

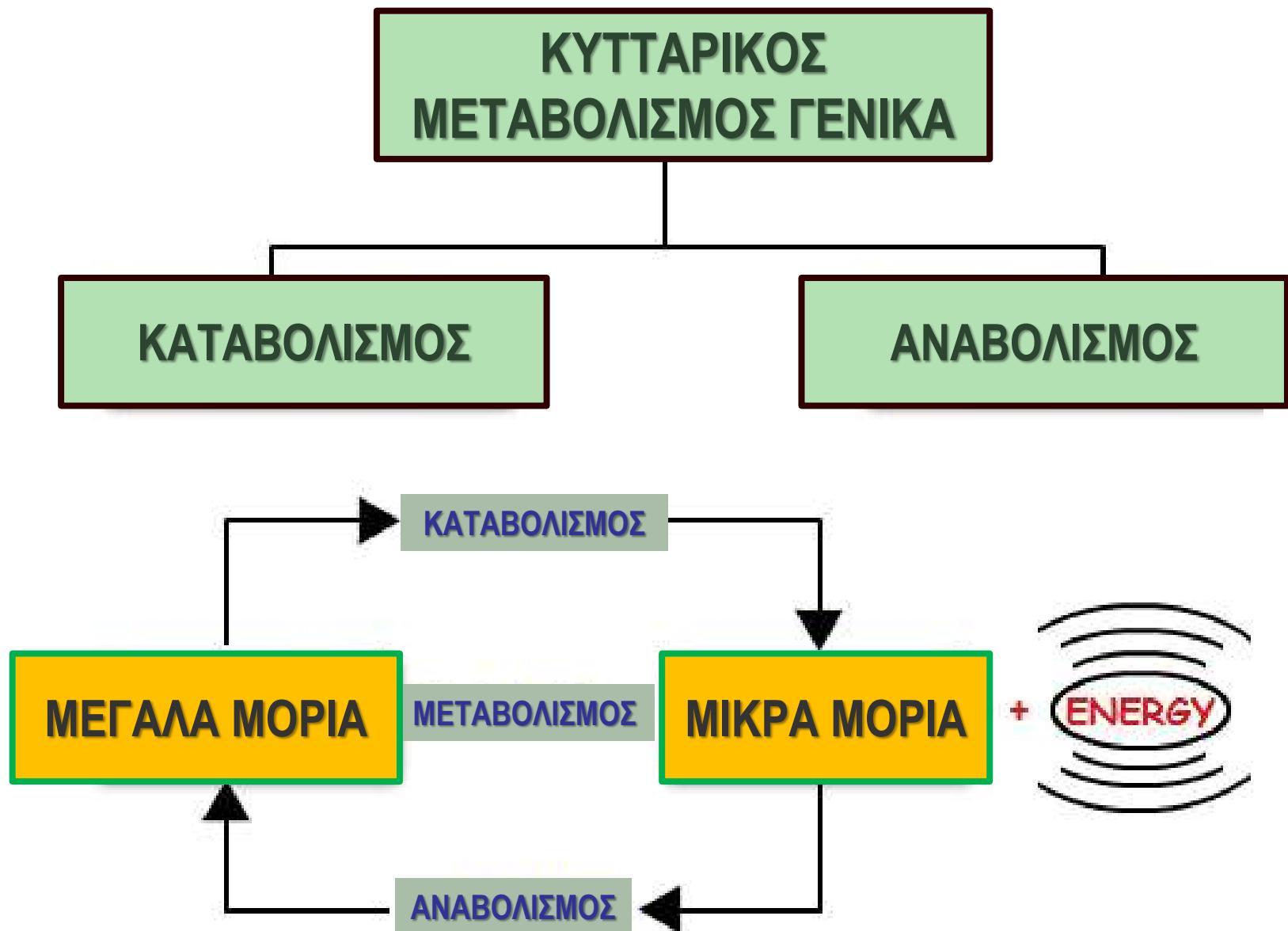
# ΘΕΜΑΤΑ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑΣ ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΜΠΕΛΟΥ



ΑΡΓΥΡΩ ΜΠΕΚΑΤΩΡΟΥ

Αναπλ. Καθηγήτρια  
Χημείας & Τεχνολογίας Τροφίμων  
Πάτρα 2022

# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΥΤΩΝ



# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΥΤΩΝ

## ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΥΤΩΝ

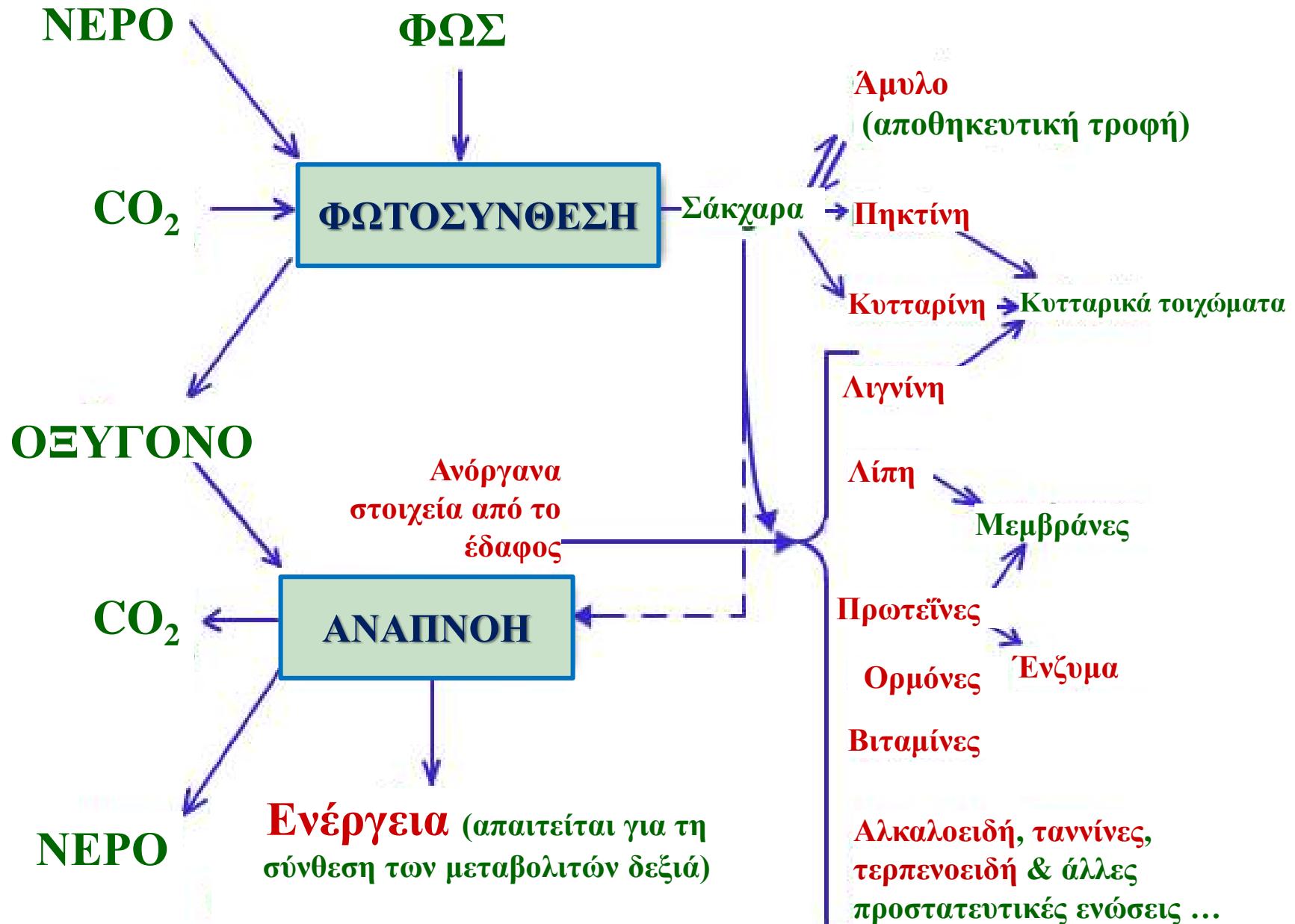
### ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ

- ✓ Μεταβολίτες απαραίτητοι για την ανάπτυξη του φυτού
- ✓ Απαντώνται σε όλα τα φυτά

### ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ

- ✓ Μεταβολίτες μη απαραίτητοι για την ανάπτυξη άρα διαφορετικοί σε κάθε φυτό
- ✓ Σχετίζονται με την αλληλεπίδραση του φυτού με το περιβάλλον (κυρίως χημική άμυνα)

# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΥΤΩΝ



# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΥΤΩΝ

**ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΕΣ (καταγεγραμμένοι >190.000)**

## ■ Τερπενοειδή

- Παράγωγα του **ισοπρενίου** (2-μεθυλ-1,3-βουταδιένιο)
- Υδρογονάνθρακες αλλά & οξυγονούχα παράγωγα
- Ευθείας αλυσίδας & κυκλικές δομές
- Ανάλογα με τις μονάδες ισοπρενίου διακρίνονται σε:

✓ **Ημιτερπένια** (1 μονάδα ισοπρενίου, 5 άτομα C)

✓ **Μονοτερπένια** (2 ισοπρ., 10 C)

✓ **Σεσκιτερπένια** (3 ισοπρ., 15 C)

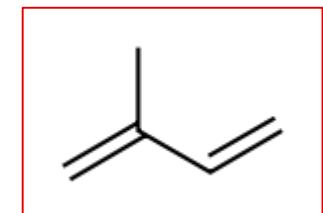
✓ **Διτερπένια** (4 ισοπρ., 20C)

✓ **Σεστερτερπένια** (5 ισοπρ., 25 C)

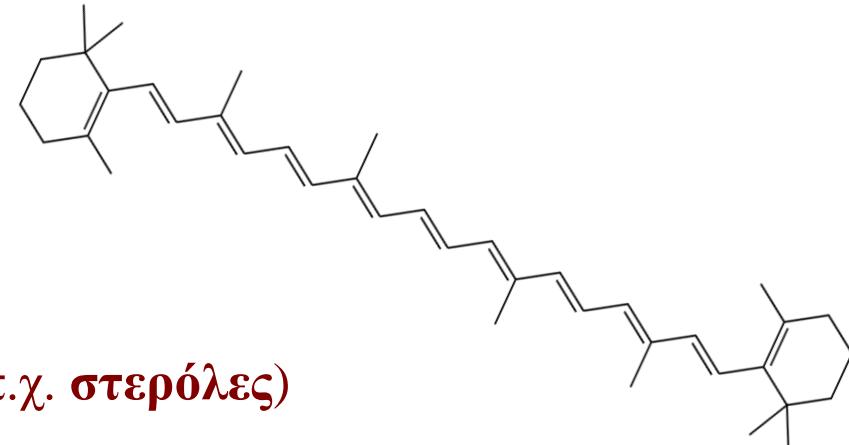
✓ **Τριτερπένια** (6 ισοπρ., 30 C) (π.χ. **στερόλες**)

✓ **Τετρατερπένια** (7 ισοπρ., 40 C) (π.χ. **καροτενοειδή**)

✓ **Πολυτερπένια** (περισσότερα άτομα C)



**ισοπρένιο**



**β-καροτένιο**

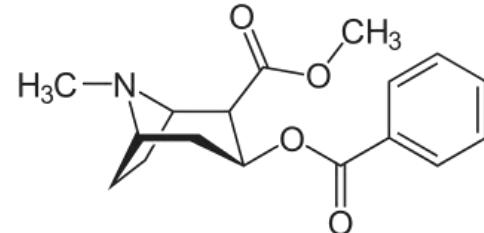
# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΥΤΩΝ

## ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΕΣ (καταγεγραμμένοι >190.000)

### ■ Φαινολικές ενώσεις

### ■ Αζωτούχες ενώσεις

- ✓ Αλκαλοειδή (κοκαΐνη, καφεΐνη, μορφίνη, κινίνη, νικοτίνη, ατροπίνη....)
- ✓ Αμινοξέα που δεν απαντώνται σε πρωτεΐνες
- ✓ Αμίνες
- ✓ Κυανογόνα γλυκοσίδια (αμυγδαλίνη)
- ✓ Γλυκοσινολίδια (θειογλυκοσίδια)
- ✓ Αλκαμίδια
- ✓ Λεκτίνες (κονκαβαλίνη A), Πεπτίδια, πολυπεπτίδια



κοκαΐνη



αμυγδαλίνη



Κονκαβαλίνη A

# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΥΤΩΝ

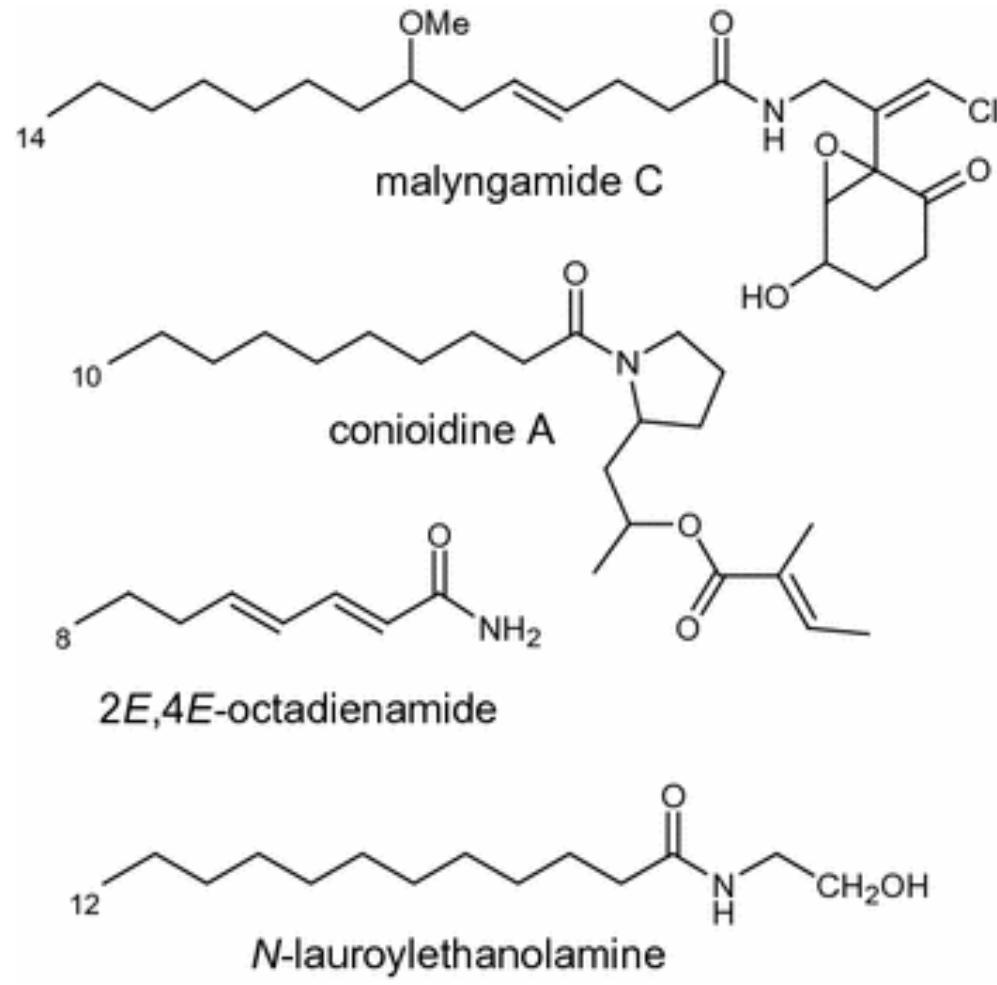
## ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΕΣ (καταγεγραμμένοι >190.000)

- Φαινολικές ενώσεις
- Αζωτούχες ενώσεις

✓ Αλκαμίδια

**Φυσικά προϊόντα που σχηματίζονται από τη σύνδεση ευθείας αλυσίδας, κυρίως ακόρεστων, αλειφατικών οξέων με διάφορες αμίνες μέσω ενός αμιδικού δεσμού.**

