

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ

Ενότητα 2^η: Σύσταση και Χημεία Γλευκών και Οίνων

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής



Τμήμα Επιστήμης
Τροφίμων & Διατροφής
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



© 2022 - 2023

1. Σάκχαρα

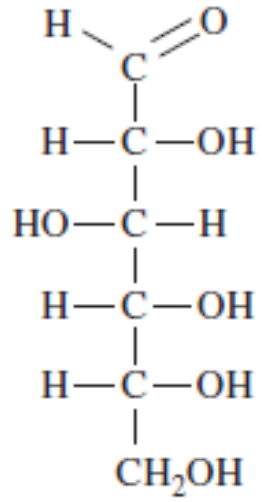
Τα κύρια σάκχαρα στα σταφύλια είναι εξόζες· η γλυκόζη και η φρουκτόζη. Στην ωριμότητα, υπάρχουν σε σχεδόν ίση αναλογία, ενώ σε υπερώριμα σταφύλια υπερτερεί η φρουκτόζη. Στα σταφύλια υπάρχουν και ορισμένες πεντόζες σε ασήμαντες ποσότητες.

Η περιεκτικότητα των σταφυλιών σε σάκχαρα κυμαίνεται σημαντικά, ανάλογα με την ποικιλία, το στάδιο ωριμότητας και την υγιεινή κατάσταση των σταφυλιών. Οι οινοποιήσιμες ποικιλίες *Vitis vinifera* γενικά μπορεί να περιέχουν έως 20% σάκχαρα, ή και περισσότερο, κατά την ωριμότητα.

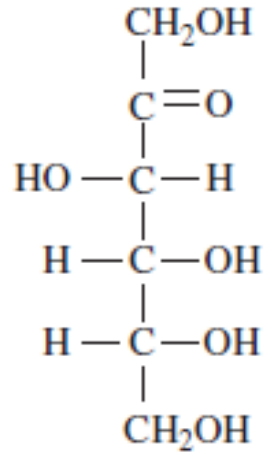
Οι μονοσακχαρίτες είναι κρίσιμη παράμετρος για την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό των ζυμομυκήτων. Ο *Saccharomyces cerevisiae*, ο κυριότερος ζυμομύκητας των γλευκών, αντλεί ουσιαστικά όλη την μεταβολική του ενέργεια από την γλυκόζη και την φρουκτόζη. Επειδή ο *S. cerevisiae* έχει περιορισμένες ικανότητες ζύμωσης άλλων υποστρωμάτων, η ύπαρξη γλυκόζης και φρουκτόζης είναι πολύ σημαντική.

Τα αζύμωτα σάκχαρα στους οίνους ονομάζονται υπολειμματικά σάκχαρα. Στους ξηρούς οίνους αποτελούνται κυρίως από πεντόζες (αραβινόζη, ραμνόζη, ξυλόζη) και μικρές ποσότητες εξοζών (γλυκόζη και φρουκτόζη). Οι ξηροί οίνοι συνήθως περιέχουν < 1.5 g/L υπολειμματικά σάκχαρα.

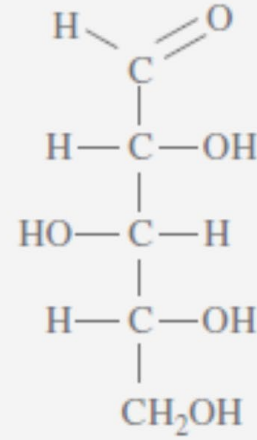
Σ' αυτήν την συγκέντρωση, η γλυκύτητα είναι ανεπαίσθητη και δεν υπάρχει υψηλός κίνδυνος μικροβιολογικής αστάθειας. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, αυξάνει η πιθανότητα μικροβιακής προσβολής.



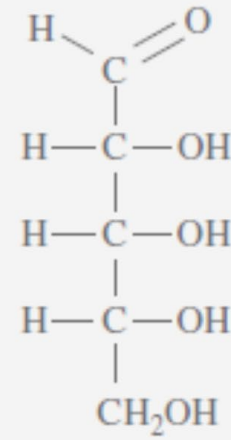
Glucose



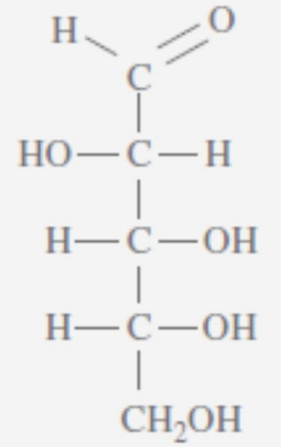
Fructose



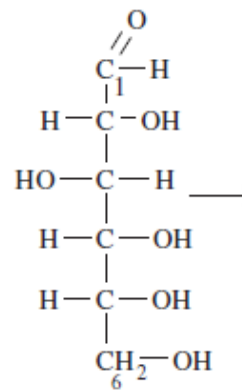
Xylose



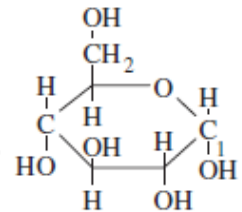
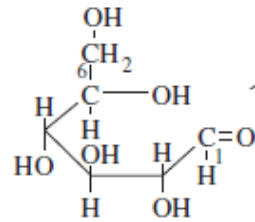
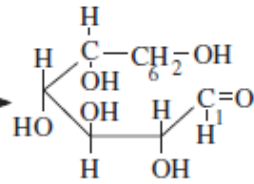
Ribose



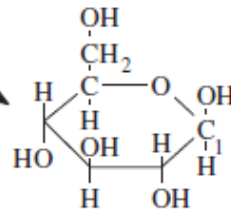
Arabinose



D-Glucose
(Fischer projection)



α -Glucopyranose



β -Glucopyranose
D-Glucose
(Haworth projection)

2. Πηκτίνες και κόμμεα

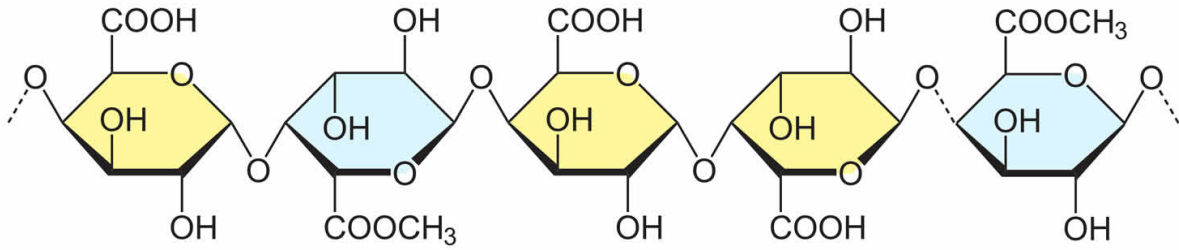
Οι πηκτίνες στους οίνους προέρχονται από τα σταφύλια και αποτελούνται από γραμμικά πολυμερισμένο D-γαλακτουρονικό οξύ (ομογαλακτουρονάνες), το οποίο είναι συχνά εστεροποιημένο με μεθυλομάδες. Οι αλυσίδες που περιέχουν εκτός από γαλακτουρονικό οξύ και ραμνόζη (ραμνογαλακτουρονάνες) φέρουν πολλαπλές πλευρικές αλυσίδες (διακλαδώσεις) που αποτελούνται από αραβινάνες και διακλαδιζόμενες αραβινογαλακτάνες.

Τα κόμμεα είναι πολυμερή που μπορεί να περιέχουν αραβινόζη, γαλακτόζη, ξυλόζη και φρουκτόζη. Όντας μερικώς υδατοδιαλυτά, μερικά εκχυλίζονται στο γλεύκος κατά την διάρκεια της οινοποίησης (σπάσιμο, πίεση, εκχύλιση).

Κατά την διάρκεια της ζύμωσης η αιθανόλη επάγει την δημιουργία σύμπλοκων κολλοειδών και την απομάκρυνσή τους μέσω καταβύθισης. Συνεπώς, η συγκέντρωσή τους στους οίνους είναι σχετικά χαμηλή και δεν δημιουργεί προβλήματα θολερότητας.

Η πιθανότητα θολερότητας μειώνεται περισσότερο όταν γίνεται χρήση πηκτινολυτικών ενζύμων, τα οποία διασπούν εκτενώς τις πηκτίνες.

Pectin

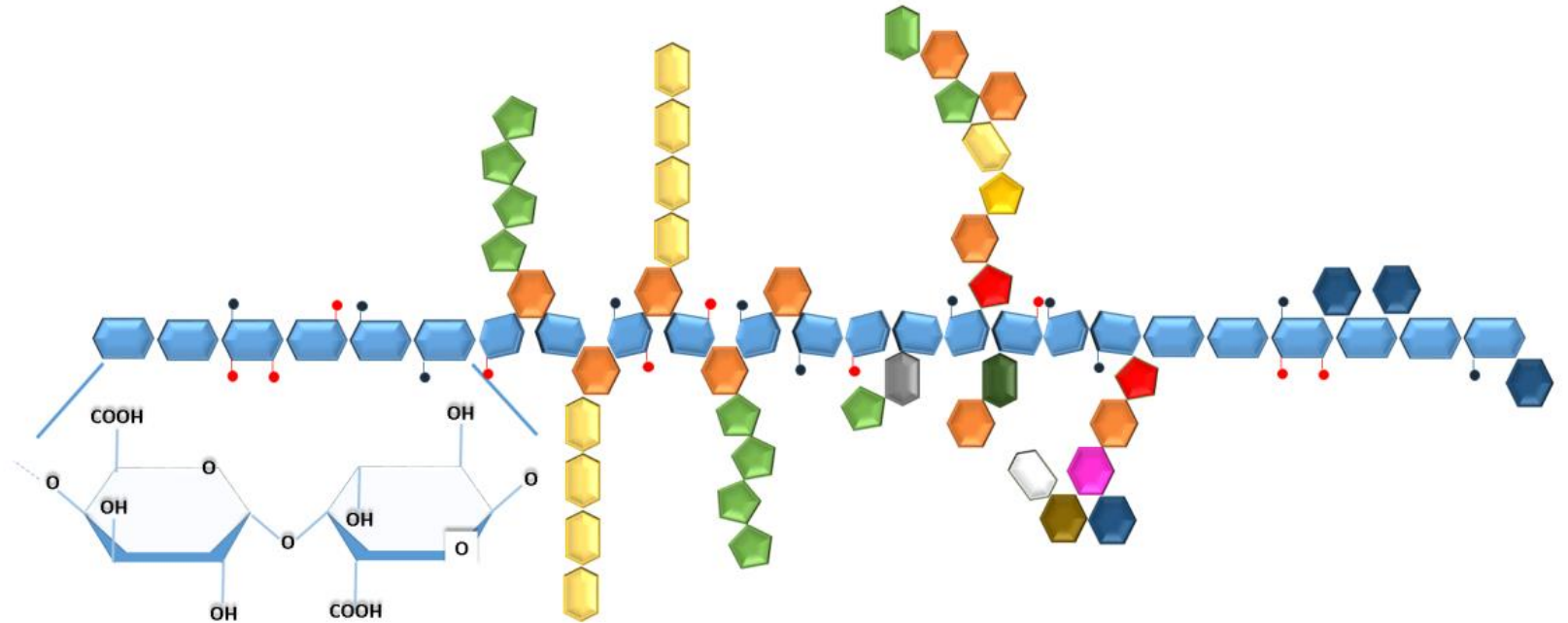
















HOMOGALACTURONAN

RHAMNOGALACTURONAN I

RHAMNOGALACTURONAN II

XYLOGALACTURONAN



-  α -(1-4)-linked homogalacturonic units
-  O-Acetyl
-  O-Methyl
-  Arabinose
-  Rhamnose
-  Galactose
-  3-deoxy-d-lyxo-2-heptulosaric acid
-  Apiose
-  Aceric acid
-  2-keto-deoxy-d-manno-octulosonic acid
-  Fucose
-  Xylose
-  Glucuronic acid
-  Galactose

3. Αλκοόλες

Αιθανόλη

Η αιθανόλη είναι η σημαντικότερη αλκοόλη των οίνων και προέρχεται από την ζύμωση που διεξάγουν οι ζυμομύκητες. Υπό συνήθεις συνθήκες ζύμωσης, η αιθανόλη συσσωρεύεται σε επίπεδα 14 - 15% (o/o).

