



Οινολογία Ι

Χημεία Οίνου

Βασιλική Κοντογιάννη, Χημικός, MSc., Ph.D.

Συστατικά Οίνου

- ▶ Ο οίνος είναι υδατο-αλκοολικό διάλυμα διαφόρων ενώσεων.
 - ▶ Τα κύρια συστατικά του οίνου μπορούν να διακριθούν στις παρακάτω κατηγορίες.
 - ❖ Νερό
 - ❖ Αλκοόλη
 - ❖ Άλλες πτητικές ενώσεις
 - ❖ Οργανικά οξέα
 - ❖ Υδατάνθρακες
 - ❖ Αζωτούχες ενώσεις
 - ❖ Φαινολικές ενώσεις
 - ❖ Βιταμίνες
 - ❖ Ανόργανα συστατικά
-



Συστατικά Οίνου

- ▶ Νερό: Είναι 80-85 %. Μέτρο του νερού είναι το στερεό υπόλειμμα, που προσδιορίζεται με εξάτμιση στους 100 °C. Η νοθεία με νερό μπορεί να προκύψει από την περιεκτικότητα σε νερό, είτε τη διατάραξη της ισορροπίας στο στερεό υπόλειμμα, το άθροισμα αλκοόλης και οξύτητας, την περιεκτικότητα σε κάλιο κ.α.
- ▶ Αιθανόλη: Η συγκέντρωση της αιθανόλη (C_2H_5OH) είναι της τάξης 9-13,5 % Vol ή παραπάνω (10-16% του όγκου του).
- ▶ Είναι το κύριο προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης. Έχει σ.ζ. 78 °C.
- ▶ Έχει επίδραση στην ποιότητα, στη συντήρηση και στην εμπορική αξία του οίνου.
- ▶ Έχει αρκετά δριμεία οσμή.
- ▶ Η αλκοόλη αποτελεί τη βάση για το άρωμα και το μπουκέτο των οίνων. Η αλκοόλη προσδίδει σύνθετη και ιδιαίτερη γεύση.



Συστατικά Οίνου

- ▶ Αιθανόλη:
- ▶ Η αλκοόλη, μαζί με τα αναγωγικά ζάχαρα και τη γλυκερόλη αποτελούν τα συστατικά με γλυκεία γεύση.
- ▶ Έτσι, μετριάζουν την όξινη γεύση των οξέων και την πικράδα των φαινολικών ενώσεων, και έτσι προκύπτει η χαρακτηριστική γεύση.
- ▶ Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε αλκοόλη υπάρχει η εντύπωση ότι οι οίνοι είναι παχείς και πλούσιοι σε στερεό υπόλειμμα.
- ▶ Η αλκοόλη συμβάλει στη συντήρηση των οίνων με τις αντιμικροβιακές ιδιότητές της.



Συστατικά Οίνου

Άλλες πτητικές ενώσεις:

- ▶ Μεθανόλη
- ▶ Ανώτερες αλκοόλες
- ▶ Πολυόλες: C3/γλυκερόλη, C4/2,3-βουτανοδιόλη, ερυθριτόλη, C5/αραβιτόλη, C6/μανιτόλη, σορβιτόλη, μεσο-ινοσιτόλη
- ▶ Λιπαρά οξέα
- ▶ Εστέρες
- ▶ Καρβονυλικές ενώσεις: αλδεΐδες και κετόνες, ακετάλες, λακτόνες
- ▶ Πτητικές ενώσεις ποικιλιακού αρώματος: τερπενικές ενώσεις, C13-νορισοπρενοειδή, μεθοξυπυραζίνες, πτητικές θειόλες, άλλες.



Μεθανόλη

- ▶ (CH₃OH) βρίσκεται πάντα στα κρασιά, αλλά σε μικρές συγκεντρώσεις όπως 36-350 mg/L.
 - ▶ Έχει σ.ζ. 65 °C. Δεν έχει οργανοληπτική επίδραση.
 - ▶ Προέρχεται από υδρόλυση των πηκτινών με ένζυμα.
 - ▶ Οι πηκτίνες προέρχονται από τα στερεά συστατικά των ραγών του σταφυλιού, και η περιεκτικότητα των οίνων σε μεθανόλη βρίσκεται σε αναλογική σχέση με το χρόνο παραμονής στεμφύλων και γλεύκους.
 - ▶ Έτσι, μπορεί να βρίσκεται στα ερυθρά κρασιά σε υψηλότερα επίπεδα όπως 152 mg/L, στα ροζέ όπως 91 mg/, και στα λευκά όπως 63 mg/L.
 - ▶ Είναι τοξική για το κεντρικό νευρικό σύστημα. Μπορεί να προκαλέσει τύφλωση. Αρκούν 100 mL για να προκαλέσει το θάνατο
 - ▶ Πάντως, στα κρασιά φυσιολογικά δεν βρίσκεται σε συγκεντρώσεις που είναι επικίνδυνες.
-



Άλλες μονοαλκοόλες

- ▶ Οι αλκοόλες με περισσότερα από δύο άτομα άνθρακα είναι γνωστές ως ανώτερες αλκοόλες.
- ▶ Πολλές από αυτές είναι δευτερεύοντα προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης, σε επίπεδα 150-550 mg/L.
- ▶ Οι αλκοόλες αυτές και οι εστέρες τους συμβάλλουν στο άρωμα των οίνων.
- ▶ Κύριες είναι η ισοβουτυλική αλκοόλη (μεθυλ-2-προπανόλη-1) και οι αμυλικές αλκοόλες (μίγμα μεθυλο-2-βουτανόλης-1 και μεθυλο-3-βουτανόλης-1).
- ▶ Σε επίπεδα μέχρι 300 (είτε 450 mg/L) συμβάλλουν στο πολύπλοκο του αρώματος των οίνων. Σε υψηλότερα επίπεδα έχουν αρνητική επίδραση, προσδίδουν δυσάρεστη (βαριά) οσμή.
- ▶ Σε υψηλά επίπεδα μπορεί να βρίσκονται από αλλοίωση από ζύμες ή βακτήρια. Είναι λιγότερο πτητικές ενώσεις από την αιθανόλη. Επομένως αποστάζουν μετά από αυτήν.
- ▶ Είναι ελαφρώς τοξικές και αποτελούν τα ζυμέλαια (προϊόν απόσταξης ακατέργαστης αιθανόλης). Οι ανώτερες αλκοόλες σχηματίζονται από τους ζυμομύκητες από σάκχαρα είτε από αμινοξέα.

Άλλες μονοαλκοόλες προέρχονται από τα σταφύλια

- ▶ Η ομάδα των C6 αλκοολών, εξανόλες και εξενόλες (όπως η εξανόλη-1), προσδίδουν οσμή χόρτου.
- ▶ Μία άλλη, η οκτεν-1-όλη-3, προέρχεται από τη δράση του μύκητα *Botrytis cinerea* και έχει οσμή μανιταριών.
- ▶ Επίσης, βρίσκονται τερπενόλες που αναφέρονται παρακάτω στα ποικιλιακά αρώματα.