**>300 παράγωγα είναι γνωστά από 8 οικογένειες φυτών που αποτελούνται από διάφορους συνδυασμούς 200 οξέων με 23 αμίνες**

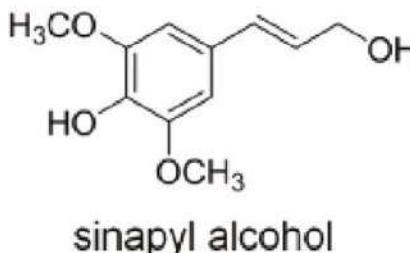
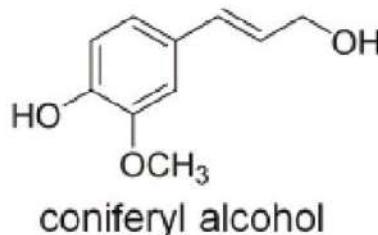
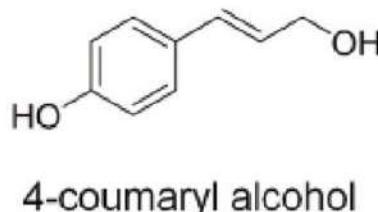


# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΥΤΩΝ

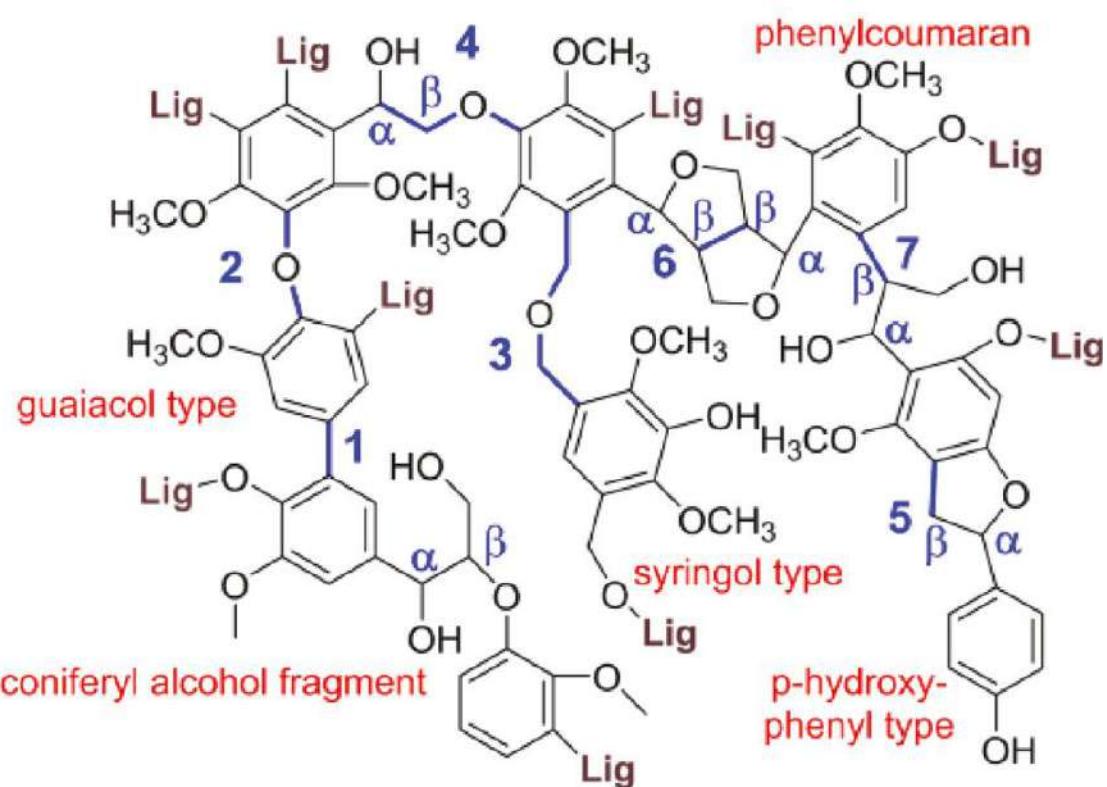
## ■ Φαινολικές ενώσεις

- **Λιγνίνη**: εξαιρετικά διακλαδισμένο και άμορφο βιομακρομόριο (μοριακές μάζες 1000-20.000 g/mol), τριών βασικών φαινυλοπροπανολικών μονομερών (μονολιγνόνες): π-κουμαρόλη, κονιφερόλη, και σιναπόλη (Όταν ενσωματώνονται στο πολυμερές λιγνίνης, οι αντίστοιχες μονάδες ονομάζονται π-υδροξυφαινυλ-, γουαϊακυλ- και συριγγκύλ-μονάδες (Figueiredo et al., 2018)).

## Μονολιγνόλες



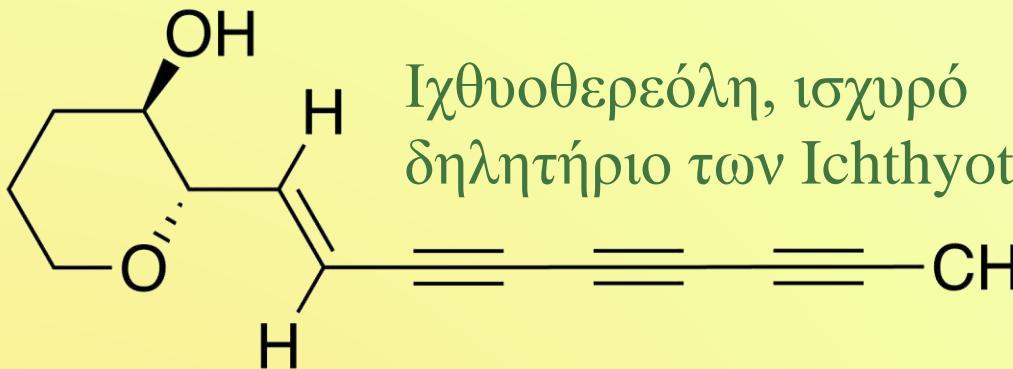
## Λιγνίνη



# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΥΤΩΝ

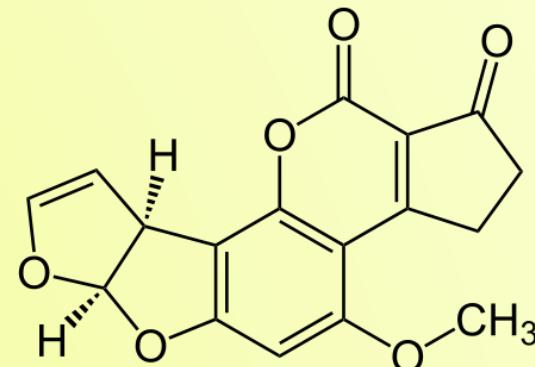
## ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΕΣ (καταγεγραμμένοι >190.000)

- **Πολυακετυλένια, λιπαρά οξέα & κηροί**



Ιχθυοθερεόλη, ισχυρό δηλητήριο των Ichthyothere

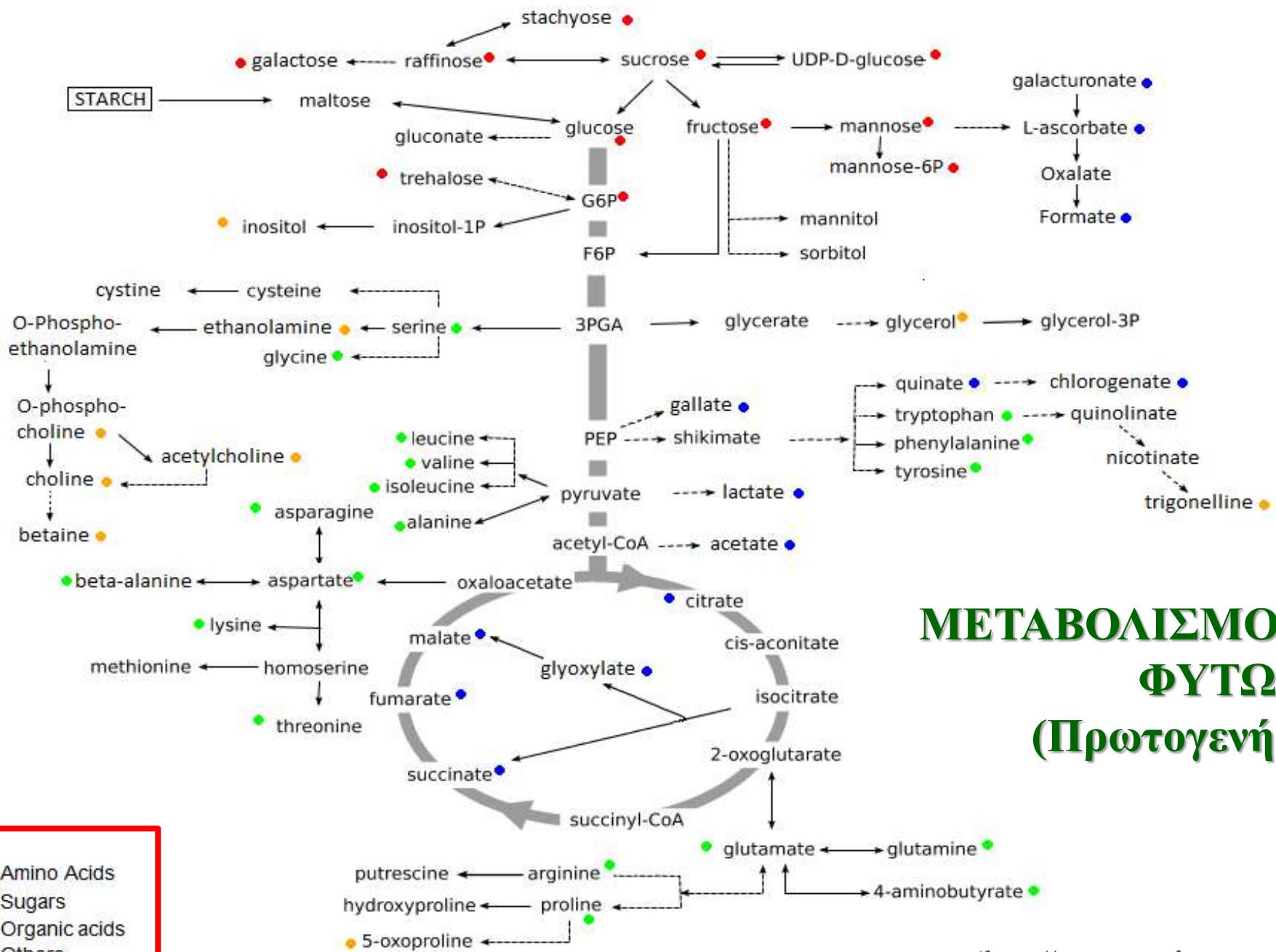
- **Πολυκετίδια** (π.χ. μυκοτοξίνες)



Αφλατοξίνη Α

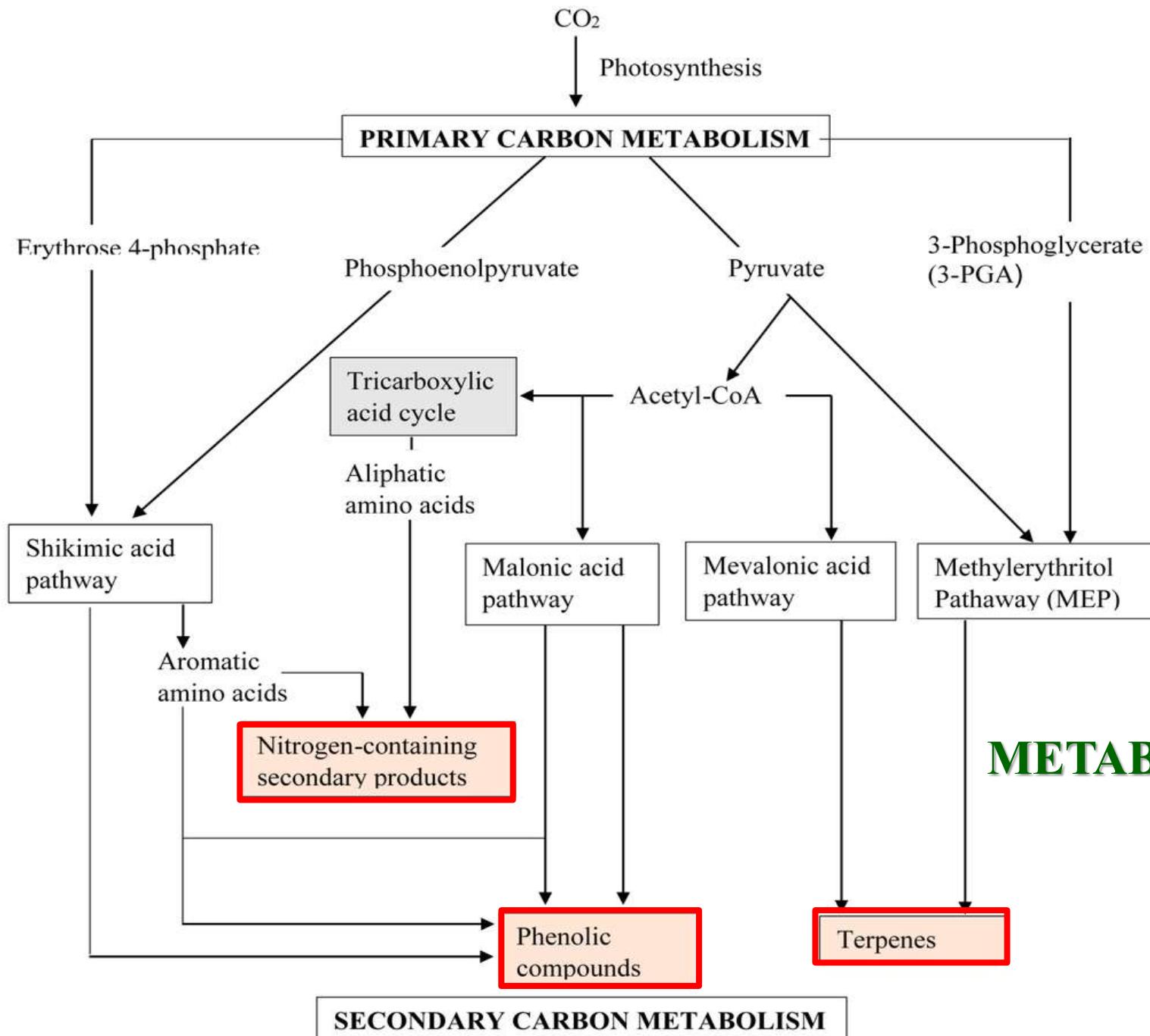
- **Υδατάνθρακες** (εστέρες σακχάρων, γλυκορητίνες...)