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή αιθανόλης είναι η συγκέντρωση σακχάρων στο γλεύκος, η θερμοκρασία ζύμωσης και το στέλεχος ζυμομύκητα. Εκτός από την φυσιολογική και ψυχολογική επίδραση που μπορεί να έχει στον άνθρωπο, η αιθανόλη είναι σημαντική για την σταθερότητα, την παλαίωση και τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες των οίνων.

Κατά την διάρκεια της ζύμωσης, η αύξουσα συγκέντρωση αιθανόλης αποκλείει σταδιακά την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Επειδή ο *Saccharomyces cerevisiae* δεν έχει μεγάλη ευαισθησία στην αιθανόλη, αναδεικνύεται τελικά στον δεσπότη μικροοργανισμό που διεξάγει την ζύμωση.

Η αντιμικροβιακή δράση της αιθανόλης, σε συνδυασμό με την οξύτητα προσδίδουν στους οίνους σημαντική μικροβιακή σταθερότητα υπό την απουσία οξυγόνου.

3. Αλκοόλες

Αιθανόλη

Η αιθανόλη λειτουργεί ως συν-διαλύτης με το νερό, ευνοώντας την εκχύλιση διαφόρων συστατικών των σταφυλιών στο γλεύκος. Η αιθανόλη συμβάλλει στην διαλυτοποίηση μετρίως πολικών αρωματικών ενώσεων, χρωστικών και άλλων οργανικών συστατικών.

Η αιθανόλη επηρεάζει επίσης τον τύπο και την ποσότητα διαφόρων αρωματικών (πτητικών) ενώσεων, με το να επιδρά στην λειτουργία των μεμβρανών των μυκητιακών κυττάρων, μεταβάλλοντας έτσι ορισμένες μεταβολικές λειτουργίες τους. Συμβάλλει επίσης στην δημιουργία πτητικών ενώσεων, κυρίως των εστέρων.

Η αιθανόλη έχει πολλαπλή επίδραση στην γεύση των οίνων. Ενισχύει την αίσθηση της γλυκύτητας, και επηρεάζει έμμεσα την αίσθηση της οξύτητας, κάνοντας όξινους οίνους να εμφανίζονται πιο ισορροπημένοι. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, παράγει μια αίσθηση καύσου που συμβάλλει στο σώμα, κυρίως των ξηρών οίνων.

Η αιθανόλη αυξάνει την αίσθηση της πικράδας, μειώνει την στυπτικότητα των τανινών και επηρεάζει την πτητικότητα των αρωματικών συστατικών. Υποβοηθά την διαλυτοποίηση των χρωστικών, των πτητικών που παράγονται κατά την ζύμωση και των ουσιών που προέρχονται από το ξύλο, κατά την παλαίωση. Επίσης, αντιδρά με οξέα προς σχηματισμό εστέρων και με αλδεΐδες προς σχηματισμό ακεταλών.

3. Αλκοόλες

Ανώτερες αλκοόλες

Οι αλκοόλες με περισσότερα από δύο άτομα άνθρακα ονομάζονται εμπειρικά ανώτερες αλκοόλες. Ορισμένες περιέχονται στα σταφύλια σε χαμηλή περιεκτικότητα και ανευρίσκονται στους οίνους, όπως, π.χ. η 2-ethyl-1-hexanol, η benzyl alcohol, η 2-phenylethanol, η 3-octanol, και 1-octen-3-ol.

Εντούτοις, οι περισσότερες ανώτερες αλκοόλες είναι μεταβολίτες των ζυμομυκήτων που δημιουργούνται κατά την ζύμωση, και η σύνθεσή τους είναι παράλληλη της αιθανόλης. Θεωρείται ότι προσδίδουν χορτώδεις οσμές στους οίνους.

Οι ανώτερες αλκοόλες αποτελούν περίπου το 50% των αρωματικών συστατικών των οίνων. Ποσοτικώς, οι σημαντικότερες από αυτές είναι ευθείας αλύσου, όπως η 1-propanol, η 2-methyl-1-propanol (isobutyl alcohol), η 2-methyl-1-butanol, και η 3-methyl-1-butanol (isoamyl alcohol). Η 2-phenylethanol (phenethyl alcohol) είναι η πιο σημαντική φαινολική ανώτερη αλκοόλη.

Οι περισσότερες από αυτές έχουν ένα ισχυρά δριμύ άρωμα. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (0.3 g/L ή λιγότερο), συνεισφέρουν στην πολυπλοκότητα του αρωματικού προφίλ. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, καλύπτουν τον ποικιλιακό χαρακτήρα των οίνων.

3. Αλκοόλες

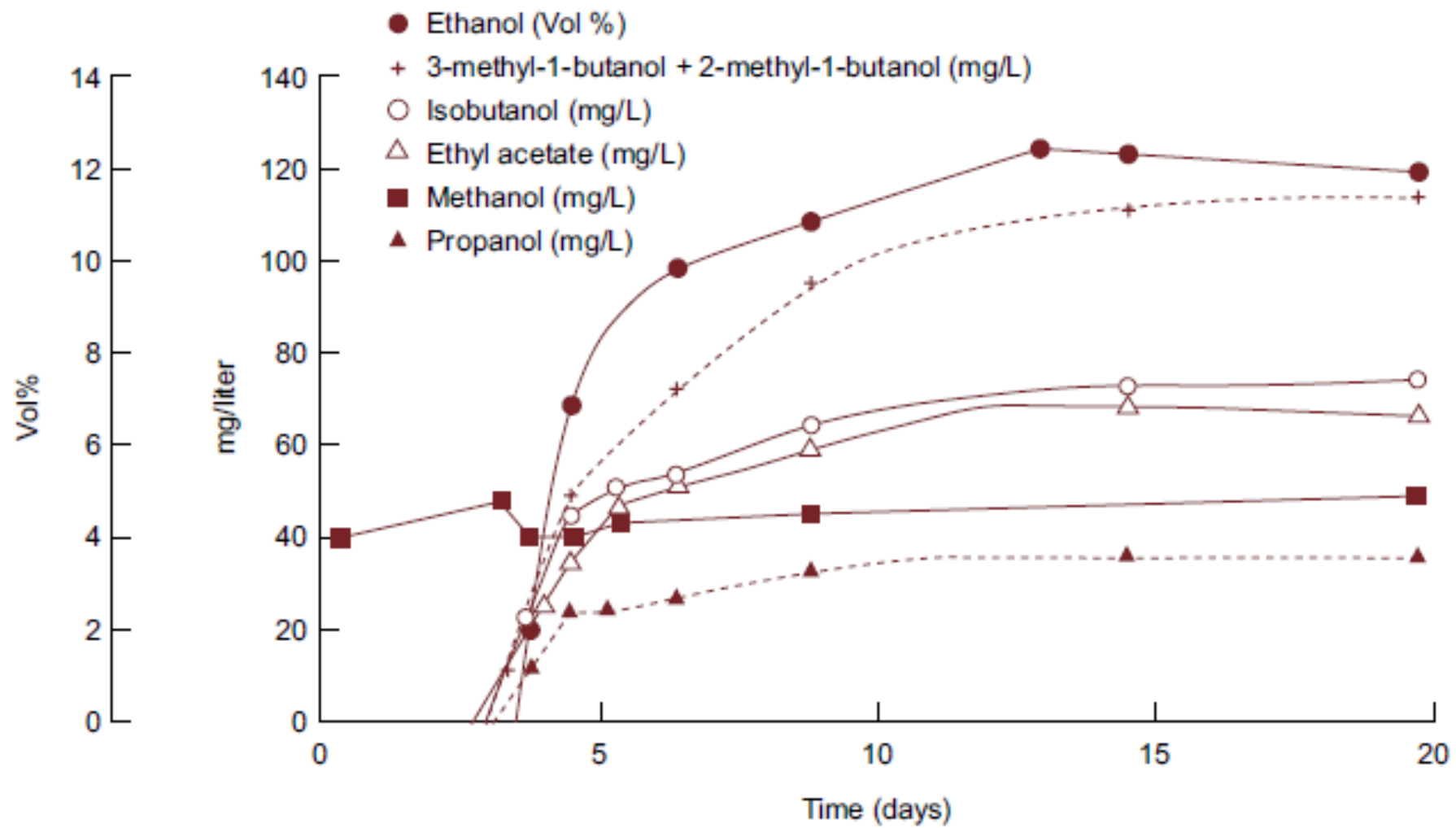
Ανώτερες αλκοόλες

Ο σχηματισμός των ανώτερων αλκοολών κατά την διάρκεια της ζύμωσης επηρεάζεται σημαντικά από τις οινοποιητικές πρακτικές. Η σύνθεσή τους ευνοείται από την παρουσία οξυγόνου, την υψηλή θερμοκρασία ζύμωσης και την ύπαρξη αιωρούμενων σωματιδίων στο γλεύκος. Αντιθέτως, ή προζυμωτική διαύγαση, το θειώδες και οι χαμηλές θερμοκρασίες περιορίζουν την συσσώρευσή τους.

Τα στελέχη ζυμομυκήτων διαφέρουν σημαντικά όσον αφορά στην σύνθεση ανώτερων αλκοολών. Οι ανώτερες αλκοόλες προέρχονται από αλδεΐδες των σταφυλιών, την απαμίνωση των αμινοξέων και από τον μεταβολισμό των σακχάρων. Η σχετική σπουδαιότητα αυτών των πηγών σχετίζεται με τον τύπο των ανώτερων αλκοολών. Η απαμίνωση των αμινοξέων είναι σημαντική για την δημιουργία ανώτερων αλκοολών με μακρύτερη άλυσο.

Μερικές ανώτερες αλκοόλες προέρχονται και από ζύμες που προκαλούν αλλοιώσεις των οίνων, και βακτήρια. Οι ανώτερες αλκοόλες επηρεάζουν έμμεσα το αρωματικό προφίλ, μέσω αντίδρασης με οξέα προς σχηματισμό εστέρων.

Κατά την διάρκεια της ζύμωσης, οι εστέρες σχηματίζονται μέσω της δράσης των ζυμών. Αργή δημιουργία εστέρων συντελείται κατά την παλαίωση.



3. Αλκοόλες

Γλυκερόλη

Η γλυκερόλη είναι μακράν η πλέον δεσπόζουσα πολυόλη στους οίνους. Στους ξηρούς οίνους, είναι η πιο άφθονη ουσία μετά το νερό και την αιθανόλη. Συνήθως βρίσκεται σε υψηλότερη συγκέντρωση στους ερυθρούς οίνους (περίπου 10 g/L) απ' ότι στους λευκούς (περίπου 7 g/L). Θεωρείται ότι έχει οργανοληπτική σημασία, γιατί αυξάνει το ιζώδες των οίνων. Εντούτοις, η γλυκερόλη δεν υφίσταται σε επίπεδα που επηρεάζουν εμφανώς το ιζώδες (26 g/L).

