόμαυρο δίνει διαφορετικά αλλά πάντα αξιόλογα προϊόντα. Έτσι, σε κάποιες περιοχές μπορεί να δώσει κρασιά πιο φρουτώδη, λιγότερο τανικά και με μεγάλες οξύτητες που μπορούν να καταναλωθούν πιο γρήγορα, ενώ σε άλλες δίνει οίνους με πιο πλούσιο και γεμάτο σώμα και υψηλή ικανότητα παλαίωσης.

Οι τοποθεσίες που καλλιεργείτε το Ξινόμαυρο είναι στις κοινότητες Φυτειάς, Τριλόφου, Στενήμαχου, Κοπανού, Λευκαδίων, λόφος Γάστρας, περιοχή Μαρίνας, Στράντζας, Ράμνιστας, Γιαννακοχωρίου, Πολλών Νερών και στην πόλη της Νάουσας.

Στην κατηγορία Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας (ΟΠΑΠ) από το 1971 ανήκουν οι ερυθροί ξηροί οίνοι που έχουν παραχθεί σε καθορισμένη γεωγραφικά περιοχή, αποκλειστικά από την ποικιλία Ξινόμαυρο ενώ απαιτείτε παλαίωση σε δρύινα βαρέλια για ένα χρόνο. Με τροποποίηση του διατάγματος το

1995 αναγνωρίστηκε ως ΟΠΑΠ και ο ημίγλυκος Νάουσα από την ίδια ποικιλία και περιοχή.

Στις μέρες μας παράγονται 30 οίνοι ΟΠΑΠ Νάουσα από 21 παραγωγούς [6,7,8,10].

3.4.2 Αμύνταιο

Ο αμπελώνας του Αμυνταίου, στο νομό Φλώρινας και μεταξύ των λιμνών Βεγορίτιδα και Πετρών, αποτελεί την πιο ηπειρωτική αμπελουργική ζώνη στην Ελλάδα. Εκτείνεται σε υψόμετρο 570 έως 750 μέτρων και χαρακτηρίζεται κυρίως από βορινή έκθεση. Το ξινόμαυρο καλύπτει έκταση 6.000 στρεμμάτων και αναπτύσσεται κάτω από δύσκολες κλιματολογικές συνθήκες.

εικόνα 3.3
χάρτης του Αμυνταίου και οινοποιεία στην περιοχή καλλιέργειας του Ξινόμαυρου

Το μικροκλίμα της περιοχής είναι ιδιαίτερο αφού αποτελείται από πολλούς υδάτινους όγκους, λοφώδεις εκτάσεις εκτεθειμένες σε ανέμους και αμμώδες έδαφος. Τα κλίματα το μεγαλύτερο μέρος του χειμώνα είναι σκεπασμένα από χιόνι και οι μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας ημέρας με νύχτας είναι συχνή. Όλα αυτές οι συνθήκες επιδρούν με τέτοιο τρόπο στα αμπέλια ώστε να παραχθούν προϊόντα με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και κρασιά με έντονη προσωπικότητα. Η λόγω του υψομέτρου τονισμένη οξύτητα του ξινόμαυρου ευνοεί την παραγωγή ροζέ οίνων, οι οποίοι και κυριαρχούν.

Οι αμπελώνες του Ξινόμαυρου βρίσκονται κυρίως στο δήμο Αμυνταίου, στους δήμους Αετού και Φιλώτα και στην κοινότητα Βαρικού.

Ο ερυθρός οίνος και ο αφρώδης οίνος Αμυνταίου εντάχθηκαν στους οίνους ΟΠΑΠ το 1972, ενώ από το 1995 χαρακτηρίζεται ως ΟΠΑΠ και ο ροζέ που αποτελεί τον μοναδικό ελληνικό ροζέ που υπάγεται στην κατηγορία αυτή. Απαραίτητη προϋπόθεση τα σταφύλια να προέρχονται από την οριοθετημένη περιοχή του

Αμυνταίου, να είναι της ποικιλίας Ξινόμαυρο και για τα ερυθρά επιπλέον να παλαιώνουν για 1 χρόνο σε δρύινα βαρέλια. Κυκλοφορούν συνολικά 16 οίνοι ΟΠΑΠ Αμύνταιο από 8 παραγωγούς [7,8,9,10].

Βιβλιογραφία 3ου κεφαλαίου

[1] Γεωργίου Δημήτρης, (2007). *Μελέτη αρωματικού χαρακτήρα οίνων Ξινόμαυρου Νάουσας, μεταπτυχιακή ερευνητική μελέτη.* Αθήνα.

[2] Κουράκου-Δραγώνα, Σ. (1998). *Θέματα Οινολογίας.* Τροχαλία-Γ.Τρουφάκος & ΣΙΑ Ε.Ε. Αθήνα.

[3] Σπινθηροπούλου Χ. (2000). *Οινοποιήσιμες Ποικιλίες του Ελληνικού Αμπελώνα.* Olive Press. Αθήνα.

[4] Σταυρακάκης Μ. (2004). *Ειδική αμπελουργία ΙΙΙ. Θέματα Αμπελογραφίας. Πανεπιστημιακές παραδόσεις.* Αθήνα.

[5] Lambert-Gocs M. (1993). *Τα ελληνικά κρασιά. Οδοιπορικό στη χώρα του Διόνυσου.* Τρίαινα εκδοτική. Αθήνα.

[6] Τσακίρης Α. (2003). *Ελληνική οινογνωσία.* Εκδόσεις Ψύχαλου. Αθήνα

[7] www.kathimerini.gr (περιοδικό οινοχόος)

[8] www.wineroads.gr

[9] www.amyntaio.gr

[10] www.reporter.gr (άρθρο από το περιοδικό *ΟΙΝΟΠΟΛΙΣ*)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

υλικά& μέθοδος

4.1 Αντιδραστήρια και υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 20 κρασιά, κάποια αντιδραστήρια και ορισμένα αναλώσιμα υλικά τα οποία αναφέρονται στις παραγράφους που ακολουθούν. Στο ίδιο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι μέθοδοι ανάλυσης που ακολουθήθηκαν, η παρασκευή των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και οι συνθήκες αέριου χρωματογραφίας με τις οποίες έγινε η ανάλυση των δειγμάτων.

4.1.1 Οίνοι που αναλύθηκαν

Τα κρασιά που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέθοδο ήταν ερυθρά και ροζέ της ποικιλίας Ξινόμαυρο.

4.1.1.α Ροζέ οίνοι

Τα ροζέ προέρχονται από την περιοχή του Αμυνταίου από το κτήμα Κυρ Γιάννη και καλύπτουν τις χρονιές 2006,2007 και 2008. Τα δείγματα του 2008 είναι τρία. Οι δεξαμενές Δ1 και Δ2 που έχουν διαφορετικά μεταξύ τους χαρακτηριστικά και το χαρμάνι Ακακίες του 2008 που περιέχει ποσοστό από αυτές τις δεξαμενές και άλλες τέσσερις οι οποίες δεν εξεταστικά στη συγκεκριμένη μελέτη.

Οι διαφορές των Δ1 και Δ2οφείλονται στο ότι η Δ1 περιείχε κάποιο ποσοστό και από την ποικιλία Syrah ενώ η Δ2 περιείχε κρασί μόνο από την ποικιλία Ξινόμαυρο. Η θερμοκρασία ζύμωσης στην Δ1 έφτασε μέχρι τους 17°C ενώ στη Δ2 έφτασε μέχρι τους 20°C και τέλος για τη διεξαγωγή της ζύμωσης χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά στελέχη ζυμών. Στην δεξαμενή Δ1 χρησιμοποιήθηκε το στέλεχος VL3 που χρησιμοποιείται συνήθως για τη ζύμωση λευκών οίνων που προέρχονται από αρωματικές ποικιλίες και στη δεξαμενή Δ2 το VL1 που χρησιμοποιείται κυρίως για λευκούς οίνους που δεν προέρχονται από ιδιαίτερα αρωματικές ποικιλίες. Οι δεξαμενές θα αναφέρονται με των κωδικό Ακ2008Δ1 για την Δ1 και Ακ2008Δ2 για τη Δ2.

Το χαρμάνι του ροζέ Ακακίες 2008 θα αναφέρεται στη συνέχεια ως Ακ2008Δ και η σύστασή του αποτελείτε κατά 16% από τη δεξαμενή Ακ2008Δ1, 16% από τη δεξαμενή Ακ2008Δ2 και το υπόλοιπο αποτελείτε από άλλες δεξαμενές που περιείχαν κρασί μόνο από την ποικιλία Ξινόμαυρο και ζυμώθηκαν με διαφορετικά στελέχη ζυμών και σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

4.1.1.β Ερυθροί οίνοι

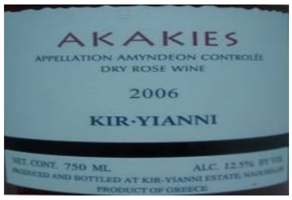
Οι ερυθροί οίνοι που μελετήθηκαν ως προς τις συγκεντρώσεις του ελεύθερου και δυνητικού DMS είναι από την περιοχή της Νάουσας από διαφορετικά οινοποιεία, από το Κτήμα Κυρ Γιάννης, Κτήμα Μουραφετλή, Vaeni, Κατώγι Οινοποιητική , Κτήμα Χρυσοχόου, Μπουτάρι Οινοποιητική, οικογένεια Καρυδά, κτήμα Φουντή και από χρονιές που ξεκινούν από το 1992 μέχρι 2008.

Τα Ξινόμαυρα του 2008 προέρχονται από τέσσερις δεξαμενές όπου στην κάθε μία έγινε οινοποίηση σε σταφύλια από τέσσερα διαφορετικά αμπελοτεμάχια με διαφορετικής σύστασης εδάφη και διαφορετικής ηλικίας πρέμνα (κτήμα Κυρ Γιάννη). Η δεξαμενή Δ1 προήλθε από σταφύλια από παλαιά κλίματα και όξινα εδάφη (Ξ2008ΠΟ-Δ1), η δεξαμενή Δ2 από παλαιά κλίματα και αλκαλικό έδαφος (Ξ2008ΠΑ-Δ2), η δεξαμενή Δ3 από νεόφυτα των κλώνων V3-V6 και όξινα εδάφη (Ξ2008ΝΟ-Δ3) και η τελευταία δεξαμενή από νεόφυτα των κλώνων V3-V6 και αλκαλικά εδάφη (Ξ2008ΝΑ-Δ4).

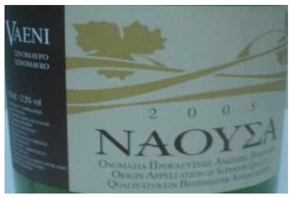
4.1.1.γ Κωδικοποίηση των δειγμάτων

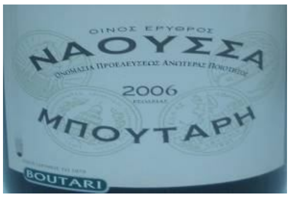
Για την κατανόηση της κωδικοποίησης των δειγμάτων αναφέρουμε ότι οι ροζέ οίνοι επειδή έχουν την ετικέτα 'Ακακίες' θα περιέχουν στην αρχή του κωδικού τους τα γράμματα 'Ακ' ενώ οι ερυθροί οίνοι το γράμμα 'Ξ'. Στη συνέχεια αναφέρεται η χρονιά (1996,1997 κ.α). Τα Δ, Δ1, Δ2, Δ3, Δ4 δείχνουν ότι προέρχονται από δεξαμενή. Για παλαιά και νεαρά κλίματα χρησιμοποιούνται τα 'Π' και 'Ν' αντίστοιχα, ενώ για όξινα και αλκαλικά εδάφη τα 'Ο' και 'Α' αντίστοιχα. Τα μικρά γράμματα α, β, γ δηλώνουν διαφορετικό οινοποιείο για την ίδια χρονιά.

Στους πίνακες που ακολουθούν αναφέρονται όλα τα κρασιά που αναλύθηκαν, η χρονιά που οινοποιήθηκαν, ο κωδικός του δείγματος καθώς και οι ετικέτες ορισμένων από αυτά (*πίνακας 4.1 & 4.2*).

χρονιά	***Κωδικός δείγματος***	***Ονομασία δείγματος***	***Ετικέτα***
2006	**Ακ2006**	Ακακίες (Ροζέ)	
2007	**Ακ2007**	Ακακίες (Ροζέ)	
2008	**Ακ2008Δ**	Ακακίες (Ροζέ)	Δείγμα από δεξαμενή
2008	**Ακ2008Δ1**	Ακακίες (Ροζέ) Δ1	Δείγμα από δεξαμενή
2008	**Ακ2008Δ2**	Ακακίες (Ροζέ) Δ2	Δείγμα από δεξαμενή

Πίνακας 4.1
ροζέ οίνοι της ποικιλίας Ξινόμαυρο που αναλύθηκαν
για τη διεξαγωγή του πειράματος

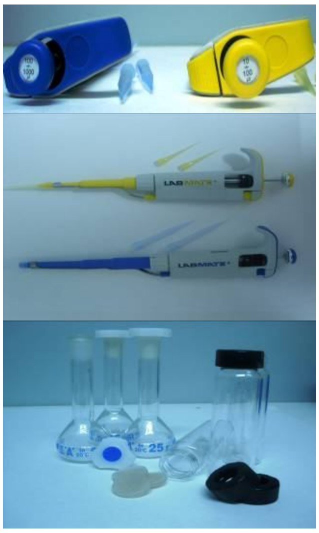
χρονιά	***Κωδικός δείγματος***	***Ονομασία δείγματος***	***Ετικέτα***
1992	**Ξ1992**	Κρασί Ναούσης Κτήμα Μουραφετλή	
1996	**Ξ1996**	Νάουσα	Δείγμα χωρίς ετικέτα
1997	**Ξ1997α**	Ramnista Κτήμα Κυρ Γιάννης	
1997	**Ξ1997β**	Ξινόμαυρο Καρυδάς	Δείγμα χωρίς ετικέτα
1999	**Ξ1999**	Ξινόμαυρο(single vineyard) Κτήμα Κυρ Γιάννης	
2004	**Ξ2004**	Δαμασκηνός Vaeni	
2005	**Ξ2005α**	Νάουσα Vaeni	

2005	**Ξ2005β**	Νάουσα Αβέρωφ Κατώγι Οινοποιητική	
2005	**Ξ2005γ**	Νάουσα Κτήμα Χρυσοχόου	
2006	**Ξ2006α**	Νάουσα Μπουτάρι Οινοποιητική	
2006	**Ξ2006β**	Ναουσαία Κτήμα Φουντή	
2008	**Ξ2008ΠΟ-Δ1**	Ξινόμαυρο Κυρ Γιάννη Δ1	Δείγμα από δεξαμενή
2008	**Ξ2008ΠΑ-Δ2**	Ξινόμαυρο Κυρ Γιάννη Δ2	Δείγμα από δεξαμενή
2008	**Ξ2008ΝΟ-Δ3**	Ξινόμαυρο Κυρ Γιάννη Δ3	Δείγμα από δεξαμενή
2008	**Ξ2008ΝΑ-Δ4**	Ξινόμαυρο Κυρ Γιάννη Δ4	Δείγμα από δεξαμενή

Πίνακας 4.2
ερυθροί οίνοι της ποικιλίας Ξινόμαυρο που αναλύθηκαν
για τη διεξαγωγή του πειράματος

4.1.2 Αντιδραστήρια και αναλώσιμα υλικά

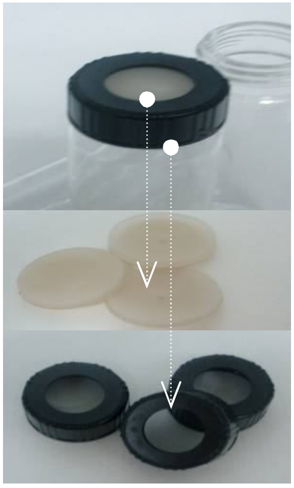
Για την προετοιμασίας και την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν ορισμένα αντιδραστήρια και κάποια αναλώσιμα ήδη του εργαστηρίου.



εικόνα 4.1
ογκομετρικές φιάλες, φιαλίδια και

Για τα μητρικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν οι καθαρές ουσίες του DMS και του δευτεριωμένου ισοτόπου του ($[^2H]_6$ – DMS) που προμηθεύτηκαν από τις εταιρίες Fluka και Aldrich αντίστοιχα με 99% καθαρότητα, καθαρή αιθανόλη, γυάλινα φιαλίδια (Vials) των 40mL με καπάκια, μικροπιπέτες 10-100μL και 100-1000μL με τα tips τους (*εικόνα 4.1*), ογκομετρικές φιάλες των 50mL και 10mL, ποτηράκια ζέσεως, ζυγοί ακριβείας μέχρι 1 και 3 μηδενικά ψηφία και parafilm.

Για τον συνθετικό οίνο χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό, καθαρή αλκοόλη, τρυγικό οξύ, ογκομετρική φιάλη των 1000mL, ογκομετρικός κύλινδρος των 150mL και NaOH 1N.