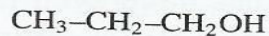
Απλές αλκοόλες οίνων



Methanol



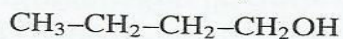
Ethanol



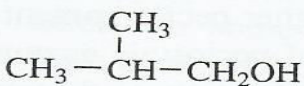
Propanol-1



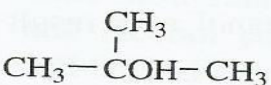
Propanol-2



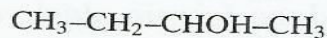
Butanol-1



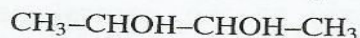
Methyl-2-propanol-1



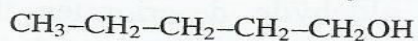
Methyl-2-propanol-2



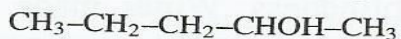
Butanol-2



Butanediol-2,3



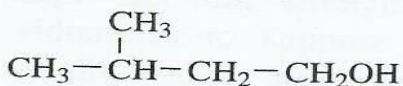
Pentanol-1



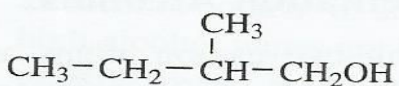
Pentanol-2



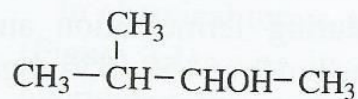
Pentanol-3



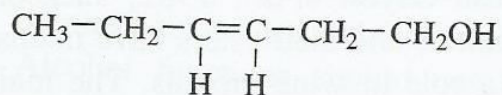
Methyl-3-butanol-1



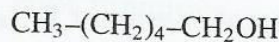
Methyl-2-butanol-1



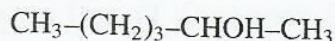
Methyl-3-butanol-2



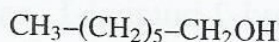
cis-Hexene-3-ol-1



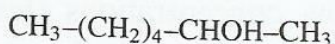
Hexanol-1



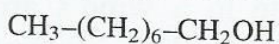
Hexanol-2



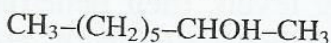
Heptanol-1



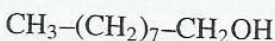
Heptanol-2



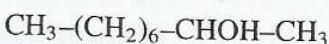
Octanol-1



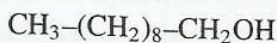
Octanol-2



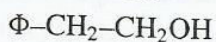
Nonanol-1



Nonanol-2



Decanol-1



Phenyl-2-ethanol



Tyrosol



Octene-1-ol-3

Φ = benzene cycle

Απλές αλκοόλες οίνων

- ▶ Η **προπανόλη** έχει ουδέτερη οσμή και δεν φαίνεται να έχει μεγάλη επίδραση στο άρωμα των οίνων.
- ▶ Οι **αμυλικές αλκοόλες** δεν φαίνεται, επίσης, να έχουν θετική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων.
- ▶ Η **εξανόλη-1** προσδίδει χορτώδη οσμή και γεύση.
- ▶ Δύο αλκοόλες με βενζολικό δακτύλιο έχουν θετική συνεισφορά στο άρωμα των οίνων
- ▶ **Φαινυλο-2-αιθανόλη** (20-180 mg/L): σχηματίζεται κατά την αλκοολική ζύμωση, και είναι παράγωγο της φαινυλαλανίνης. Προσδίδει στον οίνο ευχάριστη οσμή τριαντάφυλλου, με σημαντική συνεισφορά στο άρωμα του οίνου.
- ▶ **Τυροσόλη** (50-100 mg/L): σχηματίζεται κατά την αλκοολική ζύμωση, και είναι παράγωγο της τυροσίνης. Έχει άρωμα μελιού, και συμμετέχει θετικά στο άρωμα του οίνου.



Πολυόλες

- ▶ Οι πολυόλες έχουν αρκετές υδροξυλομάδες στο ίδιο, γραμμικό ή κυκλικό μόριο.
- ▶ Γενικά, με τις υδροξυλομάδες αυξάνεται σημαντικά το σ.ζ. λόγω του μεγάλου αριθμού δεσμών υδρογόνου.
- ▶ Η αιθανόλη με ένα $-OH$ έχει σ.ζ. $78\text{ }^{\circ}C$, η αιθυλενογλυκόλη με 2 $-OH$ $198\text{ }^{\circ}C$, και η γλυκερόλη με 3 $-OH$ $290\text{ }^{\circ}C$.
- ▶ Επίσης, αυξάνεται το ιξώδες, η διαλυτότητα και η γλυκύτητα. Τα ζάχαρα είναι πολυόλες.
- ▶ Οι πολυόλες διακρίνονται ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα, και είναι: C3 γλυκερόλη C4 2,3-βουτανοδιόλη και ερυθριτόλη C5 αραβιτόλη C6 μαννιτόλη, σορβιτόλη και μεσο-ινοσιτόλη



Πολυόλες

- ▶ **Γλυκερόλη:** είναι το τρίτο συστατικό του οίνου, 5-20 g/L. Δεν είναι πτητική.
- ▶ Είναι δευτερεύον προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης, και μάλιστα στην αρχή. Επίσης, παράγεται κατά την ευγενή σήψη των σταφυλιών.
- ▶ Η γλυκερόλη έχει γλυκιά γεύση, σχεδόν ίση με της γλυκόζης. Επίσης, έχει μικρή συμμετοχή στο παχύρευστο και λιπαρό του οίνου (που κυρίως οφείλεται στην αλκοόλη).
- ▶ Μπορεί να προσβληθεί από γαλακτικά βακτήρια με σχηματισμό γαλακτικού οξέος, οξικού οξέος, και ακρολείνης που είναι υπεύθυνη για την πικρή γεύση των προσβεβλημένων οίνων.
- ▶ **Ερυθριτόλη** (τετρα-όλη) : σχηματίζεται σε μικρές ποσότητες από τις ζύμες.



Πολυόλες

- ▶ **Βουτανοδιόλη-2,3** : είναι σε 0,3-1,4 g/L. Παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση, και προέρχεται από τη ακετοΐνη με αναγωγή (αυτή προκύπτει από την ακεταλδεΐδη).
- ▶ Έχει ενδιαφέρον λόγω της χαρακτηριστικής πικρής-γλυκιάς γεύσης της και της σημαντικής συγκέντρωσής της στους οίνους.
- ▶ Η περιεκτικότητά της στους οίνους αποτελεί βασικό κριτήριο για τη διαπίστωση τυχόν ενδυνάμωσης (προσθήκη αλκοόλης) των οίνων.
- ▶ Επίσης η προσθήκη ζάχαρης στο γλεύκος συντελεί στην καθαρή αύξησης της
- ▶ Ταυτόχρονα με τη βουτανοδιόλη-2,3 σχηματίζονται και οι ενώσεις αρώματος ακετοΐνη (ακετυλο-μεθυλο καρβινόλη) και διακετύλιο (βουταν-2,3-διόνη, $C_4H_6O_2$).
- ▶ Η ακετοΐνη παράγεται από την ακεταλδεΐδη.

