

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ



Χημεία Οίνων και Ποτών
Προέλευση και προσδιορισμός βασικών ενώσεων

Dr. Αντνάν Σεχάντε

Χημικός

Βασίλειος Νικολού

Χημικός - οινολόγος

ΑΘΗΝΑ 2021

ΩΡΙΜΑΝΣΗ

Η αξιολόγηση της ωριμότητας των σταφυλιών καθώς και η ποιότητα των σταφυλιών, είναι καθοριστικής σημασίας στην Οινοποίηση. Κριτήριο της διαμόρφωσης των τιμών των σταφυλιών για τον παραγωγό, πολλές φορές είναι η επιθυμητή **Τεχνολογική Ωριμότητα** των σταφυλιών και η υγιεινή τους κατάσταση, για τον συγκεκριμένο τύπο οίνου.

Η τεχνολογική ωριμότητα των σταφυλιών είναι μια έκφραση η οποία συνδέεται, με την ικανότητα της ποικίλας να ωριμάζει σε μια χρονική περίοδο, και αντιστοιχεί στη στιγμή κατά την οποία το σταφύλι μιας ποικίλας δίνει γλεύκος με κατάλληλη χημική σύσταση, για τον τύπο κρασιού που πρόκειται να παραχθεί, αξιοποιώντας στο μέγιστο βαθμό τη φυσική σύνθεση των συστατικών των σταφυλιών, καθώς επίσης και τη διαχείριση τους στη οινοποίηση. Έτσι από την ίδια ποικιλία μπορούμε να επιλέξουμε διαφορετικές φάσεις ωρίμανσης για την παραγωγή π.χ. αφρώδους οίνου ή ξηρού οίνου ή γλυκού οίνου

• Η ωρίμανση του σταφυλιού περνά από διάφορα στάδια-περιόδους:

1. Στο πρώτο στάδιο, η ρόγα είναι πράσινη από την παρουσία της χλωροφύλλης, ενώ η γεύση της έντονα ξινή, λόγω αυξημένης περιεκτικότητας σε οξέα. Αυτή την περίοδο η ρόγα είναι μικρή. Τα περιεχόμενα οξέα (τα κυριότερα είναι το μηλικό και το τρυγικό) ανέρχονται σε 20g/1000g σταφυλιού και τα σάκχαρα απαντούν στα ίδια περίπου ποσοστά.

2. Κατά τη δεύτερη περίοδο, η ρόγα αλλάζει χρώμα, αυξάνεται σημαντικά ο όγκος της και γίνεται πιο μαλακή. Οι ερυθρές χρωστικές κάνουν την εμφάνισή τους στις ερυθρές ποικιλίες, ενώ δημιουργούνται και οι χρωστικές των λευκών ποικιλιών. Έχουμε απότομη μείωση της οξύτητας και αύξηση της συγκέντρωσης των σακχάρων.

3. Στην τρίτη περίοδο, το σταφύλι ωριμάζει στην τελική του μορφή. Εδώ παρατηρείται αυξημένη περιεκτικότητα σε σάκχαρα και μειωμένη σε οξέα. Η μέση

περιεκτικότητα σε σάκχαρα στο στάδιο αυτό είναι 200g/1000g σταφυλιού. Ο λόγος

τρυγικού/μηλικού γίνεται μεγαλύτερος από τη μονάδα. Στις θερμές περιοχές όπου δεν ευνοούνται υψηλές οξύτητες, ο τρυγητός επιβάλλεται να γίνεται πρώιμα, δηλαδή πριν φθάσουμε στο μέγιστο της περιεκτικότητας των σακχάρων, ενώ αντιθέτως στις ψυχρές περιοχές όψιμα, έτσι ώστε να έχουμε μείωση των οξέων και αύξηση των σακχάρων στα επιθυμητά επίπεδα.

• Η ωρίμανση δεν ορίζεται μόνο από τα περιεχόμενα σάκχαρα και οξέα, αλλά ορισμένες φορές καθορίζεται και από τα φαινολικά ή/και αρωματικά συστατικά, που φθάνουν στο μέγιστο σε διαφορετικές χρονικές περιόδους, αφού προέρχονται από διαφορετικούς μηχανισμούς.

- Σαν δείκτη ωρίμανσης συνήθως ορίζεται ο λόγος σακχάρων/οξέων ή το πηλίκο της συγκέντρωσης του τρυγικού προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων τρυγικού και μηλικού, το οποίο πρέπει να πλησιάζει τη μονάδα.

4. Μετά το στάδιο της ωρίμανσης έχουμε το στάδιο της υπερωρίμανσης. Ο χυμός συμπυκνώνεται λόγω απώλειας νερού, ενώ οι ανταλλαγές συστατικών της ρόγας με το υπόλοιπο φυτό είναι ανύπαρκτες. Η υπερωρίμανση είναι δυνατόν να γίνει με φυσικό, τεχνητό ή και βιολογικό τρόπο.

- Η φυσική υπερωρίμανση γίνεται με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα υπερώριμα σταφύλια περιέχουν συνήθως 10-15% περισσότερο σάκχαρο και χρησιμοποιούνται κυρίως για παρασκευή γλυκών κρασιών.

- Η τεχνητή υπερωρίμανση επιτυγχάνεται με θερμική επεξεργασία. Σε θερμοκρασίες <math><45\text{ }^{\circ}\text{C}</math> έχουμε υπερωρίμανση, σε θερμοκρασίες $45-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ έχουμε υπερωρίμανση και συμπύκνωση, ενώ σε θερμοκρασίες $>50\text{ }^{\circ}\text{C}$ συμπύκνωση.

- Η βιολογική υπερωρίμανση επιτυγχάνεται με την ανάπτυξη του μύκητα *Botrytis cinerea*. Ο μύκητας αυτός εμφανίζεται στο τέλος της ωρίμανσης στην επιφάνεια του σταφυλιού και σχηματίζει κηλίδες. Στη συνέχεια διεισδύει κάτω από την φλούδα και με την πάροδο του χρόνου καλύπτει όλη τη ρόγα, η οποία αλλάζει χρώμα.

Αξιολόγηση της τεχνολογικής ωριμότητας - τρύγος

Τα σταφύλια όσο ωριμάζουν αποκτούν χρώμα και γλυκύτητα. Η κατάλληλη ώρα της ωρίμασης και του τρύγου του σταφυλιού φτάνει όταν οι ρώγες αποκτήσουν το επιθυμητό χρώμα και άρωμα, καθώς και την κατάλληλη αναλογία σακχάρων και οξέων για τον τύπο κρασιού που πρόκειται να παραχθεί. Η αξιολόγηση των παραπάνω και η απόφαση για τρύγο γίνεται κατόπιν αναλύσεων δειγμάτων. Τα δείγματα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικά. Η δειγματοληψία των ραγών είναι δύσκολη, λόγω του απαιτούμενου για αυτήν χρόνου και της χημικής διαφοροποίησης των ραγών στο ίδιο σταφύλι. Η χημική σύσταση των ραγών ποικίλει ανάλογα με τη θέση τους πάνω στον βόστρυχο, την πυκνότητα των ραγών την θέση του φυτού στον αμπελώνα. Ωστόσο, η σωστή δειγματοληψία των ραγών, μπορεί να προσφέρει μια ακριβή εικόνα της ωρίμανσης στο αμπελώνα.

Το τσαμπί του σταφυλιού αποτελείται από το κοτσάνι και τις ρώγες. Οι ρώγες αποτελούνται από το φλοιό, τη σάρκα και τα κουκούτσια. Κάθε ένα από αυτά τα μέρη έχει διαφορετική χημική σύσταση και διαφορετική διαδικασία και ρυθμούς ωρίμανσης.

Στο φλοιό περιέχονται ανθοκυάνες και τανίνες μικρού μοριακού βάρους και αρωματικές ουσίες.

- Στη σάρκα αποθηκεύεται το νερό, αλλά κυρίως τα σάκχαρα, τα οξέα, τα ανόργανα άλατα και οι βιταμίνες.
- Τα κουκούτσια είναι πλούσια σε τανίνες και πικρά έλαια.
- Το κοτσάνι έχει υψηλή περιεκτικότητα σε τανίνες.

Άρα η ωριμότητα κάθε μέρους από τα παραπάνω εξαρτάται από την παραγωγή των ουσιών που περιέχονται σε αυτό.

Επομένως η ωριμότητα των σταφυλιών είναι σαφώς ένα πολυπαραγοντικό φαινόμενο και πρέπει να εξεταστεί σε σχετική και όχι σε απόλυτη βάση.

Γευστικά και αρωματικά συστατικά του γλεύκους

Το άρωμα και η γεύση του οίνου, προκύπτουν από μια σειρά χημικών και φυσικοχημικών μετατροπών που συμβαίνουν στα διάφορα στάδια της ωρίμανσης των σταφυλιών ενώ συνεχίζονται κατά την οινοποίηση και την ωρίμανση των οίνων. Καθώς ωριμάζουν τα σταφύλια, το άρωμα εξελίσσεται από πράσινους ανώριμους τόνους σε πιο σύνθετα χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης ποικιλίας. Η αρωματική εκτίμηση του γλεύκους, μπορεί να αποτελέσει ένα στυλιστικό εργαλείο προκειμένου να εκτιμηθεί η δυναμική της ποικιλίας. Αν οι απαιτήσεις του Οινοποιού για περισσότερο άρωμα είναι αυξημένες, τότε πρέπει να καθυστερήσει τον τρυγητό.

Σύσταση του γλεύκους

Το γλεύκος αποτελείται από το περιεχόμενο της ράγας (ρώγας) μετά την αφαίρεση το φλοιού και τα γίγαρτα. Έχει ειδικό βάρος 1,070-1,120. Η σύνθεση του αποτελείται από:

Νερό 700-800 g/L, **σάκχαρα** (υδατάνθρακες) 170-300 g/L κυρίως γλυκόζη και φρουκτόζη, και ζαχαρόζη 1-3 g/L.

Οξέα : Κυρίως τρυγικό, μηλικό και κιτρικό. Υπάρχουν όξινα και ουδέτερα άλατα όπως το όξινο τρυγικό κάλιο και το τρυγικό ασβέστιο. Υπάρχουν και άλλα οξέα σε πολύ μικρές ποσότητες τα οποία θα αναφερθούν σε παρακάτω κεφάλαια.

Ανόργανα ιόντα: K^+ , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ και Si.

Αζωτούχες ύλες: Διαλυμένο άζωτο, αμμωνιακά, αμινοξέα και πεπτίδια.

Χρωστικές : Ανθοκυάνες: Έχουν ερυθρό χρώμα σε όξινο περιβάλλον και κυανό ή ιώδες σε λιγότερο όξινο. **Δεσμικές ύλες:** Προσδίδουν κίτρινο χρώμα και στυφή γεύση. Προσδίδουν κίτρινο χρώμα στους λευκούς οίνους και κεραμιδί στους ερυθρούς (καταβυθίζονται ανθοκυάνες).

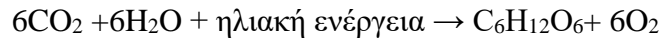
Πηκτινικές ύλες (πηκτίνες) Αποτελούνται από γαλακτουρονικό οξύ, ενώ υπάρχουν θέσεις εστεροποίησης με μεθανόλη. Δρουν ως προστατευτικά κολλοειδή. Στον οίνο υπάρχουν λίγες πηκτινικές ύλες.

Αρωματικές ουσίες.

Ένζυμα Οξειδάσες: πολυφαινυλοξειδάση, λακάση. Πηκτινολυτικά ένζυμα, πρωτεϊνάσες, ιμπερτάσες, υπεροξειδάσες.

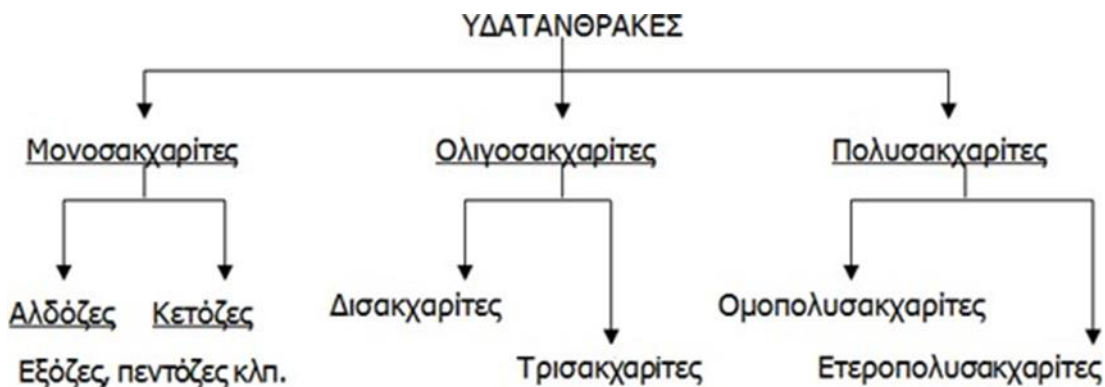
ΣΑΚΧΑΡΑ - ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι υδατάνθρακες είναι η μεγαλύτερη κατηγορία οργανικών ενώσεων που εντοπίζεται στους ζωντανούς οργανισμούς. Αποτελούν προϊόντα της **φωτοσύνθεσης**, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Οι υδατάνθρακες «καλούνται και **σακχαρίτες** ή, εάν είναι σχετικά μικροί, **σάκχαρα**», αποτελούν μια σημαντική πηγή μεταβολικής ενέργειας για τα φυτά και για τα ζώα που έχουν ως βάση τους τη φυτική διατροφή. Οι υδατάνθρακες χρησιμεύουν επίσης ως δομικό υλικό (κυτταρίνη), ως συστατικό του μορίου μεταφοράς ενέργειας, του ATP δηλαδή, ως περιοχές αναγνώρισης στις επιφάνειες των κυττάρων και τέλος ως ένα από τρία απαραίτητα συστατικά του DNA και RNA. Εμπλέκονται σε δεκάδες βιοχημικές μεταβολές των οργανισμών και επιτελούν ποικίλες λειτουργίες στους οργανισμούς. Η γλυκόζη ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) είναι ο υδατάνθρακας που συνθέτουν τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης ώστε να δεσμεύσουν την ηλιακή ενέργεια και να την χρησιμοποιήσουν για τις δικές τους ανάγκες.