εικόνα 4.2
καπάκι και διάφραγμα σιλικόνης

Για τον προσδιορισμό του ελεύθερου DMS χρησιμοποιήθηκαν ογκομετρικές φιάλες των 25mL, μικροπιπέτες 10-100μL και 100-1000μL με τα tips τους, ποτηράκια ζέσεως, γυάλινα φιαλίδια (Vials) των 40mL με τα αντίστοιχα πλαστικά καπάκια με διάφραγμα σιλικόνης (*εικόνα 4.2*), NaCl, μικρά μαγνητάκια ανάδευσης, ηλεκτρονικός ζυγός, μαγνητική πλάκα ανάδευσης με βάση στήριξης της σύριγγας, ίνα Carboxen polydimethylsiloxane (CAR/PDMS 75 μm – SPME fiber) χειροκίνητη βάση της ίνας (SPME holder), και ειδικό liner για SPME(75mm i.d) στον εισαγωγέα του GC-MS (όλα τα εξαρτήματα για την SPME ήταν από την εταιρεία supelco) (*εικόνα 4.3*). Η ίνα που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις των δειγμάτων, πριν τη χρήση της παρέμεινε για 1 ώρα στους 300°C.

εικόνα 4.3
χειροκίνητη βάση, ίνα και liner (από πάνω προς τα κάτω)

Για τον προσδιορισμό του δυνητικού DMS χρησιμοποιήθηκαν όλα όσα αναφέρθηκαν στον προσδιορισμό του ελεύθερου DMS αλλά και NaOH σε μορφή pellets, φιάλη αζώτου, μικροσύριγγα των 50μL, φούρνος και parafilm.

Για τον καθαρισμό των υαλικών χρησιμοποιήθηκε ακετόνη.

4.2 Προσδιορισμός χρόνου συγκράτησης &επαναληψιμότητα

Πριν την ανάλυση των δειγμάτων έγινε ο προσδιορισμός του χρόνου που εμφανίζονται στο χρωματογράφημα οι ουσίες που μας ενδιαφέρουν, καθώς και η επαναληψιμότητα της μεθόδου ώστε να μπορεί να δώσει αποδεκτά αποτελέσματα.

4.2.1 Παρασκευή μητρικών διαλυμάτων

Αρχικά, έγινε η προετοιμασία των μητρικών διαλυμάτων του $[^2H]_6$ – DMS, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο για τον προσδιορισμό του ελεύθερου DMS. Επειδή οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι πολύ πτητικές (σ.ζ. 37°C) υπήρχε περίπτωση η συγκέντρωση των μητρικών διαλυμάτων να μεταβληθούν από τη χρήση τους. Μετά από την ανάλυση κάθε 12 δειγμάτων παρασκευαζόταν καινούργιο μητρικό διάλυμα 100 mg/L$[^2H]_6$ – DMS σε καθαρή αλκοόλη (μητρικό Β). Για λόγους ευκολίας και ταχύτητας επιλέχθηκε να γίνουν αραιώσεις από ένα μητρικό διάλυμα Α.

Σε ογκομετρική φιάλη των 50mL τοποθετούνται περίπου 40mL καθαρής αιθανόλης και προστίθενται 50mg καθαρής ουσίας $[^2H]_6$ – DMS. Ο υπολογισμός της ποσότητας που προστίθεται γίνετε σε αναλυτικό ζυγό όπου τοποθετείται η ογκομετρική φιάλη που περιέχει την αιθανόλη. Στη συνέχεια συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι τη χαραγή με καθαρή αλκοόλη και προκύπτει το μητρικό διάλυμα Α περιεκτικότητας 1g/L $[^2H]_6$ –DMS σε καθαρή αλκοόλη.

Στη συνέχεια κάνουμε αραίωση του μητρικού Α. Σε ογκομετρική των 10mL προσθέτουμε 1mL από το μητρικό Α ώστε να πάρουμε ένα μητρικό διάλυμα Β 100 mg/L$[^2H]_6$ – DMS σε καθαρή αλκοόλη. Από το διάλυμα αυτό θα γίνετε στη συνέχεια η προσθήκη του εσωτερικού προτύπου στα δείγματα.

Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάστηκαν και τα μητρικά διαλύματα του DMS με τη χρήση της καθαρής ουσίας DMS(99%).

Όλα τα μητρικά διαλύματα καλύπτονταν με parafilm και διατηρούνταν στο ψυγείο. Πριν τη χρήση τους παρέμεναν περίπου 20λεπτα εκτός ψυγείου για να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου.

4.2.2 Εύρεση χρόνου συγκράτησης

Για τον εντοπισμό του χρόνου συγκράτησης των δύο ουσιών παρασκευάστηκαν ορισμένα διαλύματα ώστε να οριστεί με όσο δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια:

- Δύο διαλύματα σε νερό καθαρότητας HPLC με συγκεντρώσεις 200μg/L $[^2H]_6$ – DMS και 200μg/L DMS το καθένα ξεχωριστά και ένα τρίτο που περιείχε σε αυτές τις συγκεντρώσεις και τις δύο ουσίες μαζί.
- Δύο διαλύματα σε συνθετικό οίνο με συγκεντρώσεις 200μg/L $[^2H]_6$ – DMS και 200μg/L DMS το καθένα ξεχωριστά και ένα τρίτο που περιείχε σε αυτές τις συγκεντρώσεις και τις δύο ουσίες μαζί.
- Τρία διαλύματα με κρασί ξινόμαυρο του 2008. Στο πρώτο προστέθηκαν 50μL από το μητρικό διάλυμα 100 mg/L DMS, στο δεύτερο 50μL από το μητρικό διάλυμα100mg/L $[^2H]_6$ – DMS και στο τρίτο 50μL από το μητρικό διάλυμα 100 mg/L DMS και 50μL από το μητρικό διάλυμα 100mg/L $[^2H]_6$ – DMS.

Τα διαλύματα αυτά εκχυλίστηκαν και αναλύθηκαν με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναφέρεται στη συνέχεια του κεφαλαίου.

Με τον τρόπο αυτό ελέγχθηκε η επίδραση που μπορεί να έχει η αιθανόλη στο χρόνο συγκράτησης αλλά και ποια είναι η συμπεριφορά των συγκεκριμένων ουσιών στο περιβάλλον του κρασιού.

4.2.3 Επαναληψιμότητα της μεθόδου

Για τον προσδιορισμό της επαναληψιμότητας της μεθόδου παρασκευάστηκαν τέσσερα διαλύματα με κρασί Ramnista 1997. Τα διαλύματα αυτά περιείχαν 25ml οίνου όπου προστέθηκαν 25μL από το μητρικό διάλυμα 100mg/L $[^2H]_6$ – DMS και παρασκευάστηκαν με τον τρόπο που αναφέρεται στη συνέχεια για τον προσδιορισμό του ελεύθερου DMS*(§4.4.1)*. Η ανάλυσή πραγματοποιήθηκε με το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για όλα τα διαλύματα και αναφέρεται στην §4.5.

4.3 Τρόπος δημιουργίας της πρότυπης καμπύλης αναφοράς

Η πρότυπη καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστούν με βάση αυτή οι άγνωστες συγκεντρώσεις των κρασιών που αναλύθηκαν. Επιλέχθηκε να γίνει σε συνθετικό οίνο με 13% αιθανόλη καθώς τα περισσότερα κρασιά από Ξινόμαυρο κυμαινότανε ο αλκοολικός τους τίτλος από 12.5% μέχρι και 13,6%.

4.3.1 Δημιουργία συνθετικού οίνου (model wine)

Σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL τοποθετούνται 130 mL καθαρής αιθανόλη, 700 mL νερό και 3,5g τρυγικού οξέος. Γίνεται διόρθωση του pH με NaOH 1N ώστε να γίνει 3,5 και συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή.

4.3.2 Ορισμός των σημείων της καμπύλης

Για τη δημιουργία της πρότυπης καμπύλης έγιναν τα εξής βήματα. Στη αρχή επιλέχθηκαν οι συγκεντρώσεις 4μg/L, 30μg/L, 60μg/L, 120μg/L, 180μg/L, 260μg/L και 400μg/L DMS ως αυτές που θα ορίσουν τα σημεία στην καμπύλη αναφοράς.

Σε ογκομετρικές φιάλες των 25mL τοποθετείται μέχρι τη μέση συνθετικός οίνος και προστίθενται στην κάθε μία 25μL από το μητρικό διάλυμα του $[^2H]_6$ – DMS με περιεκτικότητα 100mg/L, και οι αντίστοιχες για κάθε συγκέντρωση ποσότητες 1μL, 7.5μL, 15μL, 30μL, 45μL, 65μL και 100μL από το μητρικό διάλυμα 100 mg/L DMS. Συμπληρώνονται μέχρι τη χαραγή με συνθετικό οίνο.

Η επεξεργασία που δέχονται στη συνέχεια τα διαλύματα είναι ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ελεύθερου DMS. Για κάθε συγκέντρωση έγινε τριπλή επανάληψη.

4.4 Προετοιμασία δειγμάτων και ανάλυση του ελεύθερου διμέθυλο σουλφιδίου (free DMS – fDMS) και του δυνητικού διμέθυλο σουλφιδίου (potential DMS – PDMS) στους οίνους

Τα κρασιά πριν την ανάλυσή τους ήταν αποθηκευμένα σε θερμοκρασία δωματίου. Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν στη μέθοδο ήταν πλυμένα με ακετόνη και όλες οι μικροπιπέτες που χρησιμοποιήθηκαν ελέγχονταν καθημερινά. Κάθε προετοιμασία δείγματος και μητρικού διαλύματος έγινε μέσα σε απαγωγό.

4.4.1 Ανάλυση του ελεύθερου DMS με την τεχνική μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction – SPME)

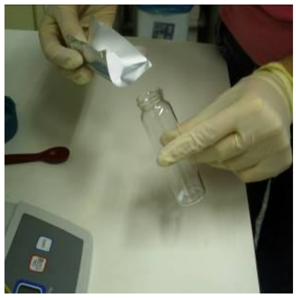
Σε ογκομετρική φιάλη των 25mL τοποθετείται μέχρι τη μέση κρασί και




προστίθενται 25μL από το μητρικό διάλυμα του $[^2H]_6$ – DMS με περιεκτικότητα 100mg/L σε καθαρή αλκοόλη, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει συγκέντρωση 100μg/ L $[^2H]_6$ – DMS. Η ογκομετρική φιάλη συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με κρασί.

Σε ηλεκτρονικό ζυγό ζυγίζονται 3g NaCl και τοποθετούνται σε φιαλίδιο (vial) των 40ml που περιέχει μαγνητάκι ανάδευσης



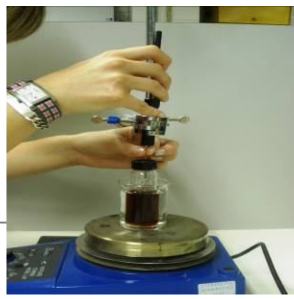


Γεμίζουμε το φιαλίδιο με το διάλυμα που ετοιμάσαμε στην αρχή, το οποίο περιέχει κρασί και 100μg/ L $[^2H]_6$ – DMS, και κλείνουμε με το ειδικό για την SPME καπάκι με το διάφραγμα σιλικόνης.

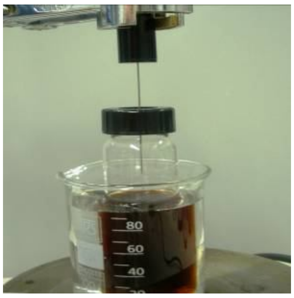
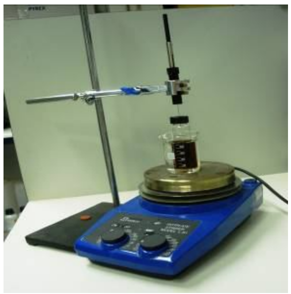


Στη συνέχεια το φιαλίδιο τοποθετείται σε θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα ανάδευσης και αναδεύεται για 5 λεπτά στις 750rpm (στροφές ανα λεπτό) για να διαλυθεί το NaCl. Το δείγμα βρίσκεται μέσα σε υδατόλουτρο ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία σταθερή στους 28°C. Με το πέρας των 5 λεπτών τοποθετείται η βελόνα της ειδικής χειροκίνητης βάσης(SPME holder) μέσω του διαφράγματος από το καπάκι,

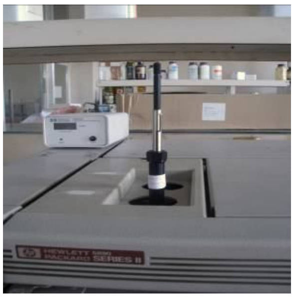




με τέτοιο τρόπο ώστε όταν εκτεθεί η ίνα να βρίσκεται στον υπερκείμενο του κρασιού χώρο του φιαλιδίου και παραμένει για ανάδευση άλλα 30 λεπτά.

Αφού επανέλθει η ίνα στην αρχική της θέση απομακρύνεται από το φιαλίδιο. Αμέσως εισάγεται στον εισαγωγέα (injector) του GC και η ίνα εκτίθεται στο φέρον αέριο για 15 λεπτά.



Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τρεις αναλύσεις και ακολουθήθηκε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αναφέρεται στη συνέχεια (*§4.5*)

4.4.2 Ανάλυση του δυνητικού DMS (PDMS) ύστερα από θέρμανση σε αλκαλικό περιβάλλον

Μέσα σε φιαλίδιο των 40mL τοποθετούνται 25mL κρασιού και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Το ελεύθερο DMS που υπάρχει στο κρασί απομακρύνεται με την επίδραση αζώτου στο δείγμα, το οποίο αναδεύεται πάνω σε μαγνητική πλάκα ανάδευσης στις 750rpm για 12 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθενται περίπου 500mg καυστικό νάτριο NaOH σε μορφή pellets, έτσι ώστε να βρίσκεται στο διάλυμα σε συγκέντρωση 0,5N και

σημείωση
στον οίνο που είχε τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ελεύθερο DMS εφαρμόστηκε άζωτο για 10,12 και 14 λεπτά και έγινε εκχύλιση και ανάλυση των δειγμάτων. Με βάση τα αποτελέσματα επιλέχθηκε ο χρόνος των 12 λεπτών.

σφραγίζεται με καπάκι που έχει διάφραγμα σιλικόνης.

Το φιαλίδιο τοποθετείτε σε φούρνο, ο οποίος έχει ρυθμιστεί στους 80°C και παραμένει εκεί για 1ώρα. Τα δείγματα αφήνονται να κρυώσουν, καλύπτονται με parafilm και αναλύονται την επόμενη μέρα.

Το εσωτερικό πρότυπο προστίθεται, μέσω του διαφράγματος, με τη χρήση μικροσύριγγας ακριβώς πριν την εκχύλιση του δείγματος. Ο καθαρισμός της σύριγγας γίνεται με νερό και μετά με αλκοόλη και η ποσότητα που προστίθεται στα δείγματα είναι ίδια με αυτή που αναφέρθηκε στον προσδιορισμό των κρασιών, 25μL από το μητρικό διάλυμα με περιεκτικότητα 100mg/L $[^2H]_6$ – DMS. Η επεξεργασία και η ανάλυση του δείγματος για τον προσδιορισμό του δυνητικού DMS(PDMS) γίνεται με τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε για το ελεύθερο DMS.

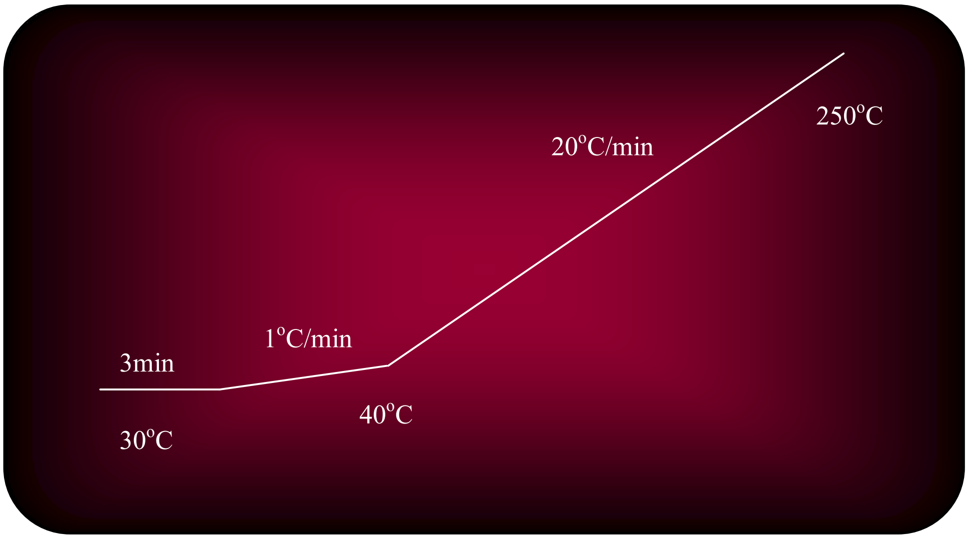
Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις.

4.5 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματογράφο μαζών (Gas Chromatography – Mass Spectrometry). Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Hewlett-Packard 5890 II σε σύνδεσμο με ανιχνευτή Hewlett-Packard 5971A. Η στήλη ήταν HP-5 τριχοειδής με χαρακτηριστικά: μήκος 30m, εσωτερική διάμετρος 0,25mm και πάχος εσωτερικής στιβάδας 0,25μm (30m x 0,25mm i.d, 0,25μm film thickness).

Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το He με ροή 1 mL / min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα (injector) ρυθμίστηκε στους 250 °C και του ανιχνευτή (detector) στους 290 °C. Εφαρμόστηκε η τεχνική splitless για 5 min κατά την εισαγωγή του δείγματος.

Η θερμοκρασία του φούρνου παρέμεινε στους 30°C για 3 min στη συνέχεια αυξάνεται με ρυθμό 1°C/ min μέχρι τους 40°C και καταλήγει στους 250°C με ρυθμό 20°C/ min. Η διάρκεια του προγράμματος είναι 23,5 min (*εικόνα 4.4*).