Πολυόλες

- ▶ **Μαννιτόλη** (εξανόλη): Βρίσκεται σε 10-40 mg/L. Προέρχεται από την αναγωγή της φρουκτόζης από γαλακτικά βακτήρια, και φτάνει τα 40 mg/L.
- ▶ Στις περιπτώσεις αλλοίωσης (μαννιτική ζύμωση) φτάνει τα 10 g/L. Ο σχηματισμός της μαννιτόλης συνοδεύεται και από το σχηματισμό της ερυθριτόλης και της αραβιτόλης.
- ▶ **Σορβιτόλη** (εξανόλη): Είναι ισομερές της μαννιτόλης, και βρίσκεται στα 0-30 ή 300 mg/L.
- ▶ Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις δηλώνουν ότι ο οίνος έχει προέλθει από ανάμιξη γλεύκους σταφυλιών και χυμών άλλων φρούτων (κυρίως μήλα).
- ▶ **Ινοσιτόλη**: Είναι κυκλοεξανόλη (πολυόλη, $C_6H_{12}O_6$ ή $(-CHOH-)_6$) με ζαχαρούχο γεύση και βιταμινικές ιδιότητες. Είναι στην ίδια χημική οικογένεια με τη μαννιτόλη και τη σορβιτόλη.
- ▶ Βρίσκεται σε γλεύκος και οίνο στα περίπου 0,5 g/L. Το ισομερές της ινοσιτόλης είναι η μυο-ινοσιτόλη ή μεσο-ινοσιτόλη (συναντάται πιο συχνά στα σταφύλια). Αποτελεί παράγοντα ανάπτυξης ορισμένων ζυμών, και μάλιστα για ορισμένους (Kloeckera apiculata) περιοριστικό παράγοντα ανάπτυξης.

Οξέα

- ▶ Το πιο σημαντικό είναι το **οξικό οξύ (C2)**, το βασικό συστατικό της πτητικής οξύτητας.
- ▶ Σχηματίζεται από ζύμες, γαλακτικά βακτήρια, οξικά βακτήρια.
- ▶ **Λιπαρά οξέα**
- ▶ Το προπιονικό οξύ (C3) και το βουτυρικό οξύ (C4) σχετίζονται με βακτηριακή αλλοίωση.
- ▶ Τα λιπαρά οξέα με 6, 8 και 10 άτομα άνθρακα σχηματίζονται από τις ζύμες. Είναι αναστολείς ζυμών σε επίπεδα λίγων mg/L, και έτσι μπορεί να προκαλέσουν διακοπή της ζύμωσης.
- ▶ Ακόρεστα λιπαρά οξέα (C18, C20) είναι ενεργοποιητές της ζύμωσης, κυρίως σε αναερόβιες συνθήκες.
- ▶ Πιο σημαντικά είναι το ελαιικό οξύ (18:1) και το λινελαϊκό οξύ (18:2)

Πτητικά οξέα

- ▶ Τα πτητικά οξέα αποτελούν την πτητική οξύτητα των οίνων, ενώ στα γλεύκη βρίσκονται σε ελάχιστες συγκεντρώσεις.
- ▶ Στην κατηγορία αυτή δεν περιλαμβάνονται το ηλεκτρικό, το γαλακτικό και το σορβικό οξύ, παρά την κάποια πτητικότητά τους.
- ▶ Επίσης, δεν περιλαμβάνονται το ανθρακικό και το θειώδες οξύ.
- ▶ Το οξικό οξύ αποτελεί το 90-95 % των πτητικών οργανικών οξέων, και άλλα οξέα είναι το μυρμηκικό, το προπιονικό, το ισοβουτυρικό, το βουτυρικό κ.α.
- ▶
- ▶ Το οξικό οξύ κατά βάση, αλλά και άλλα όπως το μυρμηκικό (HCOOH), το προπιονικό ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), και το βουτυρικό ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) αποτελούν την πτητική οξύτητα.

Πτητική οξύτητα

- ▶ Η πτητική οξύτητα μπορεί να προέρχεται τόσο από ζυμώσεις όσο και από ανεπιθύμητα φαινόμενα.
- ▶ Κατά την αλκοολική ζύμωση (ακεταλδεΐδη + νερό → αιθανόλη + οξικό οξύ) σχηματίζονται 0,2-0,3 g/L πτητικής οξύτητας ως θειικό οξύ.
- ▶ Κατά τη μηλογαλακτική ζύμωση, τα γαλακτικά βακτήρια ζυμώνουν το μηλικό οξύ και ταυτόχρονα προσβάλλουν το κιτρικό οξύ και μικρές ποσότητες ζαχάρων. Έτσι, παράγεται 0,3-0,4 g/L πτητικής οξύτητας ως θειικό οξύ.
- ▶ Επίσης, πτητική οξύτητα παράγεται α) με χημική οξείδωση της αλκοόλης προς οξικό οξύ παρουσία αέρα, β) με οξείδωση της αλκοόλης από τα οξικά βακτήρια (αυστηρά αερόβια). Με τον τρόπο αυτό μπορεί να παράγονται μεγάλες συγκεντρώσεις πτητικής οξύτητας,
- ▶ και γ) με προσβολή ορισμένων συστατικών του οίνου (ζάχαρα, γλυκερόλη, τρυγικό οξύ κ.α.) από γαλακτικά βακτήρια.
- ▶ Πέρα από το γαλακτικό οξύ που είναι το κύριο προϊόν, παράγονται και αλειφατικά οξέα κυρίως το οξικό, όπως και το βουτυρικό και το μυρμηκικό.

Οξικό οξύ

- ▶ Η προέλευσή του αναφέρθηκε παραπάνω για την πτητική οξύτητα. 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.
- ▶ Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο (EU) της πτητικής οξύτητας 1,08 g/L για τα λευκά κρασιά και 1,20 g/L ως οξικό οξύ για τα κόκκινα κρασιά. Πάντως, τα επιθυμητά όρια είναι πολύ πιο χαμηλά.
- ▶ Γενικά οίνος με υψηλή πτητική οξύτητα έχει οσμή και γεύση ξυδιού. Όμως, μπορεί οίνοι με την ίδια πτητική οξύτητα να έχουν είτε να μην έχουν οσμή και γεύση ξυδιού. Αυτό εξαρτάται από το βαθμό εστεροποίησης του οξικού οξέος προς οξικό αιθυλεστέρα (ζύμες, βακτήρια, παλαίωση), ο οποίος προσδίδει χαρακτηριστικά του ξυδιού.
- ▶ Ο οξικός αιθυλεστέρας γίνεται οργανοληπτικά αισθητός σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 180-200 mg/L.

Πτητική οξύτητα

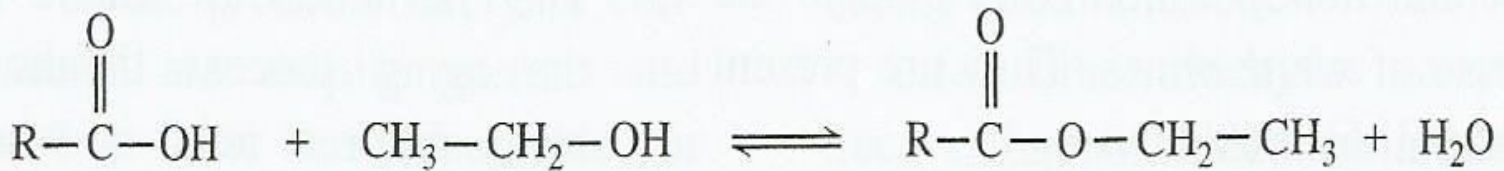
- ▶ **Μυρμηκικό οξύ** (ποικίλη συγκέντρωση)
- ▶ Προέρχεται από το γλεύκος, και δεν είναι προϊόν δράσης ζυμών και βακτηρίων. Βρίσκεται από ελάχιστο μέχρι μερικές δεκάδες mg/L.
- ▶ Πιθανόν το μυρμηκικό οξύ σε συνδυασμό με ένα υψηλό pH είναι υπεύθυνο για τη δυσάρεστη γεύση ποντικιού που παρατηρείται μερικές φορές σε οίνους.