- **Οργανικά οξέα**



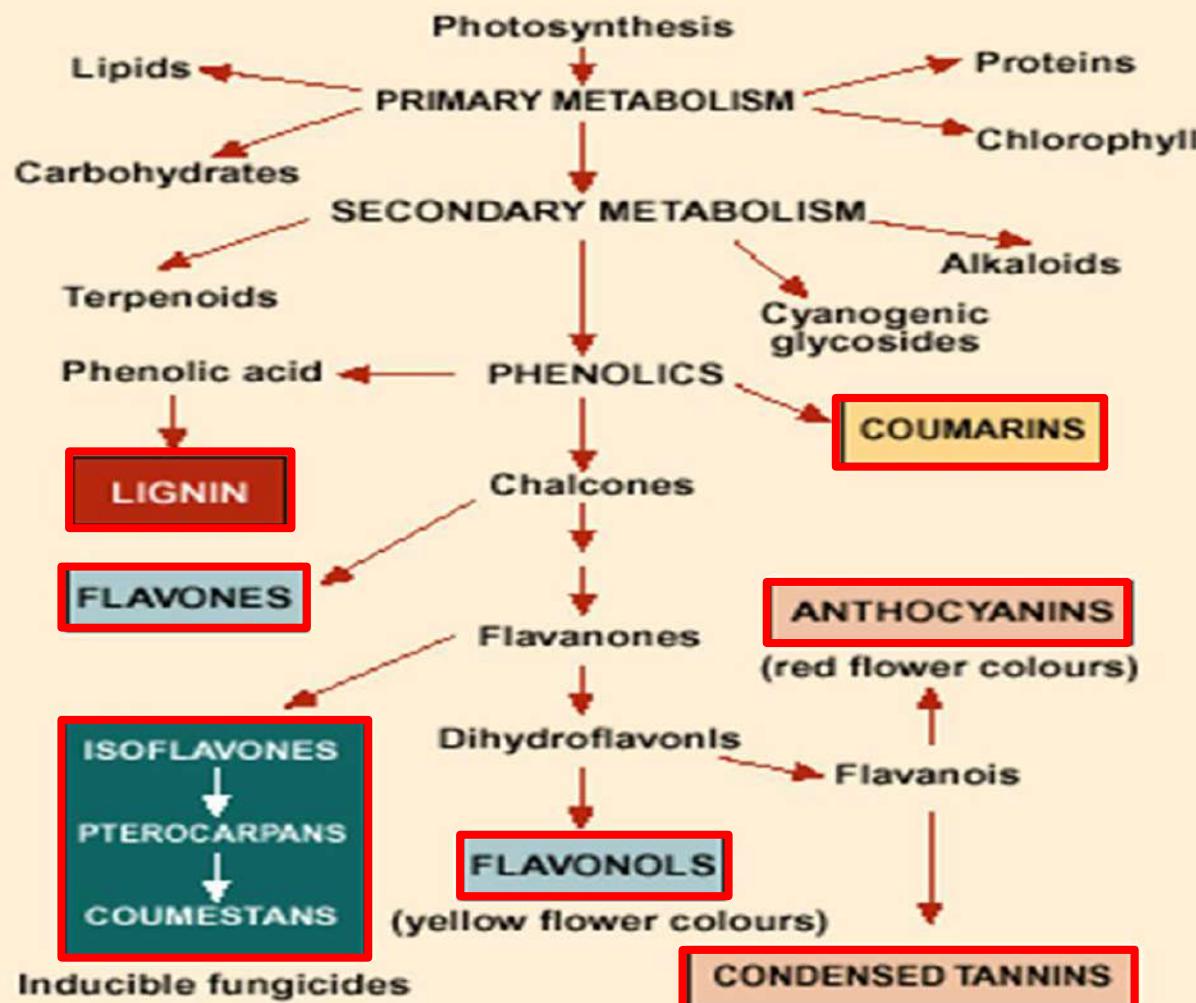
# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΥΤΩΝ (Πρωτογενής)

- Amino Acids
- Sugars
- Organic acids
- Others



**ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ  
ΦΥΤΩΝ**

# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΥΤΩΝ

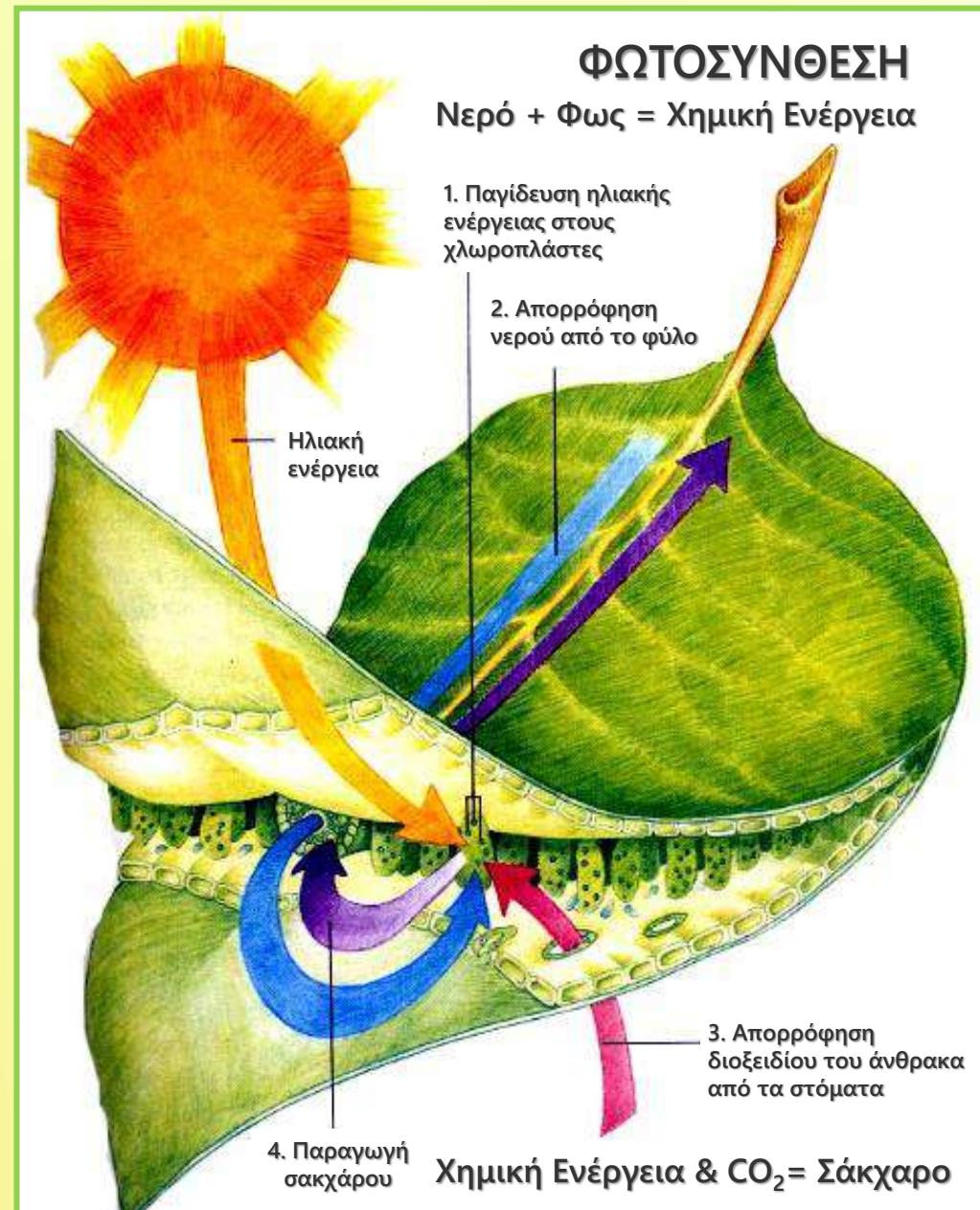


## Φαινολικές ενώσεις

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Φύλλο

- **Λειτουργίες του φύλλου**
  - Διαπνοή νερού από την ατμόσφαιρα
  - Δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα - φωτοσύνθεση
  - Σύνθεση οργανικών ενώσεων



# Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου

## Σταφυλή – ράγα: εξέλιξη ωρίμανσης

### ■ Πρώτη περίοδος:

Η ανώριμη ράγα:

- ✓ Είναι πράσινη (χλωροφύλλη)
- ✓ Είναι σκληρή
- ✓ Έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε οξέα (**20 g/Kg**)
- ✓ Αφομοιώνει  $\text{CO}_2$
- ✓ Παράγει σάκχαρα, άμυλο, οξέα, φαινολικά συστατικά, κλπ., όπως και το φύλλο



# Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου

## Σταφυλή – ράγα: εξέλιξη ωρίμανσης

### ■ Δεύτερη περίοδος

(γυάλισμα ή περκασμός, “*veraison*”):

Κατά την ωρίμανση οι ράγες:

- ✓ μαλακώνουν
- ✓ αποκτούν χρώμα απότομα  
**(1 μέρα η ράγα - 15 μέρες όλο το αμπέλι)**
- ✓ αυξάνεται η περιεκτικότητα σε σάκχαρα



# Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου

## Σταφυλή – ράγα: εξέλιξη ωρίμανσης

### ■ Ωρίμανση (ωρίμαση):

- ✓ Η περίοδος μέχρι την πλήρη ωρίμανση διαρκεί **40-50 μέρες**
- ✓ Μειώνεται η οξύτητα και συσσωρεύονται σάκχαρα
- ✓ Η ράγα δεν παίρνει τίποτα πλέον από τα φύλλα
- ✓ Αυξάνεται η φρουκτόζη & μειώνεται η γλυκόζη (ο λόγος φτάνει το **0,95**)
- ✓ Το σταφύλι είναι ώριμο όταν τα γίγαρτα αποκτούν ικανότητα να βλαστήσουν



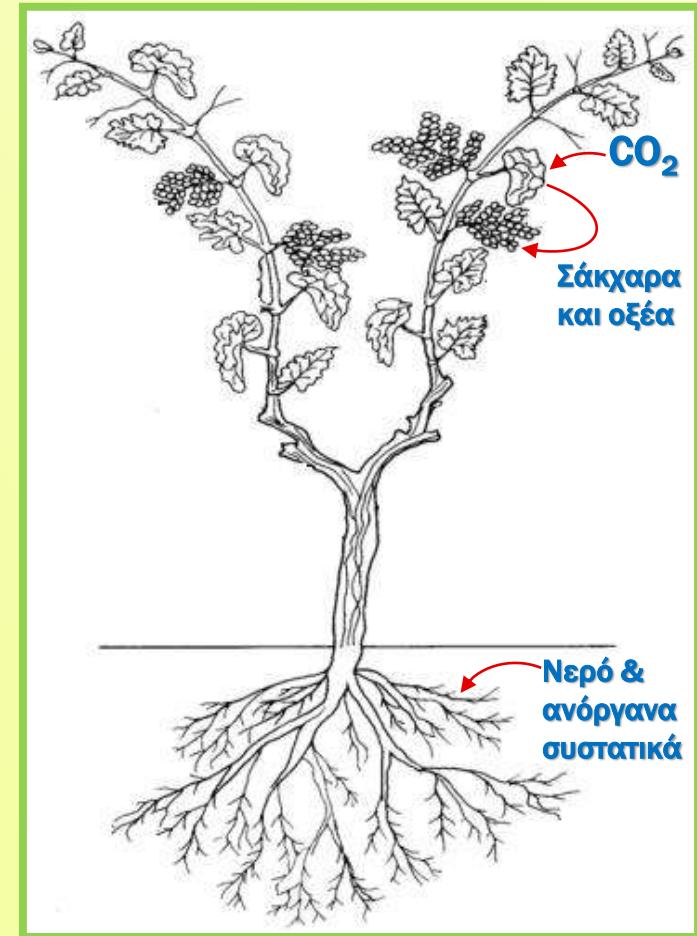
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σταφυλή – ράγα: εξέλιξη ωρίμανσης

### Τεχνολογική ωρίμανση

Είναι η κατάλληλη στιγμή για τον τρύγο των σταφυλιών και καθορίζεται από πολλές παραμέτρους, π.χ.:

- **Σε Θερμά κλίματα:** γίνεται πρώιμα λίγο πριν τα σάκχαρα φτάσουν στο μέγιστο για να παραμείνει η επιθυμητή οξύτητα
- **Σε ψυχρά κλίματα:** γίνεται όψιμα για να επιτευχθεί ελαφριά συμπύκνωση των σακχάρων λόγω εξάτμισης και μείωση της οξύτητας μέσω μερικής μετατροπής του μηλικού οξέως



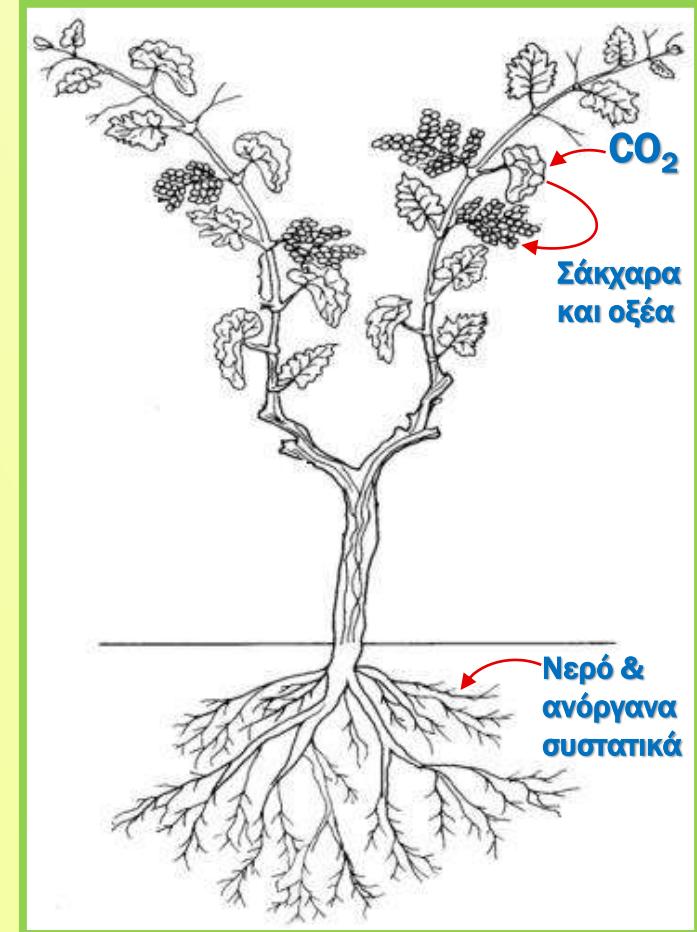
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σταφυλή – ράγα: εξέλιξη ωρίμανσης

### Τεχνολογική ωρίμανση

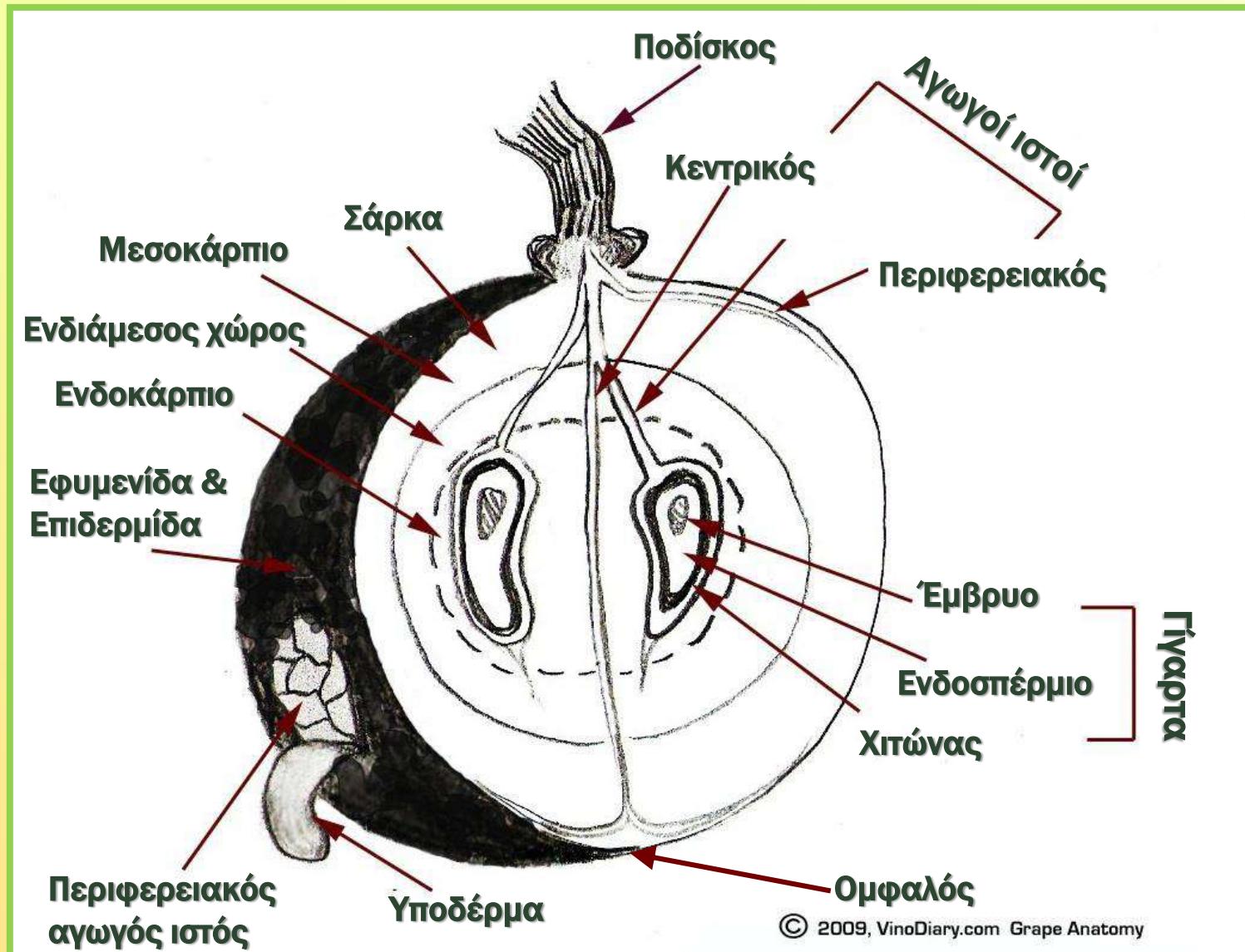
Είναι η κατάλληλη στιγμή για τον τρύγο των σταφυλιών και καθορίζεται από πολλές παραμέτρους, π.χ.:

- Υπάρχει επίσης ωρίμανση που καθορίζεται από την **περιεκτικότητα των φαινολικών και αρωματικών συστατικών**
- Φθάνει στο βέλτιστο σε διαφορετικές χρονικές στιγμές λόγω διαφορετικών βιολογικών μηχανισμών



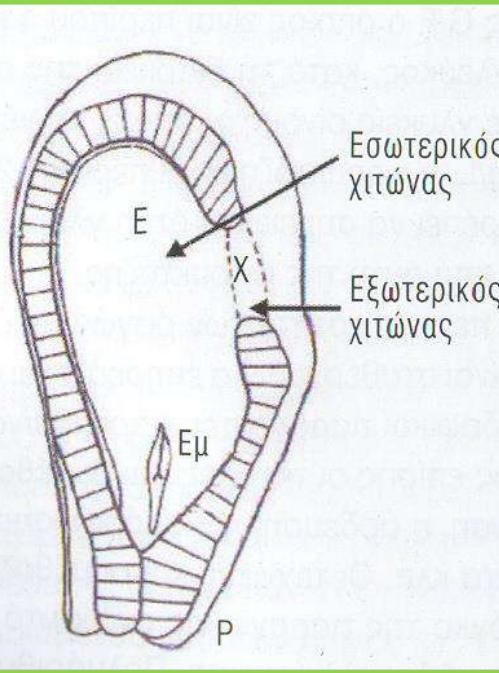
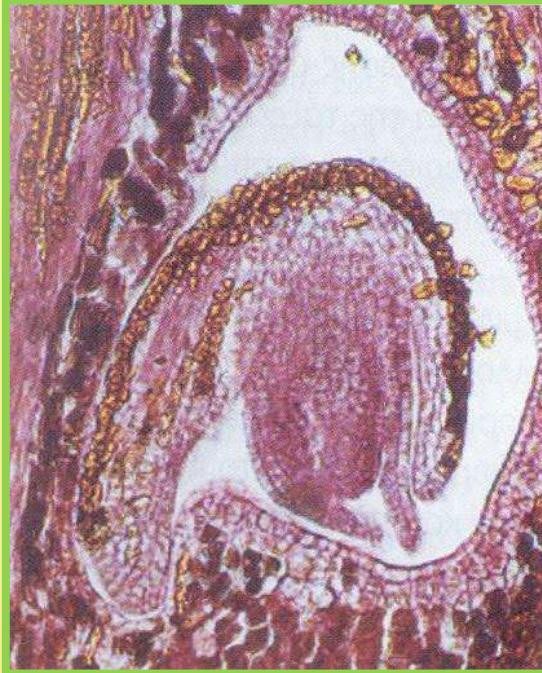
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σταφυλή - ράγα



# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σταφυλή - γίγαρτα



Η εξέλιξη της σπερμοβλάστησης (αριστερά) σε γίγαρτο (δεξιά) και η αντιστοιχία της μορφολογίας

Διακρίνονται:  $P$  = ράμφος,  $X$  = χάλαζα,  $Em$  = έμβρυο,  
 $E$  = ενδοσπέρμιο, και οι χιτώνες

### Σύσταση γιγάρτων:

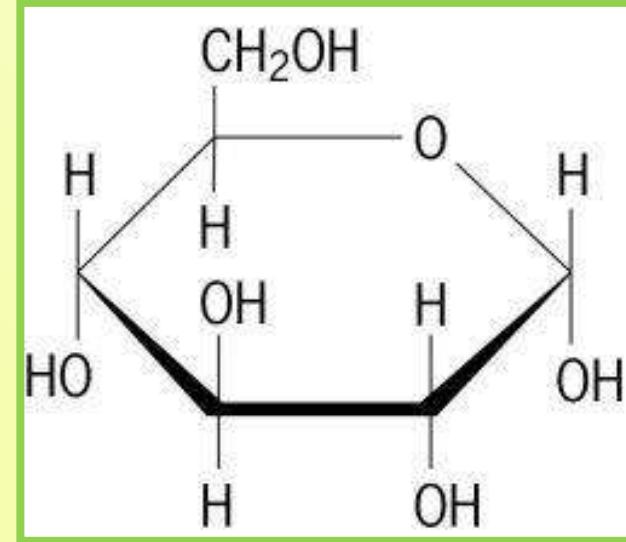
- Νερό 24-45%
- Υδατάνθρακες 35%
- Έλαια 13-20%
- Ταννίνες 4-6%
- Αζωτούχες ενώσεις 4-6,5%
- Ανόργανα συστατικά 2-4%
- Λιπαρά οξέα 1%

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

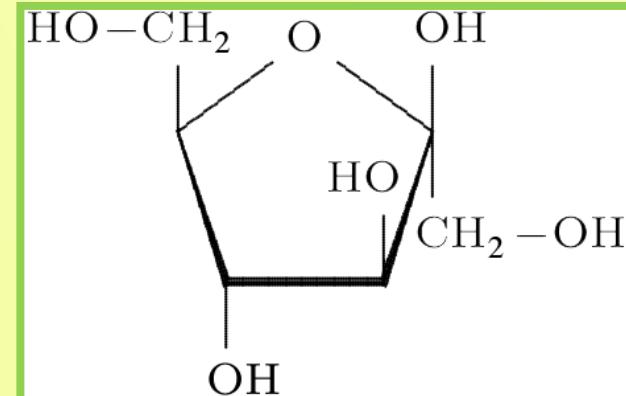
## Σύσταση των ραγών - Οδατάνθρακες

### Εξόζες:

- **D-γλυκόζη** και **D-φρουκτόζη**
- Κατά την ωρίμανση αυξάνεται η φρουκτόζη σε βάρος της γλυκόζης (ένζυμο **επιμεράση**)
- **Σύνολο: >150-250 g/L** (αυξάνει λόγω αφυδάτωσης ή **ευγενούς σήψης** από *Botrytis cinerea*)
- **Αζύμωτο σάκχαρο (~1 g/L)** κατά την οινοποίηση οφείλεται κυρίως στη φρουκτόζη
- Η περιεκτικότητα σε σάκχαρα εξαρτάται από **παράγοντες** όπως: ωρίμανση, καλλιεργητική πρακτική, υποκείμενο, λίπανση, κλάδεμα, άρδευση, διαμόρφωση των φυτών, κ.α.



**D-γλυκόζη**



**D-φρουκτόζη**

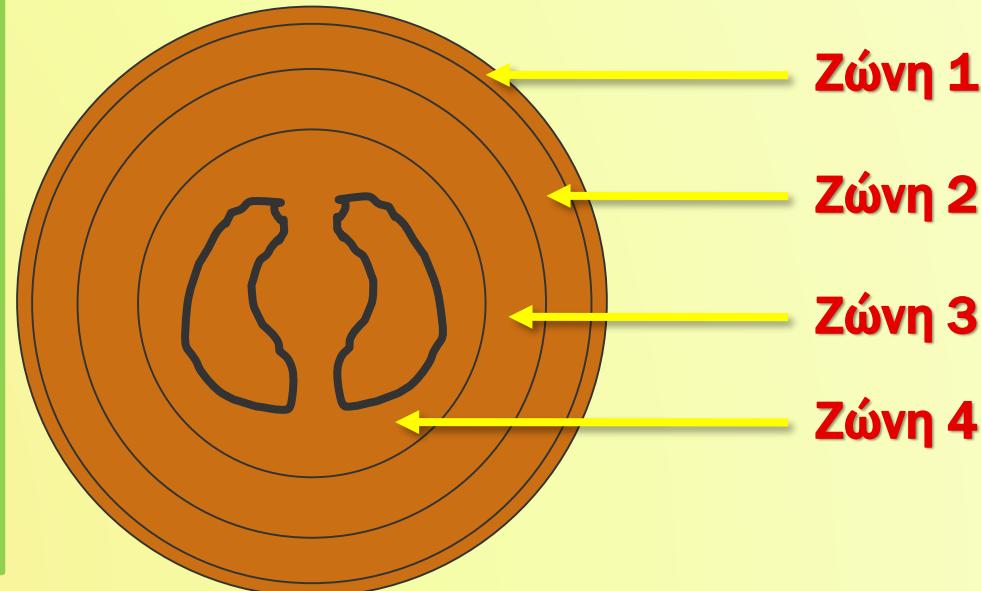
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ράγων - Ουδατάνθρακες

### Εξόζες:

- Η κατανομή των σακχάρων στις ράγες είναι ανόμοια (σχήμα) με αποτέλεσμα κατά τη λευκή οινοποίηση το πρώτο γλεύκος που παίρνουμε (**γλεύκος εκροής, πρόρογος**) να έχει διαφορετική σύσταση ανάλογα με τον τρόπο σπασίματος, από το γλεύκος που προέρχεται από τις επόμενες πιέσεις (**γλεύκος πίεσης**)
- Ο **πρόρογος** είναι πλουσιότερος σε σάκχαρα και η περιεκτικότητα σε σάκχαρα μειώνεται στις διαδοχικές πιέσεις.

Ζώνη	Σάκχαρα g/L	Τρυγικό οξύ g/L	Μηλικό οξύ g/L	Κάλιο g/L	Ασβέστιο g/L
1	125	5,5	10,2	7,5	5,5
2	175	4,4	1,2	2,5	1,5
3	127	6,1	2,5	2,0	2,0
4	225	8,0	8,0	4,0	3,5

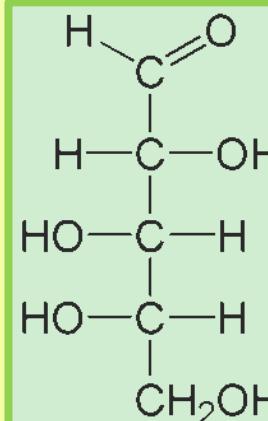


# Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου

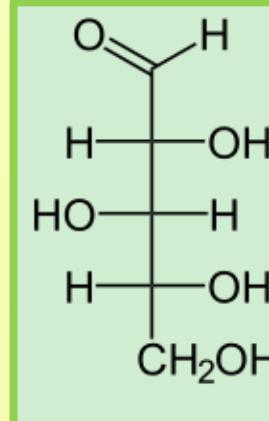
## Σύσταση των ραγών - οδατάνθρακες

### Άλλα σάκχαρα:

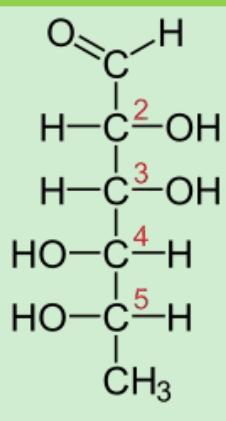
- Πεντόζες: *L-αραβινόζη*, *D-ξυλόζη*, *D- & L- ριβόζη*
- *L-ραμνόζη* (στις μοσχάτες ποικιλίες)
- Σύνολο: **0,3-2 g/L**
- Μικρή γλυκαντική ικανότητα
- Δεν ζυμώνονται από τους ελλειψοειδείς μύκητες και βρίσκονται κυρίως στους ερυθρούς οίνους
- Σάκχαρα με 4 άτομα C δεν έχουν βρεθεί σε σταφύλια



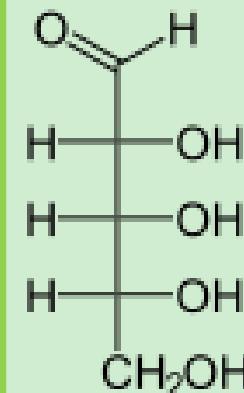
L-(+)-Arabinose



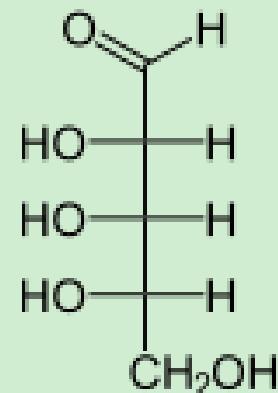
D-Xylose



L-Rhamnose



D-Ribose



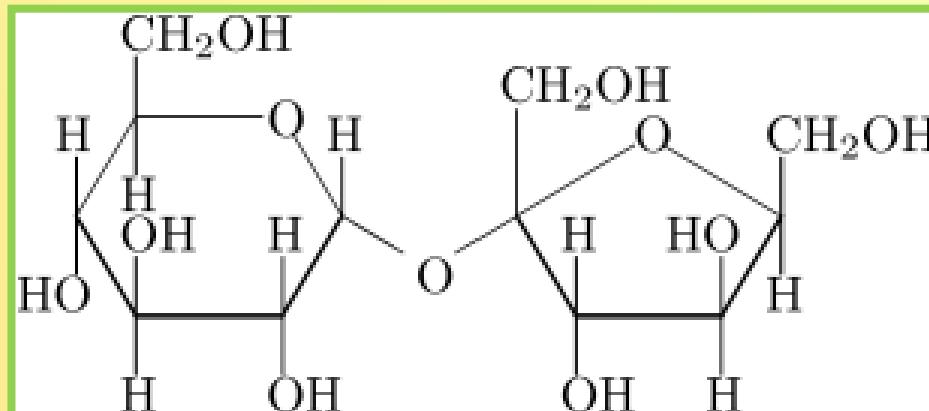
L-Ribose

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών - Οδατάνθρακες

### Δισακχαρίτες:

- **Σακχαρόζη** (γλυκόζη+φρουκτόζη; Παρ' αγεται με ενζυμική σύνδεση με τη δράση ενζύμου *συνθετάσης*)
- Σύνολο: **2-5 g/L**
- Υδρολύεται στα μονομερή της από το ένζυμο *ιμβερτάση* (υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες στη ράγα)
- Ζυμώνεται από τους ζυμομύκητες μετά από υδρόλυσή της



# Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών - Ουδατάνθρακες

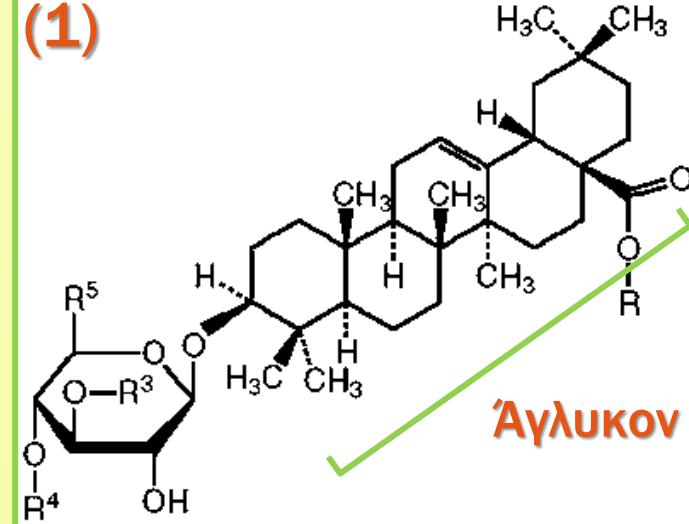
### Γλυκοζίδια

Ένωση ενός υδατάνθρακα με μια ένωση που δεν ανήκει στους υδατάνθρακες (**άγλυκον**)

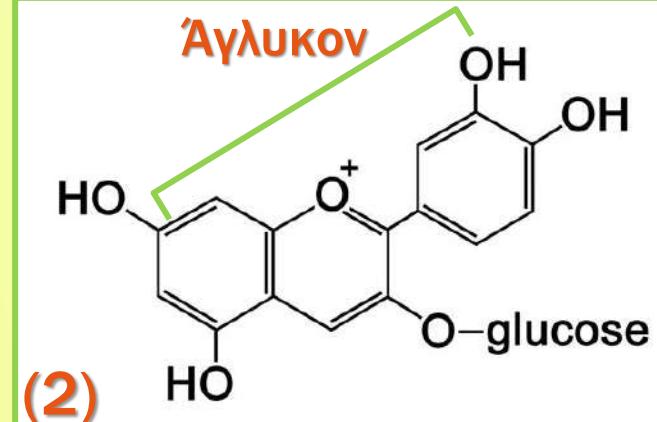
Π.χ.:

- ✓ **Γλυκοζίδιο ολεανολικού οξέως** που συμβάλλει στην αλκοολανθεκτικότητα των ζυμομυκήτων κατά τη ζύμωση (1)
- ✓ **Γλυκοζίδια τερπενολών** που είναι πρόδρομες αρωματικών ενώσεων (λιναλοόλη, γερανιόλη, νερόλη, κιτρονελόλη, κ.α.) μετά από αποδέσμευση του άγλυκου τμήματος
- ✓ **Ανθοκυάνες** που είναι οι χρωστικές του σταφυλιού (2)