εικόνα 4.4
θερμοκρασιακό πρόγραμμα

Ως τρόπος προσδιορισμού χρησιμοποιήθηκε η εκλεκτική παρακολούθηση ιόντων (selective ion monitoring – SIM) και τα ιόντα *m/z* 62 και *m/z* 68 ορίστηκαν ως ιόντα ποσοτικού προσδιορισμού για το DMS και το $[^2H]_6$ – DMS αντίστοιχα και μαζί με αυτά επιλέχθηκαν τα *m/z* 61, 47 και *m/z* 66, 50 για τον ποιοτικό προσδιορισμό τους αντίστοιχα για το DMS και το $[^2H]_6$ – DMS. Όλα τα ιόντα επιλέχθηκαν αρχικά για τον προσδιορισμό του χρόνου εμφάνισης με τις συγκεκριμένες παραμέτρους και στη συνέχεια διατηρήθηκαν για την ανάλυση των δειγμάτων τα *m/z* 62, *m/z* 68, *m/z* 61 και *m/z* 66.

4.6 Λήψη αποτελεσμάτων και επεξεργασία

Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων έγινε σύμφωνα με την εξίσωση που προέκυψε από την πρότυπη καμπύλη. Οι μεταβλητές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι γνωστές συγκεντρώσεις του DMS που προστέθηκαν στον συνθετικό οίνο, με το λόγο των εμβαδών των δύο ιόντων *m/z* 62 και *m/z* 68 που επιλέχθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό του DMS και του εσωτερικού προτύπου $[^2H]_6$ – DMS αντίστοιχα. Το εμβαδόν της κάθε κορυφής ολοκληρώθηκε χειροκίνητα (manual integration).

Η στατιστική ανάλυση των δεδομένων έγινε με την ανάλυση της διακύμανσης (analysis of variance-ANOVA) του προγράμματος Statistica V.7 (Statsoft Inc., Tulsa,OK). Το Tukey's HSD (honest significant difference) test χρησιμοποιήθηκε για την σύγκριση των δειγμάτων, όταν παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές μετά τη εφαρμογή ANOVA ($p < 0.05$) στα αποτελέσματα των αναλύσεων.

Βιβλιογραφία 4ου κεφαλαίου

Mestres M., Martı M.P., Busto O., Guasch J. (**1999**) Simultaneous analysis of thiols, sulphides and disulphides in wine aroma by headspace solid-phase micro extraction–gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. Vol 849, p293–297.

Mestres M., Busto O., Guasch J. (**1998**) Headspace solid-phase micro extraction analysis of volatile sulphides and disulphides in wine aroma. *Journal of Chromatography A*. Vol 808, p211–218.

Ségurel M., Razungles A., Riou C., Trigueiro M.G.L., Baumes R.(**2005**) Ability of Possible DMS Precursors To Release DMS during Wine Aging and in the

Conditions of Heat-Alkaline Treatment. *J. Agric. Food Chem* Vol 53, p 2637-2645.

Segurel M.A., Razungles A.J., Riou Ch., Salees M., Baumes R.L., (**2004**). Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of Syrah and Grenache noir wines and estimation of its potential in grapes of these varieties. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 52, p 7084-7093.

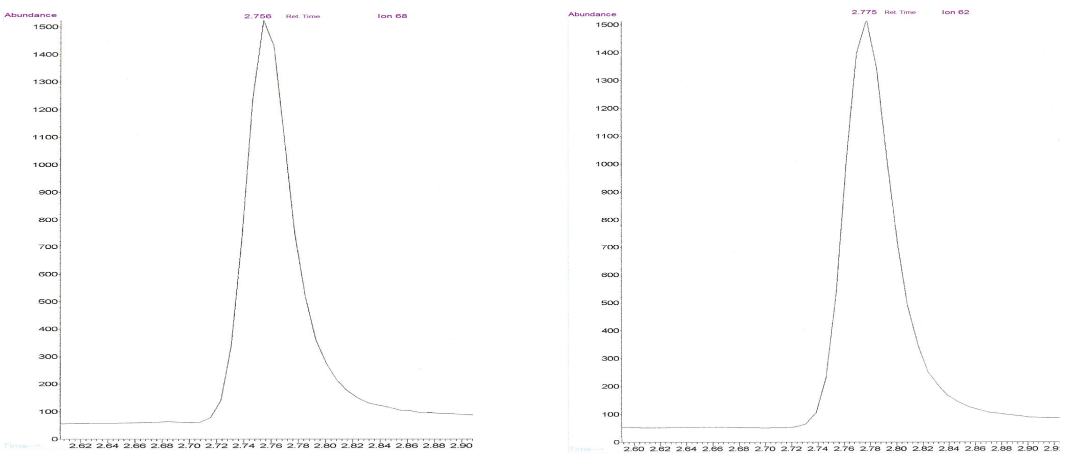
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

αποτελέσματα

5.1 Χρόνοι συγκράτησης του DMS και του εσωτερικού προτύπου $[^2H]_6$ – DMS

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά από διαλύματα για τον προσδιορισμό των χρόνων των δύο ουσιών και συγκεκριμένα των δύο ιόντων *m/z* 62 και *m/z* 68 που επιλέχθηκαν. Επιλέχθηκε η μέθοδος SIM από τη μέθοδο SCAN TIC για να μην υπάρχει κάλυψη των κορυφών από την παρουσία της κορυφής της αιθανόλης του κρασιού.

Οι χρόνοι ήταν πολύ κοντά ο ένας στον άλλο και ορίσθηκαν ως 2,84 – 2,76 για το ιόν *m/z* 62 και 2,83 – 2,74 για το ιόν *m/z* 68(*εικόνα 5.1*).



πίνακας 5.1
σύγκριση των ινών DVB/CAR/PDMS και CAR/PDMS

5.2 Έλεγχος διάφορων παραμέτρων εκχύλισης

Πριν τη διεξαγωγή του πειράματος έγινε ο προσδιορισμών ορισμένων συνθηκών ανάλυσης. Οι παράμετροι που ελέγχθηκαν αφορούν την ίνα που χρησιμοποιήθηκε, τον όγκο του δείγματος και τον χρόνο εκχύλισης του δείγματος. Ο χαρακτηρισμός της επαναληψιμότητας για κάθε παράμετρο έγινε με τη χρήση του συντελεστή διακύμανσης CV% (coefficient of variation).

5.2.1 Σύγκριση διαφορετικών ινών για την εκχύλιση των δειγμάτων

Οι ίνες που συγκρίθηκαν είναι η DVB/CAR/PDMS και η CAR/PDMS. Η διαφορά τους έγκειται στην επικάλυψη που έχει η καθεμία και στην επιλεκτικότητα που παρουσιάζει σε ομάδες ενώσεων. Η CAR/PDMS έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές έρευνες για την ανάλυση ουσιών που περιέχουν θείο στο μόριό του.

Η σύγκριση έγινε σε κρασί από Ξινόμαυρο – Ramnista 1997 – και πραγματοποιήθηκαν τέσσερις επαναλήψεις για την κάθε ίνα. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικές μέρες αλλά την ίδια μέρα για κάθε ίνα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι ίδια με αυτή που αναπτύχθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (*κεφ.4^{ο}, § 4.4.1*) για την προετοιμασία και εκχύλιση των δειγμάτων όπως και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που εφαρμόστηκε (*κεφ. 4^{ο}, § 4.5*).

Τα αποτελέσματα του λόγου *m/z* 62 προς *m/z* 68 για κάθε ένεση και η επαναληψιμότητα της κάθε ίνας αναφέρονται στη συνέχεια (*πίνακας 5.1*).

είδος ίνας	***DVB/CAR/PDMS***	***CAR/PDMS***
Λόγος ιόντων	**62/68**	**62/68**
1^{η} ένεση	3,599	3,031
2^{η} ένεση	3,305	2,729
3^{η} ένεση	3,428	2,900
4^{η} ένεση	3,708	2,953
C.V.%	**5,093**	**4,407**

Στην περίπτωση της DVB/CAR/PDMS οι λόγοι ήταν λίγο μεγαλύτεροι αλλά οι διαφορές στις απορροφήσεις[1] για κάθε ίνα δεν είχαν μεγάλες αποκλίσεις. Επιλέχθηκε η CAR/PDMS για τη διεξαγωγή του πειράματος γιατί είχε καλύτερη επαναληψιμότητα. Ωστόσο, ιδιαίτερες διαφορές δεν υπήρχαν και συνεπώς θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και οι δύο ίνες.

5.2.2 Σύγκριση διαφορετικού όγκου του δείγματος στη διαδικασία της εκχύλισης

Οι όγκοι που συγκρίθηκαν αφορούσαν τις ποσότητες 20mL και 25mL σε φιαλίδιο των 40mL. Για την σύγκριση των ποσοτήτων χρησιμοποιήθηκε συνθετικός οίνος και για κάθε ποσότητα έγιναν 3 επαναλήψεις. Οι αναλύσεις έγιναν την ίδια μέρα για όλα τα διαλύματα.

Στα διαλύματα που ετοιμάστηκαν προστέθηκαν τέτοιες ποσότητες $[^2H]_6$ – DMS και DMS ώστε τα τελικά διαλύματα να έχουν συγκεντρώσεις 100μg/L της κάθε ουσίας. Η ίνα που χρησιμοποιήθηκε ήταν η CAR/PDMS και η διαδικασία προετοιμασίας και εκχύλισης των διαλυμάτων έγινε όπως αναφέρεται στο 4^{ο} κεφάλαιο (*§4.2.1*). Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε αναφέρεται στο ίδιο κεφάλαιο (*§4.4*).

Τα αποτελέσματα παρατίθενται στη συνέχεια (*πίνακας 5.2*).

ποσότητα δείγματος	***25mL***	***20mL***
Λόγος ιόντων	**62/68**	**62/68**
1^{η} ένεση	2,047	1,889
2^{η} ένεση	1,944	2,085
3^{η} ένεση	1,998	1,968
C.V.%	**2,59%**	**4,98%**

πίνακας 5.2
σύγκριση διαφορετικού όγκου δείγματος 20ml και 25ml

Αν και οι λόγοι δεν παρουσιάζουν διαφορά μεταξύ τους, οι απορροφήσεις[1] ήταν μεγαλύτερες στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν 25mL δείγματος έστω

[1] *αναφέρονται στο παράρτημα*

και με μικρή διαφορά. Πιθανόν αυτό να οφείλεται στο μικρότερο χώρο που δημιουργείται υπερκείμενα του κρασιού. Η επαναληψιμότητα ήταν καλύτερη στη χρήση μεγαλύτερου όγκου και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος 25ml δείγματος.

5.2.3 Σύγκριση διαφορετικού χρόνου εκχύλισης των δειγμάτων

Για τον έλεγχο της παραμέτρου αυτής έγινε εκχύλιση των δειγμάτων με έκθεση της ίνας για 20, 30 και 40 λεπτά. Χρησιμοποιήθηκε κρασί από Ξινόμαυρο – Ramnista 1997 – και έγιναν τρεις επαναλήψεις για κάθε χρόνο που επιλέχθηκε. Η αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν την ίδια μέρα.

Η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε πραγματοποιήθηκαν με τον τρόπο που αναφέρεται στο κεφάλαιο 4 (*§4.2.1 και §4.4*). Όλα τα δείγματα παρέμειναν για ανάδευση στην θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα για 5 λεπτά πριν την εισαγωγή της ίνας και στη συνέχεια παρέμειναν για εκχύλιση για 20, 30 και 40 λεπτά. Ο όγκος των διαλυμάτων ήταν 25ml και η ίνα που χρησιμοποιήθηκε ήταν η CAR/PDMS.

Τα αποτελέσματα των λόγων που προέκυψαν από τα χρωματογραφήματα αναφέρονται και αναλύονται στη συνέχεια(*πίνακας 5.3*).

χρόνος εκχύλισης σε λεπτά	***20 min***	***30 min***	***40 min***
λόγος ιόντων	**62/68**	**62/68**	**62/68**
1^{η} ένεση	2,522	2,729	3,727
2^{η} ένεση	3,422	2,900	4,283
3^{η} ένεση	2,327	2,953	4,158
C.V. %	**21,19**	**4,09**	**7,19**

πίνακας 5.3
σύγκριση δειγμάτων με διαφορετικό χρόνο εκχύλισης 20, 30 και 40 λεπτά

Με τον συγκεκριμένο όγκο δείγματος 25mL και με τη χρήση της συγκεκριμένης ίνας παρατηρούμε ότι καλύτερη επαναληψιμότητα έχουμε όταν το δείγμα μας εκχυλίζεται για 30 λεπτά. Οι απορροφήσεις[1] ήταν πολύ χαμηλότερες για τους χρόνους των 20 και των 40 λεπτών.

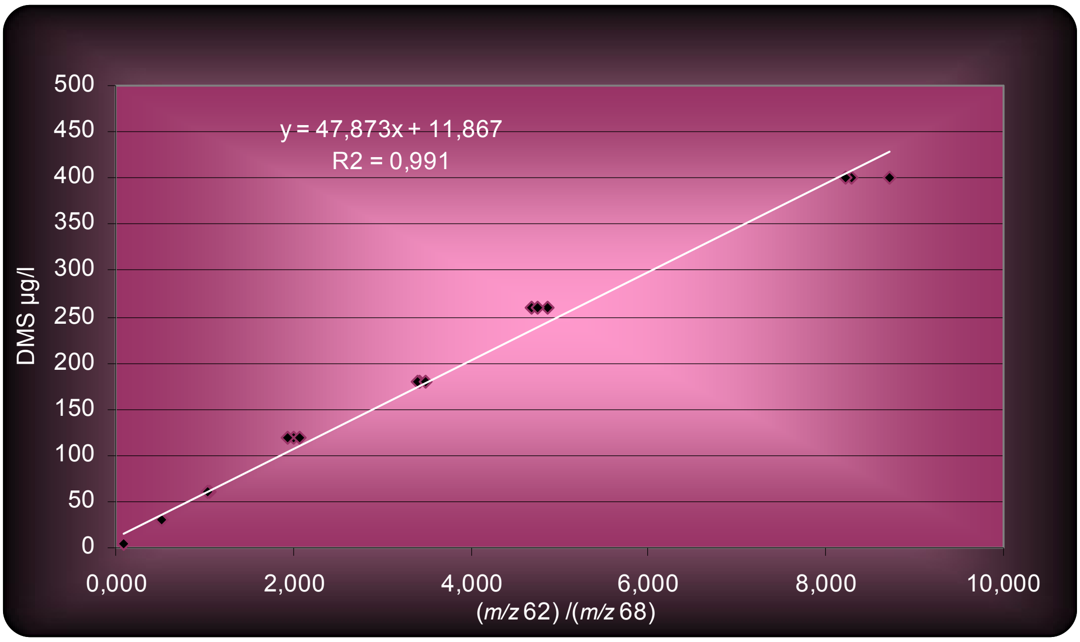
5.3 Δημιουργία της πρότυπης καμπύλης αναφοράς

Οι συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν και οι λόγοι που προέκυψαν από τα χρωματογραφήματα των διαλυμάτων για την δημιουργία της πρότυπης καμπύλης αναφοράς αναγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί (*πίνακας 5.4*). Σε προηγούμενο κεφάλαιο (*κεφ.4, §4.3*) αναφέρθηκε ο τρόπος προετοιμασίας και εκχύλισης των διαλυμάτων για τα οποία χρησιμοποιήθηκε συνθετικός οίνος.

Συγκέντρωση DMS σε συνθετικό οίνο εκφρασμένη σε μg/ L	Λόγος του εμβαδού των ιόντων (*m/z* 62) / (*m/z* 68)
4	0,085
4	0,088
4	0,084
30	0,526
30	0,528
30	0,526
60	1,039
60	1,056
60	1,029
120	2,004
120	1,943
120	2,080
180	3,418
180	3,400
180	3,496
260	4,696
260	4,867
260	4,758
400	8,278
400	8,225
400	8,718

πίνακας 5.4
επιλεγμένα σημεία για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς

Στη συνέχεια παρατίθεται η γραμμική πρότυπη καμπύλη αναφοράς καθώς και η εξίσωση από την οποία προκύπτει. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή έγινε ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του ελεύθερου DMS (fDMS) και του δυνητικού DMS (PDMS) των ροζέ και των ερυθρών οίνων που μελετήθηκαν (*διάγραμμα 5.1*).



διάγραμμα 5.1
πρότυπη καμπύλη αναφοράς
για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του DMS σε κρασιά της ποικιλίας Ξινόμαυρο

5.4 Ανάλυση δειγμάτων για τον προσδιορισμό του ελεύθερου και δυνητικού DMS στους ροζέ οίνους από Ξινόμαυρο

Οι οίνοι ροζέ από Ξινόμαυρο που αναλύθηκαν ήταν οι οίνοι Ακακίες του κτήματος Κυρ Γιάννης από την περιοχή του Αμυνταίου. Τα τρία δείγματα ήταν από τις τρεις χρονιές 2006,2007 και 2008 που προέκυψαν από τα ίδια αμπελοτεμάχια της ίδιας περιοχής και είναι το τελικό χαρμάνι της κάθε χρονιάς. Τα υπόλοιπα δείγματα ήταν Ακακίες του 2008 από δύο δεξαμενές με διαφορετικά χαρακτηριστικά οι οποίες προστέθηκαν στο τελικό χαρμάνι.