Η γλυκερόλη έχει ήπια γλυκιά γεύση, αλλά ακόμα και σε συγκεντρώσεις που υπάρχουν σε ορισμένα είδη γλυκών οίνων (15 - 25 g/L), δεν μεταβάλλει αισθητά την αντιληπτή γλυκύτητα. Ο ρόλος της στην αντίληψη της γλυκύτητας σε ξηρούς λευκούς οίνους είναι επίσης αμφίβολος. Το κατώφλι αντίληψης σε ερυθρούς ξηρούς οίνους είναι περίπου 13 g/L και το εύρος συγκέντρωσης σε λευκούς οίνους είναι 5 - 9 g/L.

Η ποικιλία σταφυλιών, η ωριμότητα και η υγιεινή κατάσταση των σταφυλιών επηρεάζουν την παραγωγή γλυκερόλης. Προσβολή από *B. cinerea* έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία υψηλών επιπέδων γλυκερόλης. Κατά την διάρκεια της ζύμωσης, το στέλεχος του ζυμομύκητα, η θερμοκρασία, το θειώδες και το pH επιδρούν στην συσσώρευση γλυκερόλης.

4. Οξέα

Οξύτητα

Η οξύτητα στους οίνους διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, την πτητική και την ογκομετρούμενη. Η πτητική αναφέρεται στα οξέα που μπορούν ν' απομακρυνθούν με απόσταξη μεθ' υδρατμών, ενώ αντιθέτως η ογκομετρούμενη οξύτητα αναφέρεται στα μη-πτητικά οξέα. Η ολική οξύτητα είναι συνδυασμός των δύο.

Η ολική οξύτητα μπορεί να εκφραστεί ως ισοδύναμα τρυγικού ή θειικού οξέος. Επειδή το οξικό οξύ είναι το σημαντικότερο πτητικό οξύ, η πτητική οξύτητα συνήθως εκφράζεται ως ισοδύναμα οξικού οξέος. Το οξικό οξύ είναι ένα κύριο υποπροϊόν του μεταβολισμού των ζυμών και των βακτηρίων.

Για την πλειοψηφία των επιτραπέζιων οίνων, το επιθυμητό εύρος ολικής οξύτητας εμπίπτει μεταξύ 5.5 και 8.5 g/L ισοδύναμα τρυγικού οξέος.

Στους λευκούς οίνους είναι γενικά προτιμότερη μια υψηλότερη οξύτητα, ενώ αντιθέτως στους ερυθρούς χαμηλότερη. Το τυπικό επίπεδο pH για τους λευκούς οίνους ανέρχεται σε 3.1 - 3.4 και για τους ερυθρούς σε 3.3 - 3.6.

4. Οξέα

Οξύτητα

Η ογκομετρούμενη οξύτητα σχετίζεται με όλα τα οργανικά οξέα που δεν είναι πτητικά. Αυτά διαμορφώνουν το pH των οίνων. Στα σταφύλια, δύο δι-καρβοξυλικά οξέα (τρυγικό και μηλικό) αποτελούν περισσότερο από το 90% της ογκομετρούμενης οξύτητας και προσδίδουν οξύτητα στους οίνους.

Ανάλογα με τις κλιματικές συνθήκες και την ωριμότητα των σταφυλιών, η ογκομετρούμενη οξύτητα στους οίνους κυμαίνεται από περίπου 2 g/L σε πάνω από 5 g/L ισοδύναμα τρυγικού οξέος. Αν ο οίνος υποστεί μηλογακτική ζύμωση, το μηλικό οξύ μεταβολίζεται σε γαλακτικό οξύ.

Ως ομάδα, τα οξέα είναι ίσης σπουδαιότητας για τα χαρακτηριστικά των οίνων, με τις αλκοόλες. Προσδίδουν στους οίνους φρεσκάδα και τροποποιούν την αντίληψη άλλων στοματικών αισθήσεων. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην αντίληψη της γλυκύτητας.

4. Οξέα

Οξύτητα

Ο ρόλος των οξέων στην διατήρηση ενός χαμηλού pH είναι σημαντικός για την σταθερότητα του χρώματος στους ερυθρούς οίνους. Καθώς το pH γίνεται λιγότερο όξινο, οι ανθοκυανίνες το ερυθρό χρώμα τους και λαμβάνουν κυανές αποχρώσεις.

Η οξύτητα επηρεάζει επίσης και τον ιονισμό των φαινολικών ενώσεων. Αυτό αυξάνει και την επιρρέπεια των φαινολικών ενώσεων στην οξείδωση.

Το χαμηλό pH των οίνων έχει ευεργετικές αντιμικροβιακές ιδιότητες, μιας και τα περισσότερα βακτήρια δεν αναπτύσσονται σε χαμηλό pH.

Κατά την διάρκεια της ζύμωσης και της παλαίωσης, τα οξέα συμμετέχουν σε αντιδράσεις εστεροποίησης, οι οποίες είναι σημαντικές στην διαμόρφωση του αρώματος των οίνων.

4. Οξέα

Οξικό οξύ

Το οξικό οξύ παράγεται σε μικρές ποσότητες από τους ζυμομύκητες κατά την διάρκεια της ζύμωσης. Σε φυσιολογικά επίπεδα (περίπου 300 mg/L), το οξικό οξύ μπορεί να προσδίδει επιθυμητά αρωματικά χαρακτηριστικά, συνεισφέροντας στην πολυπλοκότητα του αρωματικού προφίλ. Είναι πιο σημαντικό, όμως, στην παραγωγή οξικών εστέρων, οι οποίοι είναι εν πολλοίς υπεύθυνοι για τον φρουτώδη χαρακτήρα των οίνων.

Εντούτοις, αν η συγκέντρωση του οξικού ανέλθει πάνω από 300 mg/L, τότε σταδιακά δημιουργείται μια αίσθηση «ξινίσματος» και αλλοιώνει το άρωμα. Τα υψηλά επίπεδα οξικού οξέος συνδέονται συνήθως με επιμολύνσεις των σταφυλιών, των γλευκών και των οίνων με οξικά βακτήρια.

Μηλικό οξύ

Το μηλικό οξύ μπορεί ν' αποτελεί την μισή της ολικής οξύτητας των σταφυλιών και των οίνων. Η συγκέντρωσή του στο σταφύλι τείνει να μειώνεται κατά την διάρκεια της ωρίμανσης, κυρίως σε θερμές περιόδους. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή οίνων χωρίς σώμα, επιρρεπείς σε μικροβιακές αλλοιώσεις.

Αντιθέτως, υπό ψυχρές συνθήκες το επίπεδο το μηλικού οξέος μπορεί να παραμείνει υψηλό και να προσδώσει στους παραγόμενους οίνους οξύτητα.

4. Οξέα

Γαλακτικό οξύ

Μια μικρή ποσότητα γαλακτικού οξέος παράγεται από τους ζυμομύκητες κατά την διάρκεια της ζύμωσης. Εντούτοις, όταν το γαλακτικό υπάρχει ως κύριο συστατικό των οίνων, προέρχεται από βακτηριακή δράση. Τα βακτήρια που εμπλέκονται συχνότερα στην παραγωγή του είναι τα γαλακτικά.

Η διαδικασία, η οποία ονομάζεται μηλογαλακτική ζύμωση, γίνεται συνήθως σε ερυθρούς οίνους, αλλά και σε μερικούς λευκούς. Το κύριο όφελος της μηλογαλακτικής ζύμωσης είναι η μετατροπή του μηλικού (δι-καρβοξυλικού), που έχει πιο τραχεία γεύση, σε γαλακτικό (μονο-καρβοξυλικό), που έχει ηπιότερη γεύση.

Η ύπαρξη L-γαλακτικού οξέος, ως δεσπόζουσα μορφή, σε σχέση με το D-ισομερές, είναι κύρια ένδειξη μηλογαλακτικής ζύμωσης. Εν αντιθέσει, οι ζύμες και μερικά βακτήρια συνθέτουν ίσες ποσότητες των δύο ισομερών.

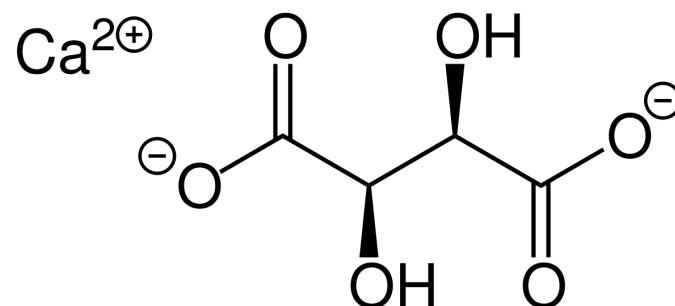
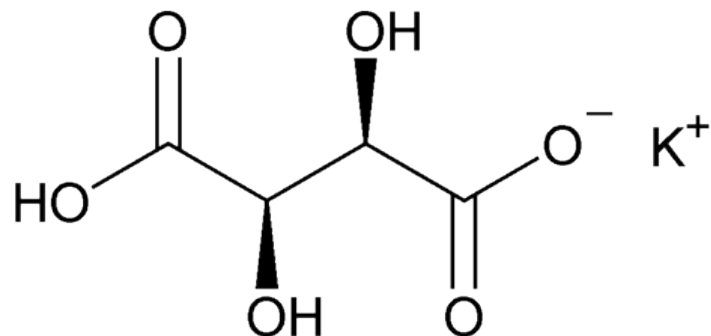
4. Οξέα

Τρυγικό οξύ

Μαζί με το μηλικό οξύ, το τρυγικό είναι το κύριο οξύ των σταφυλιών και των οίνων. Εν αντιθέσει με το μηλικό, η περιεκτικότητά του τρυγικού κατά την διάρκεια της ωρίμανσης τείνει να διατηρείται σταθερή, αν και παύει η βιοσύνθεσή του.

Το τρυγικό οξύ χρησιμοποιείται για την ρύθμιση της οξύτητας, επειδή είναι φυσικό οξύ του γλεύκους και μικροβιολογικά σταθερό. Υπάρχει όμως ο κίνδυνος καθίζησης τρυγικών αλάτων.

Τα δυσδιάλυτα τρυγικά άλατα (όξινο τρυγικό κάλιο, τρυγικό ασβέστιο) καθιζάνουν αργά, γι' αυτό και η αποβολή περίσσειας τρυγικών αλάτων γίνεται με ψύξη, έτσι ώστε ν' αποφευχθεί κρυστάλλωση μέσα στην φιάλη.

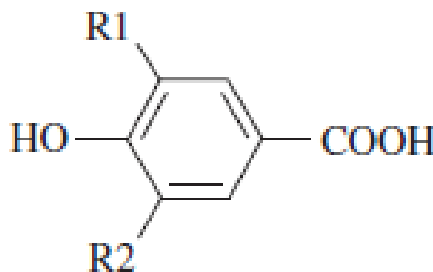


5. Πολυφαινόλες – Απλές πολυφαινολικές ενώσεις

Παράγωγα βενζοϊκού οξέος

Τα βενζοϊκά οξέα διαφέρουν στις ομάδες που υπάρχουν ως υποκαταστάτες στον βενζολικό δακτύλιο και ανευρίσκονται στα σταφύλια ως γλυκοζίτες ή εστέρες. Το κυριότερο βενζοϊκό οξύ είναι το γαλλικό οξύ, με μέση συγκέντρωση 7 mg/L στους λευκούς οίνους και 95 mg/L στους ερυθρούς. Το *p*-υδροξυβενζοϊκό, το συριγγικό, και το βανιλλικό βρίσκονται στους ερυθρούς οίνους σε συγκεντρώσεις περίπου 5 mg/L .