(1)



(2)



# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

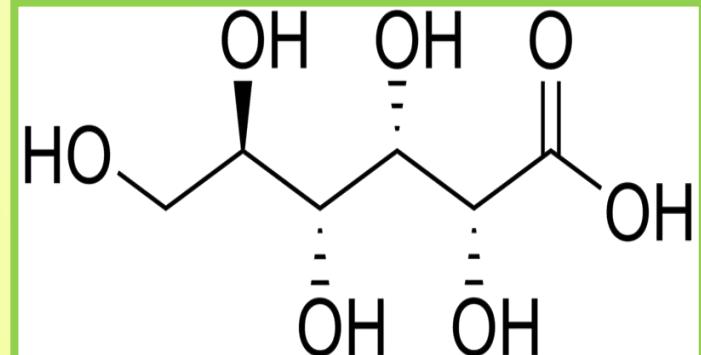
## Σύσταση των ραγών - Ουδατάνθρακες

### Προϊόντα οξείδωσης σακχάρων

#### ✓ Γλυκονικό οξύ

που προέρχεται από οξείδωση  
της αλδεϋδικής ομάδας της  
γλυκόζης

- ✓ Συνήθως οφείλεται σε  
επιμόλυνση από  
*Botrytis cinerea*



Γλυκονικό οξύ

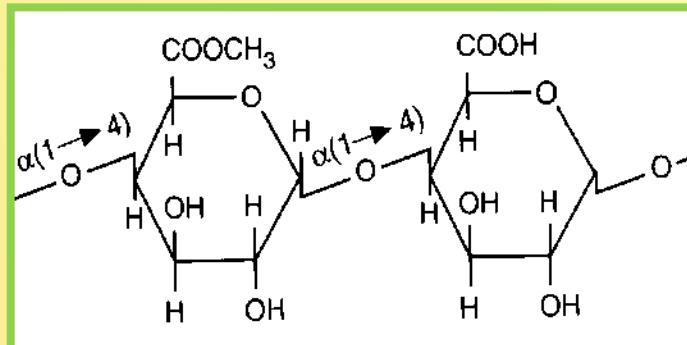
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών - Ουσίες

### Πηκτινικές ουσίες

Πολυσακχαρίτες, συστατικά του φλοιού και των κυτταρικών τοιχωμάτων

- ✓ **Πολυγαλακτουρονικό οξύ ή ομογαλακτουράνη:** πολυμερές μερικώς εστεροποιημένου (μεθυλεστερικές ομάδες 70-80%) του α-D-γαλακτουρονικού οξέως (α-1,4 γλυκοζιτικοί δεσμοί)



**Πηκτίνη**

# **Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου**

## **Σύσταση των ραγών - Σδατάνθρακες**

**Μεταβολές πολυσακχαριτών κατά την ωρίμανση**

✓ **Πηκτινικές ουσίες**

✓ **Κυτταρίνες**

✓ **Ημικυτταρίνες**

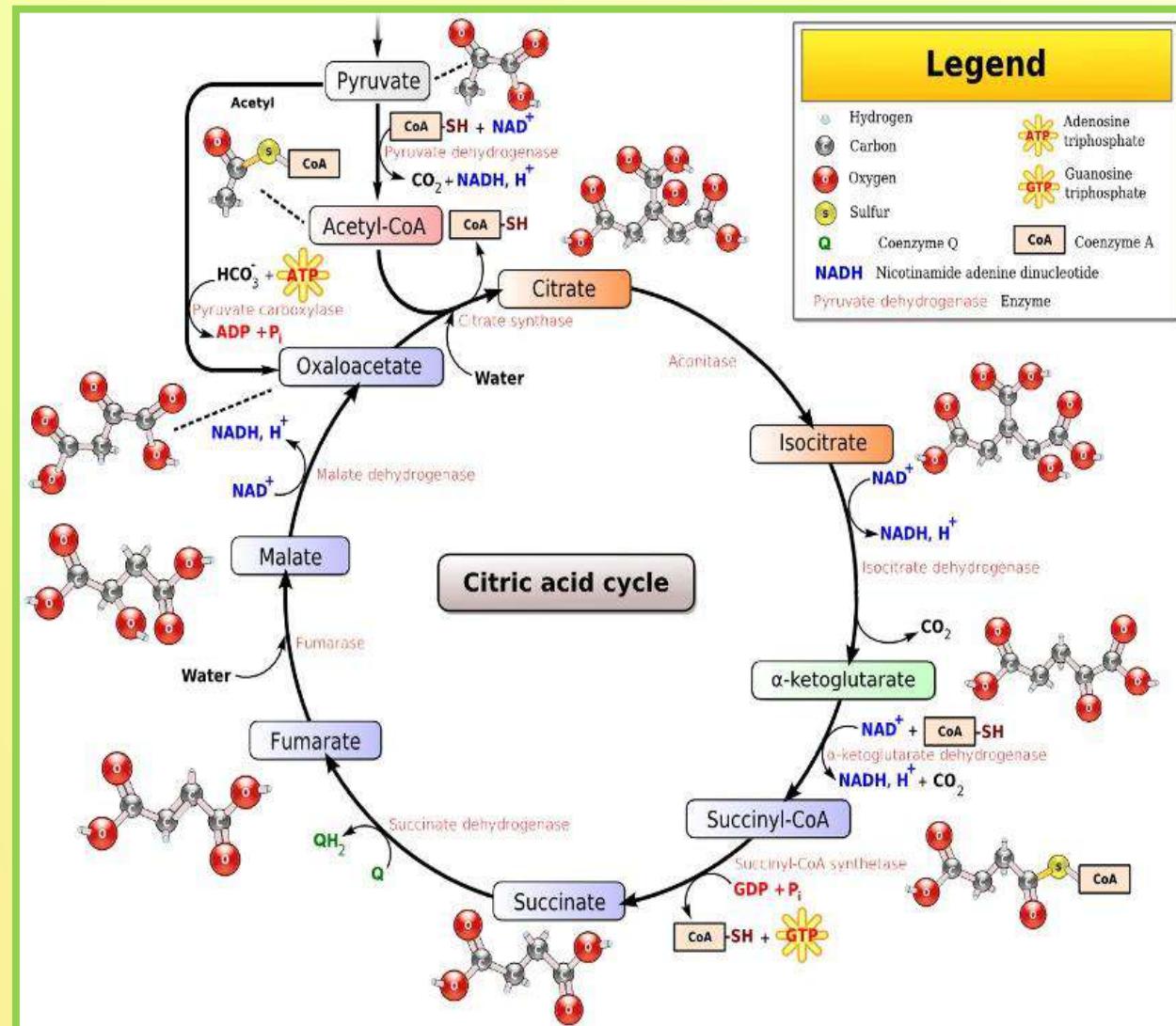
- Περιέχονται σε πολύ μικρή περιεκτικότητα στο χυμό των σταφυλιών
- Είναι κυρίως συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων
- Κατά την ωρίμανση παρατηρείται έντονη υδρόλυση των κυτταρικών τοιχωμάτων και αύξηση της συγκέντρωσης διαλυτών πολυσακχαριτών

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – οργανικά οξέα

- Τα κυριότερα οργανικά οξέα των ραγών είναι **το τρυγικό, το μηλικό και σε μικρότερο βαθμό το κιτρικό.**

- Υπάρχει πληθώρα άλλων οξέων σε πολύ μικρές ποσότητες (οξέα του κύκλου του Krebs)

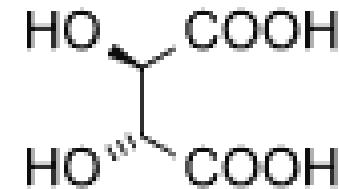
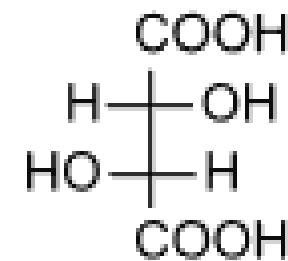


# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – οργανικά οξέα

### L-(+)-ΤΡΥΓΙΚΟ ΟΞΥ (weinsäuse, wine acid):

- ✓ Προϊόν δευτερογενούς μεταβολισμού σακχάρων
- ✓ Συντίθεται στα φύλλα και τις ράγες μόνο από την άμπελο και κανένα άλλο είδος στην Ευρώπη
- ✓ Συγκέντρωση στο γλεύκος: βόρειες χώρες 6 g/L - θερμές χώρες 2-3 g/L
- ✓ Σχετικά ισχυρό οξύ (pH γλεύκους 3,0-3,2)
- ✓ Τρυγικά άλατα των οινοποιείων (**τρυγία**) αποτελούν την πρώτη ύλη βιομηχανικής παραγωγής τρυγικού οξέως με εφαρμογές στην παραγωγή τροφίμων και ποτών και την κατεργασία δερμάτων



**L-(+)-τρυγικό οξύ**  
HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH



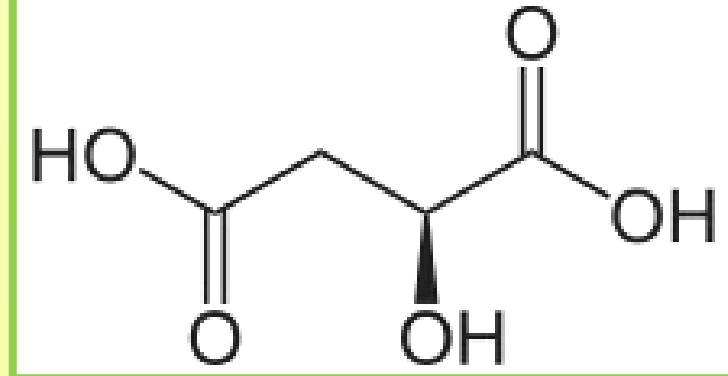
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – οργανικά οξέα

### ■ **L-ΜΗΛΙΚΟ ΟΞΥ**

(*apfelsaure, apple acid*):

- ✓ Προϊόν μεταβολισμού σακχάρων και σημαντικό ενδιάμεσο του κύκλου του Crebs
- ✓ Άφθονο οξύ των μήλων
- ✓ Συγκέντρωση στις ράγες:
  - πριν την ωρίμανση **25 g/L**
  - δύο εβδομάδες μετά τον περκασμό **~12 - 13 g/L** (λόγω αραίωσης και μεταβολισμού)
  - κατά την ωρίμανση **4,0 - 6,5 g/L** (βόρειες χώρες) ή **1 - 2 g/L** (θερμές χώρες)



**L-μηλικό οξύ**

**HOOC-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-COOH**

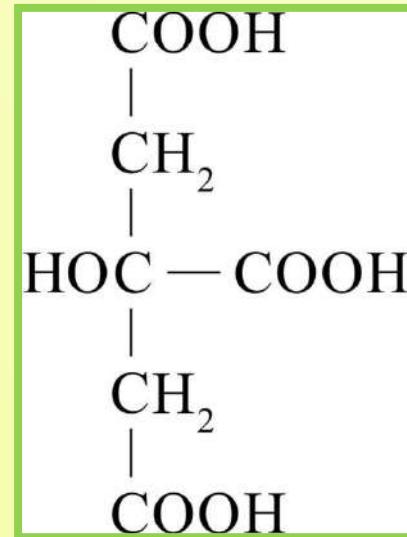
- ✓ Συμβάλλει στην οξύτητα του γλεύκους αλλά μεταβολίζεται πολύ ευκολότερα από το τρυγικό, το οποίο τελικά είναι αυτό που καθορίζει την οξύτητα του γλεύκους

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

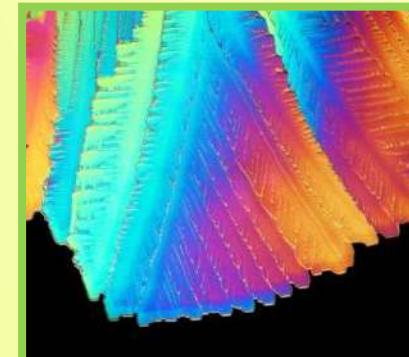
## Σύσταση των ραγών - οργανικά οξέα

### KITRIKO OΞY:

- ✓ Προϊόν μεταβολισμού σακχάρων και σημαντικό ενδιάμεσο του κύκλου του Crebs
- ✓ Άφθονο οξύ των εσπεριδοειδών
- ✓ Συγκέντρωση στο γλεύκος: 0,5-1 g/L
- ✓ Συμβάλλει στην οξύτητα του γλεύκους μαζί με το μηλικό και τρυγικό
- ✓ Άλατά του χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων, τη φαρμακοβιομηχανία, και τη φωτογραφία



**KITRIKO OΞY**  
 $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$



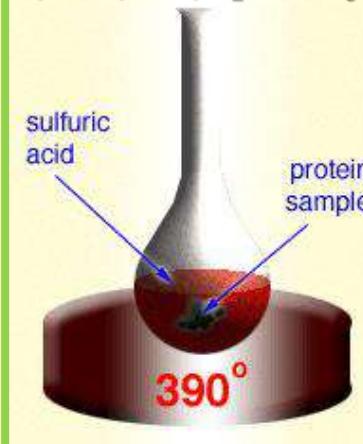
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις

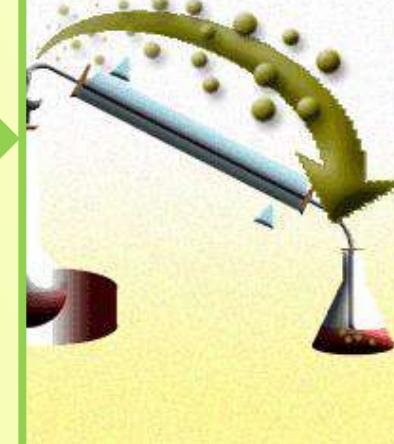
### Άζωτο $N_2$ :

- 80 % περιεκτικότητα στην ατμόσφαιρα
- Αδρανές αέριο με πληθώρα εφαρμογών
- Δεν αφομοιώνεται στη μοριακή του μορφή από τα φυτά
- Αξιοποιείται στην ιονική ή οργανική του μορφή
- Στο γλεύκος: ανόργανες και οργανικές ενώσεις του αζώτου
- Ο προσδιορισμός του ολικού αζώτου μετράται μετά από μετατροπή σε θειικό αμμώνιο (μέθοδος Kjeldahl)

Στάδιο 1: χώνευση με  $H_2SO_4$  & καταλύτες – μετατροπή  $N_2$  σε  $NH_3$



Στάδιο 2: απόσταξη με υδρατμούς της  $NH_3$  & παγίδευση σε  $HCl$



Στάδιο 3: τιτλοδότηση περισσειας  $HCl$  με πρότυπο δ/μα  $NaOH$



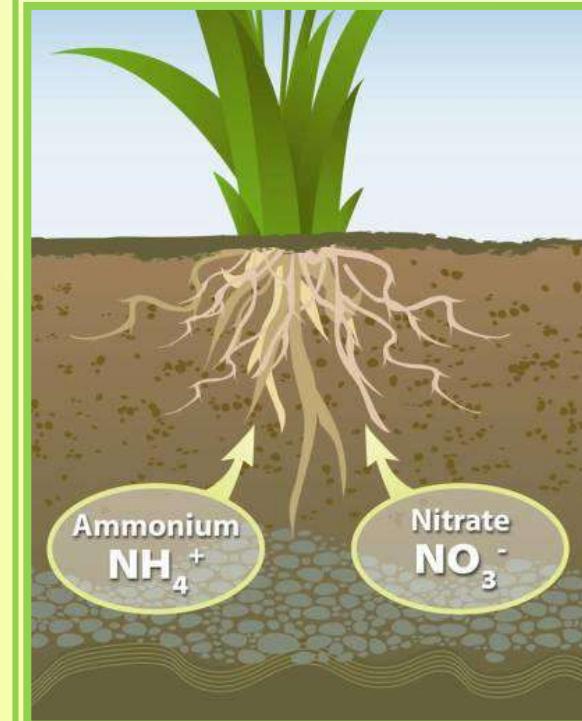
Προσδιορισμός ολικού αζώτου με τη μέθοδο Kjeldahl