5.4.1 Προσδιορισμός του ελεύθερου DMS και σύγκριση αποτελεσμάτων

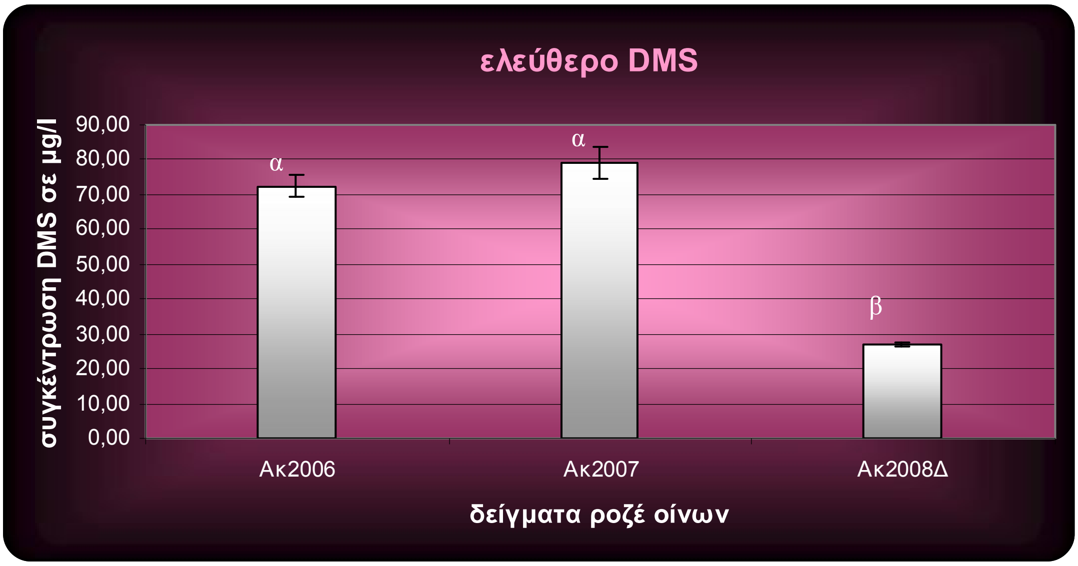
5.4.1.α Ακακίες 2006,2007 και 2008 (προσδιορισμός fDMS)

Οι τελικές συγκεντρώσεις για το ελεύθερο DMS (fDMS) υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης που προέκυψε από την καμπύλη αναφοράς. Τα αποτελέσματα των μέσων τιμών των τελικών οίνων που προέκυψαν από χαρμάνι δεξαμενών παρατίθενται στη συνέχεια (*πίνακας 5.5*).

Δείγματα Ροζέ οίνων	Ποσότητα fDMS σε μg/L
Ακ2006	72,41
Ακ2007	79,03
Ακ2008Δ	26,86

πίνακας 5.5
συγκεντρώσεις του ελεύθερου DMS που προσδιορίστηκε σε οίνους Ακακίες διαφορετικής χρονιάς.

Στα αποτελέσματα των επαναλήψεων έγινε στατιστική ανάλυση όπου παρατηρήθηκε ότι υπάρχει σημαντική επίδραση της χρονιάς στη συγκέντρωση του ελεύθερου DMS ($p<0,05$). Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων Ακ2006 και Ακ2007 δεν είχαν στατιστικές διαφορές μεταξύ τους. Το δείγμα Ακ2008Δ έχει τη μικρότερη συγκέντρωση. Στη συνέχεια παρατίθεται η σχηματική παράσταση των αποτελεσμάτων (*διάγραμμα 5.2*).



διάγραμμα 5.2
σχηματική παράσταση του ελεύθερου DMS σε οίνους Ακακίες διαφορετικής χρονιάς. Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά(Tukey's test, $p < 0.05$). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=9)

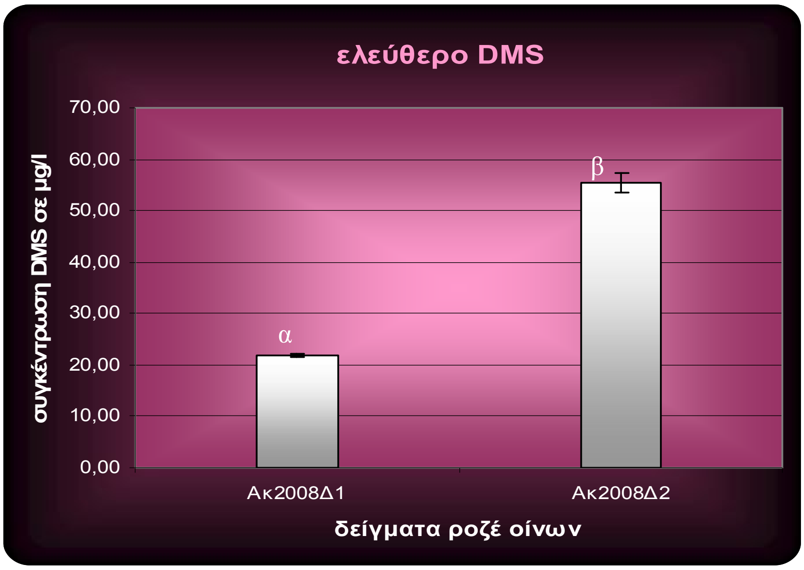
5.4.1.β Ακακίες 2008 από διαφορετικές δεξαμενές (προσδιορισμός fDMS)

Τα αποτελέσματα των μέσων τιμών των επαναλήψεων που υπολογίστηκαν μέσω της πρότυπης καμπύλης αναφέρονται στη συνέχεια (*πίνακας 5.6*)

Δείγματα Ροζέ οίνων	*Ποσότητα fDMS σε μg/L*
Ακ2008Δ1	21,94
Ακ2008Δ2	55,41

πίνακας 5.6
συγκεντρώσεις του ελεύθερου DMS που προσδιορίστηκε σε οίνους Ακακίες 2008 από διαφορετικές δεξαμενές.

Οι συγκεντρώσεις που υπολογίστηκαν για τις δεξαμενές διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους. Μεγαλύτερη συγκέντρωση παρουσιάζει το δείγμα Ακ2008Δ2 το οποίο προέρχεται αποκλειστικά Ξινόμαυρο και διαφορετικές ζύμες από το δείγμα Ακ2008Δ1. Η σχηματική παράσταση των αποτελεσμάτων φαίνεται στη συνέχεια (*διάγραμμα 5.3*).



διάγραμμα 5.3
σχηματική παράσταση του ελεύθερου DMS σε οίνους Ακακίες από δεξαμενή. Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά(Tukey's test, $p < 0.05$). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=6)

5.4.2 Προσδιορισμός του δυνητικού DMS και σύγκριση αποτελεσμάτων

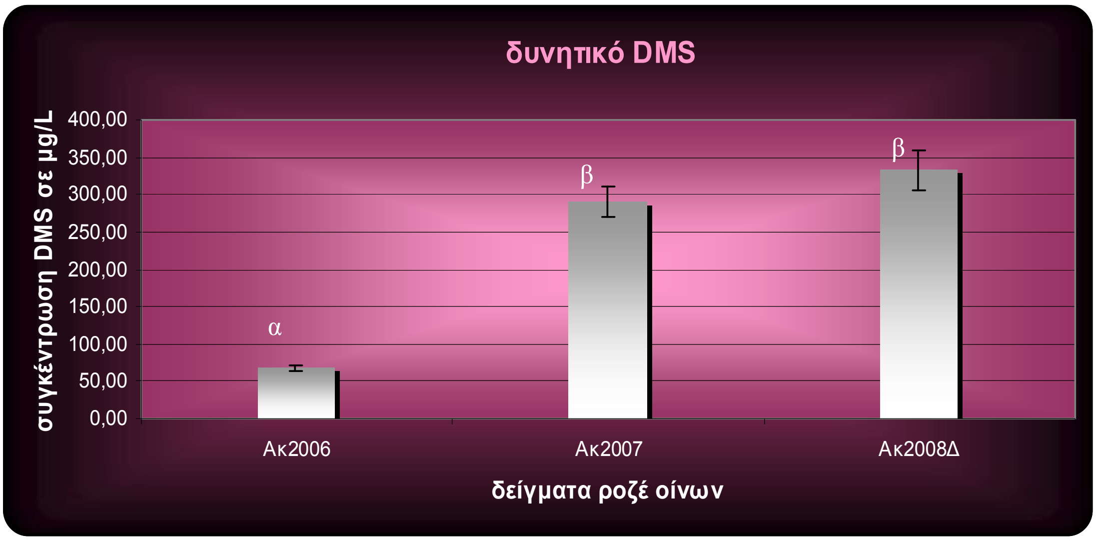
5.4.2.α Ακακίες 2006,2007 και 2008 (προσδιορισμός PDMS)

Τα αποτελέσματα των μέσων τιμών που υπολογίστηκαν για τα δείγματα Ακ2006, Ακ2007 και Ακ2008Δ αναφέρονται στον πίνακα που ακολουθεί (*πίνακας 5.7*)

Δείγματα ροζέ οίνων	***Ποσότητα PDMS σε μg/L***
Ακ2006	67,71
Ακ2007	289,21
Ακ2008Δ	333,44

πίνακας 5.7
συγκεντρώσεις του δυνητικού DMS που προσδιορίστηκε σε οίνους Ακακίες διαφορετικής χρονιάς

Με τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκε ότι υπάρχει σημαντική επίδραση της χρονιάς στις συγκεντρώσεις του δυνητικού DMS ($p<0,05$). Στη συνέχεια παρουσιάζεται η σχηματική παράσταση των δειγμάτων (*διάγραμμα 5.4*).



διάγραμμα 5.4
σχηματική παράσταση του δυνητικού DMS σε οίνους Ακακίες διαφορετικής χρονιάς. Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά(Tukey's test, p < 0.05). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=9)

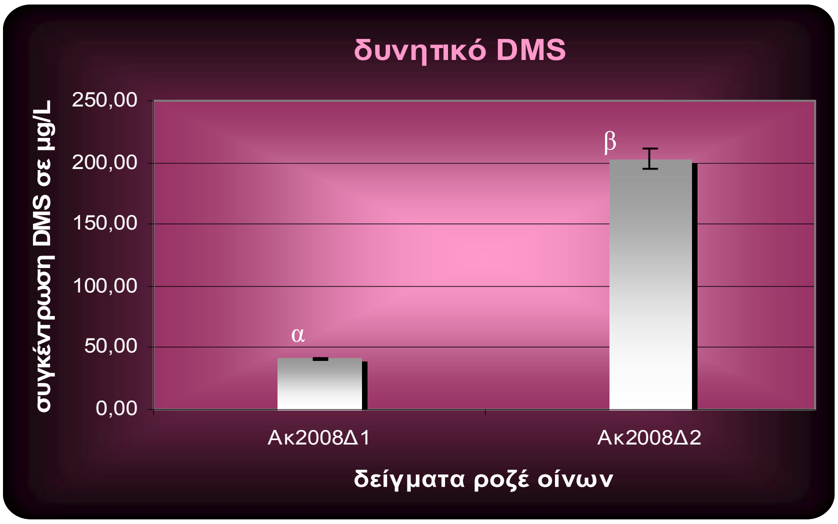
5.4.2.β Ακακίες 2008 από διαφορετικές δεξαμενές(προσδιορισμός PDMS)

Οι δεξαμενές του ροζέ από την ποικιλία ξινόμαυρο αναλύθηκαν για τον υπολογισμό του δυνητικού DMS και τα αποτελέσματα των μέσων όρων παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (*πίνακας 5.8*)

Δείγματα ροζέ οίνων	*Ποσότητα PDMS σε μg/L*
Ακ2008Δ1	41,22
Ακ2008Δ2	203,04

πίνακας 5.8
συγκεντρώσεις του δυνητικού DMS που προσδιορίστηκε σε οίνους Ακακίες 2008 από διαφορετικές δεξαμενές

Τα δείγματα των δύο δεξαμενών παρουσιάζουν στατιστική διαφορά μεταξύ τους, με εμφανώς μεγαλύτερη συγκέντρωση δυνητικού DMS στο δείγμα Ακ2008Δ2 που προέρχεται αποκλειστικά από Ξινόμαυρο και διαφορετικές ζύμες. Η σχηματική παράσταση των αποτελεσμάτων εμφανίζεται στη συνέχεια (*διάγραμμα 5.5*).



διάγραμμα 5.5
σχηματική παράσταση του ελεύθερου DMS σε οίνους Ακακίες από δεξαμενή. Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά(Tukey's test, p < 0.05). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=6)

5.4.3 Σύγκριση της χρονιάς σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του ελεύθερου και δυνητικού DMS στου οίνους Ακακίες (ροζέ)

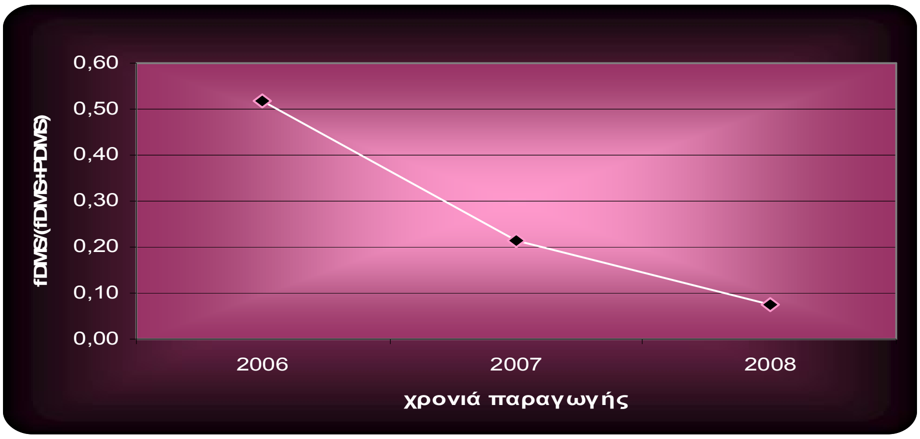
Η σύγκριση έγινε μεταξύ των δειγμάτων Ακ2006, Ακ2007 και Ακ2008. Αρχικά υπολογίστηκε ο λόγος των συγκεντρώσεων του ελεύθερου DMS προς το άθροισμα του συνολικού DMS (ελεύθερο DMS και δυνητικό DMS).

Τα αποτελέσματα των λόγων παρατίθενται στη συνέχεια (*πίνακας 5.9)*

Δείγματα ροζέ οίνων	Χρονιά παραγωγής	***Λόγος fDMS / (fDMS+PDMS)***
Ακ2006	2006	0,52
Ακ2007	2007	0,22
Ακ2008Δ	2008	0,07

πίνακας 5.9
οι λόγοι fDMS / (fDMS+PDMS) που υπολογίστηκαν σε οίνους Ακακίες και οι διαφορετικές χρονιές των δειγμάτων.

Από τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων των δειγμάτων Ακ2006, Ακ2007 και Ακ2008 παρατηρήθηκε ο,τι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου στο λόγο των συγκεντρώσεων fDMS / (fDMS + PDMS) ($p<0,05$). Οι λόγοι παρουσιάζουν στατιστική διαφορά μεταξύ τους και η σχηματική παράσταση των λόγων με τη χρονιά φαίνεται στη συνέχεια (*διάγραμμα 5.6*).



διάγραμμα 5.6
σχηματική παράσταση της χρονιάς παραγωγής με το λόγο fDMS / (fDMS + PDMS) για ροζέ οίνους Ακακίες, (n=9).

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ο,τι υπάρχει καθοδική τάση του λόγου fDMS / (fDMS + PDMS) από τη χρονιά του 2006 μέχρι τη χρονιά 2008.

5.5 Ανάλυση δειγμάτων για τον προσδιορισμό του ελεύθερου και δυνητικού DMS στους ερυθρούς οίνους από Ξινόμαυρο

Οι αναλύσεις των δειγμάτων αφορούν οίνους από τη χρονιά του 1992 μέχρι το 2008 από την περιοχή της Νάουσας και από διαφορετικά οινοποιεία. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με ANOVA για να διαπιστωθεί τυχόν επίδραση στους οίνους ($p<0,05$) και η σύγκριση για κατηγοριοποίηση σε ομάδες με μη στατιστικές διαφορές έγινε με το Tukey's HSD test.