Principal Benzoic Acids	R1	R2
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	H	H
Gallic acid	OH	OH
Syringic acid	OCH ₃	OCH ₃
Vanillic acid	H	OCH ₃



5. Πολυφαινόλες – Απλές πολυφαινολικές ενώσεις

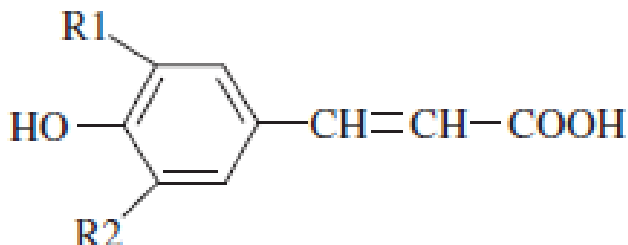
Παράγωγα κινναμωνικού οξέος

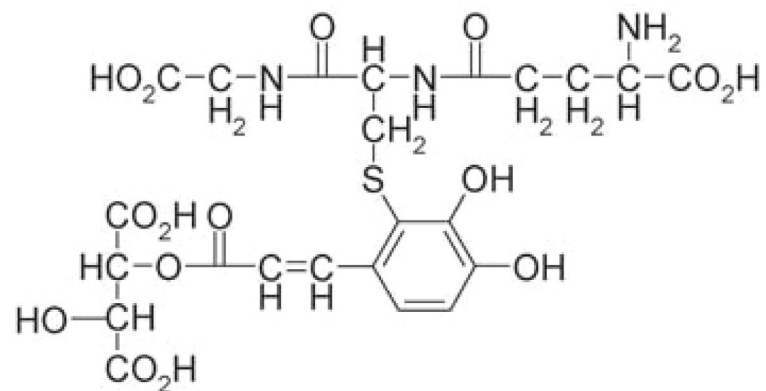
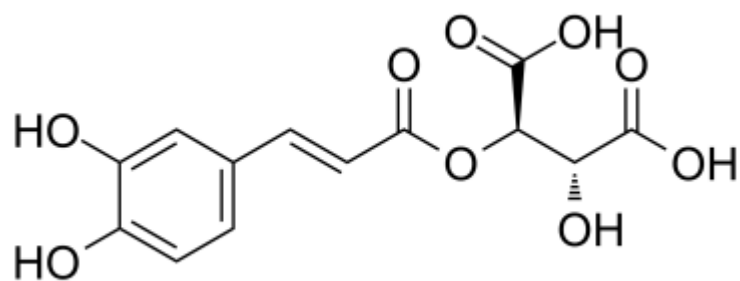
Τα κινναμωνικά οξέα (cinnamic acids) είναι παρόντα κυρίως ως τρυγικοί εστέρες, αν και μπορεί να υπάρχουν και ως γλυκοζίτες. Η συγκέντρωσή τους είναι πάντα υψηλότερη σε σχέση με τα βανζοϊκά οξέα και μπορεί ν' ανέρχεται σε υψηλότερη των 200 mg/L.

Το καφφεϊκό οξύ και τα παράγωγά του είναι υποστρώματα για την πολυφαινολοξειδάση των σταφυλιών και την λακκάση του *Botrytis cinerea*.

Τα ελεύθερα (μη-εστεροποιημένα) φερουλικό και p-κουμαρικό οξύ μπορούν να μετατραπούν μικροβιακά σε βίνυλ- και αιθυλ-φαινόλες, οι οποίες σε υψηλές συγκεντρώσεις προσδίδουν στους οίνους δυσάρεστες οσμές.

Principal Cinnamic Acids	R1	R2
<i>p</i> -Coumaric acid	H	H
Caffeic acid	OH	H
Ferulic acid	OCH ₃	H





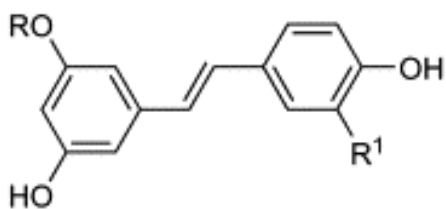
2-S-Glutathionyl caffeic acid

5. Πολυφαινόλες – Απλές πολυφαινολικές ενώσεις

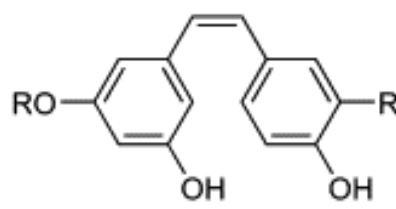
Στιλβένια

Τα στιλβένια περιέχουν δύο βενζολικούς δακτυλίους που ενώνονται μέσω αιθυλαινίου. Η ρεσβερατρόλη, ένα από τα κυριότερα στιλβένια των σταφυλιών, παράγεται ως απόκριση σε βιοτικά (μύκητες) και αβιοτικά (UV ακτινοβολία) στρες.

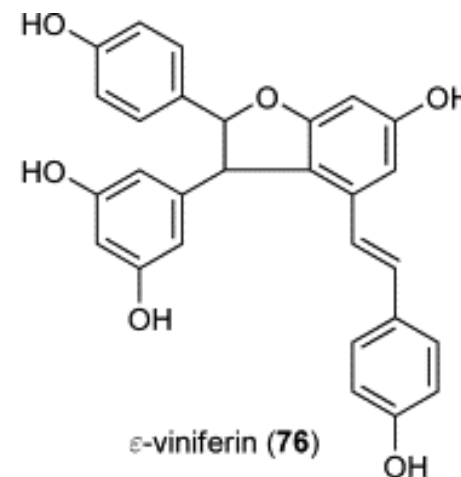
Τα στιλβένια βρίσκονται στον φλοιό των σταφυλιών, γι' αυτό και οι ερυθροί οίνοι περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στιλβενίων. Η συνολική συγκέντρωση στιλβενίων σε ερυθρούς οίνους δεν ξεπερνά τα 15 mg/L.



R = H, R¹ = H: *trans*-resveratrol (68)
R = H, R¹ = OH: *trans*-picetannol (70)
R = Glc, R¹ = H: *trans*-piceid (72)
R = Glc, R¹ = OH: *trans*-astringin (74)



R = H, R¹ = H: *cis*-resveratrol (69)
R = H, R¹ = OH: *cis*-picetannol (71)
R = Glc, R¹ = H: *cis*-piceid (73)
R = Glc, R¹ = OH: *cis*-astringin (75)



ε-viniferin (76)

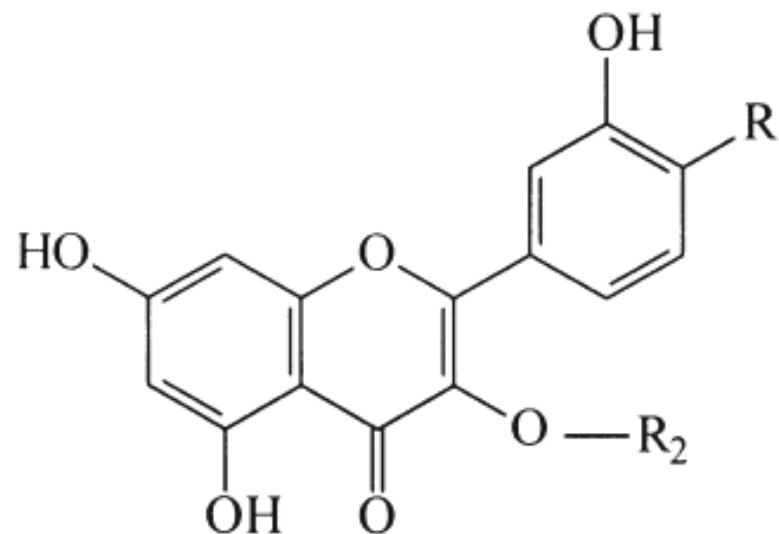
6. Πολυφαινόλες – Φλαβονοειδή

Φλαβονόλες

Οι φλαβονόλες είναι κίτρινες χρωστικές και πρακτικά δεν έχουν συνεισφορά στο χρώμα των ερυθρών οίνων. Βρίσκονται στους φλοιούς των ερυθρών και λευκών σταφυλιών υπό την μορφή γλυκοζιτών, αλλά και γλουκουρονιδίων.

Η περιεκτικότητα των σταφυλιών σε φλαβονόλες κυμαίνεται περίπου από 10 έως 100 mg/kg, και οι δεσπόζουσες μορφές είναι γλυκοζίτες της κερκετίνης. Παράγωγα μυρικετίνης και ισοραμνετίνης βρίσκονται σε ερυθρές ποικιλίες.

Στους λευκούς οίνους η συγκέντρωση των φλαβονολών είναι περίπου 1 - 3 mg/L, ενώ στους ερυθρούς οίνους μπορεί να φτάσει τα 100 mg/L.



Flavonol	R ₁	R ₂
Rutin	OH	Rutinose
Quercitrin	OH	Rhamnose
Quercetin	OH	H
Kaempferol	H	H
Isorhamnetin	OCH ₃	H

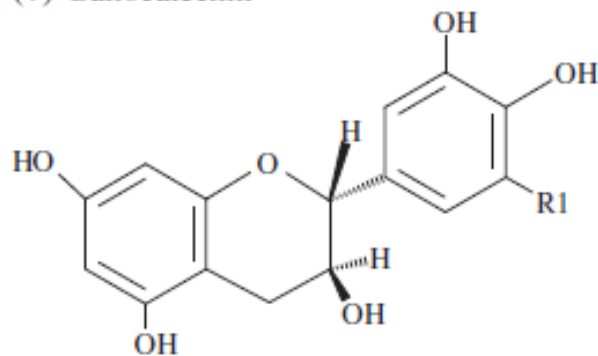
6. Πολυφαινόλες – Φλαβονοειδή

Φλαβανόλες

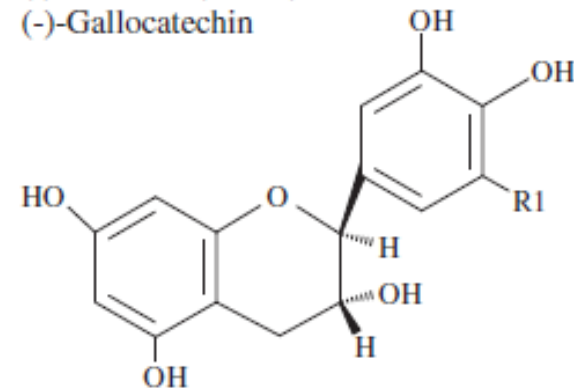
Είναι μια μεγάλη ομάδα φλαβονοειδών και αποτελούνται από διάφορα ισομερή της κατεχίνης και της επικατεχίνης, και παράγωγά τους. Υπάρχουν στους φλοιούς των σταφυλιών και σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα γίγαρτα.

Τα ολιγομερή και πολυμερή των φλαβανολών ονομάζονται και συμπυκνωμένες τανίνες, αλλά ο πιο ειδικός όρος που χρησιμοποιείται γι' αυτές τις ουσίες είναι προανθοκυανιδίνες.