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις

### Άζωτο:

- **Ολικό N:** στο γλεύκος μεταβάλλεται από έτος σε έτος λόγω μεταβολών στα επίπεδα ωρίμανσης και επηρεάζεται από την τοποθεσία παραγωγής και την ποικιλία
- **Ανόργανο N:** υπό μορφή αμμωνιακών αλάτων ( $\text{NH}_4^+$ ) το 80 % του ολικού N της πράσινης ράγας (μέχρι τον περκασμό) – Προέρχονται από την αναγωγή νιτρικού N ( $\text{NO}_3^-$ ) που απορροφάται από τη ρίζα
- Μετά τον περκασμό το αμμωνιακό άζωτο μειώνεται ταχύτατα λόγω μετατροπής σε οργανικές ενώσεις (αμινοξέα, πεπτίδια, πολυπεπτίδια, πρωτεΐνες)
- Στην πλήρη ωρίμανση μόνο το **10%** του ολικού N είναι πλέον ανόργανο



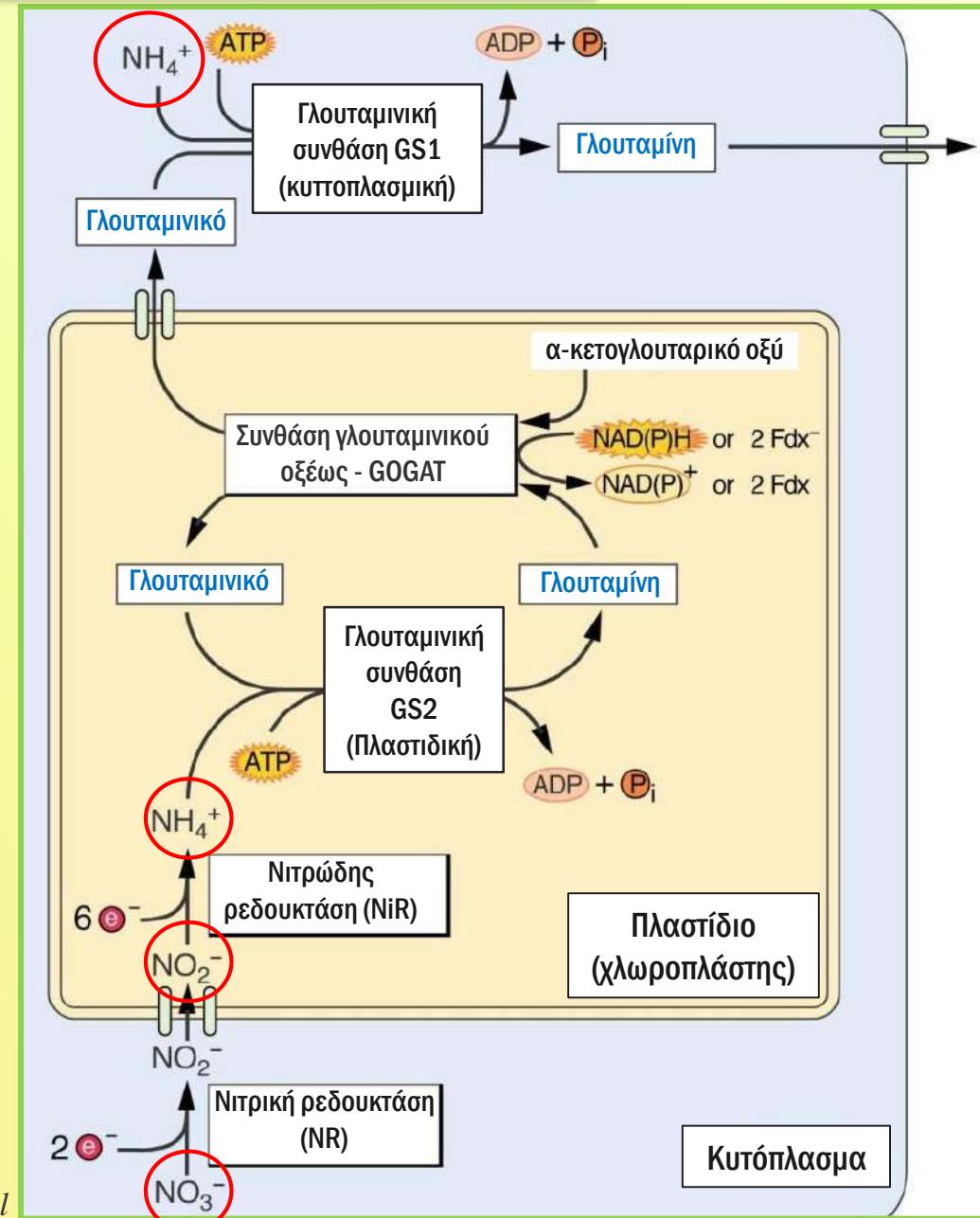
<https://www.sciencelearn.org.nz/resources/960-the-nitrogen-cycle>

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις

### Άζωτο:

- Το αμμωνιακό ιόν ( $\text{NH}_4^+$ ) είναι η πλέον αφομοιώσιμη μορφή αζώτου.
- Τα νιτρικά άλατα ( $\text{NO}_3^-$ ) είναι όμως η βασική πηγή αζώτου (**λίπασμα**) που θα αναχθούν σε  $\text{NH}_4^+$  προκειμένου να αφομοιωθούν

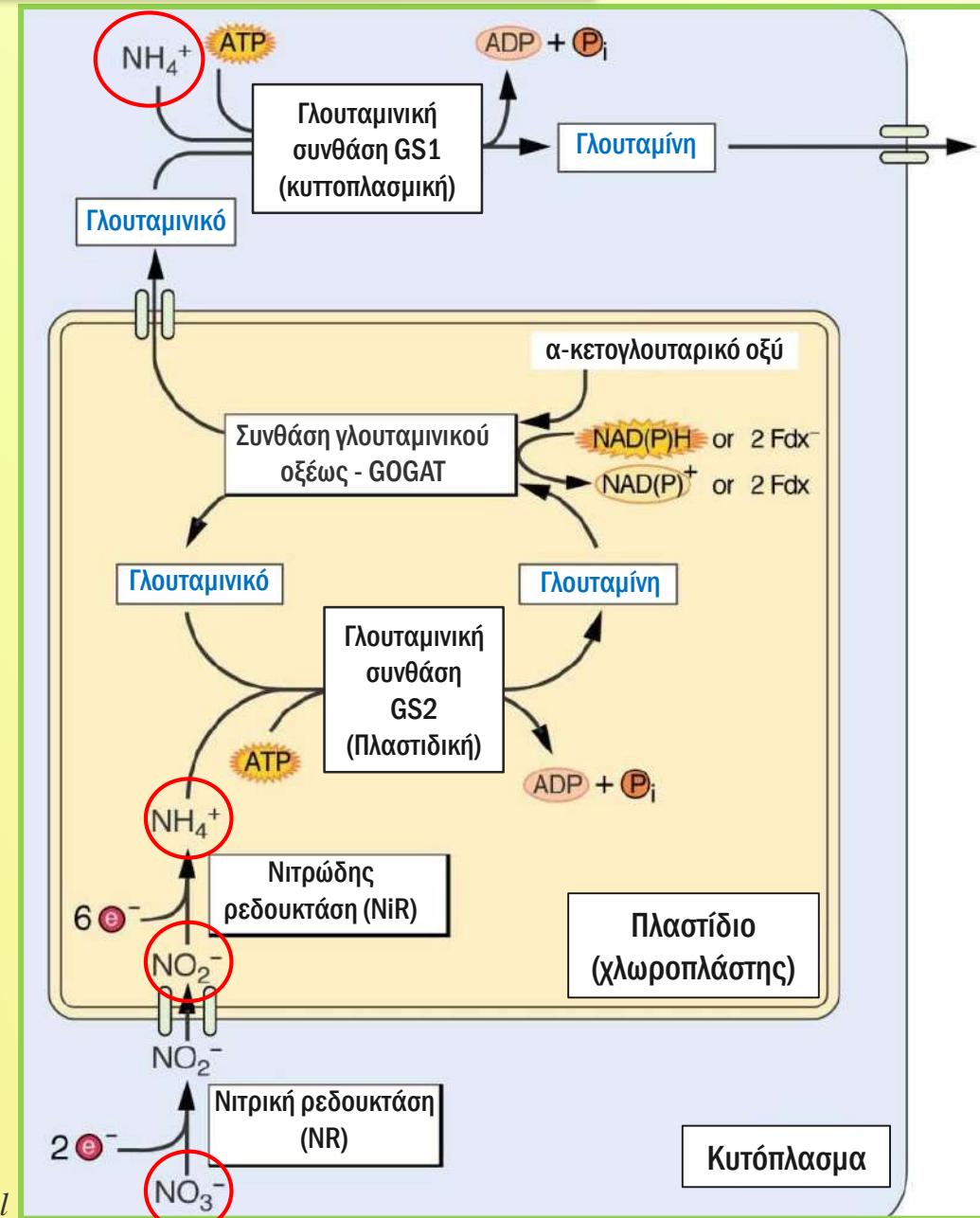


# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις

### Άζωτο:

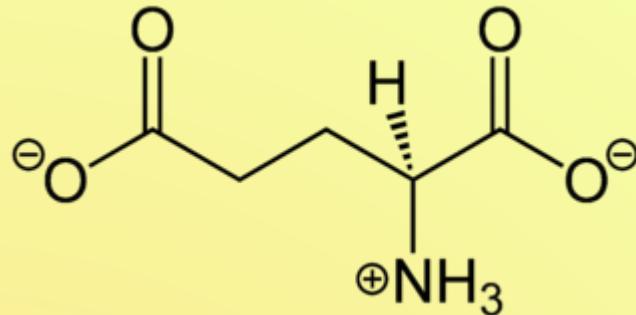
- Η συγκέντρωση  $\text{NH}_4^+$  επηρεάζει την ταχύτητα έναρξης και την ένταση της αλκοολικής ζύμωσης
- Όταν η συγκέντρωση  $\text{NH}_4^+$  είναι μικρότερη από **50 mg/L** προστίθεται στο γλεύκος **~10 g/100 L** φωσφορικού  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$  ή θειικού διαμμωνίου ή  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$



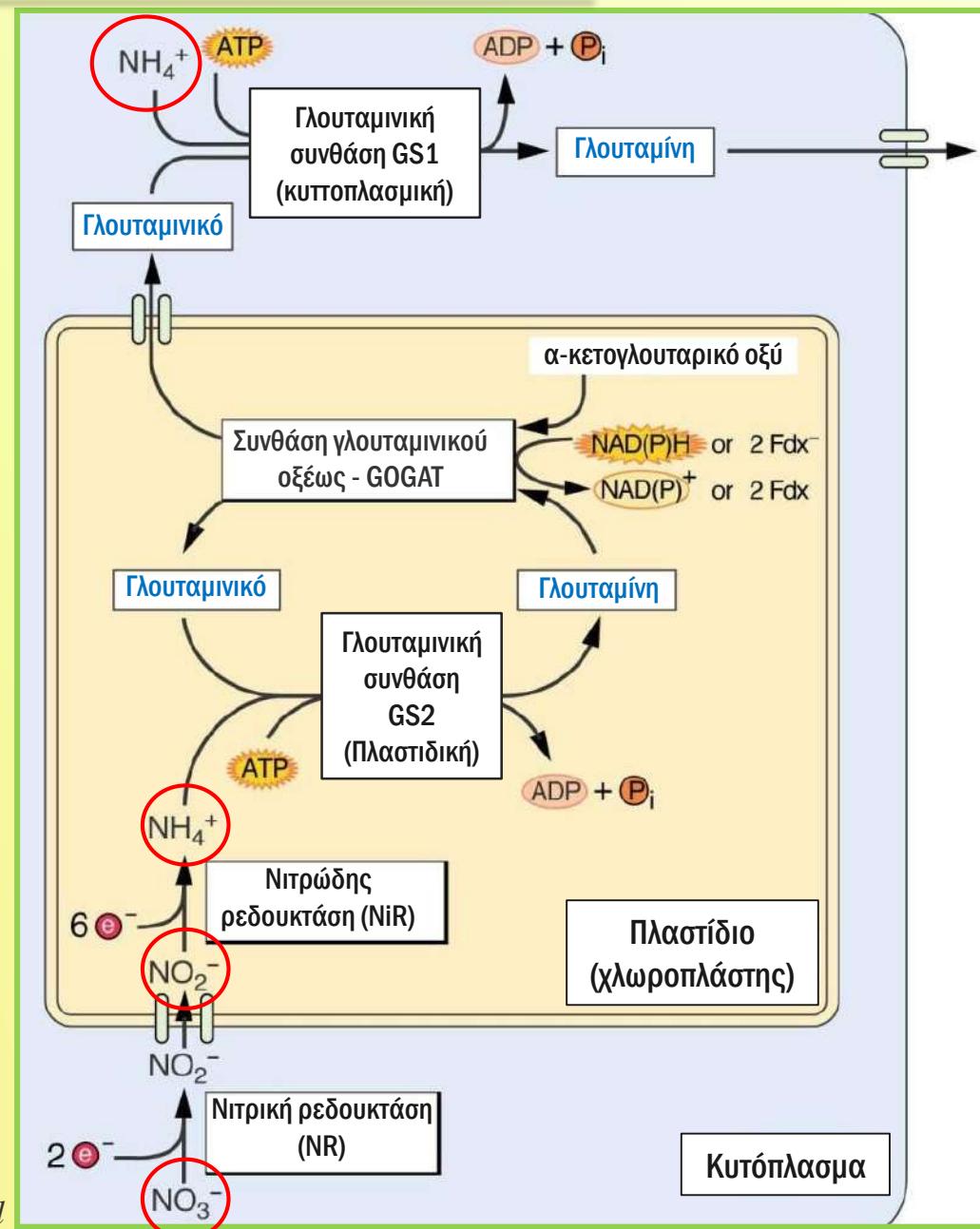
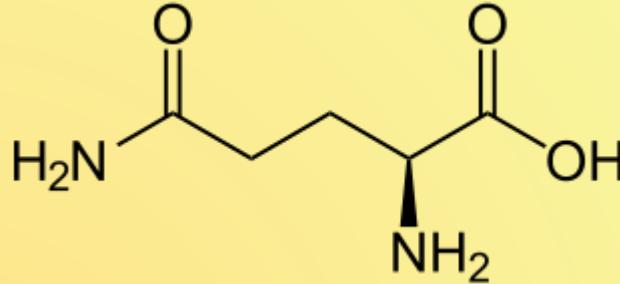
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις

### ■ Γλουταμινικό



### ■ Γλουταμίνη



# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

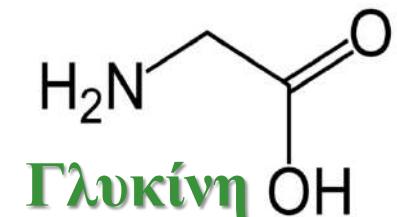
## Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις

### Οργανικό N-Αμινοξέα

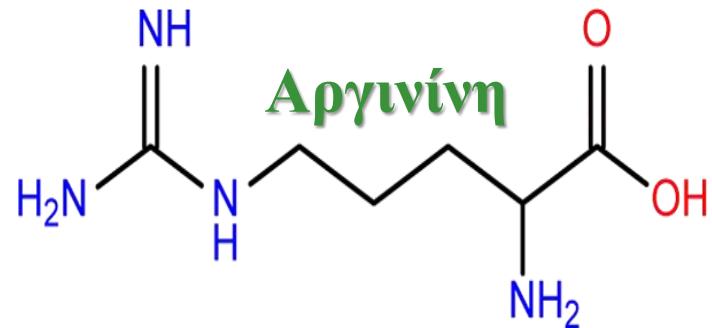
- Η πιο συνηθισμένη μορφή N κατά την ωρίμανση (1 - 4 g/L, 30-40% του ολικού N)
- Θεαματική αύξηση της προλίνης δύο εβδομάδες πριν την ωρίμανση: δείκτης ωρίμανσης
- Άλλα αμινοξέα με αυξημένα επίπεδα: **αργινίνη, γλυκίνη, αλανίνη, σερίνη**