- ▶ **Άλλα πτητικά οξέα**
- ▶ Τα πιο σημαντικά είναι τα λιπαρά οξέα με 1-6 άτομα άνθρακα, όπως το προπιονικό, το βουτυρικό, το ισο-πεντανοϊκό και το εξανοϊκό οξύ.
- ▶ Φαίνεται να έχουν θετική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων.
- ▶ Είναι δευτερεύοντα προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης είτε προϊόντα διάφορων μικροβιακών προσβολών.



Εστέρες

- ▶ Οι εστέρες σχηματίζονται με αντίδραση αλκοόλης και οξέος, που είναι αμφίδρομη καθώς συνταυτίζεται υδρόλυση των εστέρων.
- ▶ Υπάρχει μεγάλος αριθμός διαφορετικών αλκοολών και οξέων στον οίνο.
- ▶ Έτσι, ο αριθμός των πιθανών εστέρων είναι πολύ μεγάλος.
- ▶ Οι οξικοί αιθυλεστέρες είναι οι πιο κοινοί.
- ▶ Μόνο λίγοι εστέρες βρίσκονται στα σταφύλια, όπως ο ανθρανιλικός εστέρας που προσδίδει μια όξινη οσμή σε κάποιους οίνους.
- ▶ Οι εστέρες σχηματίζονται με ενζυμική εστεροποίηση κατά τη ζύμωση, και με χημική εστεροποίηση κατά την παλαίωση.



▶ **Σχήμα.** Ισορροπία εστεροποίησης αλκοόλης.

Εστέρες

- ▶ Οι εστέρες που σχηματίζονται από οξέα με ένα καρβοξύλιο είναι ουδέτεροι, και οι εστέρες από οξέα με περισσότερα καρβοξύλια μπορεί να είναι όξινοι ή ουδέτεροι.
- ▶ Οι εστέρες παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον λόγω των οργανοληπτικών τους χαρακτήρων.
- ▶ Εκτός από τον οξικό αιθυλεστέρα που έχει δυσάρεστη οσμή, οι εστέρες με μεγαλύτερο μοριακό βάρος έχουν άρωμα λουλουδιών ή φρούτων, και συμμετέχουν αποφασιστικά στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτήρων των οίνων.
- ▶ Ο γαλακτικός και ο προπιονικός αιθυλεστέρας έχουν ουδέτερη οσμή και υψηλό κατώφλι αντίληψης, και έτσι δεν φαίνεται να έχουν επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων.



Εστέρες

- ▶ Οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα και ειδικότερα με 6, 8, 10 και 12 άτομα άνθρακα (εξανοϊκός, οκτανοϊκός, δεκανοϊκός και δωδεκανοϊκός) αποτελούν σπουδαία συστατικά του αρώματος και του μπουκέτου των οίνων.
- ▶ Επίσης, οξικοί εστέρες όπως ο οξικός ισοαμυλεστέρας, ο οξικός βενζυλεστέρας, ο οξικός φαυνυλ αιθυλεστέρας.
- ▶ Ο σχηματισμός εστέρων κατά την αλκοολική ζύμωση εξαρτάται από τον ζυμομύκητα ζύμωσης, τη θερμοκρασία, το pH, τον αερισμό, ακόμη και από το στάδιο της ζύμωσης.



Οξικός Αιθυλεστέρας ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)

- ▶ Το κατώφλι αντίληψης είναι περίπου 160 mg/L.
- ▶ Αποτελεί σημαντικό ποσοστό του συνόλου των πτητικών εστέρων.
- ▶ Η παρουσία του στο κρασί βελτιώνει την ποιότητα και συνεισφέρει στο σύνθετο του αρώματος σε συγκεντρώσεις 50-80 mg/L.
- ▶ Ο οξικός αιθυλεστέρας παράγεται κατά βάση από μικροοργανισμούς, ενώ ο σχηματισμός του κατά την παλαίωση θεωρείται μικρός.
- ▶ Η παραγωγή από τις ζύμες οινοποίησης κυμαίνεται περίπου στα 50 mg/L, ενώ από τα οξικά βακτήρια παραγωγή περίπου 50 mg/L είναι αναπόφευκτη σε ερυθρούς οίνους κατά την παλαίωση σε βαρέλια.
- ▶ Ο οξικός αιθυλεστέρας είναι κυρίως υπεύθυνος για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων που προσβλήθηκαν από οξικά βακτήρια, και όχι το οξικό οξύ.
- ▶ Σε συγκεντρώσεις >180 mg/L έχει δυσμενή επίδραση στο άρωμα των οίνων (χαρακτηριστική ξινίλα) και τους καθιστά τραχείς και στυφούς.

Άλλες πτητικές ενώσεις

Καρβονυλικές ενώσεις:

- ▶ αλδεΐδες και κετόνες
- ▶ Ακετάλες
- ▶ Λακτόνες
- ▶ Ενώσεις που συνεισφέρουν στο ποικιλιακό άρωμα διαφόρων ποικιλιών



Ακεταλδεΐδη(αιθανάλη ή οξική αλδεΐδη, CH_3CHO)

- ▶ Η συγκέντρωσή της στους ξηρούς οίνους μπορεί να φτάσει τα 50-100 mg/L, στους γλυκούς να ξεπεράσει τα 200 mg/L, ενώ στους οίνους sherry (οίνος οξείδωσης) και παρόμοιους συχνά ξεπερνάει τα 500-1000 mg/L.
- ▶ Η ακεταλδεΐδη παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση.
- ▶ Είναι ενδιάμεσο προϊόν σχηματισμού της αιθανόλης κατά τη ζύμωση των ζαχάρων.
- ▶ Η απουσία της στο γλεύκος πριν ή κατά το ξεκίνημα της ζύμωσης οδηγεί αρχικά στο σχηματισμό γλυκερόλης αντί της αιθανόλης (γλυκεροπυροσταφυλική ζύμωση).
- ▶ Στη συνέχεια η παραγωγή της ακεταλδεΐδης, με αποκαρβοξυλίωση του πυροσταφυλικού οξέος, συντελεί στη σύνθεση της αιθανόλης.
- ▶ Μικρές ποσότητες ακεταλδεΐδης σχηματίζονται, επίσης, με την οξείδωση της αλκοόλης των οίνων παρουσία αέρα.



Ακεταλδεΰδη(αιθανάλη ή οξική αλδεΰδη, CH_3CHO)

- ▶ Η ακεταλδεΰδη έχει οσμή μήλου, και έτσι συμβάλλει στο άρωμα των οίνων.
- ▶ Επίσης, σημαντική είναι η επίδραση της ακεταλδεΰδης στα γευστικά χαρακτηριστικά οίνων.
- ▶ Σε οίνους με μη επαρκή επίπεδα θειώδη ανυδρίτη λαμβάνει χώρα οξείδωση της αιθανόλης και σχηματίζονται σημαντικά ποσά ακεταλδεΰδης.
- ▶ Η ακεταλδεΰδη καθιστά τους οίνους ανούσιους και επίπεδους.
- ▶ Όταν η οξείδωση της αιθανόλης συμβαίνει κατά την εμφιάλωση χρησιμοποιείται ο όρος ασθένεια της φιάλης.
- ▶ Τα παραπάνω αποφεύγονται με προσθήκη θειώδη ανυδρίτη, που δεσμεύει την ακεταλδεΰδη.