Οι υδατάνθρακες ή σάκχαρα ταξινομούνται με βάση το μέγεθος του μορίου τους σε τρεις κατηγορίες: Μονοσακχαρίτες, ολιγοσακχαρίτες και πολυσακχαρίτες όπως φαίνεται παρακάτω:



Μονοσακχαρίτες είναι οι υδατάνθρακες που αποτελούνται από ένα μόριο σακχάρου. Διακρίνονται σε τριόζες, τετρόζες, πεντόζες, εξόζες κλπ. ανάλογα εάν έχουν 3C, 4C, 5C, 6C κλπ. Οι σημαντικότεροι είναι όσοι έχουν πέντε ή έξι άτομα άνθρακα. Οι πιο γνωστοί μονοσακχαρίτες είναι η γλυκόζη και η φρουκτόζη.

Ολιγοσακχαρίτες είναι ενώσεις που προκύπτουν από την ένωση δύο έως δέκα μονοσακχαριτών που συνδέονται με γλυκοζιτικούς δεσμούς. Διακρίνονται σε δι-, τρι- τετρα - κ.λπ. - σακχαρίτες με σπουδαιότερους τους δισακχαρίτες εξοζών, με τη ζάχαρη ή σακχαρόζη να είναι ο πιο γνωστός δισακχαρίτης.

Πολυσακχαρίτες είναι πολυμερή μονοσακχαριτών, αποτελούνται από χιλιάδες μονοσακχαρίτες και διακρίνονται σε ομοπολυσακχαρίτες όταν αποτελούνται μόνον από ίδιους μονοσακχαρίτες και σε ετεροπολυσακχαρίτες όταν περιέχουν διαφορετικούς μονοσακχαρίτες ή και παράγωγα μονοσακχαριτών. Η υδρόλυσή τους δίνει τους μονοσακχαρίτες από τους οποίους αποτελούνται, τέτοια μόρια είναι το άμυλο και η κυτταρίνη.

Οι Υδατάνθρακες διακρίνονται σε αλδόζες που είναι πολυϋδρόξυ-αλδεΐδες, και κετόζες που είναι πολυϋδρόξυ-κετόνες. Οι αλδόζες έχουν χαρακτηριστική κατάληξη –οζη (π.χ. γλυκόζη) και οι κετόζες την κατάληξη –ουλόζη (π.χ. ριβουλόζη) εκτός από τις εξο-κετόζες που διατηρούν την κατάληξη –οζη (π.χ. φρουκτόζη).

Τα σάκχαρα του γλεύκους και του οίνου

Η συνολική ποσότητα των σακχάρων του γλεύκους, κυμαίνεται από 150 μέχρι 300 g/L, και αποτελείται κυρίως από, σχεδόν ισομοριακό, μίγμα D-γλυκόζης και D-φρουκτόζης. Σε ελάχιστες ποσότητες, υπάρχει και η D-γαλακτόζη (0,1 g/L), η σακχαρόζη (0,3 g/L) και πεντόζες (αραβινόζη, ξυλόζη, ριβόζη κ.α.). Σε οίνους και γλεύκη, υπάρχουν επίσης σε μικρές ποσότητες διάφοροι δισακχαρίτες όπως **μαλτόζη, λακτόζη** (αναγωγικά σάκχαρα), **ραφινόζη τρεχαλόζη και σακχαρόζη** (μη αναγωγικά σάκχαρα).

Η **σακχαρόζη** συσσωρεύεται στα φύλλα της αμπέλου εξαιτίας της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, αλλά στα γλεύκη, λόγω της ιμβερτάσης, υδρολύεται σε γλυκόζη και φρουκτόζη. Επομένως η σακχαρόζη δεν πρέπει να υπάρχει στους οίνους, εκτός και αν έχει προστεθεί παράνομα για αύξηση αλκοολικού βαθμού.

Η τρεχαλόζη δεν υπάρχει στο γλεύκος, αλλά μόνο στους οίνους διότι παράγεται κατά την διάρκεια αυτόλυσης των κυττάρων στο τέλος της αλκοολικής ζύμωσης.

Τα μη ζυμώσιμα αναγωγικά σάκχαρα του γλεύκους και του οίνου αποτελούνται από πεντόζες σε συγκεντρώσεις 0,3 ως σπάνια 2 g/L.

D-αραβινόζη 300-1000 mg/L,

D-ριβόζη 100-500 mg/L,

D-ξυλόζη 100 mg/L,

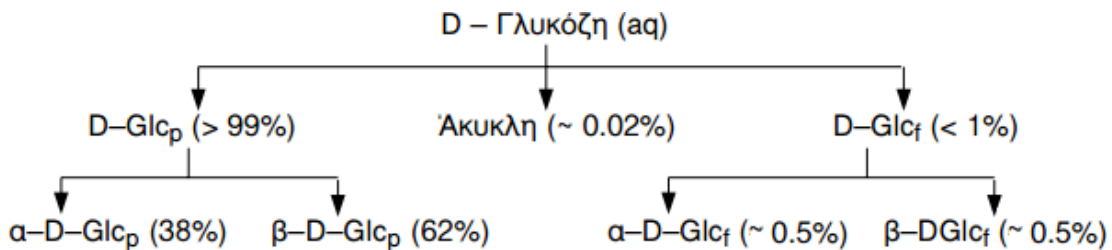
Ανάλογα με την περιεκτικότητα των σακχάρων που περιέχει ο οίνος χαρακτηρίζεται :

Οίνος ξηρός (sec)	Ανάγοντα σάκχαρα < 2g/l
Οίνος ημίξηρος (demi-sec)	Ανάγοντα σάκχαρα (2 — 18)g/l
Οίνος ημίγλυκος (demi-doux)	Ανάγοντα σάκχαρα (18 — 40) g/l
Οίνος γλυκός (doux)	Ανάγοντα σάκχαρα > 40 g/l

Παρακάτω αναφέρονται τα πιο σημαντικά σάκχαρα του γλεύκους και του οίνου:

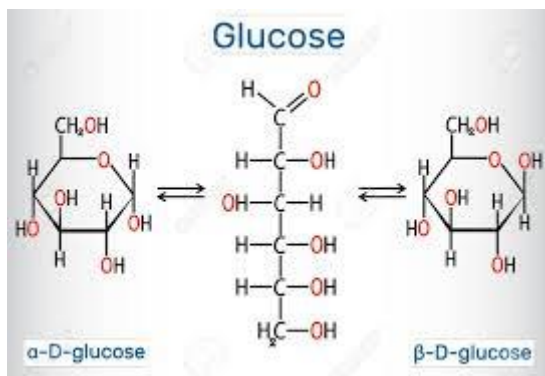
Γλυκόζη

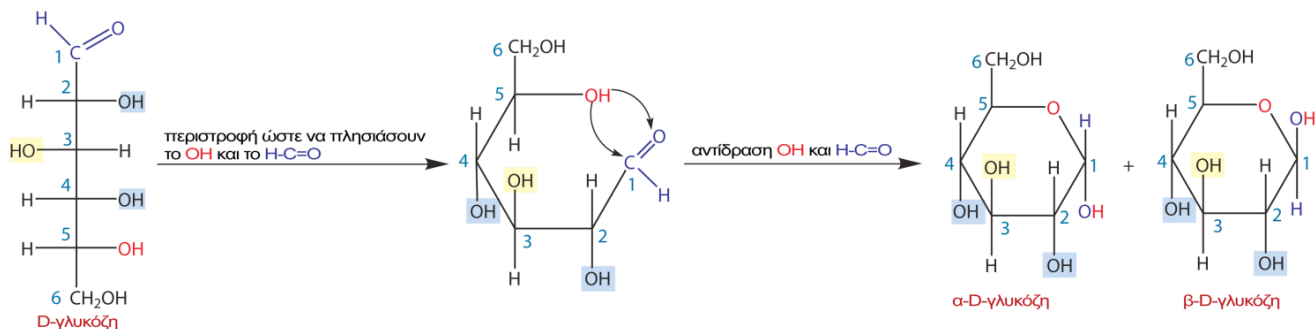
Σε υδατικό διάλυμα η γλυκόζη εμφανίζεται κυρίως σαν D (+) πυρανόζη (> 99%) και συνυπάρχει και ένα μικρό ποσοστό D (+) φουρανόζης (< 1 %) και ελάχιστο σε άκυκλη μορφή (0.02 %). Η D (+) γλυκόζη κατανέμεται σε 38% α-ανωμερές και σε 62% β-ανωμερές ενώ η D (+) φουρανόζη κατανέμεται σε 0.5% α-, και σε 0.5% β-ανωμερές. Οι καθαρές ανωμερείς μορφές είναι απομονώσιμες μόνο σε κρυσταλλική μορφή.



Σχήμα: Κατανομή των μορφών της γλυκόζης σε υδατικό διάλυμα (aq)

Η κυκλική δομή της D-γλυκόζης σχηματίζεται από την αντίδραση του OH του C-5 με την αλδεΐδομάδα CH=O.



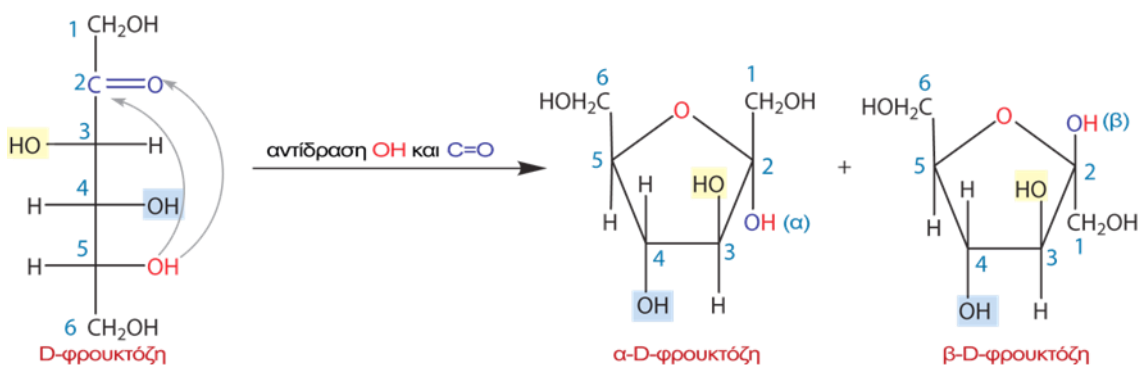


Φρουκτόζη

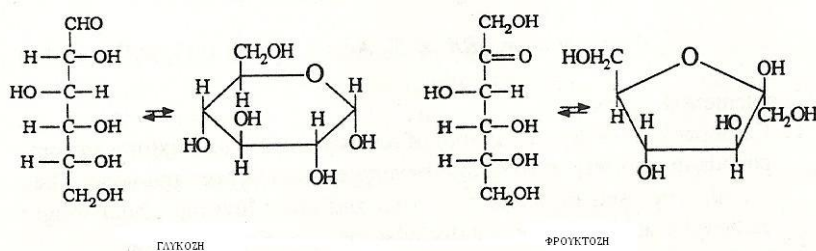
Η φρουκτόζη είναι κετόζη, συντακτικά ισομερής της γλυκόζης. Είναι συστατικό της σουκρόζης της κοινής ζάχαρης και είναι δομικός λίθος του ομοπολυσακχαρίτη ινουλίνη.

Η D-φρουκτόζη παρουσιάζει μεγαλύτερη γλυκύτητα από τα άλλα ζάχαρα. Ζαχαρόζη=1, φρουκτόζη=1.73, γλυκόζη=0.74, αραβινόζη=0.40, γι' αυτό χρησιμοποιείται σε διαιτητικά προϊόντα. Η D-φρουκτόζη ελεύθερη συναντάται συνήθως σαν πυρανόζη, ενώ σε παράγωγα σαν φουρανόζη.

Η φρουκτόζη σχηματίζει πενταμελή κυκλικό δακτύλιο από την αντίδραση του OH του C-5 με την κετονομάδα (C=O). Στην κυκλική μορφή της φρουκτόζης ο ανωμερικός άνθρακας είναι ο C2.