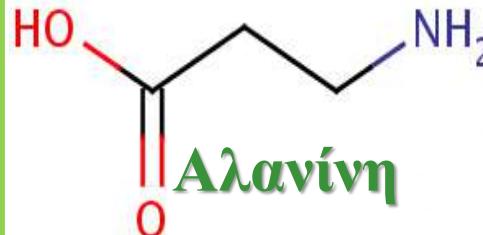
Προλίνη



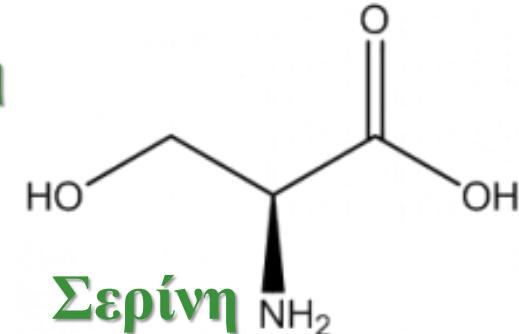
Γλυκίνη



Αργινίνη



Αλανίνη



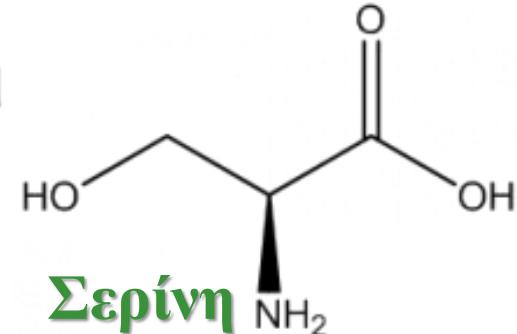
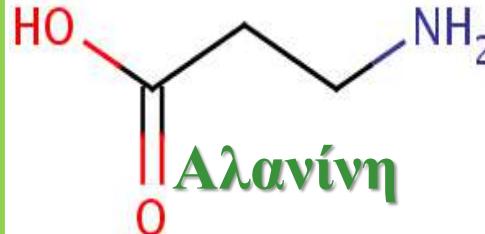
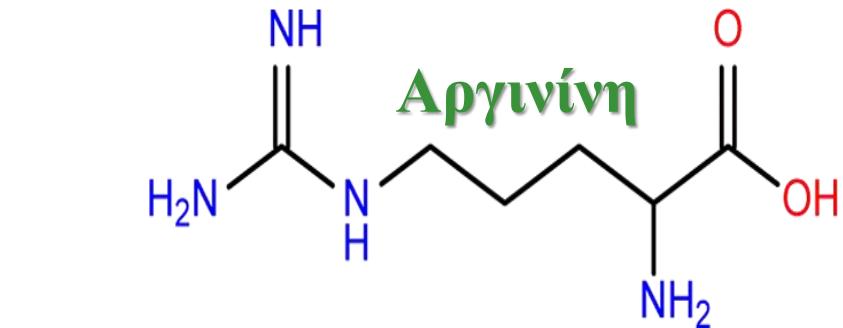
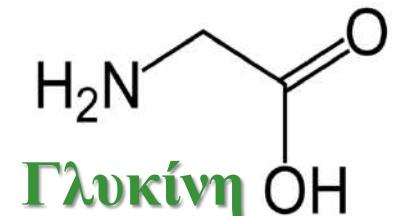
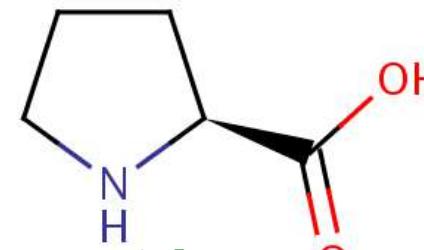
Σερίνη

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις

### Οργανικό N-Αμινοξέα

- Τα αμινοξέα αποτελούν τροφή των ζυμομυκήτων κατά την αλκοολική ζύμωση και μεταβολίζονται σε προϊόντα που επηρεάζουν τον οργανοληπτικό χαρακτήρα του κρασιού (αλδεύδες, κετόνες, εστέρες, αλκοόλες)
- Το προφίλ των αμινοξέων του γλεύκους έχει μελετηθεί για συσχέτιση του με την ποικιλία και τη γεωγραφική προέλευση του αμπελιού.

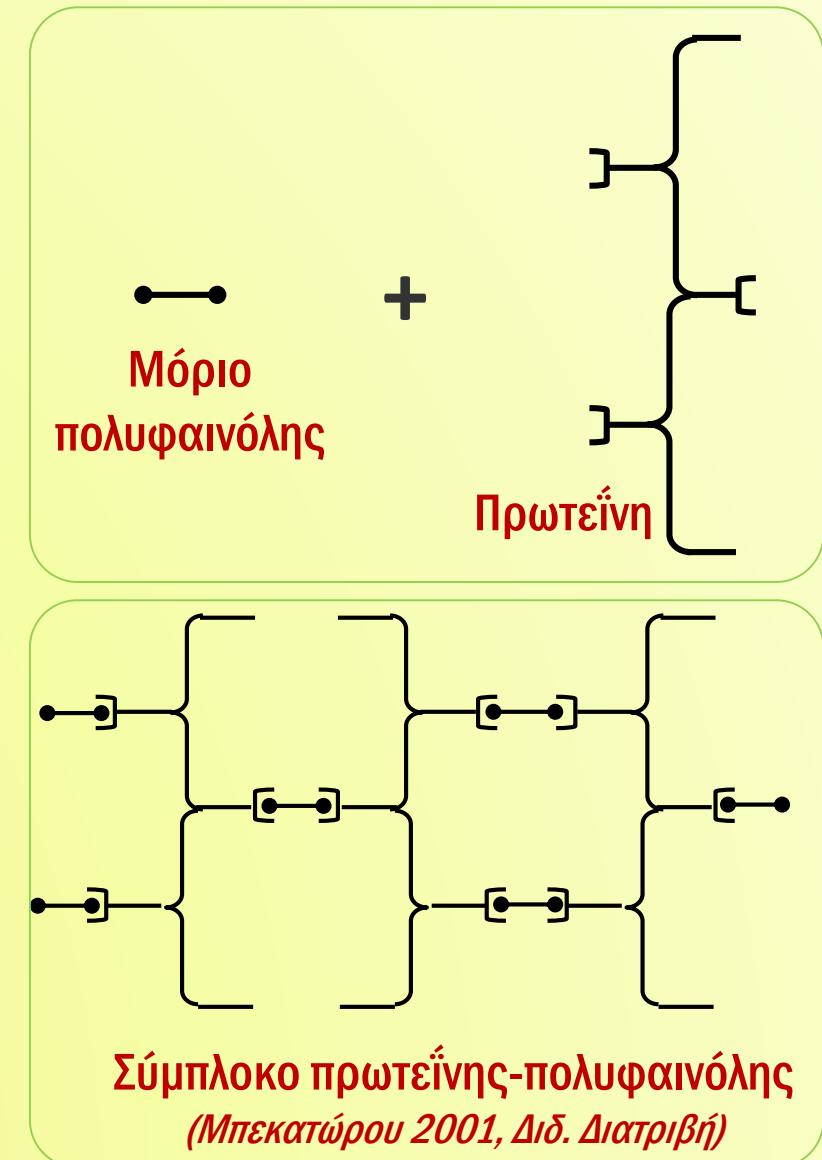


# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις

### Οργανικό Ν-Ολιγοπεπτίδια- πολυπεπτίδια

- **Ολιγοπεπτίδια:** 4 αμινοξέα
- **Πολυπεπτίδια:** MB<10.000
- **Πρωτεΐνες:** MB>10.000
- Πρωτεΐνες στο κρασί/σταφύλι:  
**MB 30.000-150.000**

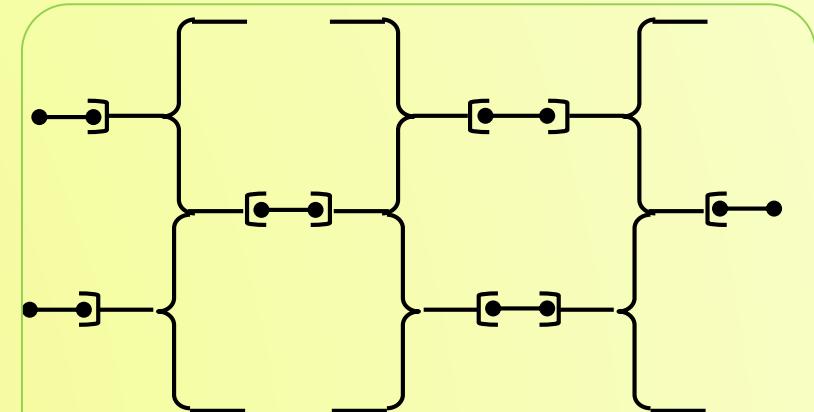
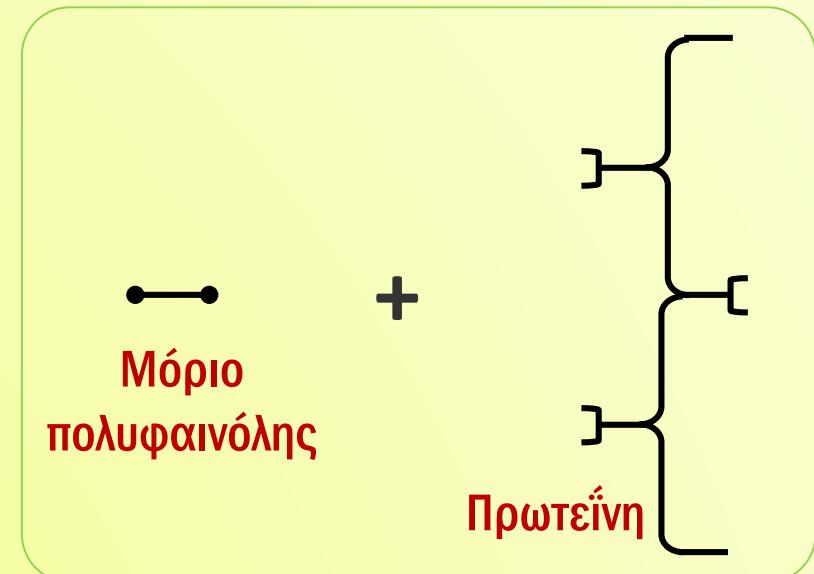


# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις

### Οργανικό Ν-Ολιγοπεπτίδια- πολυπεπτίδια

- Τα **ερυθρά κρασιά** περιέχουν **μικρότερα ποσοστά πρωτεΐνων λόγω καταβύθισης με τις ταννίνες**
- Τα **λευκά/ροζέ κρασιά** περιέχουν πρωτεΐνες ~ **100 mg/L** που προκαλούν «**θόλωμα πρωτεΐνης**» σε υψηλές θερμοκρασίες και απαιτούν σταθεροποίηση με διάφορες τεχνικές απομάκρυνσης (διαύγαση, κολλάρισμα)

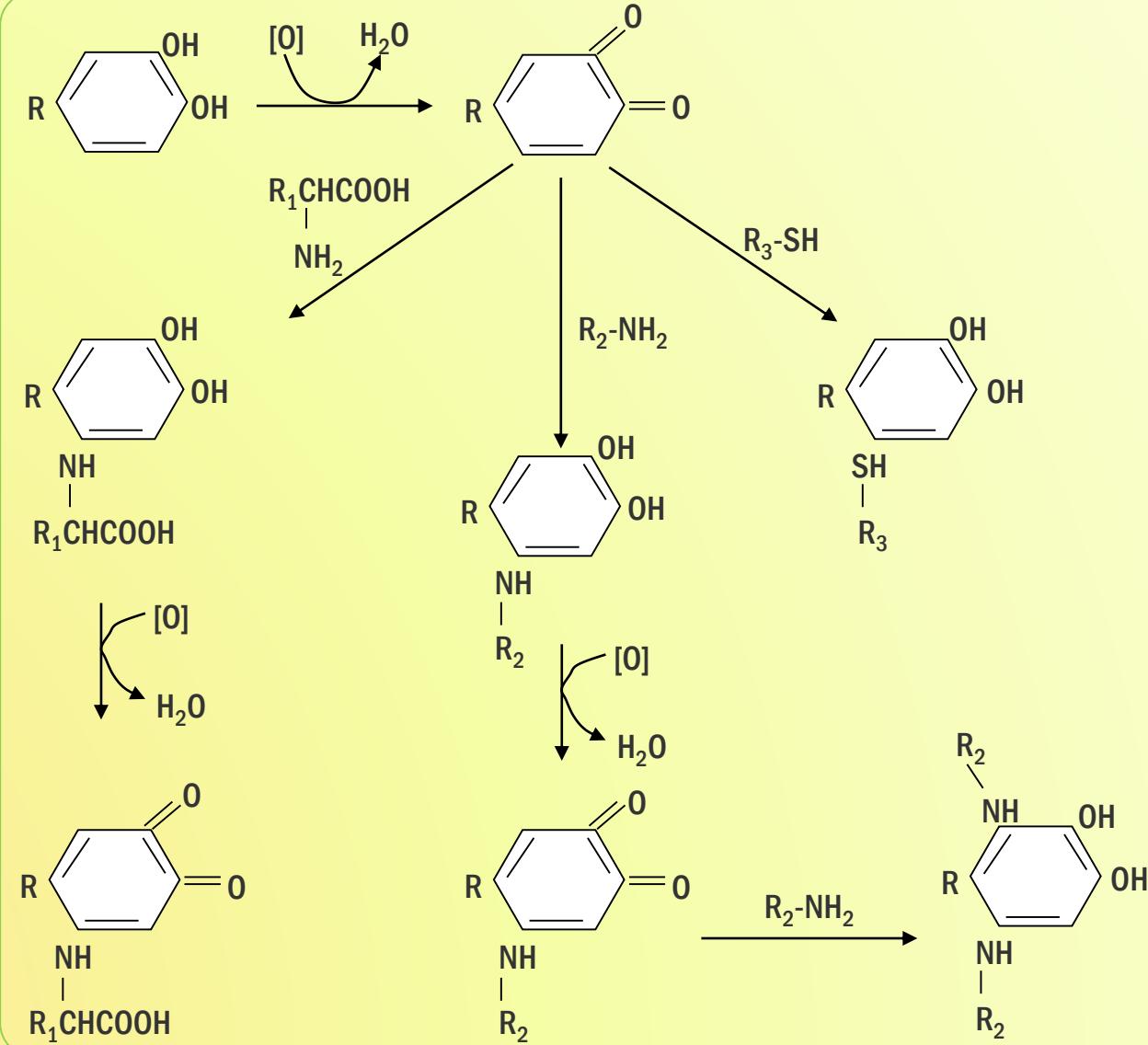


Σύμπλοκο πρωτεΐνης-πολυφαινόλης  
(Μπεκατώρου 2001, Διδ. Διατριβή)

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις

Οργανικό Ν-  
Θόλωμα Πρωτεΐνης



Πιθανές αλληλεπιδράσεις  
μεταξύ δραστικών ομάδων των  
πρωτεΐνων & πολυφαινολών

(Μπεκατώρου 2001, Διδ. Διατριβή)

# Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις

### Οργανικό Ν-Πολυαμίνες (Pas)

- Αλειφατικές αμίνες με 2 ή περισσότερες αμινομάδες
- Οι κυριότερες πολυαμίνες των φυτών είναι οι διαμίνες & τριαμίνες:

■ Διαμινοπροπάνιο  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

■ Πουτρεσκίνη  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$

■ Σπερμιδίνη  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

■ Σπερμίνη  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

# **Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου**

## **Σύσταση των ραγών – αζωτούχες ενώσεις**

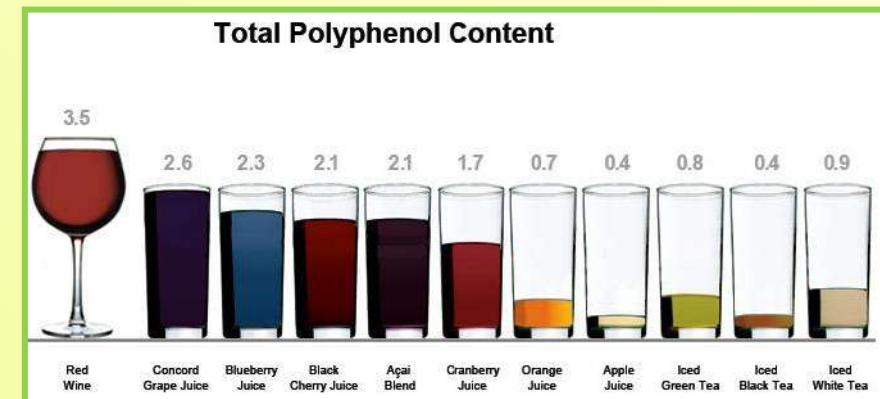
### **Οργανικό Ν-Πολυαμίνες (Pas)**

- Φέρουν θετικά φορτία (έντονα πρωτονιωμένες σε φυσιολογικό pH)
- **Σχηματίζουν σύμπλοκα** με αρνητικά φορτισμένα μόρια όπως νουκλεϊκά οξέα, φωσφολιπίδια, συστατικά κυτταρικών τοιχωμάτων, πρωτεΐνες, ένζυμα, κ.α.
- Συγκαταλέγονται στους «**ρυθμιστές αύξησης**»
- Σύνθεση τους προκαλείται από διάφορα «**στρες**» των φυτών μεταξύ των οποίων η έλλειψη καλίου