5.5.1 Προσδιορισμός του ελεύθερου DMS και σύγκριση αποτελεσμάτων

5.5.1.α Ερυθροί οίνοι του 2008 (προσδιορισμός fDMS)

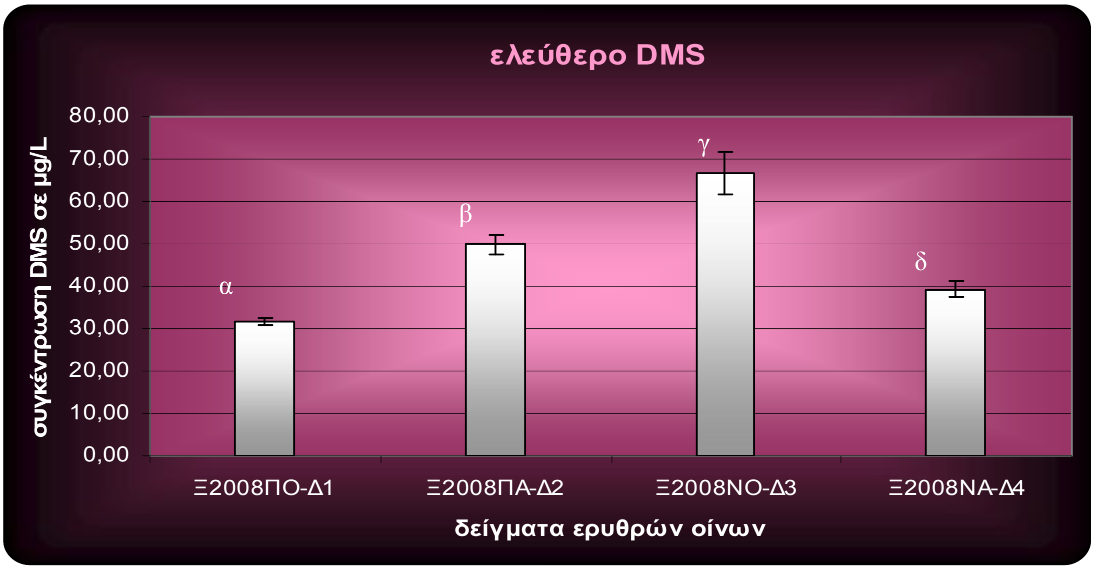
Οι ερυθροί οίνοι από Ξινόμαυρο της χρονιά 2008 που αναλύθηκαν προέρχονται από την περιοχή Γιαννακοχωρίου της Νάουσας από το κτήμα Κυρ Γιάννης, και είναι δείγματα τεσσάρων δεξαμενών με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Η κάθε δεξαμενή περιείχε κρασί από διαφορετικό αμπελοτεμάχιο τα οποία διαφέρουν είτε στη σύσταση του εδάφους, είτε στην ηλικία των πρέμνων.

Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων του ελεύθερου DMS (fDMS) που προσδιορίστηκε μέσω της καμπύλης αναφοράς βρίσκονται στον πίνακα που ακολουθεί (*πίνακας 5.10*)

Δείγματα ερυθρών οίνων του 2008	***Ποσότητα fDMS σε μg/l***
Ξ2008ΠΟ-Δ1	31,50
Ξ2008ΠΑ-Δ2	49,79
Ξ2008ΝΟ-Δ3	66,72
Ξ2008ΝΑ-Δ4	39,35

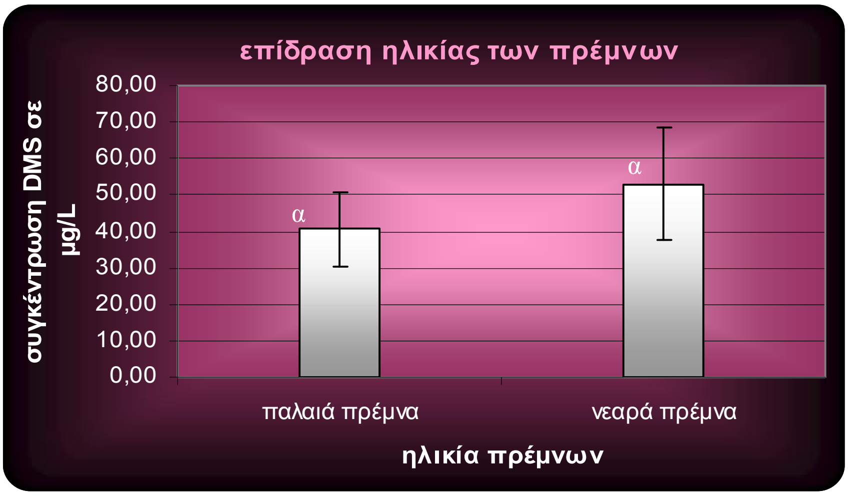
πίνακας 5.10
συγκεντρώσεις του ελεύθερου DMS που προσδιορίστηκε σε ερυθρούς οίνους από την ποικιλία Ξινόμαυρο για τη χρονιά του 2008

Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές και η σχηματική τους διάταξη φαίνεται στη συνέχεια (*διάγραμμα 5.7*).

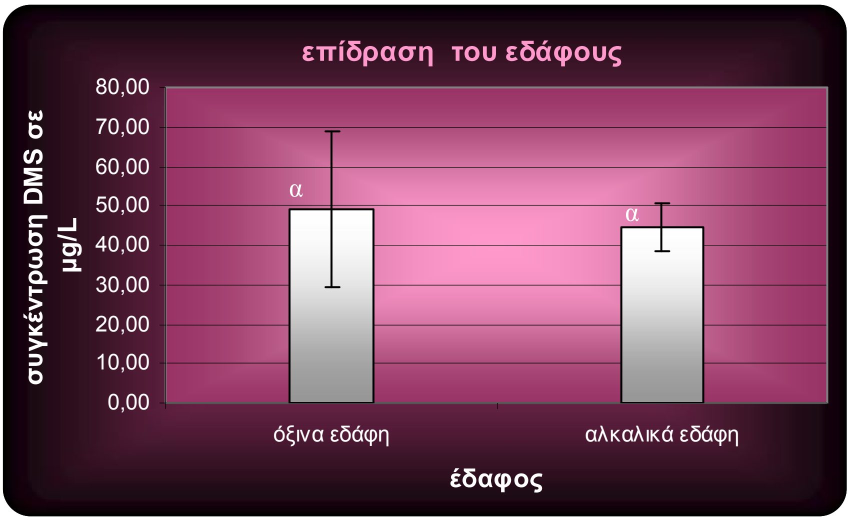


διάγραμμα 5.7
σχηματική διάταξη του ελεύθερου DMS σε ερυθρούς οίνους από διαφορετικά αμπελοτεμάχια. Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (Tukey's test, $p < 0.05$). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=12)

Στη συνέχεια έγινε έλεγχος για την επίδραση της ηλικίας των πρέμνων και του εδάφους στη συγκέντρωση του ελεύθερου DMS. Δεν υπήρχε σημαντική επίδραση και η σχηματική διάταξη των δύο παραμέτρων δίνετε στη συνέχεια (*διάγραμμα 5.8 & 5.9*).



διάγραμμα 5.8
σχηματική διάταξη της επίδρασης της ηλικίας των πρέμνων στο ελεύθερο DMS σε ερυθρούς οίνους . Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (Tukey's test, $p < 0.05$). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=12)



διάγραμμα 5.9
σχηματική διάταξη της επίδρασης του εδάφους στο ελεύθερο DMS σε ερυθρούς οίνους . Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (Tukey's test, $p < 0.05$). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=12)

5.5.1.β Ερυθροί οίνοι από το 1992 μέχρι το 2006 (προσδιορισμός fDMS)

Οι ερυθροί οίνοι των ετών από το 1992 μέχρι το 2006 ήταν όλοι της ποικιλίας Ξινόμαυρο από διάφορες περιοχές της Νάουσας και από διαφορετικά οινοποιεία.

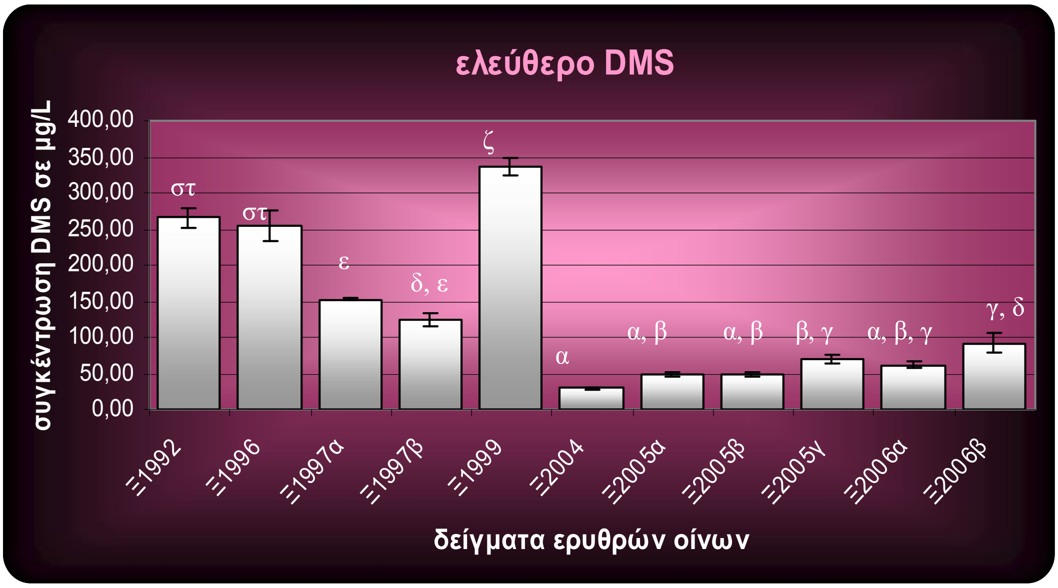
Τα αποτελέσματα των μέσων τιμών των συγκεντρώσεων του ελεύθερου DMS (fDMS) εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί (*πίνακας 5.11*).

Δείγματα ερυθρών οίνων από το 1992 μέχρι το 2006	***Ποσότητα fDMS σε μg/l***
Ξ1992	265,52
Ξ1996	254,56
Ξ1997α	153,54
Ξ1997β	124,42
Ξ1999	336,23
Ξ2004	29,80
Ξ2005α	48,77
Ξ2005β	47,24
Ξ2005γ	70,49
Ξ2006α	61,85

Ξ2006β	91,51

πίνακας 5.11
συγκεντρώσεις του ελεύθερου DMS που προσδιορίστηκε σε ερυθρούς οίνους από την ποικιλία Ξινόμαυρο για τις από 1992 μέχρι το 2006 (τα α, β, γ δείχνουν διαφορετικό οινοποιείο)

Οι μέσες τιμές των οίνων παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές μεταξύ τους (p<0,05). Στη συνέχεια φαίνονται σε σχηματική διάταξη τα αποτελέσματα των 11 ερυθρών οίνων που αναλύθηκαν (*διάγραμμα 5.10*).

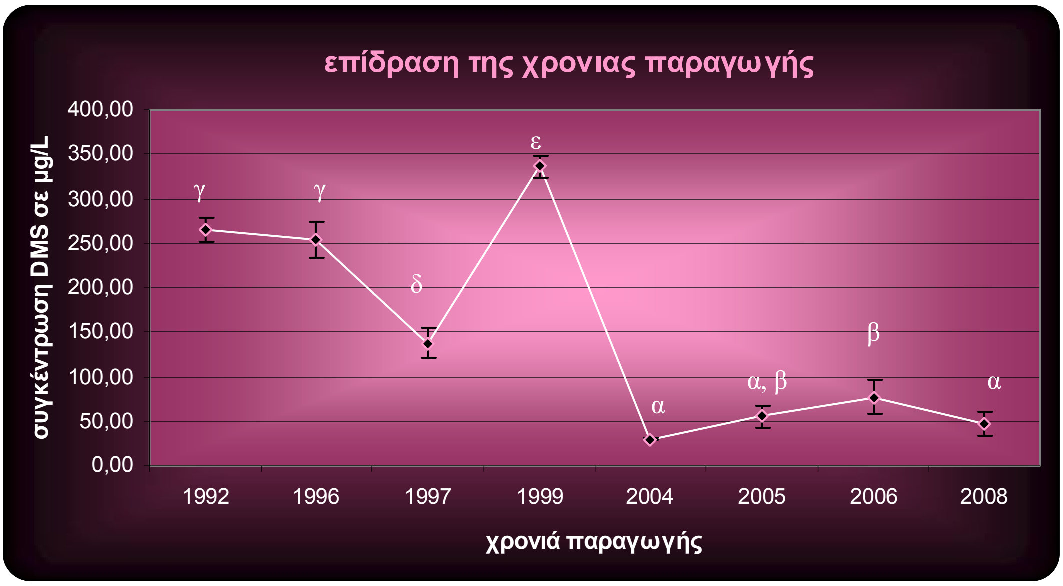


διάγραμμα 5.10
σχηματική διάταξη του ελεύθερο DMS σε ερυθρούς οίνους . Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (Tukey's test, p < 0.05). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=33)

Παρατηρούμε ότι στους οίνους από το 2006 μέχρι το 2004 οι συγκεντρώσεις του ελεύθερου DMS είναι μικρότερες από αυτές που υπολογίστηκαν στους πιο παλαιωμένους οίνους.

5.5.1.γ Σύγκριση των συγκεντρώσεων fDMS των ερυθρών οίνων (1992-2008)

Στους ερυθρούς οίνους που αναλύθηκαν και αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους (*§5.5.1α & 5.5.1.β*) έγινε στατιστική επεξεργασία με ANOVA για να διαπιστωθεί η επίδραση του χρόνου. Τα δείγματα παρουσίασαν σημαντικές στατιστικά διαφορές (p<0,05) και σημαντική επίδραση της χρονιάς παραγωγής στη συγκέντρωση του ελεύθερου DMS. Εφαρμόστηκε το Tukey's HSD test και η σχηματική διάταξη των συγκεντρώσεων του ελεύθερου DMS σε σχέση με το χρόνο εμφανίζονται στη συνέχεια (*διάγραμμα 5.11*)



διάγραμμα 5.11
σχηματική διάταξη της επίδρασης της χρονιάς παραγωγής στο ελεύθερο DMS σε ερυθρούς οίνους . Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (Tukey's test, $p < 0.05$). Με τις κάθετες στα σημεία γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=45)

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι υπάρχει τάση αύξησης του διμέθυλο σουλφιδίου με τα χρόνια παλαίωσης. Η αυξημένη τιμή στη χρονιά 1999, που αντιστοιχεί στο δείγμα Ξ1999, πιθανώς να οφείλεται στις συνθήκες αποθήκευσης του οίνου ή στις περιβαλλοντικές συνθήκες της συγκεκριμένης χρονιά.

5.5.2 Προσδιορισμός του δυνητικού DMS και σύγκριση αποτελεσμάτων

Όλοι οι οίνοι που αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό του ελεύθερου DMS(fDMS) αναλύθηκαν στη συνέχεια και για τον προσδιορισμό του δυνητικού DMS(PDMS). Μετά από θέρμανση σε αλκαλικό περιβάλλον ώστε να προκύψει DMS από τις πρόδρομες ενώσεις που τυχόν υπάρχουν στους οίνους και εκχύλιση με τον τρόπο που αναφέρεται στο 4^{ο} κεφάλαιο (*§4.2.1*), έγινε υπολογισμός του δυνητικού DMS με τη χρήση της εξίσωσης που προκύπτει από την πρότυπη καμπύλη αναφοράς (§5.3).

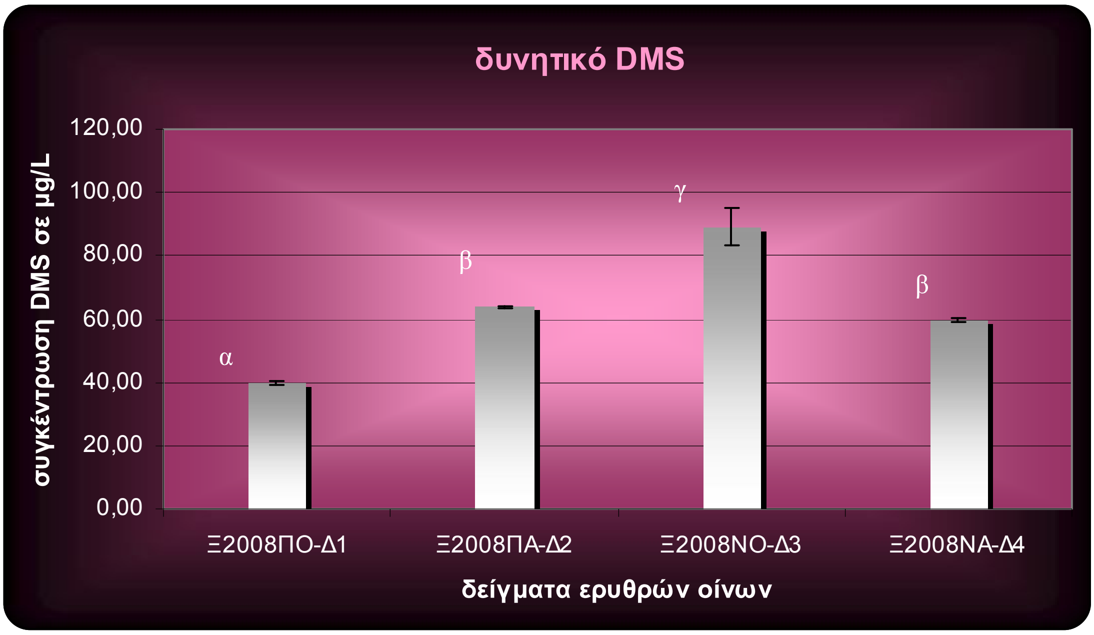
5.5.2.α Ερυθροί οίνοι του 2008 (προσδιορισμός PDMS)

Οι ερυθροί οίνοι του 2008 από διαφορετικά αμπελοτεμάχια αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό του δυνητικού DMS και οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων αναφέρονται στη συνέχεια (*πίνακας 5.12*).