Ακεταλδεΰδη(αιθανάλη ή οξική αλδεΰδη, CH_3CHO)

- ▶ Η ακεταλδεΰδη αντιδρά εύκολα με διάφορα συστατικά του οίνου.
- ▶ Επίσης, αντιδρά γρήγορα με τον θειώδη ανυδρίτη.
- ▶ Εάν η προσθήκη του θειώδη ανυδρίτη γίνει μετά την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης, δεσμεύεται από την ακεταλδεΰδη και δεν είναι δραστικός.
- ▶ Όταν προστίθεται πριν την έναρξη δεσμεύεται από τα ζάχαρα, και απελευθερώνεται με τη ζύμωσή τους και έτσι παραμένει δραστικός.



Αρωματικές αλδεΐδες

- ▶ Στον οίνο, εκτός από την ακεταλδεΐδη, υπάρχουν και άλλες ανώτερες αλδεΐδες.
- ▶ Αυτές, αν και βρίσκονται σε ελάχιστες συγκεντρώσεις, συμμετέχουν στη διαμόρφωση των χαρακτήρων ορισμένων οίνων.
- ▶ Επίσης, στον οίνο βρίσκονται αρωματικές αλδεΐδες.
- ▶ Η πιο σημαντική είναι η βανιλίνη που έχει άρωμα βανίλιας, και σχετίζεται με την παλαίωση σε βαρέλια.
- ▶ Τα σταφύλια περιέχουν λίγες αλδεΐδες.
- ▶ Η εξανάλη και η εξενόλη συνεισφέρουν στη χορτώδη οσμή των C6 ενώσεων.



Υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη (C₆H₆O₃)

- ▶ Σχηματίζεται με αφυδάτωση της φρουκτόζης με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον.
- ▶ Έτσι, η παρουσία της στους οίνους δηλώνει ότι προέρχονται από σταφυλόμαζα ή γλεύκος που έχει υποστεί θέρμανση.
- ▶ Έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις σε οίνους πάνω από 300 mg/L.
- ▶ Στον οίνο βρίσκονται αρκετές κετόνες, όπως προπανόνη, βουτανόνη και πεντανόνη.
- ▶ Οι πιο σημαντικές είναι οι η ακετυλομεθυλο καρβινόλη (ακετοΐνη) και το διακετύλιο.
- ▶ Στο άρωμα του Sauvignon Blanc συνεισφέρει μία μερκαπτοπεντανόνη.
- ▶ Επίσης, στον οίνο βρίσκονται οι καρβονυλικές ενώσεις γλυοξάλη, μεθυλο-γλυοξάλη και υδροξυπροπανεδιάλη.



Ακετοΐνη ή ακετυλο-μεθυλο-καρβινόλη

- ▶ $(\text{CH}_3\text{COCH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 2-84 mg/L, με μέσο όρο 10 mg/L)
- ▶ Σχηματίζεται κατά την αλκοολική ζύμωση από συμπύκνωση δύο μορίων ακεταλδεΐδης.
- ▶ Η παραγωγή της έχει ένα μέγιστο περίπου στο μέσο της αλκοολικής ζύμωσης, και στη συνέχεια συμβαίνει μείωση της συγκέντρωσής της.
- ▶ Έτσι, οι επιδόρπιοι οίνοι παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.
- ▶ Επίσης, βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στους οίνους sherry, που ωριμάζουν με επιφανειακή ανάπτυξη επιλεγμένων ζυμομυκήτων.
- ▶ Η ακετοΐνη στην περίπτωση αυτή φαίνεται να προέρχεται από την οξείδωση της αιθανόλης μέσω ακεταλδεΐδης.
- ▶ Η ακετοΐνη, παρά το ότι έχει οσμή, στις συγκεντρώσεις που βρίσκεται στους οίνους δεν έχει αξιοσημείωτη συμμετοχή στο άρωμα.



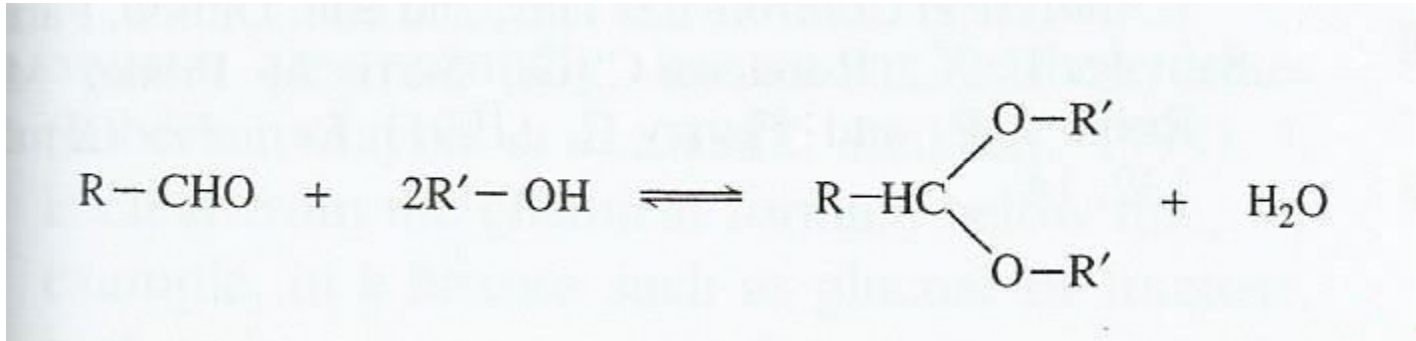
Διακετύλιο ή βουτανεδιόνη-2,3 ($\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$, 0,1-2 mg/L)

- ▶ Είναι δευτερεύον προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης, και προκύπτει με οξείδωση της ακετοΐνης.
- ▶ Συνήθως, βρίσκεται στους οίνους σε συγκεντρώσεις 0,2-0,3 mg/L.
- ▶ Έχει τη χαρακτηριστική και ευχάριστη οσμή φρέσκου βουτύρου.
- ▶ Όμως, λόγω της μικρής συγκέντρωσής της στους οίνους, η οσμή της γίνεται αισθητή σε πολύ λίγες περιπτώσεις.



Ακετάλες

- ▶ Οι ακετάλες σχηματίζονται με αντίδραση αλδεΐδης με αλκοόλη.