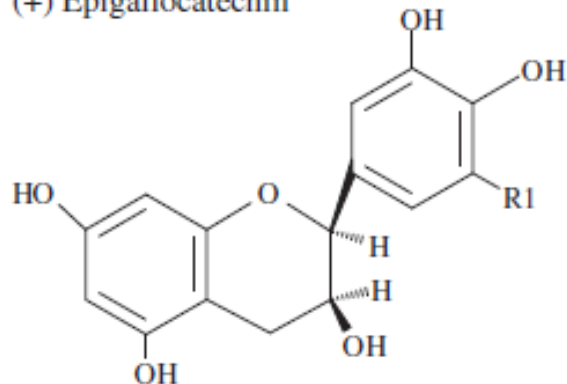
(+)-Catechin (2R, 3S)
(+)-Gallocatechin



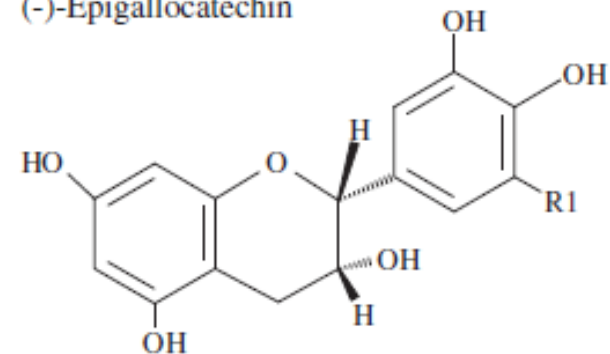
(-)-Catechin (2S,3R)
(-)-Gallocatechin



(+)-Epicatechin (2S, 3S)
(+) Epigallocatechin



(-)-Epicatechin (2R, 3R)
(-)-Epigallocatechin



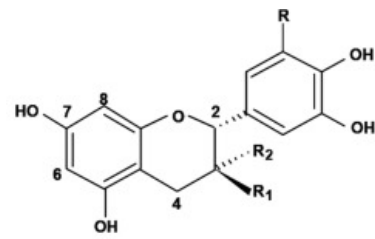
6. Πολυφαινόλες – Φλαβονοειδή

Παράγωγα φλαβανολών – Προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες τανίνες

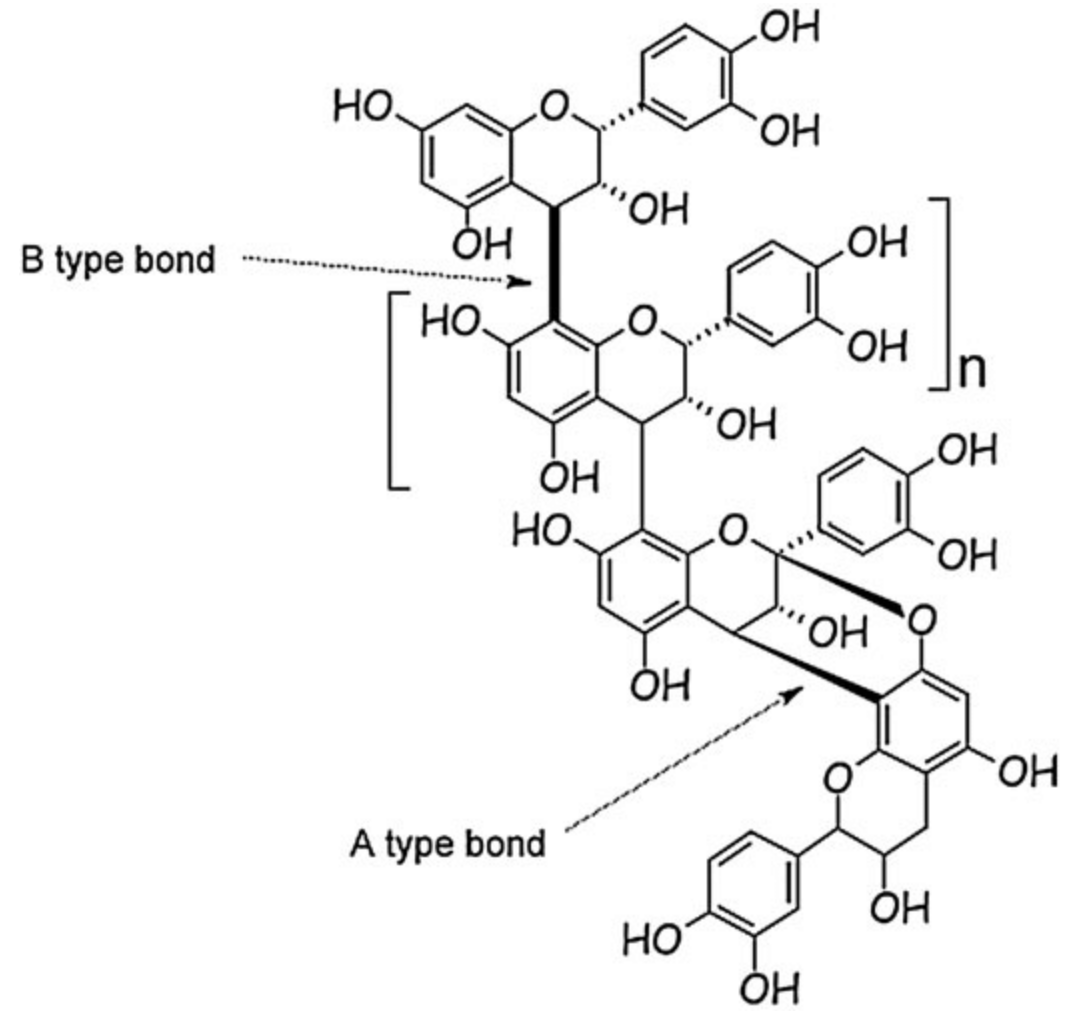
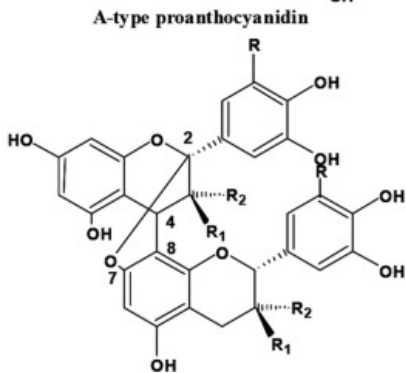
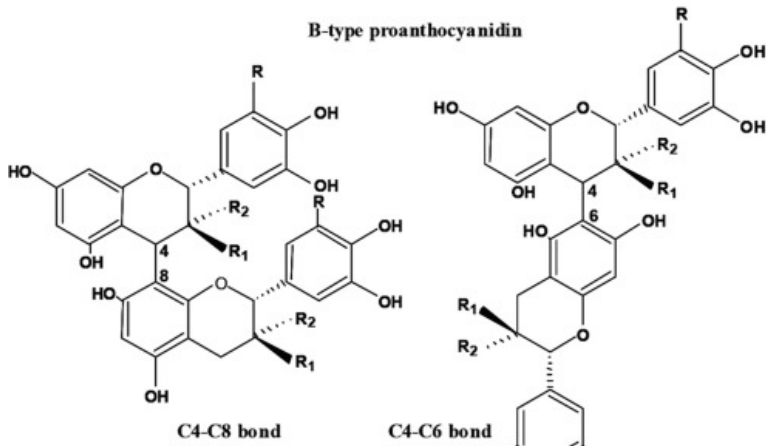
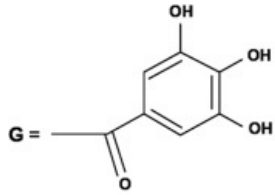
Ο όρος τανίνη περιλαμβάνει ουσίες που έχουν την ικανότητα να δημιουργούν σταθερά σύμπλοκα με πρωτεΐνες και άλλα βιο-πολυμερή, όπως πολυσακχαρίτες. Οι τανίνες προκαλούν στυπτικότητα και πικράδα μέσω συμπλοκοποίησης των πρωτεϊνών του σάλιου. Προκαλούν επίσης καθίζηση όταν γίνεται κολλάρισμα με πρωτεΐνες στους οίνους.

Οι (συμπυκνωμένες) τανίνες είναι πολυμερή φλαβανολών, με μέγεθος τέτοιο ώστε να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με πρωτεΐνες. Η μοριακή μάζα που απαιτείται γι' αυτό κυμαίνεται μεταξύ 600 και 3500 kDa (μεταξύ 2 και 10 - 12 μονάδες φλαβανολών).

Κατά την διάρκεια της παλαίωσης, απελευθερώνονται από το ξύλο των βαρελιών τανίνες που χαρακτηρίζονται ως υδρολυόμενες τανίνες ή ελλαγιτανίνες, γιατί η υδρόλυσή τους δίνει ελλαγικό οξύ.



- (+)-catechin: R=H, R₁=OH, R₂=H
- (-)-epicatechin: R=H, R₁=H, R₂=OH
- (-)-epicatechin 3-gallate: R=H, R₁=H, R₂=O-G
- (+)-gallocatechin: R=OH, R₁=OH, R₂=H
- (-)-epigallocatechin: R=OH, R₁=H, R₂=OH
- (+)-gallocatechin 3-gallate: R=OH, R₁=H, R₂=O-G
- (-)-epigallocatechin 3-gallate: R=OH, R₁=O-G, R₂=H



6. Πολυφαινόλες – Φλαβονοειδή

Παράγωγα φλαβανολών – Προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες τανίνες

Οι προανθοκυανιδίνες είναι υπεύθυνες για την πικρή γεύση και την στυπτικότητα. Συνεισφέρουν επίσης στις κίτρινες χροιές και την ικανότητα παλαίωσης των οίνων. Αμφότερες η πικρή γεύση και η στυπτικότητα εξαρτώνται από τον αριθμό των υδροξυλίων που συμμετέχουν στην συμπλοκοποίηση με τις πρωτεΐνες του σάλιου.

Οι πιο πικρές προανθοκυανιδίνες αποτελούνται από 4 υπομονάδες (φλαβανόλες) και οι πιο στυπτικές από περίπου 10. Η συνολική περιεκτικότητα σε τανίνες, ο βαθμός πολυμερισμού και η αναλογία των διαφόρων υπομονάδων κυμαίνονται στις διάφορες ποικιλίες και εξαρτώνται από τις συνθήκες ανάπτυξης των σταφυλιών και τον βαθμό ωριμότητας.

Επιπρόσθετα, οι τανίνες των φλοιών διαφέρουν από αυτές των γιγάρτων, όσον αφορά στην αναλογία υπομονάδων γαλλοκατεχίνης και επιγαλλοκατεχίνης, υψηλότερου βαθμού πολυμερισμού και μικρότερης αναλογίας γαλλικών εστέρων.

Οι δύο τελευταίοι παράγοντες επεξηγούν την μεγαλύτερη στυπτικότητα των τανινών στα γίγαρτα. Η περιεκτικότητα των μονομερών, διμερών και τριμερών φλαβανολών είναι υψηλότερη στα γίγαρτα.