Δείγματα ερυθρών οίνων του 2008	***Ποσότητα PDMS σε μg/l***
Ξ2008ΠΟ-Δ1	39,62
Ξ2008ΠΑ-Δ2	63,86
Ξ2008ΝΟ-Δ3	89,16
Ξ2008ΝΑ-Δ4	59,79

πίνακας 5.12
συγκεντρώσεις του δυνητικού DMS που προσδιορίστηκε σε ερυθρούς οίνους από την ποικιλία Ξινόμαυρο για τη χρονιά 2008

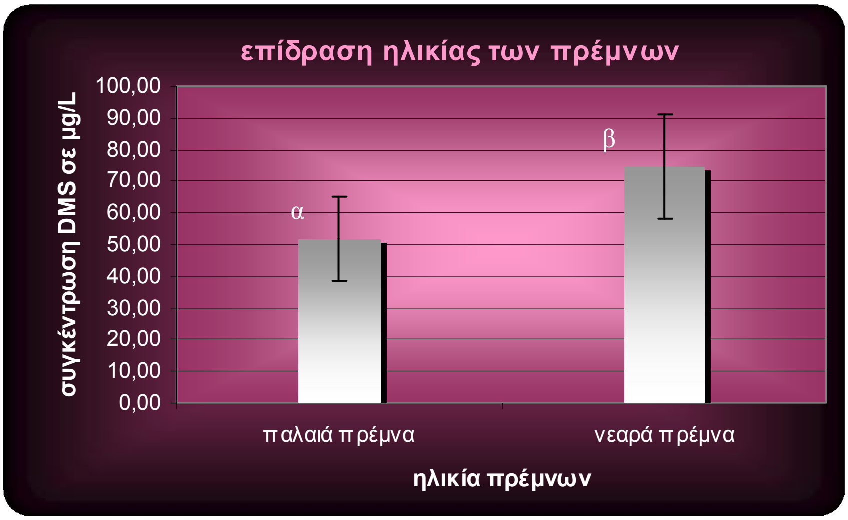
Τα αποτέλεσμα των δειγμάτων παρουσιάζουν σημαντικές στατιστικά διαφορές ($p<0,05$) και η σχηματική διάταξη των αποτελεσμάτων φαίνεται στη συνέχεια (*διάγραμμα 5.12*).



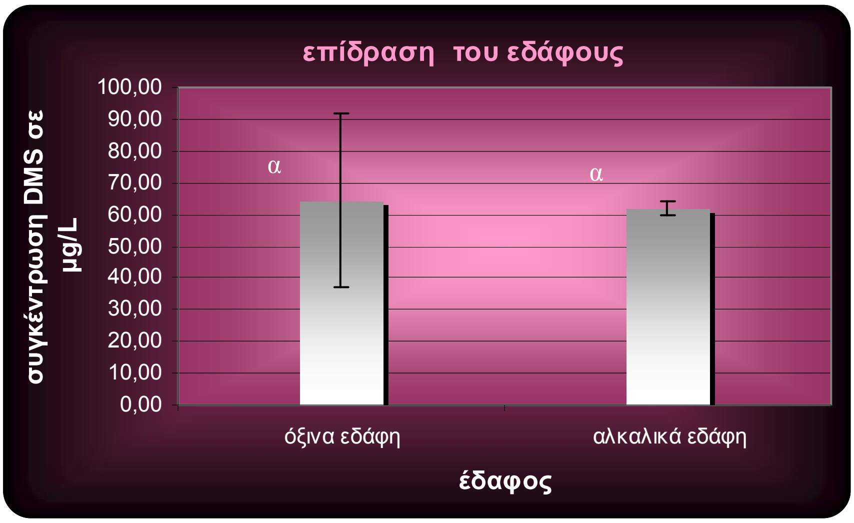
διάγραμμα 5.12
σχηματική διάταξη του δυνητικού DMS σε ερυθρούς οίνους του 2008 . Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (Tukey's test, p < 0.05). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=12)

Στη συνέχεια έγινε έλεγχος για την επίδραση της ηλικίας των πρέμνων και του εδάφους στη συγκέντρωση του δυνητικού DMS.

Η σχηματική διάταξη των δύο παραμέτρων δίνετε στη συνέχεια στα ραβδογράμματα που ακολουθούν (*διάγραμμα 5.13 & 5.14*).



διάγραμμα 5.13
σχηματική διάταξη της επίδρασης της ηλικίας των πρέμνων στο δυνητικό DMS σε ερυθρούς οίνους . Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (Tukey's test, p < 0.05). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=12)



διάγραμμα 5.14
σχηματική διάταξη της επίδρασης του εδάφους στο δυνητικό DMS σε ερυθρούς οίνους. Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (Tukey's test, p < 0.05). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=12)

Με τη χρήση της ANOVA διαπιστώθηκε ότι υπάρχει σημαντική στατιστικά επίδραση της ηλικίας των πρέμνων στη συγκέντρωση του δυνητικού DMS ($p<0,05$) των ερυθρών οίνων του 2008 της ποικιλίας Ξινόμαυρο. Φαίνεται ότι στην περίπτωση των νεαρών πρέμνων έχουμε αυξημένη ποσότητα στη συγκέντρωση του PDMS σε σχέση με τα πιο παλαιά κλίματα.

Για την επίδραση της φύσης του εδάφους παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχαν στατιστικές διαφορές μεταξύ των αλκαλικών και όξινων εδαφών.

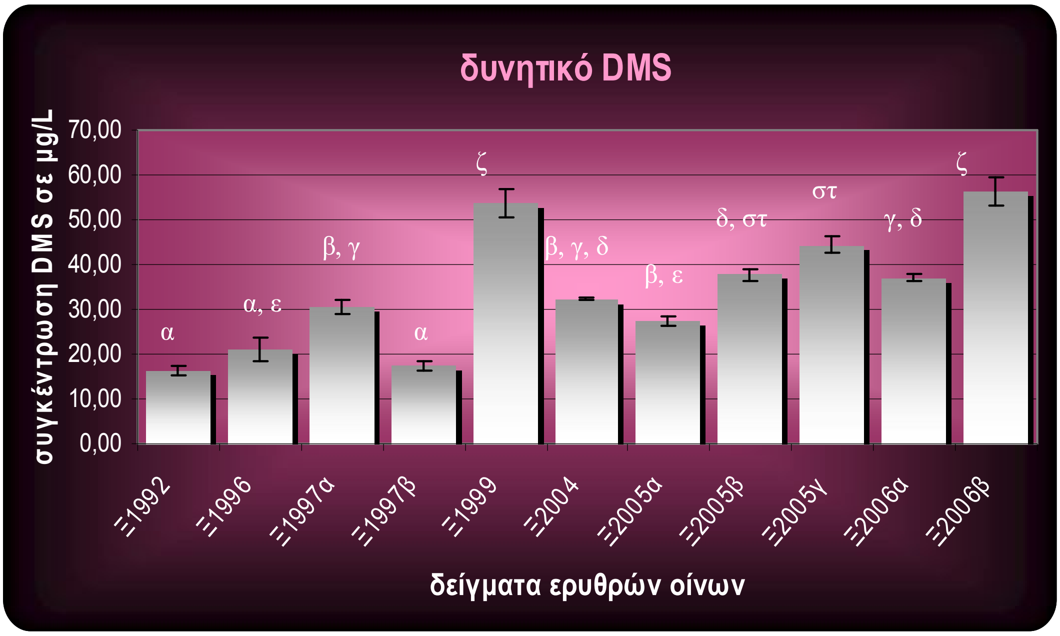
5.5.2.β Ερυθροί οίνοι από το 1992 μέχρι το 2006 (προσδιορισμός PDMS)

Για τους ερυθρούς οίνους από το 1992 μέχρι το 2006 οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων μετά από ανάλυση για τον προσδιορισμό του δυνητικού DMS παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (*πίνακας 5.13*).

Δείγματα ερυθρών οίνων από το 1992 μέχρι το 2006	***Ποσότητα PDMS σε μg/l***
Ξ1992	16,78
Ξ1996	20,75
Ξ1997α	30,67
Ξ1997β	17,37
Ξ1999	53,78
Ξ2004	32,32
Ξ2005α	27,61
Ξ2005β	37,70
Ξ2005γ	44,28
Ξ2006α	36,99
Ξ2006β	56,26

πίνακας 5.13
συγκεντρώσεις του δυνητικού DMS που προσδιορίστηκε σε ερυθρούς οίνους από την ποικιλία Ξινόμαυρο για τις από 1992 μέχρι το 2006
(τα α, β, γ δείχνουν διαφορετικό οινοποιείο)

Παρατηρήθηκε, μετά από εφαρμογή ANOVA, ότι υπάρχουν στατιστικές διαφορές μεταξύ των μέσων τιμών των δειγμάτων των οίνων ($p<0,05$) και η σχηματική τους διάταξη φαίνεται στη συνέχεια (*διάγραμμα 5.15*).

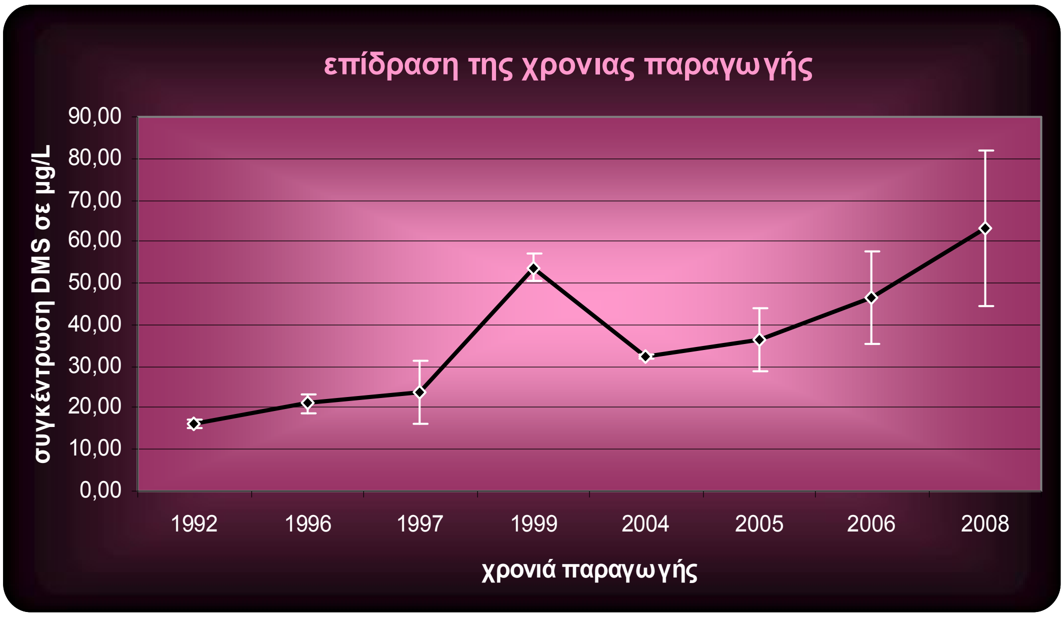


διάγραμμα 5.15
σχηματική διάταξη της επίδρασης της χρονιάς παραγωγής στο δυνητικό DMS σε ερυθρούς οίνους. Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (Tukey's test, $p < 0.05$). Με τις κάθετες στις κολόνες γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=33)

Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια σχετική μείωση του δυνητικού DMS από την χρονιά του 2006 στη χρονιά του 1992, με εξαίρεση το δείγμα Ξ1999 που παρουσιάζει ιδιαίτερα αυξημένη συγκέντρωση PDMS.

5.5.2.γ Σύγκριση των συγκεντρώσεων PDMS των ερυθρών οίνων (1992-2008)

Στους ερυθροί οίνοι που αναλύθηκαν και αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους (*§5.5.2.α & 5.5.2.β*) έγινε στατιστική επεξεργασία με ANOVA για να διαπιστωθεί η επίδραση του χρόνου στο δυνητικό DMS που υπολογίστηκε από την καμπύλη αναφοράς. Τα δείγματα παρουσίασαν σημαντικές στατιστικά διαφορές ($p<0,05$) και σημαντική επίδραση της χρονιάς παραγωγής στη συγκέντρωση του ελεύθερου DMS. Εφαρμόστηκε το Tukey's HSD test και η σχηματική διάταξη των συγκεντρώσεων του δυνητικού DMS σε σχέση με το χρόνο εμφανίζονται στη συνέχεια (*διάγραμμα 5.16*)



διάγραμμα 5.16
σχηματική διάταξη της επίδρασης της χρονιάς παραγωγής στο δυνητικό DMS σε ερυθρούς οίνους. Με τις κάθετες στα σημεία γραμμές απεικονίζεται ο δείκτης S.D.(standard deviation),(n=45)

5.5.3 Σύγκριση της χρονιάς σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του ελεύθερου και δυνητικού DMS στους ερυθρούς οίνους από Ξινόμαυρο.

Η σύγκριση έγινε μεταξύ όλων των ερυθρών οίνων από το 1992 μέχρι το 2008. Αρχικά υπολογίστηκε ο λόγος των συγκεντρώσεων του ελεύθερου DMS προς το άθροισμα του συνολικού DMS (ελεύθερο DMS και δυνητικό DMS).

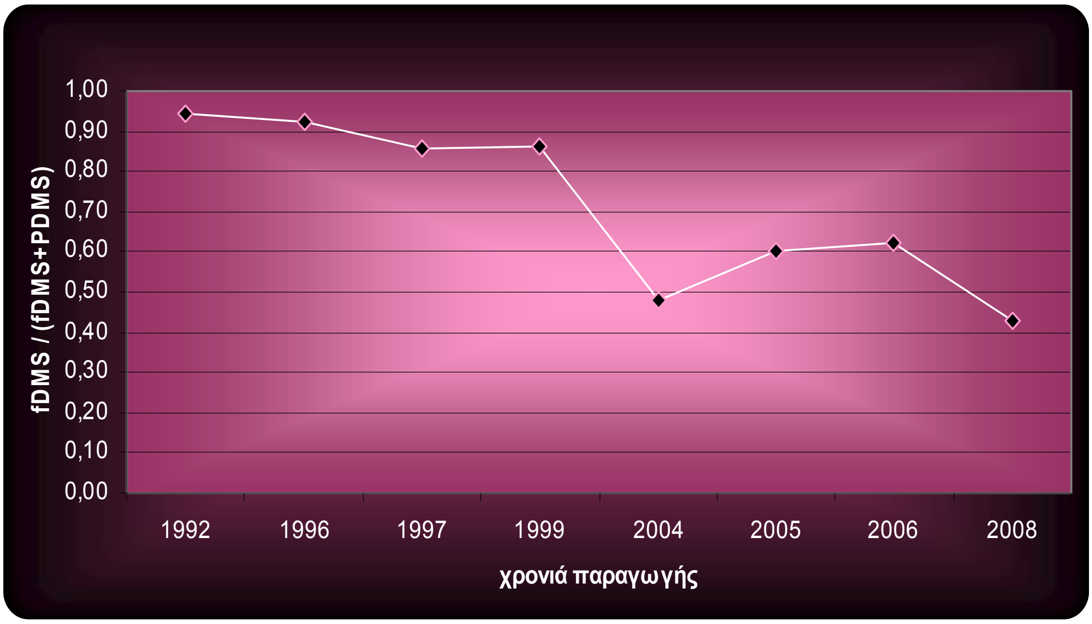
Τα αποτελέσματα των λόγων παρατίθενται στη συνέχεια(*πίνακας 5.14*).

Δείγματα ερυθρών οίνων	Χρονιά παραγωγής	***Λόγος fDMS / (fDMS+PDMS)***
Ξ1992	1992	0,94
Ξ1996	1996	0,92
Ξ1997α, Ξ1997β	1997	0,86
Ξ1999	1999	0,86
Ξ2004	2004	0,48
Ξ2005α, Ξ2005β, Ξ2005γ	2005	0,60

Ξ2006α, Ξ2006β	2006	0,62
Ξ2008ΠΟ-Δ1, Ξ2008ΠΑ-Δ2, Ξ2008ΝΟ-Δ3, Ξ2008ΝΑ-Δ4	2008	0,43

πίνακας 5.14
οι λόγοι fDMS / (fDMS+PDMS) που υπολογίστηκαν σε ερυθρούς οίνους από το 1992 έως το 2008 και οι διαφορετικές χρονιές των δειγμάτων.

Από τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων των δειγμάτων παρατηρήθηκε ο,τι υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου στο λόγο των συγκεντρώσεων fDMS / (fDMS + PDMS) ($p<0,05$). Οι λόγοι παρουσιάζουν στατιστική διαφορά μεταξύ τους και η σχηματική παράσταση των λόγων με τη χρονιά φαίνεται στη συνέχεια (*διάγραμμα 5.17*).



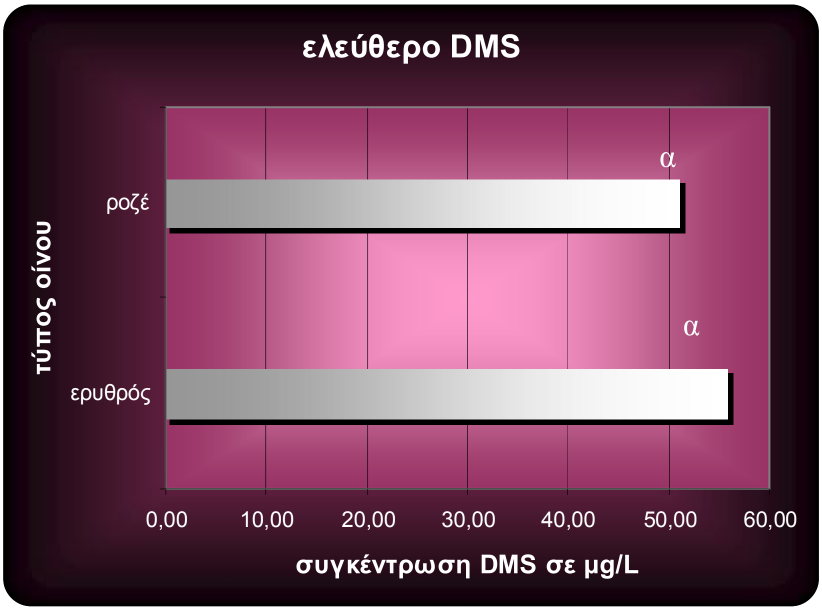
διάγραμμα 5.17
σχηματική παράσταση της χρονιάς παραγωγής με το λόγο fDMS / (fDMS + PDMS) σε ερυθρούς οίνους της ποικιλίας Ξινόμαυρο, (n=45).