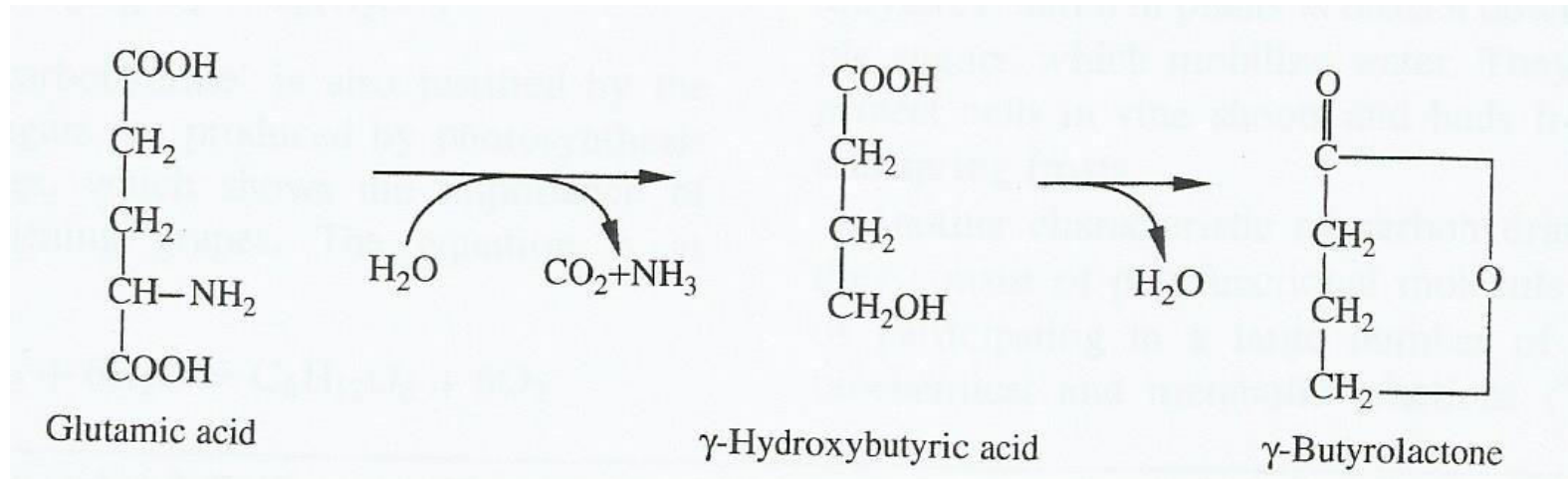


- Η πιο σημαντική είναι η ακετάλη ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$).
- Σχηματίζεται με αντίδραση της ακεταλδεΐδης με αιθανόλη, που ευνοείται σε χαμηλό pH. Η συγκέντρωσή της στους οίνους είναι μικρή (<5 mg/L).
- Μόνο οίνοι με υψηλά επίπεδα ακεταλδεΐδης περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις ακετάλης.
- Σε οίνους sherry φτάνει μπορεί να υπάρχουν 45-60 mg/L, και σε κάποιους ακόμη και 150 mg/L. Θεωρείται ότι μπορεί να συνεισφέρει στο σύνθετο του αρώματος.



Λακτόνες

- ▶ Λακτόνες σχηματίζονται με εσωτερική εστεροποίηση οξέος και αλκοόλης στο ίδιο μόριο.



- Η πιο γνωστή είναι η γ-βουτυρολακτόνη, που βρίσκεται σε επίπεδα λίγων mg/L.
 - Πάντως, δεν φαίνεται να έχει βασικό ρόλο στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου.
-



Λακτόνες

- ▶ Λακτόνες μπορεί να προέρχονται από τα σταφύλια, και συνεισφέρουν στο ποικιλιακό άρωμα, όπως του Riesling.
- ▶ Με προσβολή των σταφυλιών από βοτρυτίδα πιθανόν παράγεται 4,5-διμεθυλο-3-υδροξυ-2-φουρανόνη (sotolon).
- ▶ Η ίδια ένωση σχηματίζεται με χημική αντίδραση α-κετο-βουτυρικού οξέος και ακεταλδεΐδης, και είναι υπεύθυνη του χαρακτηριστικού αρώματος οίνου οξειδωσης.
- ▶ Κατά την παλαίωση σε βαρέλια από το ξύλο δρυός απελευθερώνονται λακτόνες στον οίνο.
- ▶ Οι cis και trans 3-μεθυλο-γ-οκταλακτόνες, που έχουν οσμή καρύδας, είναι γνωστές ως λακτόνες δρυός (βελανιδιάς), και συνεισφέρουν στο άρωμα των οίνων.



Ενώσεις ποικιλιακού αρώματος

- ▶ Το άρωμα του οίνου οφείλεται σε αρκετές εκατοντάδες πτητικές ενώσεις, που βρίσκονται σε συγκεντρώσεις από αρκετά mg/L μέχρι λίγα ng/L ή ακόμη μικρότερες.
- ▶ Η συνεισφορά τους στο άρωμα του οίνου εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις τους και από το κατώφλι αντίληψης.
Το σύνθετο του αρώματος του οίνου οφείλεται στην ποικιλία των μηχανισμών σχηματισμού των ενώσεων, που είναι:
 - ▶ 1) ο μεταβολισμός των σταφυλιών,
 - ▶ 2) βιοχημικά φαινόμενα (οξειδωση και υδρόλυση) που συμβαίνουν πριν τη ζύμωση,
 - ▶ 3) ο μεταβολισμός των μικροοργανισμών ζυμώνσεων,
 - ▶ 4) χημικές ή ενζυμικές αντιδράσεις που συμβαίνουν μετά τη ζύμωση.
- ▶ Επίσης, ενώσεις που απελευθερώνονται στον οίνο από το ξύλο του βαρελιού
 - ▶ έχουν συνεισφορά στο άρωμα.

Ενώσεις ποικιλιακού αρώματος

- ▶ Οι ενώσεις από τα σταφύλια, που αντανakλούν στην ποικιλία, κλίμα και έδαφος, έχουν πολύ σημαντικό ρόλο στο άρωμα του οίνου.
- ▶ Οι ενώσεις αυτές είναι υπεύθυνες για το ποικιλιακό άρωμα του οίνου.
- ▶ Στις ενώσεις αυτές περιλαμβάνονται ενώσεις που έχουν άρωμα και βρίσκονται στις αρωματικές ποικιλίες όπως τις μοσχάτες.
- ▶ Επίσης, ενώσεις άοσμες που είναι πρόδρομες ενώσεων ποικιλιακού αρώματος, ποικιλιών που δεν είναι αρωματικές.



Ενώσεις ποικιλιακού αρώματος

- ▶ Οι κύριες κατηγορίες ενώσεων ποικιλιακού αρώματος είναι:
- ▶ 1) τερπένια, που βρίσκονται στις μοσχάτες ποικιλίες και σε μικρές συγκεντρώσεις σε άλλες ποικιλίες.
- ▶ Βρίσκονται ως ελεύθερες ενώσεις, που έχουν άρωμα, και ως άοσμες πρόδρομες κυρίως γλυκοσυλιωμένες ενώσεις.
- ▶ 2) Νορ-ισοπρενοειδή, που αυστηρά δεν θεωρούνται τερπένια, που λαμβάνονται με χημική ή ενζυμική αποικοδόμηση καροτενοειδών στα σταφύλια.
- ▶ Βρίσκονται και ως γλυκοσυλιωμένες πρόδρομες ενώσεις.



Ενώσεις ποικιλιακού αρώματος

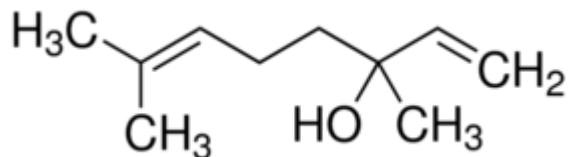
- ▶ Οι κύριες κατηγορίες ενώσεων ποικιλιακού αρώματος είναι:
- ▶ 3) μεθυλοπυραζίνες.
- ▶ Βρίσκονται ως ελεύθερες ενώσεις, και δεν υπάρχουν στη μορφή πρόδρομων ενώσεων.
- ▶ Προσδίδουν χορτώδες άρωμα σε κάποιες ποικιλίες όπως το Cabernet Sauvignon.
- ▶ 4) Θειούχες ενώσεις, που είναι πολύ αρωματικές.
- ▶ Βρίσκονται στα σταφύλια ως πρόδρομες συζευγμένες ενώσεις κυστεΐνης. Συνεισφέρουν σημαντικά στο άρωμα κάποιων ποικιλιών, ιδιαίτερα του Sauvignon Blanc.