Η γλυκόζη και η φρουκτόζη βρίσκονται σε ισομερείς μορφές ανοικτής και κλειστής αλυσίδας.(δίνουν τις τυπικές αντιδράσεις των αλδευδών και κετονών):

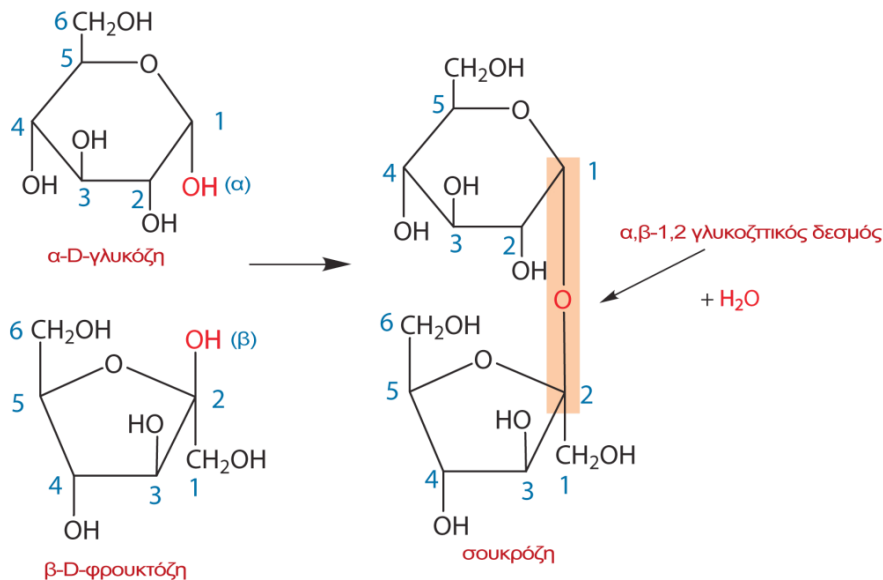


Στα πράσινα σταφύλια η γλυκόζη υπερισχύει της φρουκτόζης, ενώ με την ωρίμανση αυξάνει η αναλογία της φρουκτόζης έτσι ώστε στα ώριμα σταφύλια η γλυκόζη και η φρουκτόζη να

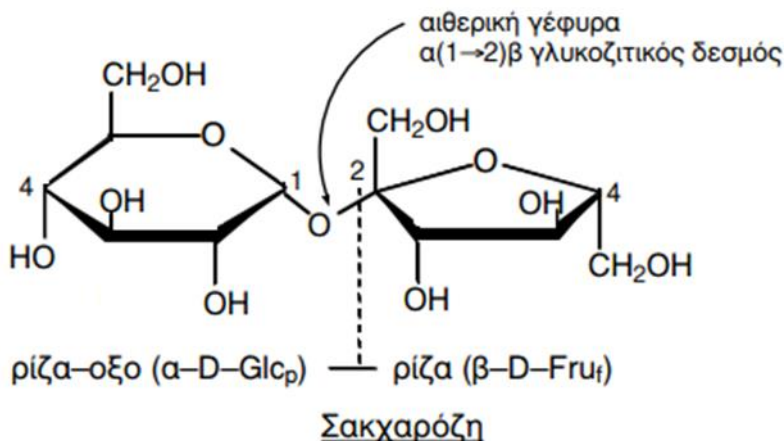
συνυπάρχουν σχεδόν σε ίδια αναλογία 1:1 για συγκέντρωση σακχάρων 100g/l. Κλιματικές συνθήκες κατά την ωρίμανση των σταφυλιών μπορεί να επηρεάσουν την αναλογία των σακχάρων γλυκόζης-φρουκτόζης: η αναλογία 1:1 μειώνεται σε θερμές περιόδους(1:1,4) και αυξάνεται σε ψυχρές(1,45:1) (Hawker 1967a). Επίσης με τη εξέλιξη της ωρίμανσης η αναλογία γλυκόζης φρουκτόζης μειώνεται. Η αναλογία των αναγόντων σακχάρων έχει επίδραση στη αλκοολική ζύμωση: Για συγκέντρωση σακχάρων μεταξύ 170 και 200 g/l η γλυκόζη αναφέρεται ότι ζυμώνεται ταχύτερα ενώ σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σακχάρων (> 250g/l) ζυμώνεται περισσότερο η φρουκτόζη. Μεταξύ 200 και 250 g/l και τα δύο σάκχαρα ζυμώνονται ισόποσα(Kunkee and Amerine 1970). Η αναλογία γλυκόζης- φρουκτόζης μειώνεται κατά τη ζύμωση από 1:1 στην αρχή σε 1:4 στο τέλος της ζύμωσης (Reynaud1984). Καθώς η φρουκτόζη έχει διπλάσια γλυκύτητα σε σχέση με τη γλυκόζη γίνεται αντιληπτό πως η αναλογία των σακχάρων γλυκόζης/φρουκτόζης επηρεάζει τη γλυκύτητα του γλεύκους ή του οίνου.

Σακχαρόζη ή καλαμοσάκχαρο

Η σακχαρόζη ή σουκρόζη είναι ένας δισακχαρίτης του οποίου το μόριο αποτελεί



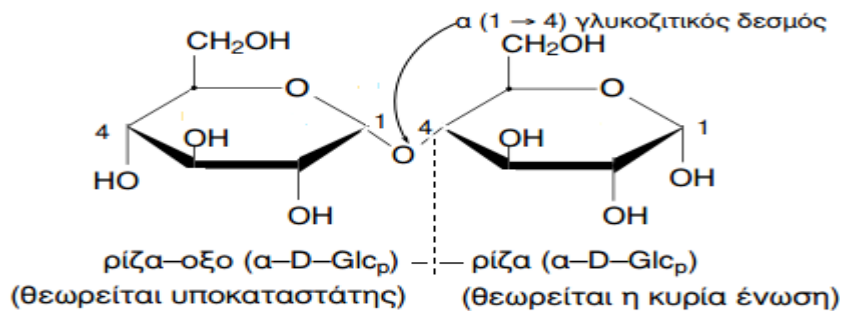
από ένα μόριο γλυκόζης α-D-Glc_p, και ένα μόριο φρουκτόζης β-D-Fru_f, ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό α(1→2)β, και από το μέρος της γλυκόζης, από τον 1-C, και από το μέρος της φρουκτόζης, από τον 2-C. Επομένως η σακχαρόζη δεν είναι ανάγον σάκχαρο.



Η σακχαρόζη είναι το τρίτο σημαντικότερο σάκχαρο στο γλεύκος με συγκέντρωση 2 – 10 g/l (Hawker 1976). Η **σακχαρόζη** συσσωρεύεται στα φύλλα της αμπέλου εξαιτίας της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, αλλά στα γλεύκη, λόγω της ιμβερτάσης, υδρολύεται σε γλυκόζη και φρουκτόζη. Κατά τη ζύμωση η σακχαρόζη υδρολύεται, από τα ένζυμα που παράγουν οι ζυμομύκητες, στα μονομερή σάκχαρα γλυκόζη και φρουκτόζη.

Μαλτόζη

Η μαλτόζη είναι δισακχαρίτης, το μόριο του οποίου αποτελείται από δύο μόρια γλυκόζης ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό α (1 → 4) μεταξύ του 1-C, του ενός μορίου και του 4-C του δεύτερου μορίου. Όταν τα δύο μόρια της γλυκόζης είναι α-, τότε προκύπτει η **α-μαλτόζη**, ενώ όταν το πρώτο μόριο είναι α-, και το δεύτερο είναι β-, τότε προκύπτει η β-μαλτόζη.

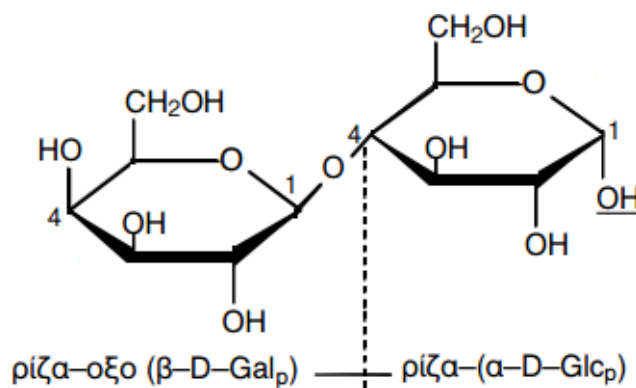


α-Μαλτόζη

Η μαλτόζη είναι ανάγον σάκχαρο γιατί διαθέτει ελεύθερο ημιακεταλικό -OH και δίνει τις αντιδράσεις του.

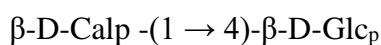
Λακτόζη ή γαλακτοσάκχαρο

Η λακτόζη είναι δισακχαρίτης και το μόριο της αποτελείται από ένα μόριο γαλακτόζης, β-D-Glc_p, και ένα μόριο γλυκόζης, α-D-Glc_p, ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό, β (1 → 4), μεταξύ του 1-C της γαλακτόζης και του 4-C της γλυκόζης.



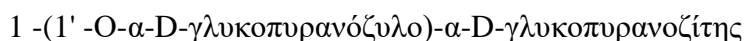
α-Λακτόζη

Η λακτόζη είναι ανάγον σάκχαρο γιατί έχει ελεύθερο ημιακεταλικό -OH, και δίνει τις αντιδράσεις του. Η λακτόζη είναι το κύριο σάκχαρο του γάλακτος, από όπου και πήρε το όνομά της. Είναι γνωστή επίσης και η μορφή της **β-λακτόζης**, στην οποία η γλυκόζη είναι β-D-γλυκόζη :



Τρεαλόζη ή Τρεχαλόζη

Η τρεαλόζη είναι μη ανάγον διασακχαρίτης αποτελούμενος από δύο μόρια γλυκόζης, α-D-Glc_p, ενωμένα με α(1→1)α γλυκοζιτικό δεσμό, με ονομασία :



Πολυζαχαρίτες

Πηκτινικές ουσίες, πηκτίνες και κόμμεα. Οι πηκτινικές ύλες προέρχονται από τη σταφυλόμαζα. Κατά την οινοποίηση και την αλκοολική ζύμωση διασπώνται και καθιζάνουν, σχηματίζοντας ένα ζελατινώδες ίζημα. Έτσι, στους οίνους βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα, όπως 3 g/L, ενώ στο γλεύκος βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα, όπως 15 g/L.

Πηκτίνες

Οι **πηκτίνες** είναι ετεροπολυσακχαρίτες με δομική μονάδα το πολυγαλακτουρονικό οξύ που έχει ένα μέρος των καρβοξυλίων του εστεροποιημένο με μεθυλομάδα, ενώ οι δομικές μονάδες του ενώνονται μεταξύ τους με γλυκοζιτικούς δεσμούς α-[1-4]. Οι εστεροποιημένες ομάδες των πηκτινών υδρολύονται με την καταλυτική δράση των πηκτινομεθυλεστερασών και ελευθερώνεται μεθανόλη. Οι πηκτίνες περιέχονται στις κυτταρικές μεμβράνες του σταφυλιού, και μετά το σπάσιμο των ραγών υδρολύονται ενζυμικά.

Κόμμεα ή γόμμες (Οζάνες)

Είναι πολυμερισμένοι ανυδρίτες πεντοζών ή εξοζών. Έχουν τύπο $n(C_5H_{10}O_5) - n H_2O$ ή $n(C_6H_{12}O_6) - n H_2O$. Τα συνήθη κόμμεα στους οίνους είναι οι αραβάνες (από αραβινόζη) που είναι οι πιο κύριες, οι ραμνάνες (από ραμνόζη), οι ξυλάνες (από ξυλόζη), οι φρουκτοζάνες (από φρουκτόζη), οι γαλακτάνες (από γαλακτόζη) και οι μαννάνες (από μανόζη). Υδρολύονται στους μονοσακχαρίτες τους που αποτελούν μέρος των αναγωγικών ζαχάρων των οίνων. Τα κόμμεα διακρίνονται σε **ουδέτερα** που αποτελούνται μόνο από μονασακχαρίτες, και σε **όξινα** που περιέχουν και γαλακτουρονικό οξύ. Η δεξτράνη είναι κόμμι από γλυκόζη. Προέρχεται από την αποικοδόμηση της κυτταρίνης από τον μύκητα *Botrytis cinerea*. Έτσι βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε γλεύκη από σταφύλια που έχουν προσβληθεί από τον μύκητα. Η δεξτράνη είναι προστατευτικό κολλοειδές. Σε αλκοολικό περιβάλλον σχηματίζει χαρακτηριστικά νήματα (λεπτή μεμβράνη), και δημιουργεί προβλήματα στη διήθηση και την διαύγαση του οίνου. Γενικά, οι πηκτινικές ουσίες

προκαλούν θολώματα και εμποδίζουν την διαύγαση των οίνων. Για την αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος χρησιμοποιούνται πηκτινολυτικά ένζυμα, που υδρολύουν τις πηκτινικές ουσίες και διευκολύνουν έτσι τη διαύγαση και διήθηση των οίνων.

Ολικά διαλυμένα στερεά- σάκχαρα στο γλεύκος

Η περιεκτικότητα του γλεύκους σε σάκχαρα κυμαίνεται μεταξύ 85 και 95% των ολικών διαλυμένων συστατικών του. Ο διαχωρισμός μεταξύ ζυμώσιμων (ανάγοντα σάκχαρα) και μη, διαλυμένων συστατικών του γλεύκους είναι απαραίτητος. Τα μη ζυμώσιμα συστατικά περιλαμβάνουν τανίνες, πηκτίνες, οξέα και τα άλατά τους, πολυμερείς φαινολικές ενώσεις. Πρακτικά η παρουσία τους στο γλεύκος αποτελεί δείκτη ωριμότητας και καθορισμού της ημερομηνίας τρύγου.

Δυναμικός Αλκοολικός Τίτλος ΔΑΤ.

Δυναμικός αλκοολικός τίτλος: Ορίζεται η % v/v περιεκτικότητα της αιθανόλης στους (20 °C), η οποία μπορεί να παραχθεί από την πλήρη ζύμωση των ζυμώσιμων σακχάρων του γλεύκους. Ο προσδιορισμός του Δ.Α.Τ. του γλεύκους είναι καθοριστικός για τον τύπο κρασιού που θα παραχθεί.