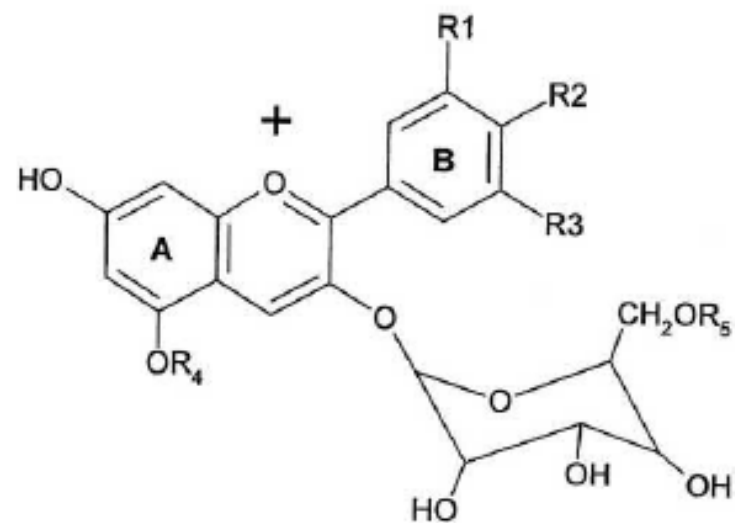
6. Πολυφαινόλες – Φλαβονοειδή

Ανθοκυανίνες

Το χρώμα των ερυθρών οίνων προέρχεται από την παρουσία των ανθοκυανινών. Οι περισσότερες ποικιλίες σταφυλιών βιοσυνθέτουν 5 διαφορετικές ανθοκυανίνες, η κάθε μια από τις οποίες έχει διαφορετικά χρωματικά χαρακτηριστικά. Επειδή οι σχετικές αναλογίες τους μπορεί να κυμαίνονται ευρέως στις διάφορες ποικιλίες, τα χρωματικά χαρακτηριστικά των οίνων εξαρτώνται μερικώς από την σύσταση των ανθοκυανινών του σταφυλιού.

Οι ανθοκυανίνες είναι δραστικά μόρια (τείνουν ν' αντιδρούν με άλλα μόρια) και έχουν έντονο ερυθρό/πορφυρό χρώμα σε pH χαμηλότερα από αυτά που απαντώνται στους οίνους. Η αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις με άλλες πολυφαινόλες, αλλά και οι αντιδράσεις με άλλες πολυφαινόλες, μεταβάλλουν αλλά και σταθεροποιούν τα χρωματικά χαρακτηριστικά.

Στα σταφύλια, οι ανθοκυανίνες υπάρχουν ως γλυκοζίτες, ενωμένες μ' ένα σάκχαρο. Η σύνδεση γίνεται στην θέση 3 του φλαβονοειδούς σκελετού, και το σάκχαρο είναι η γλυκόζη. Οι γλυκοζίτες είναι πιο υδατοδιαλυτοί και χημικώς πιο σταθεροί. Οι γλυκοζίτες μπορεί να είναι ακυλιωμένοι με οξικό, καφφεϊκό ή p-κουμαρικό οξύ, στην θέση 6 του σακχάρου. Και η ακυλίωση επηρεάζει την διαλυτότητα, την σταθερότητα και το χρώμα των ανθοκυανινών.



Name	R1	R2	R3
Cyanin	OH	OH	H
Peonin	OCH ₃	OH	H
Delphinin	OH	OH	OH
Petunin	OCH ₃	OH	OH
Malvin	OCH ₃	OH	OCH ₃

DERIVATIVES. R4 — H: monoglucoside; glucose: diglucoside R5 — acetyl, *p*-coumaroyl, caffeoyl.

6. Πολυφαινόλες – Φλαβονοειδή

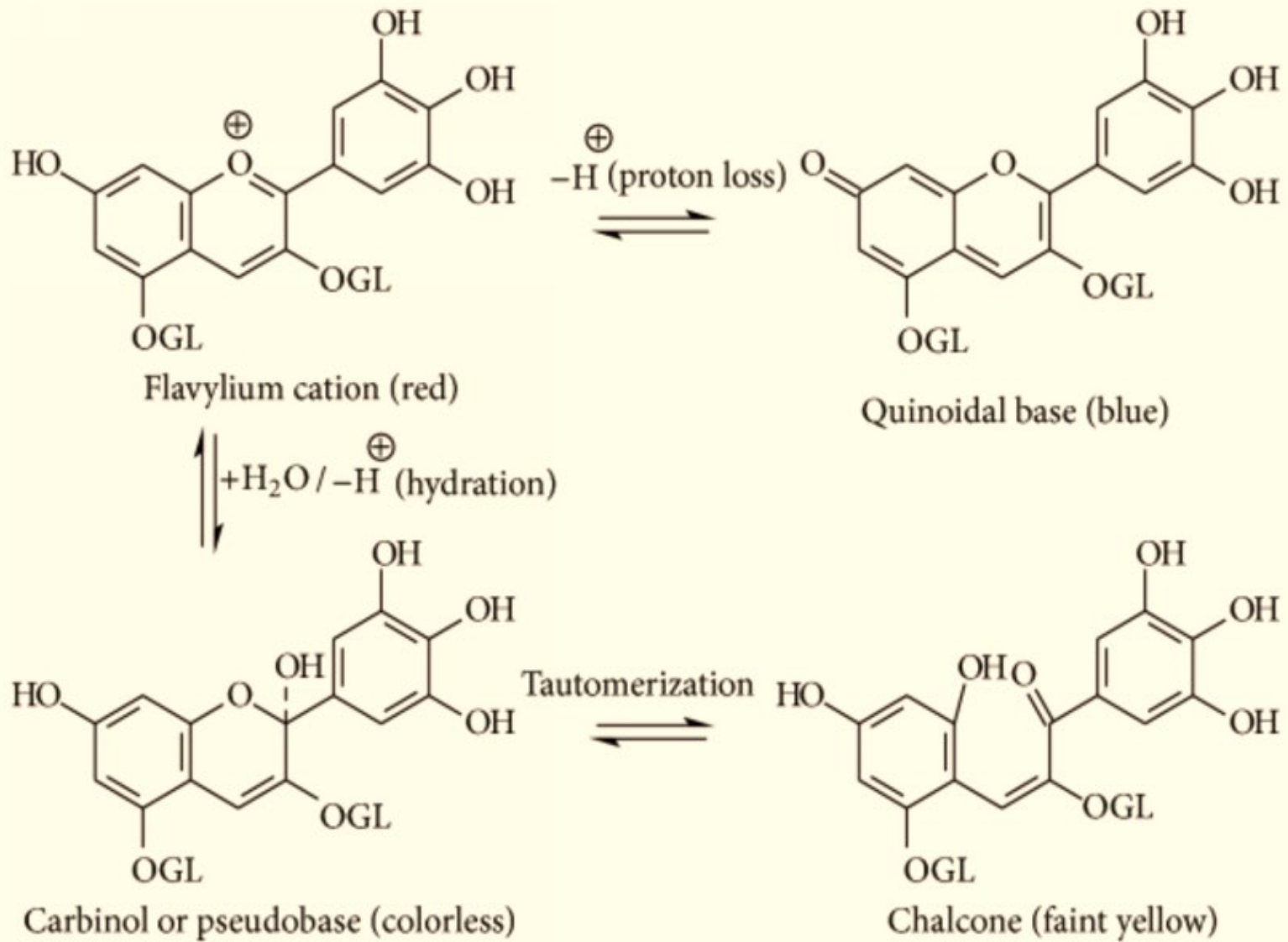
Ανθοκυανίνες

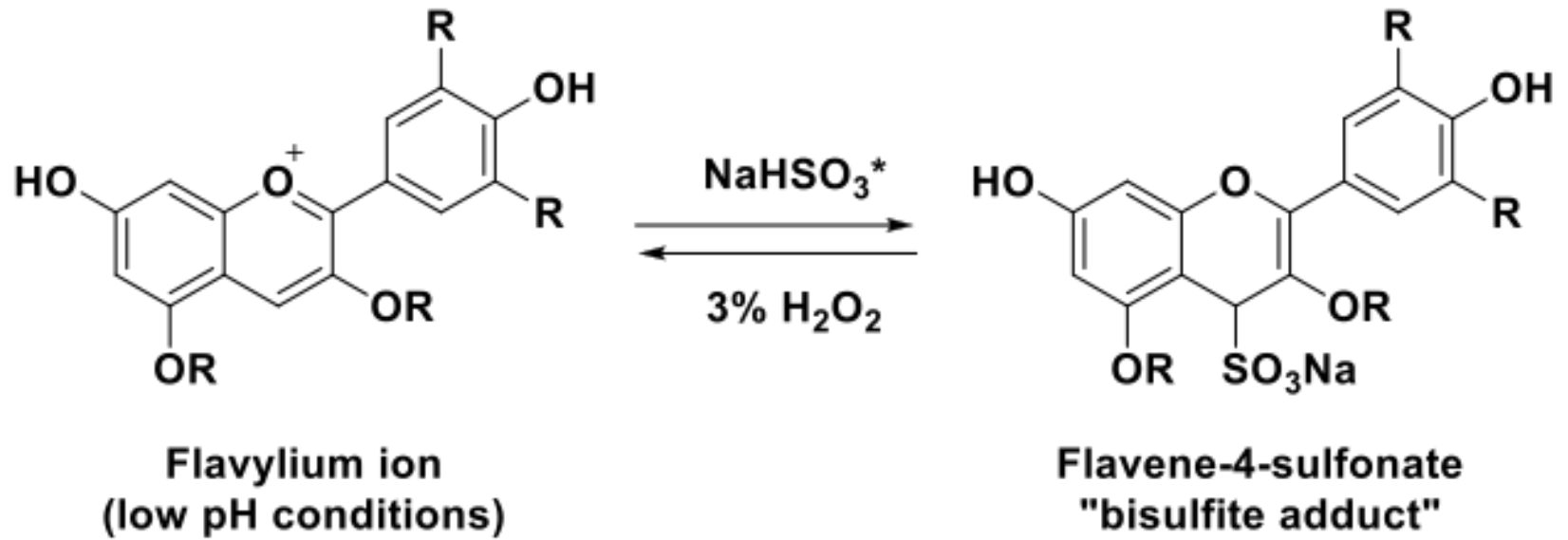
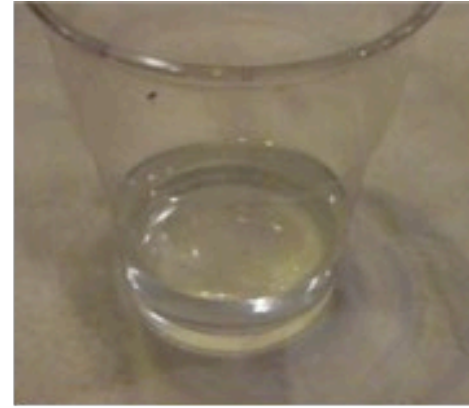
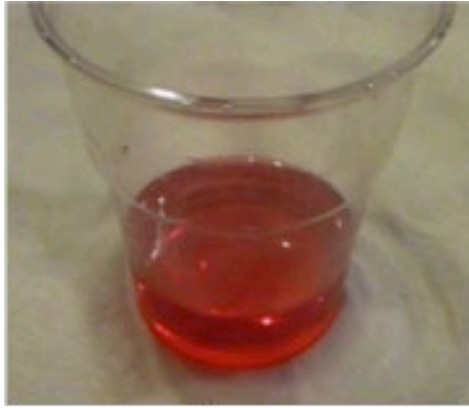
Στους νέους ερυθρούς οίνους, οι ανθοκυανίνες βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία με δομές που λαμβάνουν σύμφωνα με το pH. Επίσης, αντιδρούν αντιστρεπτά με το θειώδες. Οι περισσότερες δομές είναι άχρωμες στο σύνηθες pH των οίνων.

Το κόκκινο χρώμα προέρχεται από την δομή φλαβυλίου, η οποία υπάρχει σε περιορισμένη έκταση, μιας και η λήψη αυτής της δομής ευνοείται από pH αρκετά χαμηλότερα από αυτά των οίνων. Η αντίδραση με το θειώδες καταλήγει σε αποχρωματισμό των ανθοκυανινών.

Σε pH 3.4 – 3.6 (σύνηθες για ερυθρούς οίνους), το 20 - 25% των ανθοκυανινών είναι ιονισμένες, δηλαδή υπό την μορφή ιόντος φλαβυλίου. Σε pH 4, μόνο το 10%.