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ο,τι υπάρχει μια καθοδική τάση του λόγου fDMS / (fDMS + PDMS) από τη χρονιά του 1992 μέχρι τη χρονιά 2008.

5.6 Σύγκριση ροζέ οίνων (Ακακίες) με ερυθρούς οίνους της ποικιλίας Ξινόμαυρο

Για την σύγκριση μεταξύ των ροζέ και ερυθρών οίνων χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα Ακ2006β, Ακ2007, Ακ2008Δ1, Ακ2008Δ2, Ακ2008Δ και Ξ2006β, Ξ2008ΠΟ-Δ1, Ξ2008ΠΑ-Δ2, Ξ2008ΝΟ-Δ3, Ξ2008ΝΑ-Δ4.

Στα δείγματα που επιλέχθηκαν έγινε στατιστική επεξεργασία με ANOVA για να διαπιστωθεί η επίδραση του τύπου του οίνου στο ελεύθερο DMS και στο δυνητικό DMS. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε το Tukey's HSD test και η σχηματική διάταξη των συγκεντρώσεων του ελεύθερου DMS και του δυνητικό DMS παρατίθενται στη συνέχεια (*διάγραμμα 5.18 &5.19*).

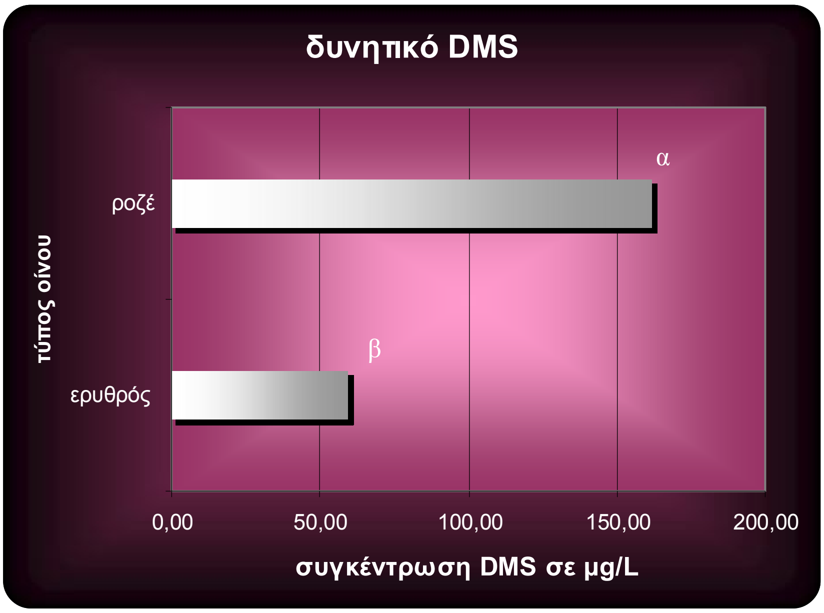


διάγραμμα 5.18
σχηματική διάταξη της επίδρασης του τύπου οίνου στο ελεύθερο DMS. Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (Tukey's test, $p < 0.05$). ($n=30$)

Για το ελεύθερο DMS δεν υπήρχαν στατιστικές διαφορές των συγκεντρώσεων ($p>0,05$) και άρα δεν υπάρχει σημαντική επίδραση του τύπου οίνου στη συγκέντρωση του ελεύθερου DMS.

Στη συνέχεια, μετά από στατιστική επεξεργασία με ANOVA παρατηρήθηκε σημαντική στατιστικά ($p<0,05$) επίδραση του τύπου του οίνου στο δυνητικό DMS.

Όπως φαίνεται και από το *διάγραμμα 5.19* οι συγκεντρώσεις του PDMS εμφανίζονται μεγαλύτερες στους ροζέ οίνους.



διάγραμμα 5.19
σχηματική διάταξη της επίδρασης του τύπου οίνου στο δυνητικό DMS. Οι τιμές με διαφορετικά γράμματα παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (Tukey's test, $p < 0.05$) ,($n=30$)

Οι συγκρίσεις που έγιναν αφορούν ερυθρούς και ροζέ οίνους από το 2006 έως το 2008. Στο συγκεκριμένο πείραμα δεν αναλύθηκαν παλαιωμένοι οίνοι τύπου ροζέ, ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση μεταξύ παλαιωμένων ροζέ και ερυθρών οίνων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

συμπεράσματα & συζήτηση

Κατά την παρούσα εργασία αναπτύχθηκε αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού της πτητικής ουσίας DMS. Ο λόγος της αναγκαιότητας ποσοτικού προσδιορισμού της εν λόγω ουσίας είναι ότι πιθανότατα παίζει σημαντικό ρόλο στο άρωμα των οίνων από την ποικιλία Ξινόμαυρο. Ταυτόχρονα, αναπτύχθηκε μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης του δυνητικού DMS, το οποίο εκτιμάται ότι θα μεταβεί στην ελεύθερη μορφή του μετά από παλαίωση των οίνων.

Το διμέθυλο σουλφίδιο, με τη χαρακτηριστική οσμή του, μπορεί να αποτελέσει τυπικό άρωμα μιας ποικιλίας. Η παρουσία του σε ορισμένες ποικιλίες θεωρείτε θετική τονίζοντας τα αρωματικά στοιχεία του παραγόμενου οίνου, ενώ σε άλλες είναι ανεπιθύμητο ακόμα και σε ίχνη (8). Συνήθως πάντως σε μικρές συγκεντρώσεις συμβάλλει θετικά στο αρωματικό προφίλ των οίνων, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορεί να θεωρηθεί ελάττωμα [1,9].

Για τη διεξαγωγή του πειράματος συνολικά αναλύθηκαν 5 ροζέ (Ακακίες) και 15 ερυθροί οίνοι της ποικιλίας Ξινόμαυρο. Οι τιμές του ελεύθερου DMS που υπολογίστηκαν για τους ροζέ οίνους κυμαίνονται μεταξύ 21 – 79 μg/L, ενώ για τους ερυθρούς μεταξύ 29 – 336 μg/L. Οι τιμές του δυνητικού DMS κυμαίνονται μεταξύ 41 – 333 για τους ροζέ οίνους και 16 – 89 μg/L για τους ερυθρούς οίνους. Στους περισσότερους οίνους υπολογίστηκαν συγκεντρώσεις ελεύθερου DMS μεγαλύτερες από 27 μg/L (κατώφλι αντίληψης του DMS) και άρα θα μπορούσε να συνεισφέρει στο αρωματικό τους προφίλ [8].

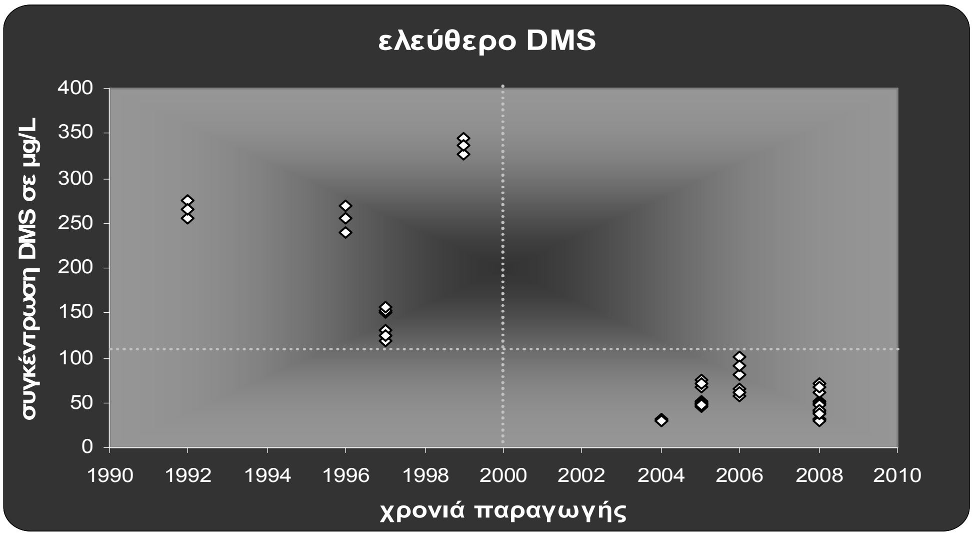
Δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά των συγκεντρώσεων του ελεύθερου DMS μεταξύ ερυθρών και ροζέ οίνων ($p=0,59$). Για τη σύγκριση των συγκεντρώσεων στους δύο τύπους οίνου χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από τις ίδιες χρονιές (2006-2008) και ίδιος αριθμός δειγμάτων (N=5). Ο τύπος οίνου δεν επηρεάζει το ελεύθερο DMS, τουλάχιστον για τα πρώτα χρόνια που ο οίνος βρίσκεται σε φιάλη. Δεν ήταν δυνατό να συγκριθούν παλαιωμένοι οίνοι, λόγω του ότι τα δείγματα των ροζέ οίνων που αναλύθηκαν προέρχονται από τις χρονιές 2006,2007,2008.

Τα επίπεδα του δυνητικού DMS που υπολογίστηκαν είναι σαφώς πιο αυξημένα στην περίπτωση των ροζέ οίνων για την ίδια ομάδα δειγμάτων (*§5.6.1*), καταλήγοντας στο ότι το ολικό DMS επηρεάζεται από τον τύπο οίνου και άρα τον τρόπο οινοποίησης που διαφέρει για τους ερυθρούς και τους ροζέ οίνους. Οι σχετικά ίδιες συγκεντρώσεις κατά τα πρώτα χρόνια παλαίωσης του fDMS και οι μεγάλες διαφορές στο PDMS, δείχνουν ότι το PDMS επηρεάζει μόνο τη μέγιστη συγκέντρωση εμφάνισης στα πρώτα χρόνια παλαίωσης και ότι η σχέση του fDMS με το PDMS είναι πιο σημαντική όσο αυξάνονται τα χρόνια αυτά.

Ο χρόνος και οι συνθήκες αποθήκευσης των οίνων θα επηρεάσουν σημαντικά την παρουσία ή όχι των επιπέδων αυτών στους οίνους, καθώς οι συγκεντρώσεις του ελεύθερου DMS που θα εμφανιστούν σε αυτούς εξαρτώνται άμεσα από τις πρόδρομες ενώσεις που υπάρχουν. Πιθανότατα, μη καλή συντήρηση των οίνων σε υψηλές θερμοκρασίες να προκαλεί εμφάνιση του DMS σε συντομότερο χρονικό διάστημα [8,10].

Στους **ερυθρούς οίνους** ανιχνεύτηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις ελεύθερου DMS καθώς στα δείγματα υπήρχαν παλαιωμένοι οίνοι που, όπως αναφέρεται από πολλούς ερευνητές [6, 8,10], παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτούς που έχουν καθόλου ή λίγα χρόνια παλαίωσης. Η άποψη αυτή υποστηρίχθηκε και στη συγκεκριμένη μελέτη, από το γεγονός ότι οι οίνοι που παράχθηκαν πριν το 2000 παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτούς που παράχθηκαν μετά το 2000 (*σχήμα 6.1*).

Τα δείγματα μετά το 2000 παρουσιάζουν περίπου ίδιες συγκεντρώσεις που δείχνει ότι στα πρώτα χρόνια παλαίωσης δεν υπάρχει μεγάλη επίδραση του χρόνου στο fDMS. Η αύξηση των συγκεντρώσεων του ελεύθερου DMS αυξάνεται με τα χρόνια παλαίωση, όπως φαίνεται και στο *σχήμα 6.1,* χωρίς όμως να αυξάνεται γραμμικά. Αυτό μπορεί να οφείλετε σε πολλούς παράγοντες. Τα δείγματα δεν προέρχονται από τα ίδια αμπελοτεμάχια, οι συνθήκες καλλιέργειας που επικρατούν από χρονιά σε χρονιά δεν είναι ίδιες, οι συνθήκες οινοποίησης και ο τρόπος φύλαξης των οίνων διαφέρουν από οινοποιείο σε οινοποιείο. Επίσης, επηρεάζεται και από τη συγκέντρωση του PDMS, όπως ήδη αναφέρθηκε.



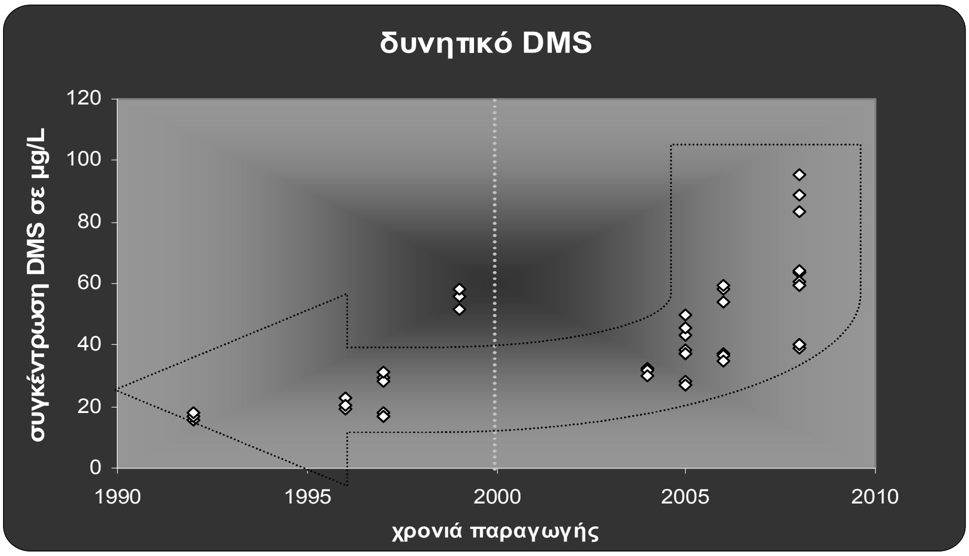
σχήμα 6.1
συγκεντρώσεις του ελεύθερου DMS που προσδιορίστηκε σε ερυθρούς οίνους από το 1992 μέχρι το2008

Το δείγμα Ξ1999 παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση που υπολογίστηκε χωρίς να έχει τα περισσότερα χρόνια παλαίωσης και αυτό μπορεί να οφείλεται εν μέρη στις συνθήκες παλαίωσης, καθώς πρέπει να αναφερθεί ότι ο φελλός του συγκεκριμένου οίνου είχε ίχνη μούχλας στην πάνω επιφάνεια, αλλά και στις πρόδρομες ενώσεις που υπήρχαν αρχικά στο κρασί.

Το δυνητικό DMS που υπολογίστηκε εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στους ερυθρούς οίνους του 2008 και μικρότερη συγκέντρωση στο δείγμα του 1992. Οι ενδιάμεσες τιμές δεν εμφανίζουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους. Ωστόσο, είναι εμφανής η τάση μείωσης του δυνητικού DMS με τα χρόνια παλαίωσης (*σχήμα 6.2*). Το δείγμα Ξ1999 εμφανίζει αυξημένη συγκέντρωση PDMS και πιθανόν να οφείλεται σε παραμέτρους που δεν θα μπορούσαν να ελεγχθούν στη συγκεκριμένη μελέτη. Ωστόσο, δικαιολογεί την μεγάλη συγκέντρωση fDMS που υπολογίστηκε, καθώς φαίνεται ότι ο οίνος περιέχει και αυξημένες ποσότητες ολικού DMS.

Η σχέση του fDMS και PDMS εκφράζεται με τον λόγο fDMS/(fDMS+PDMS) και παρατηρούμε ότι ο λόγος αυξάνεται ανάλογα με τα χρόνια παλαίωσης και είναι ανεξάρτητος των συγκεντρώσεων που υπολογίστηκαν για το ελεύθερο και δυνητικό DMS και εξαρτάται μόνο από το χρόνο. Ως παράδειγμα αναφέρονται τα δείγματα

Ξ1992 και Ξ1999. Το δείγμα Ξ1992 παρουσιάζει μικρότερο fDMS και (fDMS+PDMS) από το δείγμα Ξ1999 που έχει λιγότερα χρόνια παλαίωσης, αλλά ο λόγος του Ξ1992 (=0,94) είναι μεγαλύτερος από το λόγο του Ξ1999 (=0,84). Το δείγμα Ξ1999 επιλέχθηκε για τη σύγκριση αυτή, καθώς αποτελεί ένα ιδιαίτερο δείγμα με αυξημένες ποσότητες fDMS και PDMS.



σχήμα 6.2
συγκεντρώσεις του δυνητικού DMS που προσδιορίστηκε σε ερυθρούς οίνους από το 1992 μέχρι το2008

Άρα όσο παλαιώνει ο οίνος τόσο αυξάνεται ο λόγος fDMS/(fDMS+PDMS), ενώ η ποσότητα fDMS που θα εμφανιστεί μετά από κάποια χρόνια, αν υπάρχουν ευνοϊκές συνθήκες για τη σύνθεσή του, δείχνει να εξαρτάται αποκλειστικά από την ποσότητα PDMS που υπάρχει στον οίνο. Το ότι οι συγκεντρώσεις του fDMS είναι περίπου ίδιες στα πρώτα χρόνια παλαίωσης, ενώ οι συγκεντρώσεις PDMS διαφέρουν μεταξύ τους, δείχνει ότι η εμφάνιση του επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του PDMS αλλά δεν επηρεάζεται σημαντικά από το χρόνο αποθήκευσης για τα πρώτα χρόνια παλαίωσης και ότι επηρεάζει περισσότερο όταν οι οίνοι αποθηκευτούν για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Για τους ερυθρούς οίνους έγινε επιπλέον έλεγχος της επίδρασης της ηλικίας των πρέμνων και του τύπου εδάφους που καλλιεργήθηκαν. Δεν υπήρχε καμία επίδραση στο ελεύθερο DMS. Στο δυνητικό DMS, ενώ δεν παρουσιάστηκε επίδραση του τύπου του εδάφους, παρατηρήθηκε ότι υπάρχει επίδραση της ηλικίας των πρέμνων. Τα νεαρής ηλικίας πρέμνα παρουσίασαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις PDMS σε σχέση με τα παλαιά.