Στην ουσία ο ΔΑΤ είναι η προβολή της αλκοολικής σύστασης που θα προκύψει μετά το τέλος της ζύμωσης, στο νέο οίνο. Το γλεύκος είναι υδατικό διάλυμα κυρίως σακχάρων (150 – 250 g/L), και άλλων υδατοδιαλυτών συστατικών (10 – 20 g/L) (οργανικών οξέων φαινολικών συστατικών, πρωτεϊνών, πηκτινών, χρωστικών ουσιών, ανόργανων συστατικών κα.), γνωστών σαν μη αναγωγικό εκχύλισμα ή στερεό υπόλειμμα.

Η ποσότητα των συστατικών αυτών στο σύνολό τους, εξαρτάται από την ωριμότητα των σταφυλιών, την ποικιλία, το πότισμα, και τις οινοποιητικές συνθήκες. Στην Ελλάδα ένας μέσος όρος για το μη αναγωγικό εκχύλισμα υπολογίζεται σε 20 g/L.

Προκειμένου να βρούμε τον ΔΑΤ στο γλεύκος, ακολουθούμε τη σειρά υπολογισμών:

Baume(20) ή brix (20) ή d20 γλεύκους → Σ‰ → Σ/17 → % v/v (ΔΑΤ)

Πρακτικά 1%vol παράγεται από τη ζύμωση 17g/l σακχάρων.

Υπολογισμός των σακχάρων του γλεύκους με χρήση αραιομέτρου Baumé

Αραιόμετρο Baume: χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό γλεύκους πυκνότητας μεγαλύτερης του νερού. Δεν έχει μονάδες και δίνει μια γρήγορη προσέγγιση -εκτίμηση του ΔΑΤ (Δυναμικός Αλκοολικός Τίτλος του γλεύκους). Είναι βαθμονομημένο να δείχνει 0 στο απεσταγμένο νερό και 66 σε πυκνό διάλυμα θειικού οξέος. Οι ενδιάμεσες τιμές έχουν χωριστεί ανά δέκατο της μονάδας, σε 66 ίσα μέρη. Έτσι έχουμε όργανα με κλίμακες 0- 10, 10-20, 20-30 κ.ο.κ. (θερμοκρασία αναφοράς 20 °C).

Υπολογισμός των σακχάρων του γλεύκους με χρήση Αραιόμετρο Gay-Lussac (για πυκνότητες μεγαλύτερες της πυκνότητας του νερού)

Είναι όργανο το οποίο μετράει απόλυτη πυκνότητα ή σχετική πυκνότητα με θερμοκρασία αναφοράς τους 20 °C .

Η πυκνότητα συνδέεται με την σακχαροπεριεκτικότητα ενός υδατικού διαλύματος (γλεύκος):

$$\Sigma (\%) = [2666,67 \times (d20/20 - 1)] - \alpha$$

Όπου α (%) είναι το μη ανάγον στερεό υπόλειμμα του γλεύκους.

Υπολογισμός των σακχάρων του γλεύκους με χρήση διαθλασιμέτρου Βαθμοί Brix

$1^\circ \text{Brix} = 1 \text{ g ζάχαρης ανά } 100 \text{ g διαλύματος}$

Το διαθλασίμετρο μετρά το σύνολο των διαλυτών στερεών (90-94% σάκχαρα). Δεν είναι αναλυτική τεχνική, δίνει μόνο εκτίμηση για το ποσό των σακχάρων.

$$n = a + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \dots + b_k X_k$$

Οργανικά οξέα του γλεύκους και του οίνου

Τα οργανικά οξέα του οίνου είτε προέρχονται από το σταφύλι είτε σχηματίζονται κατά την ζυμώσεις του γλεύκους και τις μικροβιακές αλλοιώσεις του οίνου.

A) Οργανικά οξέα που προέρχονται από το σταφύλι.

Τα κυριότερα οξέα του σταφυλιού είναι:

Τρυγικό ($\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), **μηλικό** ($\text{HOOCCH}_2\text{CHOHCOOH}$), **κιτρικό** ($\text{HOOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$), **οξαλικό** (HOOCCOOH), **ουρονικά οξέα** (σακχαρικά οξέα), (εξουρονικό οξύ, L-ασκορβικό οξύ βιταμίνη C, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Το **γλυκονικό οξύ** (γλουκονικό οξύ, $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{COOH}$) και άλλα οξέα υπάρχουν όταν συμβαίνει φαιά σήψη.

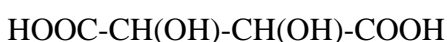
Το τρυγικό και το μηλικό οξύ βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία στο γλεύκος παρά το κιτρικό οξύ. Το κιτρικό είναι σε πολύ μικρά ποσά. Το τρυγικό οξύ απαντάται περισσότερο στις μεσημβρινές χώρες, το μηλικό οξύ περισσότερο στις βόρειες χώρες, λόγω κλίματος. Η ποσότητα των οξέων στο γλεύκος είναι αντιστρόφως ανάλογη της ποσότητας των σακχάρων. Δηλαδή η ποσότητα των οξέων ελαττώνεται όσο πλησιάζουμε προς την ωρίμανση.

B) Οργανικά οξέα που σχηματίζονται από ζυμώσεις και μικροβιακές αλλοιώσεις.

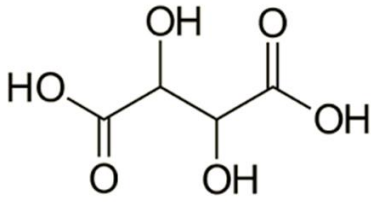
Κατά τη ζύμωση σχηματίζονται **ηλεκτρικό οξύ** ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$) και **γαλακτικό οξύ** ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), που με εστεροποίησης προκύπτουν αιθυλικοί εστέρες που συμβάλλουν σημαντικά στο άρωμα. Άλλα οξέα ζυμώσεων και μικροβιακών αλλοιώσεων είναι το οξικό, το κιτρομηλικό, το διμεθυλογλυκερινικό, το πυροσταφυλλικό, το α-κετογλουταρικό. Ορισμένα οργανικά οξέα, π.χ. προπιονικό, βουτυρικό, γλυκονικό, μυρμηκικό, περιέχονται μόνο στα αλλοιωμένα κρασιά.

A) Οργανικά οξέα που προέρχονται από το σταφύλι.

Τρυγικό οξύ: ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) 2,3-διυδροξυ-ηλεκτρικό οξύ



$$pK_{a1} = 3,04, pK_{a2} = 4,34$$

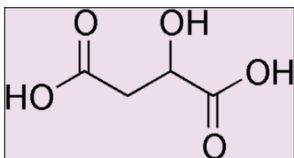


Το φυσικό τρυγικό οξύ του οίνου είναι το D-τρυγικό οξύ.

Είναι το σπουδαιότερο από τα οργανικά οξέα του οίνου . Είναι το πιο ισχυρό και επηρεάζει την ενεργό οξύτητα του οίνου. Από τα τρία κυριότερα οξέα του σταφυλιού (τρυγικό, μηλικό, κιτρικό) το τρυγικό οξύ είναι το πιο ανθεκτικό στις βακτηριακές προσβολές. Με βάση τα παραπάνω, είναι το οξύ που ενδείκνυται περισσότερο για την αύξηση της οξύτητας της σταφυλόμαζας. Η συγκέντρωση του τρυγικού οξέος στο πράσινο σταφύλι είναι περίπου 15 g/L, και στο ώριμο περίπου 7,5 g/L. Κατά την αλκοολική ζύμωση καθιζάνει ποσότητα όξινου τρυγικού καλίου, λόγω μικρότερης διαλυτότητας στη αλκοόλη, και η οξύτητα είναι 2,5-4 g/L. Με τα κρύα του χειμώνα, καταβυθίζονται όξινο τρυγικό κάλιο και τρυγικό ασβέστιο (αρχικά το άλας καλίου και αργότερα το άλας του ασβεστίου) (τρυγία). Έτσι, η συγκέντρωση του τρυγικού οξέος είναι 1,5-2,5 g/L. Μερικές φορές το τρυγικό οξύ προσβάλλεται από γαλακτικά βακτήρια, και η συγκέντρωση του τρυγικού μηδενίζεται ενώ αυξάνει η πτητική οξύτητα.

Μηλικό οξύ : C₄H₆O₅ Υδροξυ- βουτανodioϊκό οξύ

HOOC-CH₂-CH(OH)-COOH pK_{a1}= 3,46, pK_{a2}= 5,10



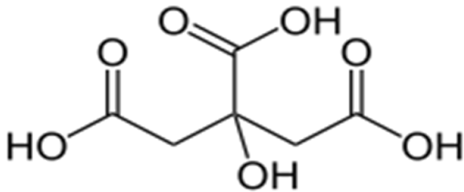
Το φυσικό μηλικό οξύ είναι το L (-) ισομερές. Έχει σημαντική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων, και προσδίδει χορτώδη οσμή και γεύση κάποια στυφάδα. Στα πράσινα σταφύλια η συγκέντρωσή του είναι 15-25 g/L, στα ώριμα σταφύλια 2-5 g/L. Είναι ασταθές στους μικροοργανισμούς. Οι συνήθεις ζύμες δεν μεταβάλλουν τη συγκέντρωση του μηλικού οξέος κατά την αλκοολική ζύμωση. Όμως, ο *Schizosaccharomyces pombe* μετατρέπει το μηλικό οξύ σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα (μηλοαλκοολική ζύμωση), και έτσι μειώνεται η οξύτητα των οίνων.

Μερικές φορές λαμβάνει χώρα η μηλογαλακτική ζύμωση όπου μηλογαλακτικά βακτήρια μετατρέπουν το μηλικό οξύ σε γαλακτικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα, και έτσι μειώνεται η

οξύτητα. Η μηλογαλακτική ζύμωση ενδείκνυται για τους ερυθρούς οίνους και ιδιαίτερα οίνους με υψηλή οξύτητα, και βελτιώνει τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά.

Κιτρικό οξύ: $C_6H_8O_7$

$COOH-CH_2-C(COOH)OH-CH_2-COOH$ $pK_{a1}= 3.46, pK_{a2}= 4.76, pK_{a3}= 6.4$



Στο σταφύλι βρίσκεται μέχρι 0,5 g/L, ενώ με την ευγενή σήψη μέχρι 0,8-1,0 g/L. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αύξηση της οξύτητας και τη γευστική βελτίωση των οίνων. Σημειώνεται ότι επιτρέπεται η προσθήκη κιτρικού στον οίνο, ενώ του τρυγικού οξέος μόνο στο γλεύκος. Όμως, είναι ευπρόσβλητο από γαλακτικά βακτήρια με αύξηση της πτητικής οξύτητας. Επιτρεπόμενο όριο προσθήκης είναι 50 g/hL, ενώ 20-30 g/hL είναι συνήθως επαρκή.

Οργανικά οξέα σε πολύ μικρές ποσότητες

Γαλακτουρονικό οξύ $C_6H_{10}O_7$ (0,1-1 g/L) και **γλυκουρονικό οξύ** $C_6H_{10}O_7$ (0-0,6 g/L). Προέρχονται από το σταφύλι.

Το γαλακτουρονικό οξύ προκύπτει με υδρόλυση των πηκτινών (που είναι στον ιστό των ραγών του σταφυλιού) με πηκτινολυτικά ένζυμα. Οι ερυθροί οίνοι περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τους λευκούς (περίπου 2,5 φορές). Το γλυκουρονικό οξύ προέρχεται από ενζυμική οξείδωση της γλυκόζης.

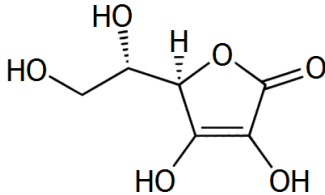
Γλυκονικό οξύ $C_6H_{12}O_7$: προέρχεται από οξείδωση της αλδεϋδομάδας της γλυκόζης με το ένζυμο γλυκοξειδάση του μύκητα *Botrytis cinerea*. Δεν προσβάλλεται από βακτήρια. Σε γλεύκη και οίνους από υγιή σταφύλια είναι μέχρι 0,12 g/L, από ελαφρά προσβεβλημένα σταφύλια 0,3-0,8 g/L και από ευγενή σήψη 0,5-0,25 g/L.

Έτσι, τα επίπεδά του στον οίνο δηλώνουν την προσβολή από τον μύκητα *Botrytis cinerea*. Άλλα οξέα που τα επίπεδά τους δηλώνουν προσβολή των σταφυλιών από τον μύκητα *Botrytis cinerea* ή βακτήρια όπως οξικά βακτήρια είναι το βλεννικό οξύ, το κετο-2-γλυκονικό οξύ, το δικετο-2, 5-γλυκονικό οξύ κ.α.

Οξαλικό οξύ $H_2C_2O_4$, $HOOC - COOH$

Βρίσκεται στο γλεύκος (0-0,06 g/L), αλλά μπορεί να σχηματιστεί και με οξείδωση του τρυγικού οξέος. Βρίσκεται συνήθως με τη μορφή συμπλόκου με τρισθενή σίδηρο. Εάν δεν γίνει σωστή αποσιδήρωση, στο μπουκάλι ο τρισθενής σίδηρος ανάγεται σε δισθενή και το οξαλικό οξύ καθιζάνει ως οξαλικό ασβέστιο (κρυσταλλικό ίζημα).