Σημαντικό ρόλο παίζει το θειώδες, γιατί προκαλεί εκτεταμένο αποχρωματισμό των ανθοκυανινών, δίνοντας άχρωμα προϊόντα αντίδρασης. Αυτή η αντίδραση όμως είναι αντιστρεπτή και επηρεάζει κυρίως τις μονομερείς ανθοκυανίνες που αφθονούν στους νέους οίνους.





*Sodium bisulfite (NaHSO₃) is formed on addition of sodium metabisulfite (Na₂S₂O₅) to water

6. Πολυφαινόλες – Φλαβονοειδή

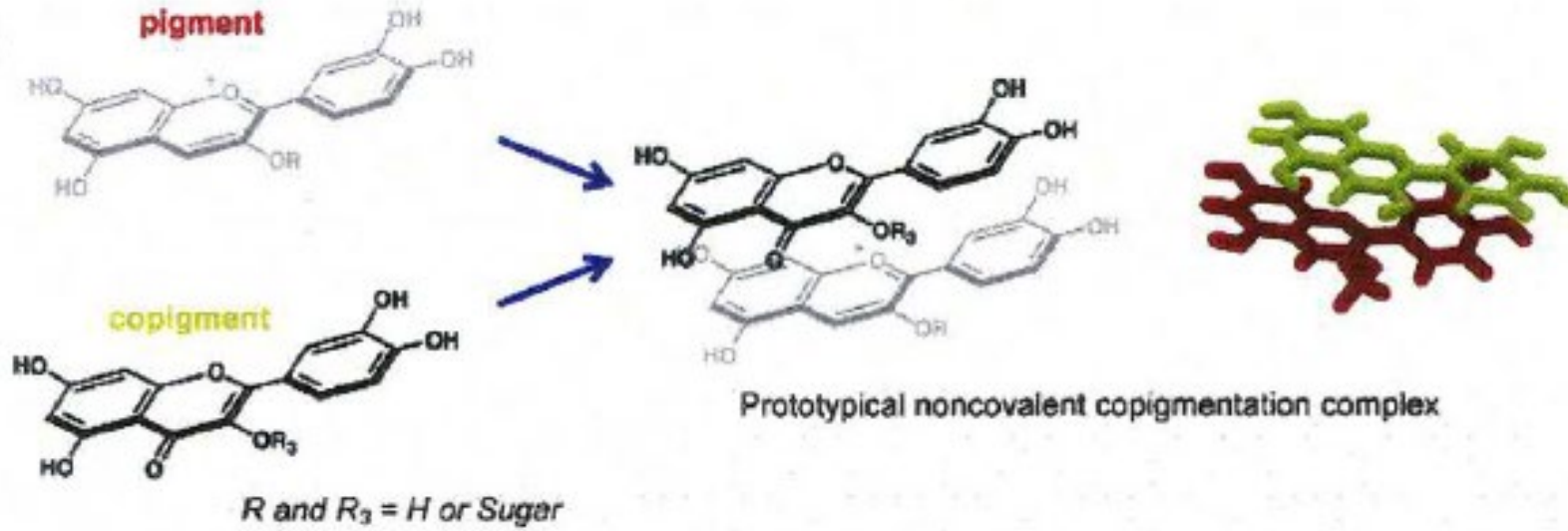
Ανθοκυανίνες

Οι ανθοκυανίνες σχηματίζουν σύμπλοκα με άλλες πολυφαινόλες, και αυτό το φαινόμενο ονομάζεται συχρωματισμός (copigmentation). Οι συγχρωστικές (copigments) είναι άχρωμες ουσίες, κυρίως φλαβονοειδή ή φαινολικά οξέα. Εκτιμάται ότι το 30 - 50% του χρώματος των νέων οίνων οφείλεται σε συγχρωματισμό.

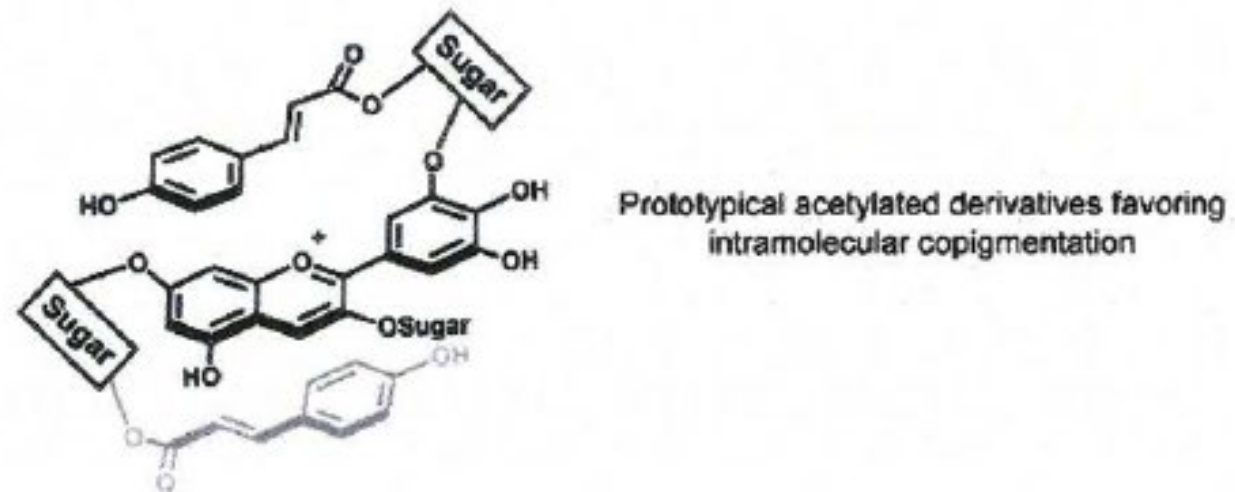
Οι συγχρωστικές αποικοδομούνται με τον χρόνο, και η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του χρώματος εξαρτάται εν πολλοίς από τον σχηματισμό προϊόντων αντίδρασης των ανθοκυανινών με φλαβανόλες ή/και τον σχηματισμό άλλων χρωστικών. Αυτές μπορεί να προέρχονται και από αντιδράσεις με φλαβονόλες.

Επίσης, οι ανθοκυανίνες σχηματίζουν και συμπολυμερή με φλαβανόλες, τα οποία συνεισφέρουν στην σταθερότητα του χρώματος, μιας και σταθεροποιούν τις ανθοκυανίνες εναντίον της διάσπασης. Αυτά τα συμπολυμερή αυξάνουν κατά την παλαίωση.

(A)



(B)



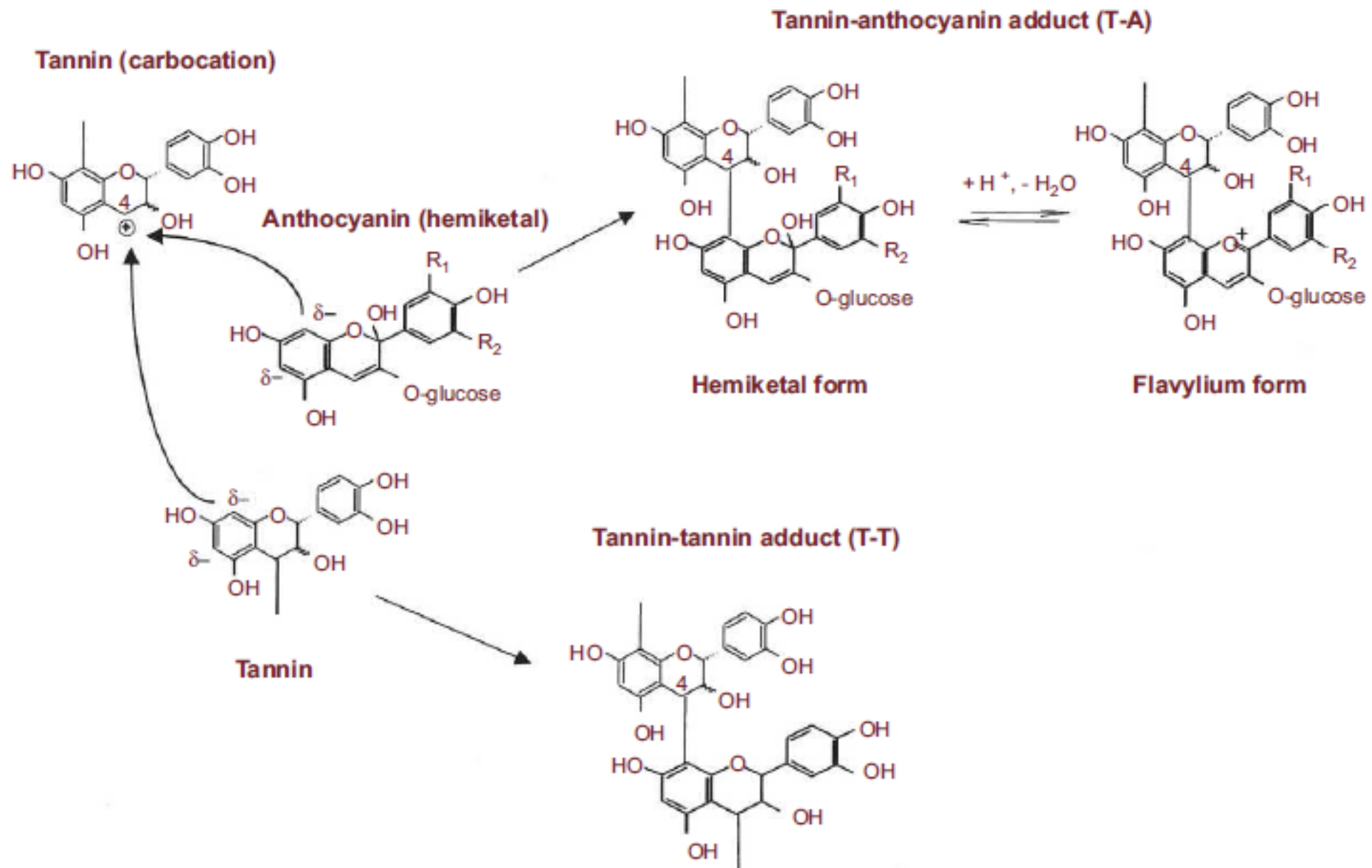
6. Πολυφαινόλες – Φλαβονοειδή

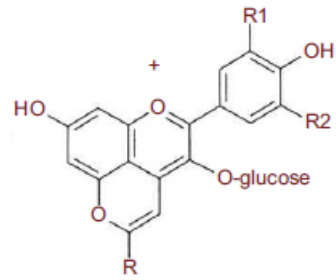
Ανθοκυανίνες

Στο τέλος της ζύμωσης, το 25% των ανθοκυανινών μπορεί να είναι πολυμερισμένες. Αυτό το επίπεδο μπορεί ν' ανέλθει σε 40% μέσα σ' ένα χρόνο. Κατόπιν, ο πολυμερισμός συνεχίζει με πιο αργό ρυθμό, μέχρι που το επίπεδο φτάνει σχεδόν το 100% μετά από αρκετά χρόνια. Συνεπώς, οι φλαβανόλες (μονομερείς, ολιγομερείς) είναι σημαντικές για την μακροπρόθεσμη σταθερότητα του χρώματος.