Στην περίπτωση των **ροζέ οίνων** παρατηρούμε τάση αύξησης του ελεύθερου DMS και μείωση του δυνητικού DMS σε σχέση με την πρώτη χρονιά ,χωρίς όμως αυτή να είναι ξεκάθαρη (*§ 5.4.1.α & 5.4.2.α*).

Η σχέση του fDMS με το PDMS εκφράστηκε, όπως και στην περίπτωση των ερυθρών οίνων με το λόγο fDMS / (fDMS + PDMS). Με την παλαίωση των οίνων παρατηρούμε γραμμική αύξηση του λόγου fDMS / (fDMS + PDMS) που εξαρτάται από τον χρόνο παλαίωσης. Όπως και στην περίπτωση των ερυθρών οίνων υπάρχει αύξηση του λόγου fDMS / (fDMS + PDMS) όσο αυξάνονται τα χρόνια παλαίωσης, ανεξάρτητα από τις ποσότητες του fDMS και του PDMS.

Στους οίνους ροζέ συγκρίθηκαν δύο δεξαμενές οι οποίες παρουσίασαν μεγάλες διαφορές στις ποσότητες fDMS και PDMS (*§5.4.1.β & 5.4.2.β*). Δεν είναι ξεκάθαρο τι επηρέασε περισσότερο τις συγκεντρώσεις καθώς στη μια υπήρχε σε μικρό ποσοστό από 2^{η} ποικιλία σταφυλιών ενώ και οι δύο ζυμώθηκαν με διαφορετικές ζύμες. Οι αυξημένες συγκεντρώσει του fDMS και PDMS εντοπίστηκαν στη δεξαμενή Ακ2008Δ2 που αποτελούνταν αποκλειστικά από την ποικιλία Ξινόμαυρο και ζυμώθηκε με το στέλεχος VL1.

Στη συνέχεια συγκρίθηκαν οι δύο δεξαμενές (Ακ2008Δ1,Ακ2008Δ2) με το τελικό χαρμάνι των ροζέ οίνων της συγκεκριμένης χρονιάς, το οποίο αποτελούνταν σχεδόν αποκλειστικά από την ποικιλία Ξινόμαυρο και οι επιμέρους δεξαμενές που το αποτέλεσαν ζυμώθηκαν από διαφορετικές ζύμες. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του ελεύθερου DMS στο χαρμάνι κυμαίνεται περίπου στα ίδια επίπεδα με την δεξαμενή Ακ2008Δ1, σε αντίθεση με τη συγκέντρωση του δυνητικού DMS η οποία είναι περίπου 8 φορές μεγαλύτερη. Η διαπίστωση αυτή μας κάνει να πιθανολογούμε ότι η ποικιλία παίζει πρωτεύον ρόλο στην συγκέντρωση του PDMS, ενώ οι ζύμες επηρεάζουν κυρίως το fDMS.

Συνολικά, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έδειξαν ότι η ποικιλία Ξινόμαυρο παρουσιάζει αυξημένες ποσότητες ελεύθερου DMS τόσο σε ροζέ όσο και σε ερυθρούς οίνους σε σχέση με οίνους άλλων ποικιλιών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [1, 2, 3, 5, 8].

Παρατηρήθηκε ότι στα πρώτα χρόνια παλαίωσης οι συγκεντρώσεις του ελεύθερου DMS δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές μεταξύ τους και πιθανόν είναι ανεξάρτητες από το χρόνο παλαίωσης κατά τα πρώτα χρόνια αποθήκευσης. Ωστόσο, δείχνουν ότι αυξάνονται αισθητά μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα (7-8 χρόνια) στους ερυθρούς οίνους, καθώς για τους ροζέ οίνους δεν αναλύθηκαν παλαιωμένοι οίνοι. Πρακτικά η αύξηση αυτή δεν μας ενδιαφέρει για τους ροζέ οίνους οι οποίοι πρέπει να καταναλώνονται σε σύντομο χρονικό διάστημα από την χρονιά παραγωγής τους.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι τα πρώτα χρόνια το fDMS είναι ανεξάρτητο από το ολικό DMS, καθώς οίνοι με διαφορετικό ολικό DMS παρουσίαζαν συγκεντρώσεις fDMS χωρίς στατιστικές διαφορές. Όμως, το επίπεδο που φτάνει το fDMS εξαρτάται κυρίως από τις πρόδρομες που υπάρχουν στον οίνο και πιθανόν την ποικιλία.

Επίσης, παρατηρήθηκε ότι το fDMS είναι ανεξάρτητο από τον τύπο οίνου, και για τους ερυθρούς οίνους, από τον τύπο του εδάφους(αλκαλικό ή όξινο) και την ηλικία των πρέμνων (παλαιά ή νεαρά). Δεν ισχύει όμως το ίδιο για το PDMS που εξαρτάται από τον τύπο οίνου και από την ηλικία των πρέμνων.

Για να υπάρξει μια πιο εμπεριστατωμένη άποψη σχετικά με την πορεία του διμέθυλο σουλφιδίου, θα πρέπει να γίνουν αναλύσεις σε ίδιο κρασί που παλαιώνεται σε συγκεκριμένες συνθήκες, ώστε να απορριφθούν εξωτερικοί παράγοντες που έχουν αναφερθεί από άλλους ερευνητές ότι επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του fDMS. Ταυτόχρονα θα πρέπει να μελετηθούν και εξωτερικοί παράγοντες που επηρεάζουν την παρουσία του DMS στο Ξινόμαυρο ξεκινώντας από τον αμπελώνα μέχρι και την αποθήκευση, αλλά και ποιά είναι η σχέση μεταξύ του fDMS με το PDMS και από τι εξαρτάται. Με περαιτέρω έρευνα πιθανόν να δοθούν εξηγήσεις στο ότι η ουσία αυτή αλλά και οι πρόδρομές της υπάρχουν σε τόσο μεγάλες συγκεντρώσεις στη συγκεκριμένη ποικιλία.

Συνοψίζοντας, καταλήγουμε ότι το διμέθυλο σουλφίδιο παίζει σημαντικό ρόλο στο αρωματικό δυναμικό του Ξινόμαυρου και πιθανόν να αποτελεί χαρακτηριστικό ποικιλιακό άρωμα. Βέβαια το συμπέρασμα αυτό θα ήταν πιο ολοκληρωμένο αν γινόταν οργανοληπτική εξέταση των οίνων που αναλύθηκαν. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο το διμέθυλο σουλφίδιο μπορεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις να προκαλέσει ανεπιθύμητες οσμές και γενικότερα ανεπιθύμητο οργανοληπτικό χαρακτήρα [4, 3, 6, 7]. Σημαντικό θα ήταν, για την πορεία του Ξινόμαυρου, να ελεγχθεί η συγκέντρωση μέχρι την οποία είναι επιθυμητό για τους καταναλωτές και ίσως να προσδιορίσει τα χρόνια παλαίωσης που θα μπορούσαν να δώσουν το καλύτερο αρωματικό προφίλ της ποικιλίας, σε συνδυασμό βέβαια πάντα με τον ιδιαίτερα ταννικό του χαρακτήρα που χρειάζεται αρκετά χρόνια ωρίμανσης στην φιάλη για να γίνει πιο ισορροπημένο στην γεύση.

.

Βιβλιογραφία 6ου κεφαλαίου

[1] De Mora, S. J.; Knowles, S. J.; Eschenbruch, R.; Torrey, W. J. (**1987**). Dimethyl sulphide in some Australian red wines. Vitis, Vol 26, p 79-84.

[2] Fang Yu, Qian M. C., (**2005**). Sensitive quantification of sulfur compounds in wine by headspace solid-phase microextraction technique. *Journal of Chromatography A*. Vol 1080, p177–185.

[3] Ferreira A.C.S., Rodrigues P., Hogg T., De Pinho P.G. (**2003**) Influence of Some Technological Parameters on the Formation of Dimethyl Sulfide, 2-Mercaptoethanol, Methionol, and Dimethyl Sulfone in Port Wines. *J. Agric. Food Chem.* Vol 51, p727-732

[4] Jackson Ron S., (**2002**). *Wine tasting:a professional handbook.* Elsevier Academic Press. San Diego, California.

[5] López R., Lapeña A.C., Juan Cacho J., Ferreira V. (**2007**) Quantitative determination of wine highly volatile sulfur compounds by using automated headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection critical study and optimization of a new procedure. *Journal of Chromatography A*. Vol 1143, p 8–15

[6] Mestres M., Busto O., Guasch J.(**2000**) Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma *Journal of chromatography A.* Vol 881, p 569-581.

[7] Moreno-Arribas M.V., Polo M.C. (**2009**) *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA

[8] Segurel M.A., Razungles A.J., Riou Ch., Salees M., Baumes R.L., (**2004**). Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of Syrah and Grenache noir wines and estimation of its potential in grapes of these varieties. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 52, p 7084-7093.

[9] Spedding, D.J.; Raut, P.;(**1982**) The influence of dimethyl sulphide and carbon disulphide in the bouquet of wines. Vitis. Vol 21, p240-246.

[10] Marais J., (**1979**) Effect of storage time and temperature on the formation of dimethyl sulphide and on white wine quality. *Vitis* .Vol 18, p254-260

παράρτημα

Δείγματα οίνων που αναλύθηκαν

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ1992	60095	73152	0,82
	Ξ1992	15388	17049	0,90
	Ξ1992	15670	18222	0,86
PDMS	Ξ1992	1872	24287	0,08
	Ξ1992	2379	22414	0,11
	Ξ1992	2789	22333	0,12

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ1996	21313	24307	0,88
	Ξ1996	25914	34298	0,76
	Ξ1996	22601	27564	0,82
PDMS	Ξ1996	4620	20255	0,23
	Ξ1996	2963	19152	0,15
	Ξ1996	3024	17367	0,17

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ1997α	69256	22846	3,03
	Ξ1997α	69026	25289	2,73
	Ξ1997α	72278	24923	2,90
PDMS	Ξ1997α	4764	11284	0,42
	Ξ1997α	6227	17103	0,36
	Ξ1997α	6527	16735	0,39

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ1997β	35659	14372	2,48
	Ξ1997β	36119	16237	2,22
	Ξ1997β	33682	14333	2,35
PDMS	Ξ1997β	2774	21619	0,13
	Ξ1997β	2175	21398	0,10
	Ξ1997β	2625	24898	0,11

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ1999	81301	11674	6,96
	Ξ1999	116726	17694	6,60
	Ξ1999	107490	15854	6,78
PDMS	Ξ1999	15344	16638	0,92
	Ξ1999	11657	14044	0,83
	Ξ1999	22272	22902	0,97

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ2004	8830	24860	0,36
	Ξ2004	11367	28797	0,39
	Ξ2004	10723	28981	0,37
PDMS	Ξ2004	11286	26042	0,43
	Ξ2004	11121	26377	0,42
	Ξ2004	8834	23485	0,38

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ2005α	17375	23692	0,73
	Ξ2005α	15551	19214	0,81
	Ξ2005α	17491	22675	0,77
PDMS	Ξ2005α	9536	27642	0,34
	Ξ2005α	8017	25587	0,31
	Ξ2005α	7839	24513	0,32

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ2005β	7561	9679	0,78
	Ξ2005β	4686	6716	0,70
	Ξ2005β	5817	7867	0,74
PDMS	Ξ2005β	7325	13161	0,56
	Ξ2005β	8030	15342	0,52
	Ξ2005β	6680	12659	0,53

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ2005γ	5115	4480	1,14
	Ξ2005γ	4250	3246	1,31
	Ξ2005γ	5298	4323	1,23
PDMS	Ξ2005γ	4698	7234	0,65
	Ξ2005γ	7415	10505	0,71
	Ξ2005γ	8665	11011	0,79

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ2006α	11104	9830	1,13
	Ξ2006α	8881	9248	0,96
	Ξ2006α	9765	9345	1,04
PDMS	Ξ2006α	7073	13205	0,54
	Ξ2006α	7452	14482	0,51
	Ξ2006α	6004	12609	0,48

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ2006β	8015	5507	1,46
	Ξ2006β	5479	2923	1,87
	Ξ2006β	5783	3484	1,66
PDMS	Ξ2006β	7485	8465	0,88
	Ξ2006β	7355	7570	0,97
	Ξ2006β	8977	9072	0,99

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ2008ΠΟ-Δ1	7504	17641	0,43
	Ξ2008ΠΟ-Δ1	7419	17907	0,41
	Ξ2008ΠΟ-Δ1	7787	19896	0,39
PDMS	Ξ2008ΠΟ-Δ1	11835	20852	0,57
	Ξ2008ΠΟ-Δ1	11019	18794	0,59
	Ξ2008ΠΟ-Δ1	14398	24543	0,59

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ2008ΠΑ-Δ2	9386	11254	0,83
	Ξ2008ΠΑ-Δ2	7246	9027	0,80
	Ξ2008ΠΑ-Δ2	7818	10540	0,74
PDMS	Ξ2008ΠΑ-Δ2	38260	35434	1,08
	Ξ2008ΠΑ-Δ2	38988	35846	1,09
	Ξ2008ΠΑ-Δ2	35846	32797	1,09

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ2008ΝΟ-Δ3	10758	8593	1,25
	Ξ2008ΝΟ-Δ3	10523	10138	1,04
	Ξ2008ΝΟ-Δ3	6302	5480	1,15
PDMS	Ξ2008ΝΟ-Δ3	51899	29698	1,75
	Ξ2008ΝΟ-Δ3	49384	30740	1,61
	Ξ2008ΝΟ-Δ3	29080	19475	1,49

Ερυθρός οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ξ2008ΝΑ-Δ4	9418	16314	0,58
	Ξ2008ΝΑ-Δ4	8763	14368	0,61
	Ξ2008ΝΑ-Δ4	8018	14951	0,54
PDMS	Ξ2008ΝΑ-Δ4	16598	16372	1,01
	Ξ2008ΝΑ-Δ4	26083	26254	0,99
	Ξ2008ΝΑ-Δ4	24872	24916	1,00

Ροζέ οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ακ2006	29830	22342	1,34
	Ακ2006	29626	23520	1,26
	Ακ2006	30556	25414	1,20
PDMS	Ακ2006	31635	27292	1,16
	Ακ2006	35010	27585	1,27
	Ακ2006	40565	37768	1,07

Ροζέ οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ακ2007	28243	20360	1,39
	Ακ2007	25644	19522	1,31
	Ακ2007	29196	19322	1,51
PDMS	Ακ2007	110162	17541	6,28
	Ακ2007	113859	20176	5,64
	Ακ2007	143136	26169	5,47

Ροζέ οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ακ2008Δ	6744	21027	0,32
	Ακ2008Δ	5661	17702	0,32
	Ακ2008Δ	6120	20415	0,30
PDMS	Ακ2008Δ	42223	6626	6,37
	Ακ2008Δ	40013	6219	6,43
	Ακ2008Δ	55595	7553	7,36

Ροζέ οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ακ2008Δ1	2204	10353	0,21
	Ακ2008Δ1	5103	23559	0,22
	Ακ2008Δ1	4356	21549	0,20
PDMS	Ακ2008Δ1	16199	27056	0,60
	Ακ2008Δ1	15388	24696	0,62
	Ακ2008Δ1	16113	26028	0,62

Ροζέ οίνος		απορροφήσεις		
	δείγμα	ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
fDMS	Ακ2008Δ2	24857	26417	0,94
	Ακ2008Δ2	25006	26957	0,93
	Ακ2008Δ2	15524	18003	0,86
PDMS	Ακ2008Δ2	113649	27179	4,18
	Ακ2008Δ2	94409	23832	3,96
	Ακ2008Δ2	77006	20023	3,85

Παράμετροι που ελέγχθηκαν

Σύγκριση όγκου	δείγμα	απορροφήσεις ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
Όγκος 25ml	vol25	154614	75532	2,05
	vol25	144647	74408	1,94
	vol25	155513	77847	2,00
Όγκος 20ml	vol20	82783	43823	1,89
	vol20	112260	53842	2,08
	vol20	127535	64819	1,97

Σύγκριση ινών	δείγμα	απορροφήσεις ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
CAR/PDMS	C/P	69256	22846	3,03
	C/P	69026	25289	2,73
	C/P	72278	24923	2,90
DVB/CAR/PDMS	D/C/P	81120	22546	3,60
	D/C/P	89065	26949	3,30
	D/C/P	87076	25399	3,43

Σύγκριση χρόνου εκχύλισης	δείγμα	απορροφήσεις ιόν 62	ιόν 68	λόγος 62/68
20min	20min	21918	8689	2,52
	20min	33009	9653	3,42
	20min	28735	12345	2,33
30min	30min	69256	22846	3,03
	30min	69026	25289	2,73
	30min	72278	24923	2,90
40min	40min	40235	10955	3,67
	40min	36698	8567	4,28
	40min	52456	12613	4,16