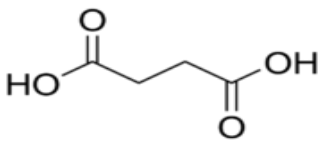
Ασκορβικό οξύ $C_6H_8O_6$



Υπάρχει στο γλεύκος σε 50-100 mg/L. Καταναλώνεται από τις ζύμες κατά τη ζύμωση, και έτσι δεν υπάρχει στους οίνους. Προστίθεται στους οίνους σε δόσεις μέχρι 100 mg/L. Δρα ως αντιοξειδωτικό, καθόσον οξειδώνεται το ίδιο γρήγορα. Εμποδίζει την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή. Παρέχει κάποια προστασία σε ενώσεις αρώματος και διατηρεί τη φρεσκάδα του οίνου. Προστίθεται κατά την εμφιάλωση, σε οίνους με επαρκή ποσότητα θειώδη ανυδρίτη.

Β) Οργανικά οξέα που σχηματίζονται από ζυμώσεις και μικροβιακές αλλοιώσεις.

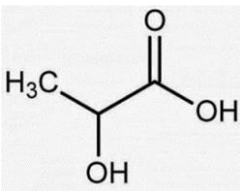
Ηλεκτρικό οξύ $C_4H_6O_4$



$$pK_1 = 4.61, pK_2 = 5.64$$

Σχηματίζεται κατά τη ζύμωση των σακχάρων σε ποσότητες 0,5-1,5 g/L. Έχει σημαντική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων, καθόσον η γεύση του συνδυάζει το ξινό, το αλμυρό και το πικρό. Το ηλεκτρικό οξύ είναι πολύ ανθεκτικό σε βακτηριακές προσβολές.

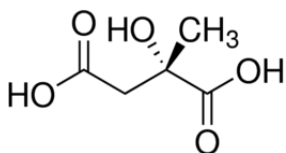
Γαλακτικό οξύ. $CH_3CH(OH)COOH$ $pK_a = 3.86$



Βρίσκεται στους οίνους αλλά όχι στα γλεύκη. Βρίσκεται και με τα δύο του ισομερή (το αριστερόστροφο (D-) (0,1-0,5 g/L) ή/και το δεξιόστροφο (L+) (0,1-3 g/L)). Προέρχεται από τη δράση των ζυμών κατά τη ζύμωση. Παράγεται το D (-) ισομερές σε 0,1-0,4 g/L, ενώ το L (+) ισομερές μόνο σε ίχνη. Επίσης, προέρχεται από τη δράση των μηλογαλακτικών βακτηρίων κατά τη

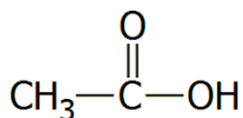
μηλογαλακτική ζύμωση. Παράγεται μόνο το L (+) ισομερές μέχρι 3 g/L. Έτσι, είναι δείκτης της μηλογαλακτικής ζύμωσης. Ακόμη, παράγεται από τη δράση γαλακτικών βακτηρίων με προσβολή ζαχάρων (εξόζης), της γλυκερίνης και του τρυγικού οξέος. Ανάλογα με το βακτήριο παράγεται το D (-) ισομερές είτε το L (+) ισομερές. Στις περιπτώσεις βακτηριακής αλλοίωσης η ολική συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος είναι υψηλή, ακόμη και μεγαλύτερη από 10 g/L. Όταν τα επίπεδα του γαλακτικού οξέος είναι υψηλά εξετάζονται τα επίπεδα του μηλικού οξέος (για μηλογαλακτική ζύμωση), των σακχάρων (για βακτηριακή προσβολή σακχάρων), και του τρυγικού οξέος (για βακτηριακή προσβολή του). Το γαλακτικό οξύ είναι το πιο σταθερό οξύ του οίνου από χημική και βιολογική άποψη.

Κιτρομηλικό οξύ ή α-μεθυλομηλικό οξύ. $C_5H_8O_5$



Είναι δευτερεύον προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης (0,1-0,25 g/L). Η ύπαρξή του στους οίνους είναι δείκτης διάκρισης των γλυκών οίνων από τα μιστέλια (προϊόντα ανάμιξης αζύμωτου γλεύκους με αλκοόλη).

Οξικό οξύ CH_3COOH $Pk_a= 4.74$



Η παρουσία του στον οίνο οφείλεται στα οξικά βακτήρια που μετατρέπουν την αιθυλική αλκοόλη σε οξικό οξύ και άλλα προϊόντα, και στην χημική οξειδωση της αλκοόλης προς οξικό οξύ παρουσία αέρα. Επειδή παράγεται σε μεγάλες ποσότητες μόνο από βακτηριακές προσβολές των οίνων, η συγκέντρωσή του αποτελεί κριτήριο των συνθηκών οινοποίησης και συντήρησης του οίνου. Το οξικό οξύ, πάνω από κάποια συγκέντρωση, προσδίνει στον οίνο δυσάρεστη οσμή και γεύση ξυδιού.

Διμεθυλο-γλυκερικό οξύ (0,1-0,5 g/L): Δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον

Κετονικά οξέα:

Πυροσταφυλλικό οξύ (CH_3COCO_2H) (0-0,5 g/L), α-κετογλουταρικό οξύ

($HOOCCH_2CH_2COCO_2H$) (0-0,2 g/L): Είναι ενδιάμεσα προϊόντα του μεταβολισμού των ζυμών, και δεν υπάρχουν στο γλεύκος.

Οξύτητα

Η όξινη σύσταση και σύνθεση των σταφυλιών παίζουν σημαντικό ρόλο στην οινοποίηση.

Η Οξύτητα είναι το στοιχείο που μας δίνει την αίσθηση της φρεσκάδας, και της έντασης όταν δοκιμάζουμε ένα κρασί, κάνοντας την γεύση του πιο αιχμηρή. Η οξύτητα του οίνου αποτελεί, μετά τη μέτρηση του αλκοολικού βαθμού, το δεύτερο πιο σημαντικό μέγεθος που εξετάζεται κατά την ανάλυση του οίνου. Τα οργανικά οξέα βρίσκονται είτε ως ελεύθερα οξέα είτε με τη μορφή αλάτων. Τα ελεύθερα οξέα μπορεί να βρίσκονται σε μερική διάσταση, ενώ τα άλατα βρίσκονται σε πλήρη διάσταση. Η συνολική αποτίμηση των οργανικών οξέων στους οίνους προκύπτει από την ολική ή ογκομετρούμενη οξύτητα, την ενεργό οξύτητα ή pH, και την αλκαλικότητα της τέφρας, που εκφράζει το σύνολο των οργανικών οξέων που βρίσκονται υπό μορφή αλάτων.

1) Ολική ή ογκομετρούμενη οξύτητα

Η ολική ή ογκομετρούμενη οξύτητα εκφράζει το σύνολο των καρβοξυλομάδων των οξέων είτε βρίσκονται σε διάσταση είτε όχι. Η ολική οξύτητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των οξέων και όχι από το είδος τους. Η ολική οξύτητα του γλεύκους αποτελείται από την συγκέντρωση κυρίως του τρυγικού και μηλικού οξέος και από την ποσότητα των αλάτων αυτών και ειδικά του όξινου τρυγικού καλίου.

2) Ενεργός οξύτητα

Η ενεργός οξύτητας (pH) εκφράζει το σύνολο των καρβοξυλομάδων που βρίσκεται σε διάσταση και που αντιστοιχεί στο σύνολο των κατιόντων H^+ που υπάρχουν ελεύθερα στο κρασί ή στο γλεύκος και μας κάνει να αντιληφθούμε το μέγεθος της οξύτητας (έκκριση σάλιου) στον στόμα για ένα κρασί. Η ενεργός οξύτητα εξαρτάται από το είδος και από τη συγκέντρωση των οξέων καθώς κάθε ένα έχει διαφορετική σταθερά διάστασης, Π.χ. ένα κρασί που περιέχει τρυγικό οξύ είναι περισσότερο όξινο από ένα άλλο που έχει ίδια ποσότητα ηλεκτρικού οξέος, επειδή το τρυγικό οξύ είναι πιο ισχυρό. Το σύνολο των καρβοξυλομάδων που βρίσκονται σε διάσταση ρυθμίζουν την όξινη γεύση του οίνου.

Η παρουσία σακχάρων (γλυκύτητα) σε ένα κρασί αλλά και η υψηλή περιεκτικότητα σε αλκοόλη μπορεί να καλύψει ως ένα βαθμό, την αίσθηση της οξύτητας. Τα σταθερά οξέα των σταφυλιών παίζουν κυρίαρχο ρόλο στη οξύτητα :

Το τρυγικό είναι μικροβιολογικά σταθερό, αλλά φυσικοχημικά ασταθές (σχηματίζει όξινο τρυγικό κάλιο), με αποτέλεσμα να μειώνεται η ογκομετρούμενη οξύτητα και να αυξάνεται το pH του οίνου. Ουσιαστικό ρόλο εδώ παίζει η συγκέντρωση του καλίου στον οίνο.

Το μηλικό είναι φυσικοχημικά σχετικά σταθερό αλλά βιολογικά ασταθές (μηλογαλακτική ζύμωση).

Η διάσπαση του μηλικού οξέος σε γαλακτικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα υποδιπλασιάζει την οξύτητα που οφείλεται στο μηλικό οξύ. (μείωση της οξύτητας). Αυτή η πρακτική πολλές φορές είναι επιθυμητή, εφαρμόζεται στο τέλος της αλκοολικής ζύμωσης κυρίως στους ερυθρούς οίνους.

Το κιτρικό οξύ βρίσκεται στη μικρότερη αναλογία στο γλεύκος. Είναι βιολογικά ασταθές προσβάλλεται από γαλακτικά βακτήρια και παράγεται σημαντική ποσότητα οξικού οξέος. Η προσθήκη στον οίνο δεν πρέπει να ξεπερνά τα 0,13 g/l.

3) Πτητική οξύτητα

Η πτητική οξύτητα εκφράζει τα πτητικά οξέα που παραλαμβάνονται με απόσταξη του οίνου με κυρίαρχο το οξικό οξύ CH_3COOH . Διαμορφώνεται από μονοκαρβοξυλικά οξέα (μικρού μοριακού βάρους): οξικό οξύ, μυρμηκικό οξύ HCOOH , προπιονικό οξύ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, ισοβουτυρικό $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$, βουτυρικό οξύ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, ισοβαλεριανικό οξύ $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH})$, καπροϊκό (εξανικό) οξύ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$. Στην πτητική οξύτητα δε συμπεριλαμβάνεται το διοξείδιο του άνθρακα και ο θειώδης ανυδρίτης. Η πτητική οξύτητα του οίνου, αποτελεί δείκτη της μικροβιολογικής σταθερότητάς του. Προέρχεται κυρίως από βακτηριακή δραστηριότητα όπου τα οξικά βακτήρια μετατρέπουν την αιθυλική αλκοόλη σε οξικό οξύ και άλλα προϊόντα.

Εκφράζεται συνήθως σε γραμμάρια οξικού οξέος ανά λίτρο (g/L). Η κύρια μονάδα μέτρησης της πτητικής οξύτητας είναι τα meq/L. Τα δύο μεγέθη συνδέονται με τη σχέση:

Πτητική οξύτητα σε meq = g οξικό οξύ/0,060.

Η πτητικής οξύτητας αποτελεί σημαντική ποιοτική παράμετρος των οίνων καθώς η παρουσία της πτητικής οξύτητας πάνω από ορισμένα όρια υποβαθμίζει τον οίνο οργανοληπτικά δημιουργώντας αίσθηση του ξηρού και στεγνού στο στόμα καθώς και οσμή και γεύση ξυδιού.

Σε φυσιολογικές συνθήκες η πτητική οξύτητα του λευκού κρασιού είναι 0,3-0,6 g οξικού οξέος ανά λίτρο και ενός ερυθρού 0,4-0,8 g/L. Ένα κρασί είναι κατάλληλο σύμφωνα με τη νομοθεσία, όταν η πτητική οξύτητά του δεν είναι μεγαλύτερη από 1,1 g/L (λευκά κρασιά) και 1,2 g/L (ερυθρά κρασιά).

Πτητική οξύτητα παράγεται και από τις ζύμες σε συγκεντρώσεις όμως συνήθως < 0,3 g/L εκφρασμένη σε οξικό οξύ. Η ποσότητα της πτητικής εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το στέλεχος της ζύμης, περιεκτικότητα σε αλκοόλη κλπ. Μια σημαντική αύξηση της πτητικής 0,15-0,20 g/L σε οξικό οξύ παράγεται κατά τη μηλογαλακτική ζύμωση ως αποτέλεσμα του μεταβολισμού του κιτρικού οξέος από τα μηλογαλακτικά βακτήρια.

Αφομοιώσιμο άζωτο (YAN)

Το άζωτο αποτελεί το πλέον άφθονο μακροστοιχείο του εδάφους της αμπέλου και παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλές βιολογικές λειτουργίες της αμπέλου και των ζυμομυκήτων που εμπλέκονται στην αλκοολική ζύμωση του οίνου. Το άζωτο είναι το αμέσως επόμενο σημαντικότερο συστατικό στη διατροφή των ζυμών.

Μορφές αζώτου στο μούστο

Τα σταφύλια περιέχουν μία ποικιλία αζωτούχων ενώσεων εκ των οποίων οι πιο σημαντικές είναι τα α-αμινοξέα $R-CH(NH_2)-COOH$, τα αμμωνιακά ιόντα και τα ολιγοπεπτίδια. Η προλίνη αποτελεί το κυρίαρχο αμινοξύ σε πολλές ποικιλίες σταφυλιών και δεν μπορεί να μεταβολιστεί υπό αναερόβιες συνθήκες. Η περιεκτικότητα των αζωτούχων υλών είναι 0,5-4 g/L. περίπου το 20 % του ξηρού υπολείμματος. Διακρίνονται σε οργανικές και ανόργανες. Οι οργανικές αποτελούν το περίπου 95 % των αζωτούχων υλών, και είναι πρωτεΐνες, πεπτίδια, αμινοξέα και άλλα αζωτούχα συστατικά. Οι ανόργανες, που είναι αμμωνιακά άλατα όπως το φωσφορικό αμμώνιο (DAP), αποτελούν το υπόλοιπο περίπου 5 % των αζωτούχων υλών.