Οι πολυμερισμένες ανθοκυανίνες είναι περισσότερο προστατευμένες από την οξείδωση και λιγότερο ευαίσθητες στην λεύκανση από το θειώδες. Επιπλέον, μεγαλύτερο ποσοστό των ανθοκυανινών βρίσκεται υπό την μορφή ιόντος φλαβυλίου, όταν οι ανθοκυανίνες είναι πολυμερισμένες. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι μειώνεται η επίδραση του pH στον χρωματισμό των ανθοκυανινών.

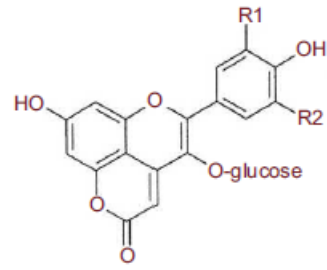
Ο πολυμερισμός επιφέρει μεταβολές στο χρώμα των ανθοκυανινών και με τον χρόνο, το ερυθρό ιώδες χρώμα των νέων οίνων μεταβάλλεται προς κεραμιδί, που είναι χαρακτηριστικό των παλαιωμένων οίνων.



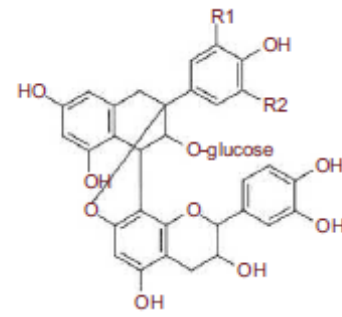


Vitisins

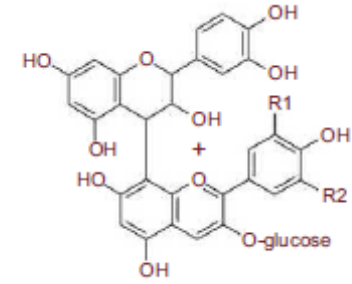
R = H (acetaldehyde-derived Vitisins A)
 R = COOH (purvic acid-derived Vitisins B)



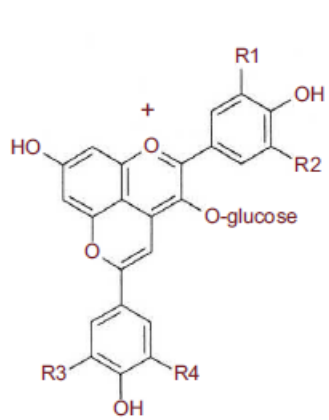
Oxovitisins



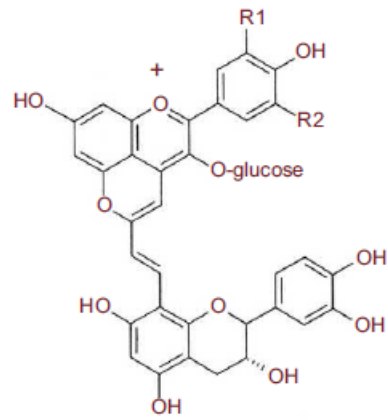
Anthocyanin-flavanol adduct (A-T)



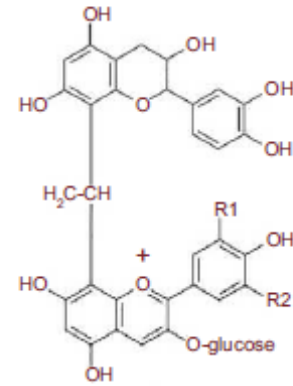
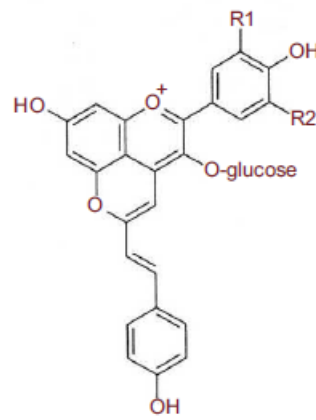
Flavanol-anthocyanin adduct (T-A)



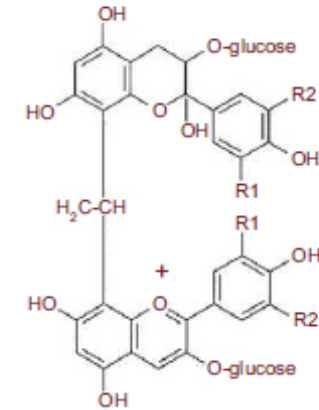
Pinotins



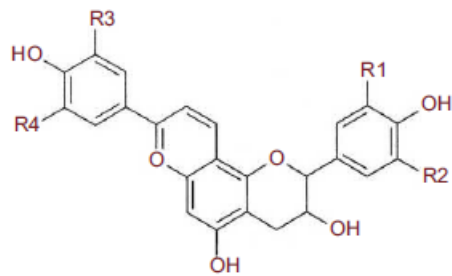
Portisins (two examples)



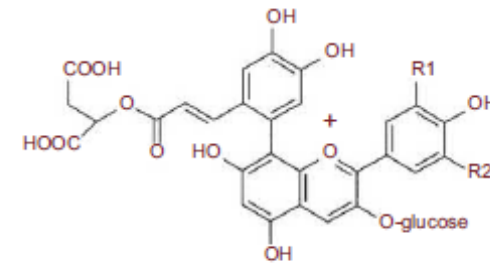
Flavanol-ethyl-anthocyanin adduct



Anthocyanin-ethyl-anthocyanin dimer

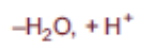
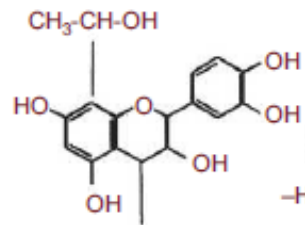
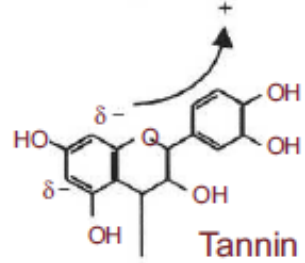
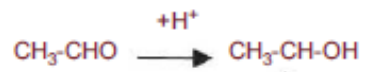


Oaklins (catechinpyrylium core structure)



Caftaric acid-anthocyanin adduct

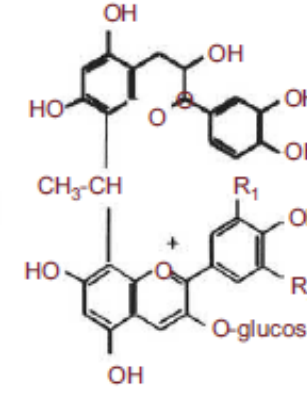
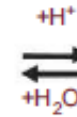
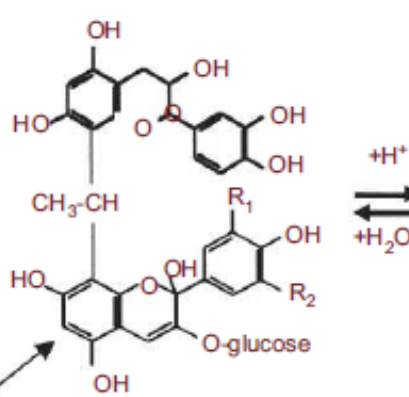
Acetaldehyde



+ Anthocyanin

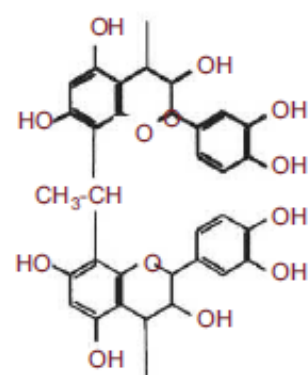
+ Tannin

Ethyl-Linked T-A adducts

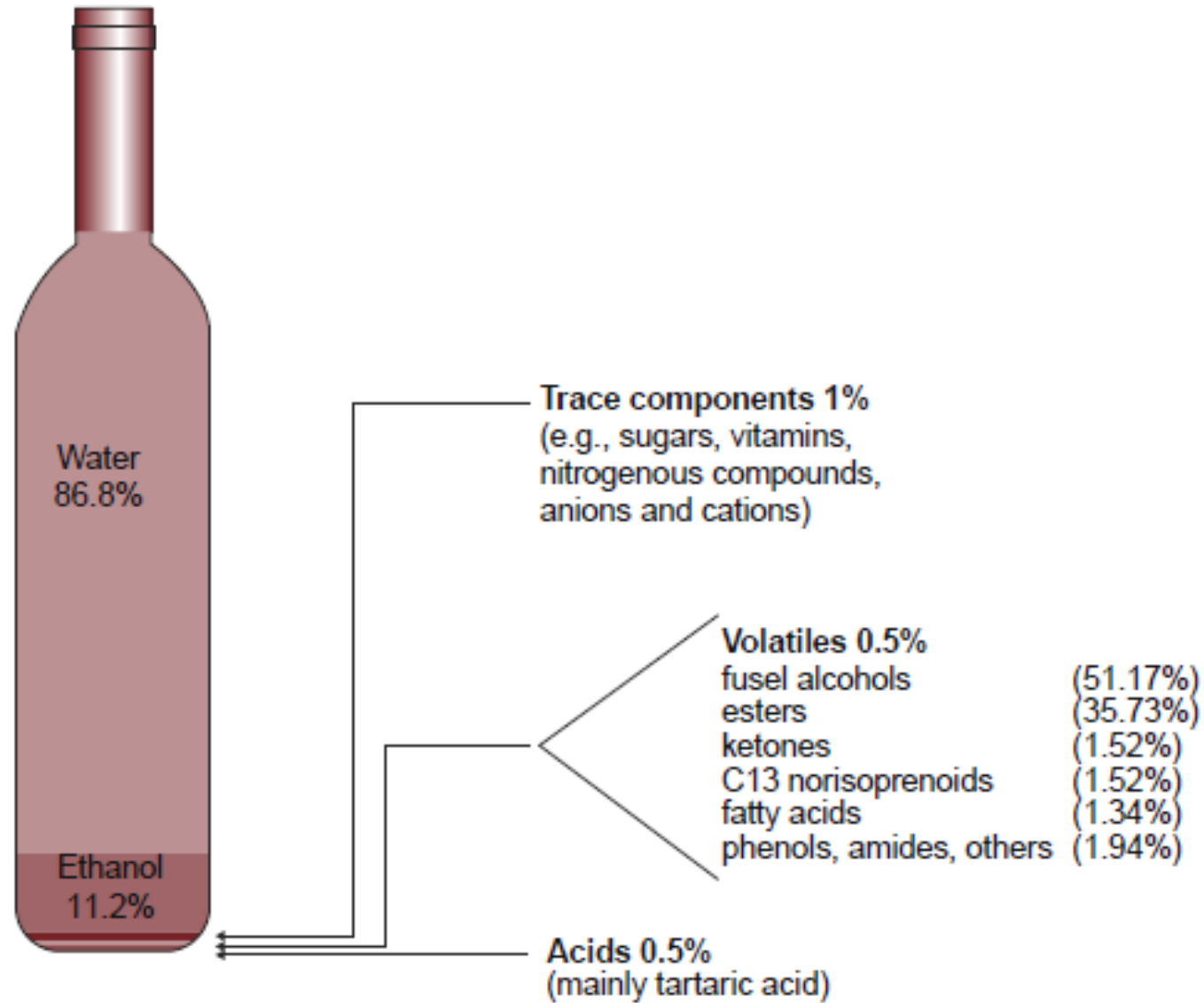


Hemiketal form

Flavylium form



Ethyl-linked T-T adduct



Βιβλιογραφία

Jackson R.S., 2014. **“Wine Science – Principles & Applications”**, 4th Edition, Elsevier.

Moreno J., Peinado R., 2012. **“Enological Chemistry”**, Elsevier.