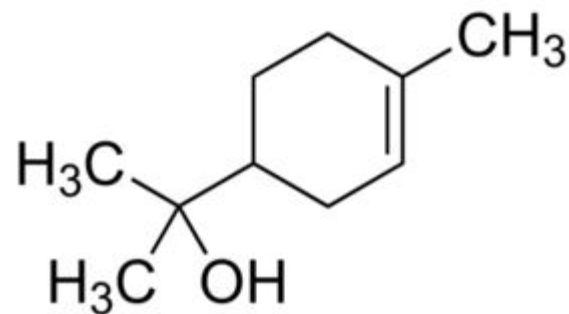
Τερπένια

- ▶ Είναι ενώσεις με 10 άτομα C και βρίσκονται στη φύση, κυρίως ως συστατικά των αιθέριων ελαίων.
- ▶ Τα κυριότερα τερπένια βρίσκονται στα σταφύλια, κυρίως στο φλοιό των ραγών.
- ▶ Στους οίνους βρίσκονται οι τερπενικές αλκοόλες λιναλόλη, νερόλη, γερανιόλη, α-τερπινεόλη και τέσσερα οξείδια (A, B, C, D) της λιναλόλης.
- ▶ Επίσης, βρίσκονται η ορτιενόλη, η κιτρονελλόλη, η τερπινελόλη-4, η σολανόνη, η σαφρόλη, η φαρνεσόλη, το λιμονένιο κ.α.
- ▶ Τα τερπένια χαρακτηρίζουν το έντονο πρωτογενές άρωμα ορισμένων ποικιλιών όπως το μοσχάτο και το Riesling.
- ▶ Από οργανοληπτική άποψη, η λιναλοόλη και η γερανιόλη είναι οι πιο ενδιαφέρουσες.
- ▶ Η γερανιόλη και η νερόλη μετατρέπονται εύκολα σε α-τερπινεόλη, που είναι λιγότερο αρωματική. Η λιναλοόλη μετατρέπεται στα οξείδιά της (A, B, C, D), που έχουν πιο αδύνατο άρωμα. Η συνολική συγκέντρωση των ενώσεων αυτών είναι 1-3 mg/L.

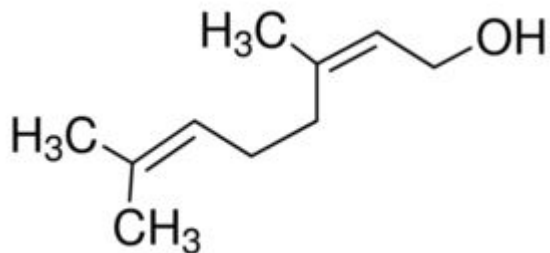
Τερπένια



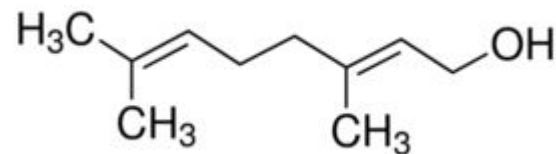
Λιναλοόλη



α-τερπινεόλη



Νερόλη



Γερανιόλη

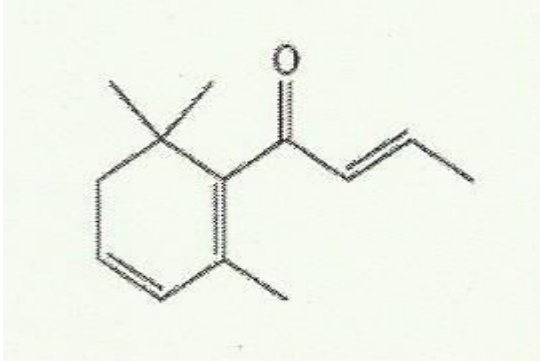


C13-Νορισοπρενοειδή

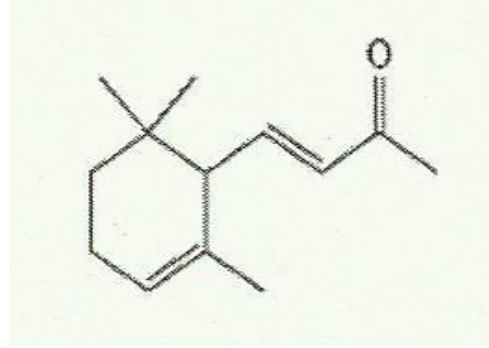
- ▶ Αποτελούν σημαντική κατηγορία πτητικών οσμηρών ενώσεων των οίνων.
- ▶ Προέρχονται από την αποικοδόμηση των καροτενοειδών όπως το β-καροτένιο, η λουτεΐνη (ξανθοφύλλη), η νεοξανθίνη και η βιολαξανθίνη, κατά την ωρίμανση των σταφυλιών.
- ▶ **β-δαμασκηνόνη** Έχει σύνθετη οσμή ανθέων, τροπικών φρούτων και κομπόστας μήλου. Έχει χαμηλό κατώφλι οσφρητικής αντίληψης, 5 μg/L. Είναι συστατικό άρωματος σταφυλιών και οίνων από ποικιλίες όπως Μοσχάτο, Merlot, Cabernet Sauvignon, Cabernet franc. Βρίσκεται σε συγκεντρώσεις 5 - 6460 ng/L.
- ▶ **β-ιονόνη** Έχει άρωμα βιολέτας. Έχει κατώφλι οσφρητικής αντίληψης 4 μg/L. Οι συγκεντρώσεις της στους οίνους είναι 0-2415 ng/L.