Το αφομοιώσιμο Άζωτο (YAN) (YAN- Yeast Assimable Nitrogen) (αφομοιώσιμο άζωτο από τις ζύμες): Είναι όλο το άζωτο που βρίσκεται υπό τις δύο μορφές εκτός από το αμινοξύ προλίνη. Ο διαχωρισμός αυτός δεν είναι τυπικός αλλά ουσιαστικός. Διαφέρουν μεταξύ τους τόσο στην ευκολία και ταχύτητα αφομοίωσης όσο και στα παραπροϊόντα του μεταβολισμού τους, παραπροϊόντα με ισχυρή επίδραση στο αρωματικό δυναμικό του παραγόμενου κρασιού. Τα αμμωνιακά είναι εύκολα αφομοιώσιμα από τις ζύμες, επίσης τα αμινοξέα, από τα οποία προκύπτουν ανώτερες αλκοόλες. Κατά τη διάρκεια των πρώιμων σταδίων της αλκοολικής ζύμωσης, οι ενώσεις αυτές καταναλώνονται ταχύτατα από τις ζύμες, πληρώνοντας έτσι τις βιοσυνθετικές απαιτήσεις για αμινοξέα, τα οποία είναι απαραίτητα για τη σύνθεση των πρωτεϊνών και την ανάπτυξή τους.

Τα αζωτούχα συστατικά προέρχονται κατά βάση από τα στερεά μέρη του σταφυλιού, ενώ το γλεύκος συχνά εμπλουτίζεται με φωσφορικό ή θειικό αμμώνιο. Η μεγάλη σημασία των αζωτούχων υλών οφείλεται στο ότι αποτελούν θρεπτικά συστατικά των ζυμομυκήτων και των βακτηρίων.

Κίνδυνοι από τις ανεπαρκείς συγκεντρώσεις αφομοιώσιμου αζώτου.

1. Μείωση του ρυθμού απόδοσης της βιομάζας έχοντας ως συνέπεια αργές ή κολλημένες ζυμώσεις.
2. Αύξηση του μεταβολικού στρες, το οποίο επίσης συνδέεται με μη επιθυμητές οσμές, όπως τα δισουλφίδια.

3. Εκτός από την επίδραση στην κινητική ανάπτυξης των ζυμών, το ΥΑΝ μπορεί να ρυθμίσει τον μεταβολισμό των ζυμών σε διάφορα επίπεδα συμπεριλαμβανομένων των πτητικών και μη πτητικών δευτερογενών μεταβολιτών, οι οποίοι μεταβάλλουν τη γευστική ισορροπία των οίνων.

Έτσι, η θρέψη του γλεύκους με ανόργανο άζωτο υπό τη μορφή αμμωνιακών αλάτων, όπως το διαμμωνικό φώσφορο (DAP), μπορεί να μειώσει τέτοιους κινδύνους, και να περιορίζει επίσης και την παραγωγή ανεπιθύμητων θειούχων πτητικών ενώσεων.

Το αφομοιώσιμο άζωτο εκτός από την επίδραση που προκαλεί στην κινητική ανάπτυξης των ζυμών, μπορεί και να ρυθμίσει τον μεταβολισμό των ζυμών σε διάφορα επίπεδα μεταξύ των οποίων και οι πτητικοί και μη πτητικοί δευτερογενείς μεταβολίτες, οι οποίοι μεταβάλλουν τη γευστική ισορροπία των οίνων. Από της μη πτητικές ενώσεις, η γλυκερίνη, το μηλικό οξύ και το ηλεκτρικό οξύ, ο θειώδης ανυδρίτης και τα φαινολικά μπορούν να επηρεαστούν από τη πηγή αζώτου και τη συγκέντρωση. Πολλές από τις πτητικές ενώσεις που συντίθενται από τις ζύμες, μεταβάλλονται επίσης αναλόγως τις πηγές ή/και τις συγκεντρώσεις του αζώτου. Γλεύκη φτωχά σε άζωτο δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη των ζυμομυκήτων, γεγονός που έχει αρνητική επίπτωση στην ποιότητα του οίνου.

ΧΡΩΜΑΤΙΚΑ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Τι είναι χρώμα;

Το χρώμα είναι μια αίσθηση που δημιουργείται στον εγκέφαλο μας, κωδικοποιώντας την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που προσπίπτει στα μάτια μας, μέσα από τα ηλεκτρικά σήματα που ανιχνεύουν οι υποδοχείς. Το λευκό φως του ηλίου αποτελείται από όλα τα χρώματα μαζί. Όταν προσπίπτει μια ακτινοβολία σε ένα αντικείμενο ένα μέρος από την ακτινοβολία (το οποίο αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο χρώμα) απορροφάται ανάλογα με την ηλεκτρονική δομή της χημικής ένωσης από την οποία αποτελείται το αντικείμενο. Το υπόλοιπο μέρος της ακτινοβολίας που δεν απορροφάται έρχεται στα μάτια μας και έτσι βλέπουμε το συμπληρωματικό χρώμα. Το χρώμα των κρασιών οφείλεται στην παρουσία των φαινολικών ενώσεων στο κρασί και μάλιστα στην ιδιαίτερη χημική τους δομή με τις χρωμοφόρες ομάδες.

Φαινολικά συστατικά

Τα φαινολικά συστατικά περιλαμβάνουν ένα ευρύ πλήθος χημικών ενώσεων, διαφορετικών δομών και λειτουργιών και αποτελούν μια από τις βασικές κατηγορίες των δευτερογενών μεταβολιτών (Waterhouse, 2002).

Φαινολικές Ενώσεις είναι οι ενώσεις που περιέχουν τη χαρακτηριστική ομάδα της φαινόλης δηλαδή -OH σε αρωματικό βενζολικό δακτύλιο. **Απλές φαινόλες** ονομάζονται οι χημικές ενώσεις που περιλαμβάνουν έναν αρωματικό δακτύλιο με ένα ή περισσότερα υδροξύλια ως υποκαταστάτες, ενώ **πολυφαινόλες** ονομάζονται οι ενώσεις που περιλαμβάνουν πολλαπλούς φαινολικούς δακτυλίους

στη δομή τους (ο όρος αρωματικός δακτύλιος αναφέρεται στο βενζόλιο και στις ενώσεις που περιέχουν ένα τουλάχιστον βενζολικό δακτύλιο.

Τα φαινολικά παράγωγα αποτελούν σημαντικό κεφάλαιο της οινολογίας, και αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη ομάδα μορίων που υπάρχουν στο σταφύλι και το κρασί με ουσιαστικό ρόλο στην οινολογία. Οι φαινολικές ενώσεις των σταφυλιών συμβάλλουν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του κρασιού όπως, η γεύση, η στυπτικότητα και η πικρία και η ικανότητά τους στην ωρίμανση, και καθορίζουν το χρώμα και τις αποχρώσεις των έγχρωμων οίνων (Ribéreau-Gayon et al. 2006).

Η σημασία των φαινολικών συστατικών στους οίνους είναι ιδιαίτερα σημαντική. Η γνώση των ολικών ανθοκυανών και των ολικών φαινολικών ενώσεων αποτελεί ένα επιπλέον κριτήριο τεχνολογικής ωρίμανσης. Ωστόσο, τα επίπεδα των ενώσεων αυτών μπορεί να ποικίλουν, λόγω ποικιλιακών και περιβαλλοντολογικών συνθηκών.

Από χημική άποψη, οι φαινολικές ενώσεις διαθέτουν έναν βενζολικό δακτύλιο που συνδέεται άμεσα από μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες. Η δραστηριότητά τους οφείλεται στον όξινο χαρακτήρα της φαινολικής ομάδας και στον πυρηνόφιλο χαρακτήρα του βενζολικού δακτυλίου (Monagas et al. 2005).

Διακρίνονται σε 4 οικογένειες :

- Τα φαινολικά οξέα
- Τις φλαβόνες
- Τις ανθοκυάνες
- Τις τανίνες

Οι φαινολικές ενώσεις στον οίνο περιλαμβάνουν μία μεγάλη ομάδα ενώσεων. Διαιρούνται σε δύο κατηγορίες :

A) Μη φλαβονοειδείς φαινόλες οι οποίες περιλαμβάνουν :

- A) Φαινολικά οξέα α) παράγωγα του βενζοϊκού οξέος β) παράγωγα του κινναμωμικού οξέος.
- B) Στυλβένια

B) Φλαβονοειδείς φαινόλες οι οποίες περιλαμβάνουν :

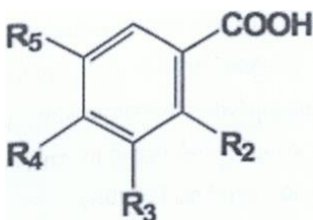
- 1) Φλαβονόλες
- 2) Φλαβονονόλες και φλαβόνες
- 3) Φλαβανόλες α) κατεχίνες β) συμπυκνωμένες τανίνες ή προανθοκυανιδίνες
- 4) Ανθοκυάνες

A) Μη φλαβονοειδείς φαινόλες

Στην κατηγορία των μη φλαβονοειδών φαινολών υπάγονται μονομοριακά φαινολικά παράγωγα που βρίσκονται στο σταφύλι και στον οίνο. Η παρουσία τους στον οίνο οφείλεται είτε στο σταφύλι, όπου απαντούν στους φλοιούς και στη σάρκα, είτε στο ξύλο των βαρελιών που χρησιμοποιήθηκαν για την παλαίωση. Οι ερυθρές ποικιλίες και οίνοι περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα λευκά.

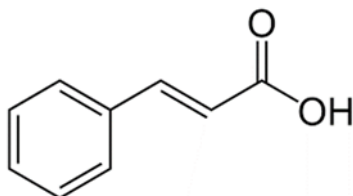
Κύριοι εκπρόσωποι είναι τα φαινολοξέα και ειδικότερα τα παράγωγα του βενζοϊκού

Οξέος και του κινναμωμικού οξέος, των οποίων ένα ή περισσότερα υδρογόνα των ανθράκων του δακτυλίου έχουν αντικατασταθεί με υδροξυλομάδες και μεθόξυ ομάδες,



Βενζοϊκό οξύ

Βενζοϊκό οξύ	R2	R3	R4	R5
Π-υδροξυβενζοϊκό	H	H	OH	H
Πρωτοκατεχινικό	H	OH	OH	H
Βανιλικό οξύ	H	OCH ₃	OH	H
Γαλλικό οξύ	H	OH	OH	OH
Συριγγικό οξύ	H	OCH ₃	OH	OCH ₃
Σαλικυλικό	OH	H	H	H



Κινναμωμικό οξύ

Κινναμωμικό οξύ	R2	R3	R4	R5
Π-κουμαρικό οξύ	H	H	OH	H
Καφεϊκό οξύ	H	OH	OH	H
Φερουλικό οξύ	H	OCH ₃	OH	H
Σιναπικό οξύ	H	OCH ₃	OH	OCH ₃

Από τα βενζοϊκά οξέα το σταφύλι περιέχει κυρίως **γαλλικό οξύ**, το οποίο βρίσκεται συνήθως υπό τη

μορφή εστέρων των φλαβονολών-3 (κατεχινών). Από τα **κινναμωμικά οξέα**, μια μικρή ποσότητα βρίσκεται σε ελεύθερη μορφή, τα περισσότερα είναι εστεροποιημένα, κυρίως με τρυγικό οξύ, ενώ κάποια είναι ενωμένα με γλυκόζη. Τα υδροξυκινναμωμικά οξέα είναι και τα επικρατέστερα στο σταφύλι και βρίσκονται στα χυμοτόπια των κυττάρων του φλοιού και της σάρκας υπό τη μορφή των εστέρων με τρυγικό οξύ. Οι εστέρες αυτοί είναι ιδιαίτερα ευοξειδωτά συστατικά του γλεύκους και ευθύνονται για το καφέτιασμα των λευκών γλευκών.

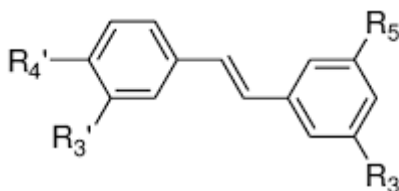
Τα κινναμωμικά οξέα συνδυάζονται με ανθοκυανικούς μονογλυκοζίτες, προς σχηματισμό ακυλιωμένων ανθοκυανών, μέσω της εστεροποίησης του καφεϊκού και του π-κουμαρικού οξέος με τη γλυκόζη του γλυκοζίτη. Τα φαινολικά οξέα είναι άχρωμα όταν βρίσκονται σε αλκοολικό διάλυμα, αλλά αποκτούν κίτρινο χρώμα όταν οξειδωθούν. Δεν έχουν ιδιαίτερη γεύση ή οσμή, αλλά αποτελούν πρόδρομες ενώσεις πτητικών φαινολών που παράγονται από κάποιους μικροοργανισμούς. Οι αιθυλφαινόλες έχουν οσμές ζώου και απαντώνται σε ερυθρούς οίνους. Σε λευκούς οίνους υπάρχουν βινυλφαινόλες και βινυλγουαϊακόλες. Οι ενώσεις αυτές προέρχονται από το π-κουμαρικό οξύ και το φερουλικό, μετά από διάσπασή τους.

Η τυροσόλη, η οποία απαντάται σε ερυθρούς και λευκούς οίνους παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση από την τυροσίνη. Η τυροσόλη, της οποίας η συγκέντρωση παραμένει σχετικά σταθερή κατά την παλαίωση του οίνου, συνυπάρχει με άλλες μη φαινολικές αλκοόλες.

Άλλη μια οικογένεια που αποτελείται από περισσότερο πολύπλοκες πολυφαινόλες και απαντώνται σε σταφύλια, οίνους και ξύλο δρυός, είναι τα στυλβένια. Πρόκειται για ενώσεις με δύο βενζολικούς δακτυλίους, οι οποίοι συνδέονται συνήθως με ένα αιθύλιο ή πιθανώς με μια αιθυλενική αλυσίδα. Μεταξύ αυτών των trans ισομερών συγκαταλέγεται και η ρεσβερατρόλη ή αλλιώς το 3,5,4'-τριυδροξυστυλβένιο, ενώ απαντάται και το παραγωγό της με γλυκόζη.

Στελβένια

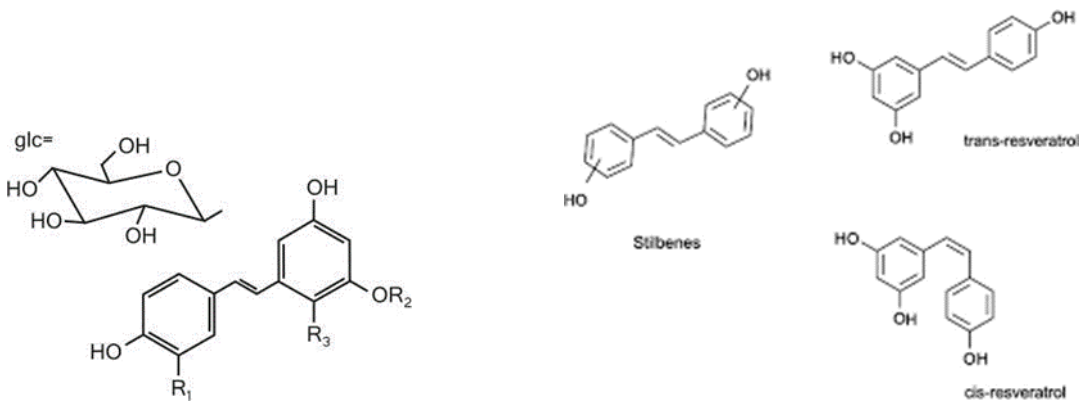
Τα στυλβένια περιέχουν δύο δακτυλίους βενζολίου ενωμένους με ένα μόριο αιθανόλης ή αιθυλενίου.



Resveratrol: R₄' = OH, R₃' = H, R₃ = R₅ = OH
Piceatannol: R₃' = R₄' = R₃ = R₅ = OH
Pinosylvin: R₃ = R₅ = OH

Η ρεσβερατρόλη είναι η κύρια αντιπρόσωπος αυτής της ομάδας, το trans ισομερές της ρεσβερατρόλης παράγεται από αμπέλια σε απόκριση σε μυκητιασικές λοιμώξεις. Εντοπίζεται κυρίως στην φλούδα

των σταφυλιών και ως εκ τούτου εξάγεται κυρίως κατά την παραγωγή ερυθρών οίνων. Η χημική δομή των στελβενίων και των παραγώγων γλυκοζιτών τους φαίνονται παρακάτω:



Στιλβένια	R ₁	R ₂	R ₃
<i>Trans- Ρεσβερατρόλη</i>	H	H	H
<i>Trans-ρεσβερατρόλη-3-Ο-γλυκοσίδη</i>	H	glc	H
<i>Trans-ρεσβερατρόλη-2-Ο-γλυκοσίδη</i>	H	H	glc
<i>Trans-astringin</i>	OH	glc	H

Φαίνεται ότι το φυτό συνθέτει αυτές τις ενώσεις ως αμυντική αντίδραση σε μυκητιασική λοίμωξη και ακτινοβολία υπεριώδους φωτός, σε φύλλα, ρίζες και φλούδα των σταφυλιών (Langcake and Pryce 1976, Jeandet et al. 1991). Τα στιλβένια δεν έχουν καμία σημασία στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του κρασιού.

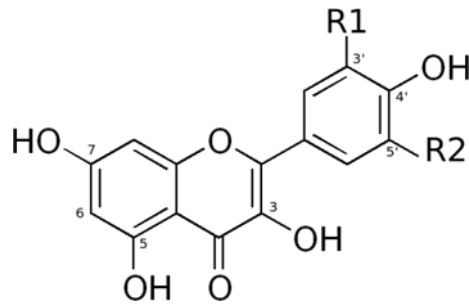
B) Φλαβονοειδείς φαινόλες

Τα φλαβονοειδή χαρακτηρίζονται από ένα βασικό σκελετό με 15 άτομα άνθρακα του τύπου 2-φαινυλ-βενζοπυρόνη. Χωρίζονται σε πολλές ομάδες, οι οποίες διαχωρίζονται ανάλογα με το βαθμό οξείδωσης του πυρανικού δακτυλίου. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται κυρίως οι φλαβονόλες, φλαβόνες, φλαβανόλες (ή κατεχίνες), οι ανθοκυάνες καθώς και οι προανθοκυανιδίνες (ή προκυανιδίνες) που είναι ολιγομερή των φλαβανολών και οι τανίνες που είναι πολυμερή των φλαβανολών (Kallithraka S., Tsoutsouras E., Tzourou E., Lanaridis P., 2006).

Φλαβονόλες

Οι φλαβονόλες της σταφυλής είναι οι μόνες που με βάση τη δομή της 2-φαινυλ-βενζοπυρόνης αντιπροσωπεύουν τα φλαβονοειδή, ενώ με την ευρεία έννοια του όρου συμπεριλαμβάνονται και οι ανθοκυάνες και οι φλαβανόλες-3. Οι φλαβονόλες απαντούν μόνο στους φλοιούς υπό μορφή

γλυκοζιτών στη θέση 3. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο χημικός τύπος της άγλυκης μορφής των τεσσάρων βασικών φλαβονολών του σταφυλιού



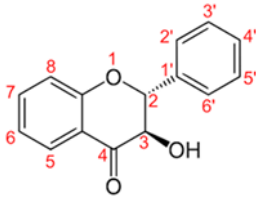
Φλαβονόλη

R1	R2	Φλαβονόλη
H	H	Κεμπφερόλη
OH	H	Κερκετίνη
OH	OH	Μυρικετίνη

Στο σταφύλι βρέθηκαν οκτώ μονογλυκοζίτες και τρεις διγλυκοζίτες των φλαβονολών. Οι μορφές των γλυκοζιτών (με γλυκόζη) απαντούν σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες, αλλά βρίσκονται και σημαντικές ποσότητες των εστέρων τους με το γλυκουρονικό οξύ. Τόσο οι λευκές, όσο και οι ερυθρές ποικιλίες αμπέλου περιέχουν τις ίδιες ποσότητες φλαβονολών, διαφέρουν όμως στην ποιοτική τους σύσταση. Η περιεκτικότητα των φλαβονολών ποικίλει από 10 έως 100 mg/Kg ραγών.

Φλαβανονόλες

Οι ενώσεις που ανήκουν σε αυτή την οικογένεια είναι γλυκοζίτες και ταυτοποιήθηκαν σε φλοιούς λευκών ποικιλιών. Πρόκειται για την διυδροκερκετίνη και τη διυδροκαιμπφερόλη και έχουν πολύ ανοιχτό κίτρινο χρώμα. Οι φλαβανονόλες απαντούν και στους βοστρύχους (Κοτσερίδης, Γ., 2006).



Φλαβανονόλη

Φλαβανονόλη	OH
διυδροκερκετίνη	4', 3'
διυδροκαιμπερόλη	4'

Φλαβανονόλες του σταφυλιού

Φλαβανόνες

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

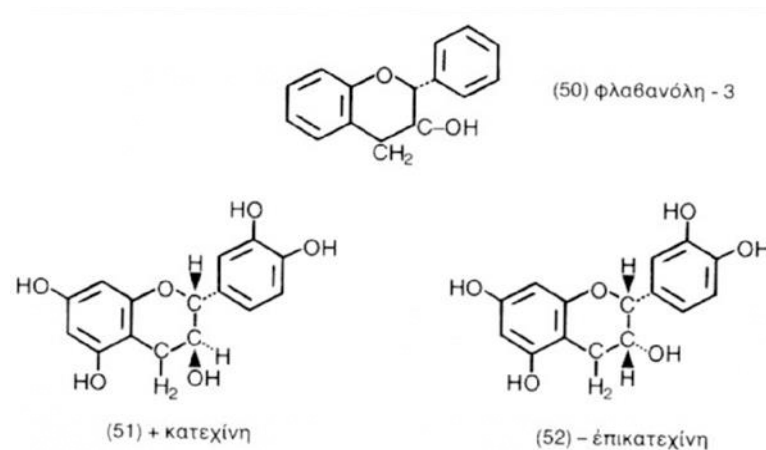
Φλαβονοειδείς ενώσεις του οίνου

Βασικός τύπος	Ονομασία φαινολών	Θέση πρόσθετων ομάδων	
		-OH	-OCH ₃
Φλαβονόλες			
	Καμπερόλη	4	
	Κερκετίνη	3,4	
	Μυρσισετίνη	3,4,5	
	Ισοραμνετίνη	4	
Φλαβανόνες			
	Ναρριγετίνη	4	
	Εσπεριτίνη	3	4
Φλαβανόλες-3(Κατεχίνες)			
	Κατεχίνη Γαλλοκατεχίνη	R ₁ : OH	

	Επικατεχίνη Γαλλοεπικατεχίνη	$R_1: OH$	
Φλαβανοδιόλες 3,4			
	Λευκοκυανιδίνη Λευκοδελφινιδίνη Λευκομαλβινιδίνη Λευκοπετουνιδίνη	3,4 3,4,5 4 4,5	 3,5 3

Κατεχίνες

Οι κατεχίνες είναι τα υδροξυλιωμένα παράγωγα της φλαβανόλη-3, με πιο διαδεδομένη την κατεχίνη. Η κατεχίνη έχει δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα και δίνει τέσσερα ισομερή: την (+) και (-) κατεχίνη και την (+) και (-) επικατεχίνη.

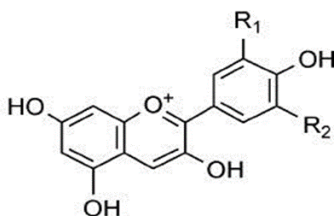


Στα σταφύλια και στους οίνους απαντούν κυρίως η (+) κατεχίνη και η (-) επικατεχίνη

Η κατεχίνη είναι πολύ ευοξειδωτή ουσία κυρίως λόγω των δυο $-OH$ σε ο-θέση στον πλευρικό βενζολικό δακτύλιο, και όταν θερμανθεί σε όξινο περιβάλλον πολυμερίζεται προς ενώσεις με χρώμα κίτρινο, που προοδευτικά σκουραίνει, ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού και μπορεί να γίνει καστανόμαυρο (Γκρέκος, Χάδος, 2002). Σε τέτοια φαινόμενα οφείλεται το καφέτιασμα των οίνων και για τον λόγο αυτό η παρουσία κατεχινών στους λευκούς οίνους είναι ανεπιθύμητη.