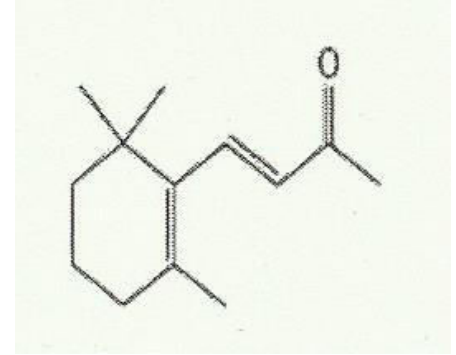
C13-Νορισοπρενοειδή



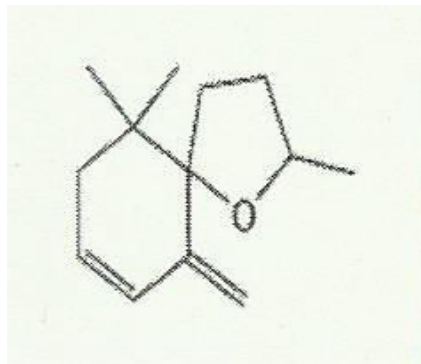
Δαμασκηρόνη



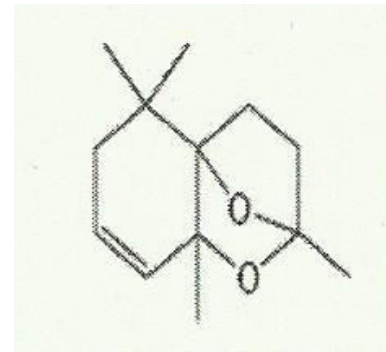
α-ιονόνη



β-ιονόνη



Βιτισπιράνιο

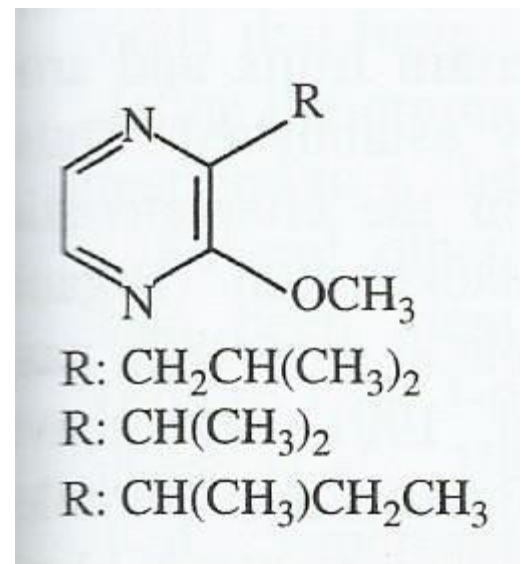


Riesling ακετάλη



Πυραζίνες

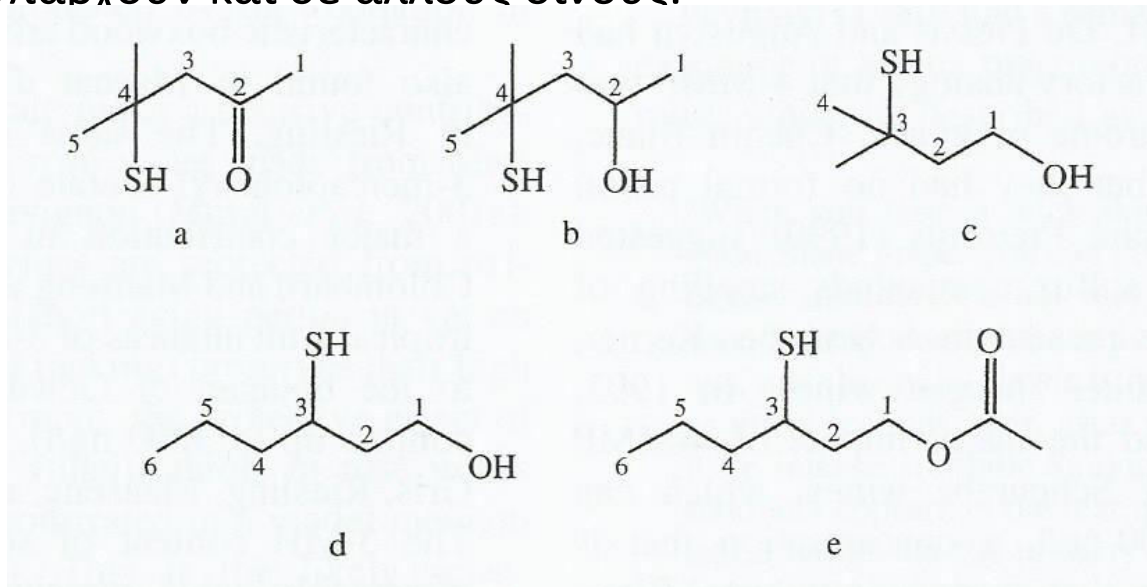
- Στην παρουσία τους οφείλεται η χαρακτηριστική φυτική οσμή των κρασιών Cabernet.
- Η 2-μεθοξυ-3-ισοβουτύλο-πυραζίνη έχει χαρακτηριστική οσμή πράσινου πιπεριού.
- Έχει κατώφλι αντίληψης 2 ng/L.



2-μεθοξυ-3-ισοβουτυλο-πυραζίνη
2-μεθοξυ-3-ισοπροπυλο-πυραζίνη
2-μεθοξυ-3-βουτυλο-πυραζίνη

Πτητικές θειόλες Sauvignon Blanc

- ▶ Από τις θειούχες ενώσεις, το υδρόθειο και οι μερκαπτάνες είναι υπεύθυνες για αλλοίωση του οίνου, και έχουν οσμή χαλασμένου αυγού.
- ▶ Θειοεστέρες και σουλφίδια έχουν πιο σύνθετη οσφρητική αντίληψη.
- ▶ Ειδικές θειόλες συνεισφέρουν και χαρακτηρίζουν το άρωμα του Sauvignon Blanc, ενώ υπάρχουν και σε άλλους οίνους.



Σχήμα. a 4-μερκαπτο-4-μεθυλοπενταν-2-όνη, b 4-μερκαπτο-4-μεθυλοπενταν-2-όλη, c 3-μερκαπτο-3-μεθυλ-βουταν-1-όλη, d 3-μερκαπτοεξανο-1-όλη, e οξικός 3-μερκαπτοεξυλεστέρας.

Πτητικές θειόλες Sauvignon Blanc

Compound identified	Description	Perception threshold* ng/l	Content (ng/l)
4-mercapto-4-methyl-pentan-2-one	Boxwood, broom	0.8	0–120
3-mercaptohexyl acetate	Boxwood, passion fruit	4	0–500
3-mercaptohexanol	Passion fruit, grapefruit zest	60	150–3500
4-mercapto-4-methyl-pentan-2-ol	Citrus zest	55	15–150
3-mercapto-3-methyl-butan-1-ol	Cooked leeks	1500	20–150
benzenemethanethiol	Gunflint, smoke	0.3	5–20

*in model dilute alcohol solution.

Άρωμα Οίνου- Διαχωρισμός Αρωμάτων

- ▶ **Πρωτογενή** : Αρώματα του σταφυλιού.
- ▶ **Δευτερογενή**: Αρώματα που προκύπτουν κατά τη ζύμωση του γλεύκους.
- ▶ **Τριτογενή**: Αρώματα που προκύπτουν κατά την παλαίωση του οίνου.
- ▶ Υπάρχει διάκριση μεταξύ του αρώματος των νέων οίνων και του μπουκέτου των παλαιωμένων οίνων.
- ▶ Το άρωμα του νέου οίνου αποτελείται από το πρωτογενές άρωμα (ενώσεις σταφυλιού) και του δευτερογενούς αρώματος (ενώσεις ζυμώσεων).
- ▶ Η ανάπτυξη του μπουκέτου κατά την παλαίωση του οίνου προκύπτει από μετασχηματισμούς των συστατικών του αρώματος των νέων οίνων.
- ▶ Οι μετασχηματισμοί λαμβάνουν χώρα σε αναγωγικές συνθήκες.

Άρωμα Οίνου- Διαχωρισμός Αρωμάτων

- ▶ Στο άρωμα και το μπουκέτο των οίνων συμμετέχουν αλκοόλες και εστέρες. Επίσης, άλλες ενώσεις όπως αλδεΐδες, κετόνες, τερπένια και άλλες.
- ▶ Τα τριτογενή αρώματα σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης (περίοδος πριν την εμφιάλωση) και της παλαίωσης (περίοδος στη φιάλη),
- ▶ **Οξειδωτική Παλαίωση**
- ▶ Η αργή οξείδωση του κρασιού στη διάρκεια παραμονής σε δρύινο βαρέλι προκαλεί τη δημιουργία οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, λόγω του ότι το ξύλο έχει πόρους και επιτρέπει την είσοδο O_2
- ▶ **Αναγωγική Παλαίωση**
- ▶ Τα αρώματα αναπτύσσονται κατά την παραμονή του κρασιού στη φιάλη.



Βιβλιογραφία

- Οινολογία: Επιστήμη και τεχνογνωσία. Σουφλερός Ευάγγελος. Εκδόσεις ΣΟΥΦΛΕΡΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ. 2015
- Παραδόσεις Οινολογίας. Ιωάννης Ρούσσης. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2017 (Σημειώσεις).
- Οινολογία: Από το σταφύλι στο κρασί. Τσακίρης Αργύρης. Εκδόσεις ΨΥΧΑΛΟΥ, Αθήνα, 4^η Έκδοση-2017.