Ανθοκυάνες ή ανθοκυανίνες

Οι ανθοκυάνες ανήκουν στις φλαβονοειδείς φαινόλες και είναι υπεύθυνες για το πορφυρό, ερυθρό, πορτοκαλί, κυανό και ιώδες χρώμα τμημάτων των φυτών. Στα σταφύλια βρίσκονται κυρίως στους φλοιούς, αλλά στις μαύρες ποικιλίες υπάρχουν και στη σάρκα. Επίσης απαντώνται σε μεγάλες ποσότητες στα φύλλα, κυρίως στο τέλος της ανάπτυξής τους. Οι ανθοκυάνες, σε αντίθεση με το σύνολο των φαινολών, μπορούν να αποτελέσουν καθοριστικό παράγοντα για την κατάταξη των οινοποιήσιμων ποικιλιών. Απαντούν στη φύση σε μορφή ετεροζιτών, οι οποίοι ως ακετάλες, υδρολύονται εύκολα προς ένα άγλυκο και ένα ή περισσότερα μόρια σακχάρων. Τα άγλυκα τμήματα λέγονται ανθοκυανιδίνες. Από τις ανθοκυανιδίνες των σταφυλιών και των οίνων η πιο διαδεδομένη είναι η κυανιδίνη, παρά το γεγονός ότι είναι, μαζί με τη δελφινιδίνη, η πιο ασταθής, λόγω των φαινολικών -OH σε ο-θέση. Αυτές οι δύο είναι και οι πρόδρομοι ανθοκυανιδινών σταθερότερων μορφών, όπως η παιονιδίνη και η μαλβιδίνη, που δεν έχουν -OH σε ο-θέση. Έτσι στα σταφύλια ερυθρών ποικιλιών μετά τον περκασμό εμφανίζεται η κυανιδίνη και η συγκέντρωσή της αυξάνεται, όπως της δελφινιδίνης, τις πρώτες δεκαπέντε μέρες ωρίμανσης, τελικά όμως επικρατεί κατά πολύ η μαλβιδίνη, που είναι η κύρια ανθοκυανιδίνη όλων σχεδόν των σταφυλιών και των έγχρωμων οίνων. Η ταξινόμηση των ανθοκυανών βασίζεται κατά κυρίως στην θέση των ομάδων υδροξυλίου (-OH) και -OCH₃ στο Β δακτύλιο του μορίου της ανθοκυανιδίνης (Monagas. and Bartolomé 2009) όπως φαίνεται στο παρακάτω πίνακα :



Γενική δομή ανθοκυανιδινών

Ανθοκυανιδίνη	R2	R3
Πελαργονιδίνη	H	H
Δελφινιδίνη	OH	OH
Κυανιδίνη	OH	H
Πετουνιδίνη	OCH ₃	OH
Πεονιδίνη	OCH ₃	H
Μαλβιδίνη	OCH ₃	OCH ₃

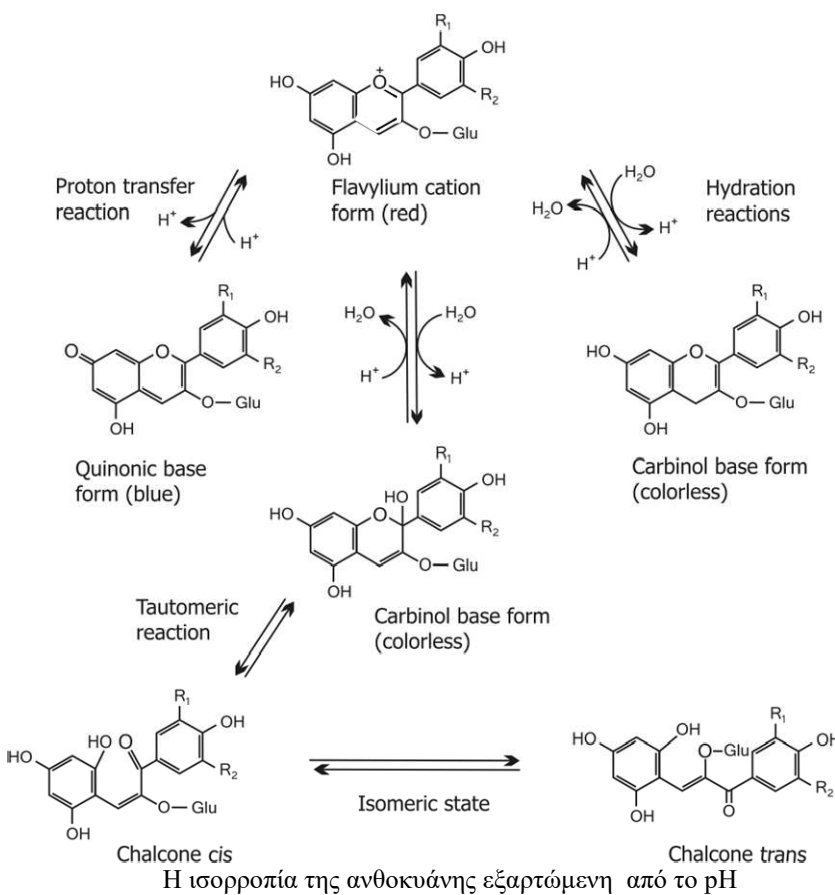
Δομή μερικών ανθοκυανιδινών

Στα σταφύλια και το κρασί κυριαρχούν οι 3-O-ακετυλομονογλυκοζίτες και οι 3-O-κουμαροϋλμονογλυκοζίτες των πέντε κύριων ανθοκυανιδινών.

Η ποσότητα και η αναλογία της κάθε κατηγορίας ανθοκυανών ποικίλλουν σημαντικά και αυτό εξαρτάται από την ποικιλία και τις συνθήκες ανάπτυξης του πρέμνου.

Η απόχρωση όσο και τη σταθερότητα του χρώματος επηρεάζονται άμεσα από τον αριθμό των υδροξυλίων του δακτυλίου Β της ανθοκυανιδίνης και από το ποσοστό των ανθοκυανών. Το κυανό χρώμα αυξάνεται με τον αριθμό των ελεύθερων υδροξυλομάδων (-OH), ενώ η ερυθρότητα αυξάνει με τις μεθοξυ-ομάδες (Jackson, 1994). Κατά την αλκοολική ζύμωση, προκαλείται η αναγωγή των συστατικών του γλεύκους. Το υδρογόνο μεταφέρεται στις ανθοκυάνες από το συνένζυμο NADH₂ και προκαλεί αποχρωματισμό λόγω της αναγωγής των ανθοκυανών. Με την οξυγόνωση των νέων κρασιών, οι ανθοκυάνες ξαναπαίρνουν το χρώμα τους.

Οι ανθοκυάνες σε υδατικό διάλυμα υπάρχουν με τη μορφή τεσσάρων βασικών δομών σε ισορροπία, ανάλογα με το pH όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα(.....). Οι σχετικές ποσότητες καθορίζονται από τις δομικές μορφές που συνυπάρχουν στην ισορροπία είναι συνάρτηση του pH του μέσου και των υποκαταστατών του.



Οι σχετικές ποσότητες καθορίζονται από τις δομικές μορφές που συνυπάρχουν στην ισορροπία είναι συνάρτηση του pH του μέσου και των υποκαταστατών του. Σε πολύ όξινο pH (pH < 2) οι ανθοκυάνες είναι κυρίως με τη μορφή κατιόντος φλοβυλίου. Το κατιόν φλοβυλίου είναι πολύ έγχρωμο και εμφανίζεται κόκκινο. Καθώς αυξάνεται το pH, το κατιόν

φλοβυλίο εξαφανίζεται γρήγορα για να δημιουργηθούν με αποπρωτονίωση διάφορες μορφές κινουειδούς βάσης που έχουν μπλε χρώμα. Μια άλλη αντίδραση που προκύπτει είναι η ενυδάτωση κατιόντος φλοβυλίου που οδηγεί στο σχηματισμό άχρωμων ψευδοβάσεων καρβινόλης.

Από την άλλη πλευρά, σε ασθενώς όξινο περιβάλλον, όταν η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι υψηλή, η καρβινόλη ψευδοβάσης μπορεί να μετατραπεί σε cis ή trans χαλκόνη ανοίγοντας τον δακτύλιο πυριλίου. Οι χαλκόνες μπορεί να είναι ουδέτερες και άχρωμες ή μπορούν να ιονιστούν και να έχουν ελαφρώς κίτρινο χρώμα. Η αναστροφή σε μορφή φλοβυλίου με μείωση του pH συμβαίνει πολύ πιο αργά στην περίπτωση του trans απ'ότι στην περίπτωση της μορφής cis, υποδεικνύοντας ότι η μορφή trans μπορεί να είναι μη αναστρέψιμη.

Στο pH του κρασιού μπορούμε να θεωρήσουμε ότι υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ των διαφορετικών μορφών. Η κόκκινη μορφή φλοβυλίου υπάρχει μόνο σε μικρή αναλογία, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό ανθοκυανών βρίσκεται σε άχρωμες ή ασθενώς χρωματισμένες μορφές.

οξειδωση επηρεάζεται επίσης από σύζευξη με σάκχαρα και με άλλες ενώσεις (Robinson et al, 1966). Καθώς η κυρίαρχη ανθοκυάνη στα περισσότερα κόκκινα σταφύλια είναι μαλβινιδίνη, η πιο ερυθρή από όλες τις ανθοκυάνες, αυτή προσδίδει συνήθως το μεγαλύτερο μέρος του χρώματος σε νεαρά κρασιά (Jackson, 1994).

Οι ανθοκυάνες που έχουν υδροξύλια σε γειτονικές θέσεις μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με μέταλλα, με αποτέλεσμα να προκαλείται στα κρασιά θόλωμα σιδήρου. Στο κρασί πάντως υπάρχουν πολύ λίγες ανθοκυάνες με γειτονικά υδροξύλια. Οι τανίνες ενώνονται με ανθοκυάνες. Υπάρχουν δυο παράγοντες ισορροπίας αυτών των ενώσεων. Το pH και ο θειώδης ανυδρίτης. Στο νέο και το παλαιωμένο κρασί αυτές οι ενώσεις τανινών με ανθοκυάνες δεν έχουν το ίδιο χρώμα. (Τσακίρης, 1998)

Στον καρπό της ερυθρών ποικιλιών σταφυλιού, οι ανθοκυάνες βρίσκονται με τη μορφή χαλαρών συμπλόκων είτε με τον εαυτό τους ή με άλλες ενώσεις. Τα σύμπλοκα ανθοκυανών συγκρατούνται μεταξύ τους με διαδικασίες που καλούνται αυτοσυσχέτιση και συνχρωματισμός (Somers & Verette, 1988). Και οι δύο διαδικασίες οδηγούν σε συσσωματώματα μορίων που συγκρατούνται μεταξύ τους κυρίως από υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανθοκυανιδινών και από υδρόφιλες έλξεις μεταξύ των γλυκοζών. Η αυτοσυσχέτιση είναι πιο σημαντική σε όξινο περιβάλλον, και ο συνχρωματισμός εμφανίζεται πιο συχνά σε υψηλότερες τιμές pH. Οι φλαβονοειδείς φαινόλες, οι υδροξυκιναμωμικοί εστέρες και οι πολυφαινόλες εμπλέκονται συχνά στα σύμπλοκα ανθοκυανών. (Somers, 1982).

Διάφοροι παράγοντες μπορεί να οδηγήσουν σε διάσπαση των συμπλόκων των ανθοκυανών. Για παράδειγμα, η θέρμανση στα σταφύλια ή το μούστο που αποσκοπεί στην μεγιστοποίηση της εκχύλισης των χρωστικών από το φλοιό, αποσταθεροποιεί τη δομή τους. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή απώλεια του χρώματος κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης του κρασιού, ιδιαίτερα αν οι περιεχόμενες τανίνες είναι ανεπαρκείς. Επίσης η αλκοόλη αποσταθεροποιεί τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ανθοκυανών. Κατά συνέπεια, ο μούστος που υπόκειται ζύμωση μαζί με τα στέμφυλα για λίγες μέρες μπορεί να παρουσιάσει απώλεια

χρώματος κατά τη ζύμωση. Η απώλεια κυρίως οφείλεται στην αποδόμηση των συμπλόκων, και όχι σε μείωση της απόλυτης τιμής των περιεχόμενων ανθοκυανών. (Jackson, 1994)

Στους νέους ερυθρούς οίνους οι ανθοκυάνες βρίσκονται σε μια δυναμική ισορροπία μεταξύ πέντε μεγάλων μοριακών δομών. Στη μια είναι συνδεδεμένες με το διοξειδίο του θείου και στις άλλες τέσσερις βρίσκονται σε ελεύθερες μορφές. Οι περισσότερες μορφές είναι άχρωμες εντός της περιοχής του pH των οίνων. Το χρώμα προέρχεται κατά κύριο λόγο από το μικρό ποσοστό των ανθοκυανών που βρίσκονται με τη μορφή ερυθρού κατιόντος φλαβιλίου (Σχήμα 4.2). Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από το pH και την περιεκτικότητα του κρασιού σε ελεύθερο διοξειδίο του θείου. Το χαμηλό pH αυξάνει τη συγκέντρωση του κατιόντος φλαβιλίου, ενισχύοντας το κόκκινο χρώμα του κρασιού. Καθώς το pH αυξάνεται, η πυκνότητα χρώματος και το ποσοστό των ανθοκυανινών στην μορφή κατιόντος φλαβιλίου γρήγορα μειώνονται. Το μπλε / μωβ χρώμα των χαμηλής οξύτητας κρασιών (υψηλό pH) προέρχεται από την μικρή αύξηση του ποσοστού των ανθοκυανών σε μορφή κινόνης (σχήμα 4.2). Ωστόσο, ο πιο κοινός παράγοντας που επηρεάζει την ένταση του χρώματος δεν είναι το pH, αλλά η ποσότητα του ελεύθερου διοξειδίου του θείου. Το διοξειδίο του θείου έχει την ιδιότητα να είναι ένας αποτελεσματικός παράγοντας λεύκανσης (Jackson, 1994).

Εκτός από τις ανθοκυάνες, και φλαβονοειδείς τανίνες εκχυλίζονται από τα στέμφυλα κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Αυτές οι ενώσεις, κυρίως κατεχίνες και προκυανιδίνες, αρχίζουν να πολυμερίζονται με ελεύθερες ανθοκυάνες και ανθοκυανιδίνες. Μέχρι το τέλος της ζύμωσης, το 25% περίπου της ποσότητας των ανθοκυανών μπορεί να πολυμερισθεί με τανίνες. Αυτό το επίπεδο μπορεί να φτάσει έως 40% ή και περισσότερο μέσα σε περίπου 1 χρόνο (Somers, 1982). Στη συνέχεια, ο πολυμερισμός συνεχίζεται με πιο αργό ρυθμό μέχρις ότου το επίπεδο προσεγγίζει το 100% μετά από αρκετά χρόνια. Η ποικιλιακή διαφοροποίηση στην περιεκτικότητα σε τανίνες που είναι σε θέση να αντιδράσουν με ανθοκυάνες έχει προταθεί ως ένας από τους λόγους για τις διαφορές στην σταθερότητα του χρώματος μεταξύ των διαφορετικών ερυθρών οίνων (McCloskey & Yengoyan, 1981). Έλλειψη κατάλληλων τανινών φαίνεται να εμπλέκεται με τη σταθερότητα του χρώματος των οίνων ποικιλίας Μοσχοστάφυλου (Sims & Morris, 1986).