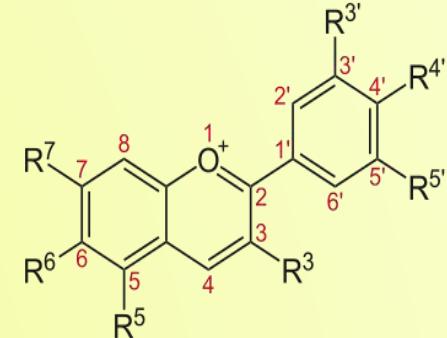
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

- Ενώσεις με μία η περισσότερες φαινολικές ομάδες
- Καθοριστικός ρόλος στην ποιότητα των αμπελοοινικών προϊόντων
- Αντιοξειδωτικές & αντιμικροβιακές ιδιότητες, προστασία καρδιοαγγειακού συστήματος
- Περιέχονται σε διαφορετικά μέρη της σταφυλής και εκχυλίζονται κατά την οινοποίηση



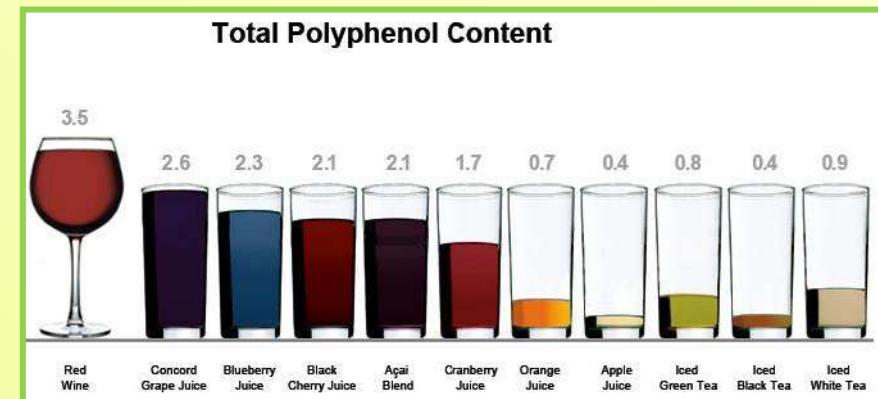
Κόκκινες, μωβ & μπλε χρωστικές (φλαβονοειδή, γλυκοζίδια των ανθοκυανιδινών)



# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

1. Φαινολικά οξέα
2. Στιλβένια
3. Φλαβονοειδή
4. Ανθοκυάνες
5. Κατεχίνες-προκυανιδίνες
6. Ταννίνες



Κόκκινες, μωβ & μπλε  
χρωστικές  
(φλαβονοειδή,  
γλυκοζίδια  
των ανθοκυανιδινών)



# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

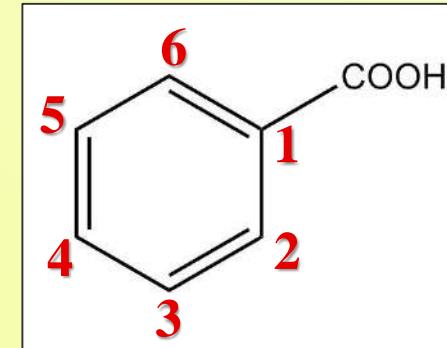
## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Φαινολικά οξέα

- Μη φλαβονοειδείς φαινολικές ενώσεις – μονομοριακά παράγωγα του βενζοϊκού & κιναριωμικού οξέως

- Κατά την ωρίμανση σχηματίζονται 6 παράγωγα βενζοϊκού οξέως:

- Σαλικυλικό
- π-υδροξυβενζοϊκό
- Γαλλικό
- Πρωτοκατεχικό
- Βανιλλικό
- Συριγγικό



**Βενζοϊκό οξύ**

Φαινολικά οξέα ανάλογα με τις θέσεις που καταλαμβάνονται από υδροξυλ- (-OH) ή μεθοξυλ-ομάδες (-OCH<sub>3</sub>)

Παράγωγα βενζοϊκού	OH	OCH <sub>3</sub>
Σαλικυλικό	2	-
π-υδροξυβενζοϊκό	4	-
Γαλλικό	3,4,5	-
Πρωτοκατεχικό	3,4	-
Βανιλλικό	4	3
Συριγγικό	4	3,5

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

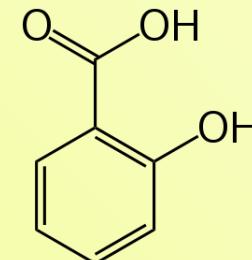
## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Φαινολικά οξέα

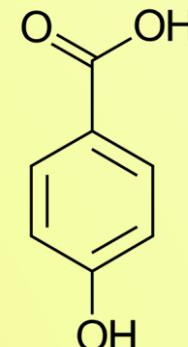
- Μη φλαβονοειδείς φαινολικές ενώσεις – μονομοριακά παράγωγα του **βενζοϊκού** & **κιναριωμικού** οξέως

- Κατά την ωρίμανση σχηματίζονται 6 παράγωγα βενζοϊκού οξέως:

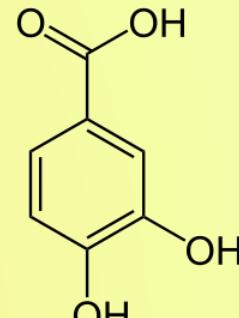
- Σαλικυλικό
- π-υδροξυβενζοϊκό
- Γαλλικό
- Πρωτοκατεχικό
- Βανιλλικό
- Συριγγικό



Σαλικυλικό



π-υδροξυβενζοϊκό



Πρωτοκατεχικό



Γαλλικό οξύ



Συριγγικό



Βανιλλικό οξύ

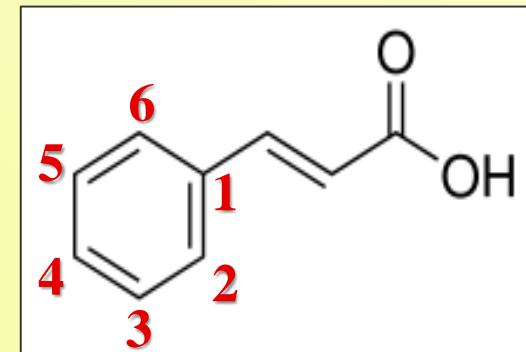
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Φαινολικά οξέα

- Κατά την ωρίμανση σχηματίζονται 4 παράγωγα κινναμωμικού οξέως:

- Π-κουμαρικό
- Καφεϊκό
- Χλωρογενικό
- Φερουλικό



**Κινναμωμικό οξύ**

Φαινολικά οξέα ανάλογα με τις θέσεις που καταλαμβάνονται από υδροξυλ- (-OH) ή μεθοξυλ-ομάδες (-OCH<sub>3</sub>)

Κινναμωμικό	OH	OCH <sub>3</sub>
Φερουλικό	4	3
Π-κουμαρικό	4	-
Καφεϊκό	3,4	-
Χλωρογενικό	3,4	-

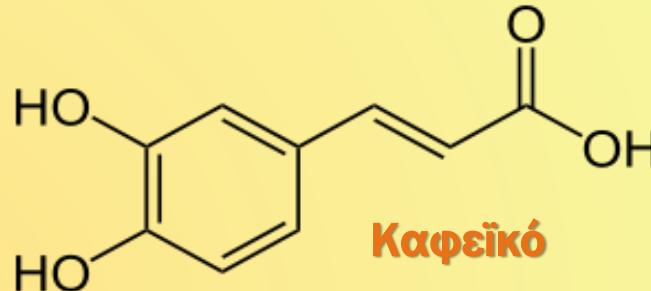
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

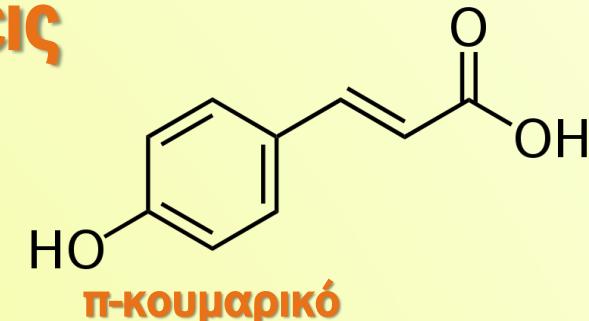
### Φαινολικά οξέα

- Κατά την ωρίμανση σχηματίζονται 4 παράγωγα κινναμωμικού οξέως:

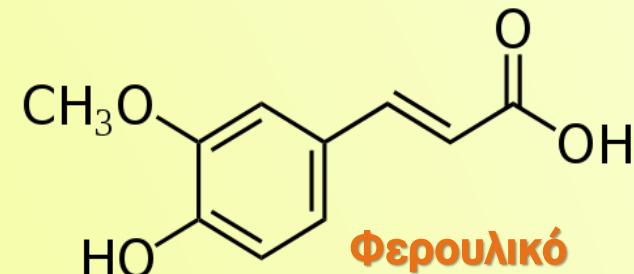
- π-κουμαρικό
- Καφεϊκό
- Χλωρογενικό
- Φερουλικό



Καφεϊκό



π-κουμαρικό



Φερουλικό



Χλωρογενικό

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Φαινολικά οξέα

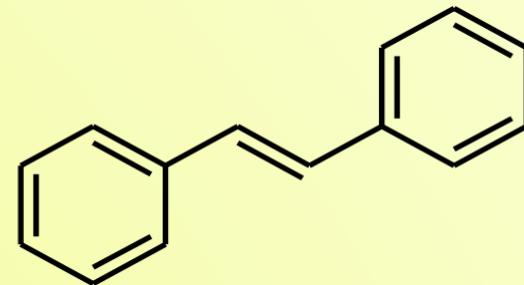
- Οι ενώσεις αυτές εκχυλίζονται κατά την οινοποίηση και βρίσκονται στους οίνους σε συγκεντρώσεις:
  - 100-200 mg/L στους ερυθρούς
  - 10-20 mg/L στους λευκούς
- Είναι σχετικά **άχρωμες** και **άοσμες** ενώσεις αλλά αποτελούν **πρόδρομες ενώσεις πτητικών αλκοολών** με τη δράση μικροοργανισμών (*Brettanomyces*, βακτήρια)
- Απαντώνται σε διάφορα μέρη της σταφυλής υπό μορφή εστέρων κυρίως αλλά και σε ελεύθερη μορφή λόγω φαινομένων βραδείας υδρόλυσης

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

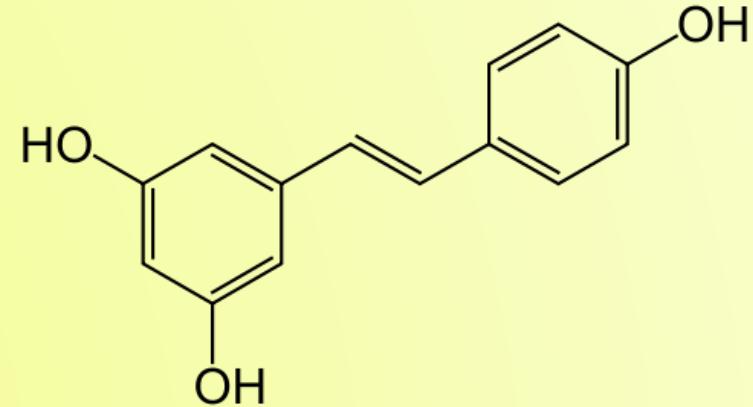
## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Στιλβένια

- Σύνθετες φαινόλες (παράγωγα του στιλβένιου) που απαντώνται στους καρπούς της αμπέλου και περνούν στο κρασί κατά την οινοποίηση
- Η ρεσβερατρόλη παράγεται από την άμπελο ως αντίδραση σε μολύνσεις από μύκητες (*Botrytis cinerea*-βοτρύτης, *Plasmopara viticola*-περονόσπορος) ή υπεριώδη ακτινοβολία
- Βρίσκεται στους ερυθρούς οίνους σε συγκέντρωση 1-3 mg/L
- Έχει ευεργετική δράση στην υγεία του ανθρώπου
- Άλλα μόρια με παρόμοια δομή ονομάστηκαν **Viniferins**



Στιλβένιο (E-, trans-)



3,5,4'-τριυδροξυστιλβένιο  
(ρεσβερατρόλη)

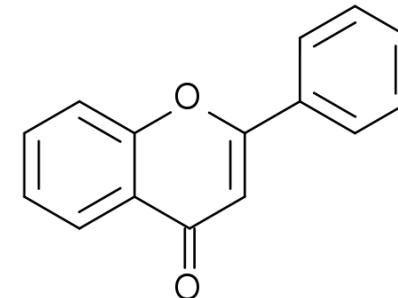
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

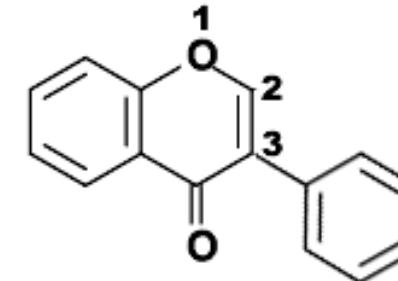
### Φλαβονοειδή

Φλαβονοειδή (ή βιοφλαβονοειδή, ή Βιταμίνες P) (λατινική λέξη *flavus* = κίτρινος) είναι δευτερογενείς μεταβολίτες των φυτών. Κατά την IUPAC κατηγοριοποιούνται σε:

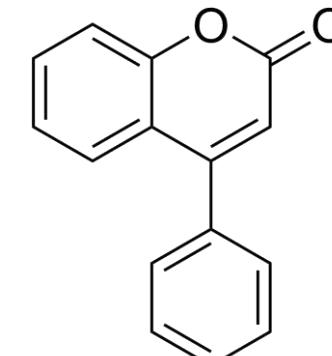
- **Φλαβονοειδή**: παράγωγα της 2-φαινυλ-χρωμεν-4-όνης (φλαβόνη) (**2-φαινυλ-1,4-βενζοπυρόνη**)
- **Ισοβλαβονοειδη**: παράγωγα της 3-φαινυλ-χρωμεν-4-όνης (**3-φαινυλ-1,4-βενζοπυρόνη**)
- **Νεοφλαβονοειδή**: παράγωγα της 4-φαινυλκουμαρίνης (**4-φαινυλ-1,2-βενζοπυρόνη**)



2-φαινυλ-1,4-βενζοπυρόνη  
(φλαβόνη)



3-φαινυλ-1,4-βενζοπυρόνη



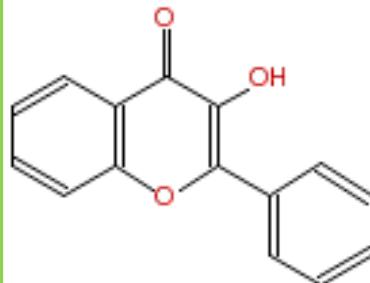
4-φαινυλ-1,2-βενζοπυρόνη

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

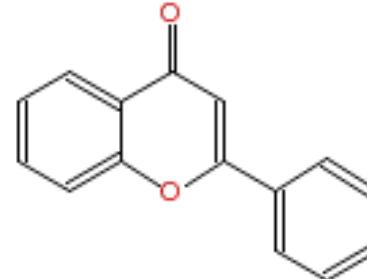
## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Φλαβονοειδή

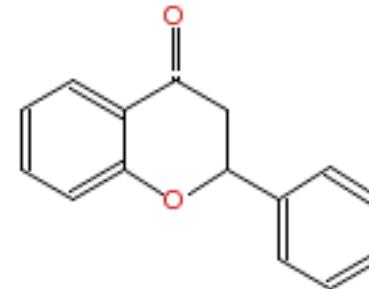
- Παράγωγα περιλαμβάνουν αναγωγή του διπλού δ. C2/C3 (φλαβανόνες), αναγωγή της καρβονυλομάδας (φλαβανόλες), και υδροξυλίωση σε διάφορες θέσεις



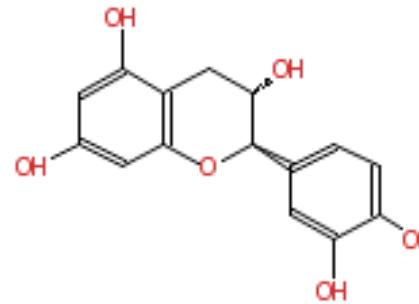
φλαβονόλη



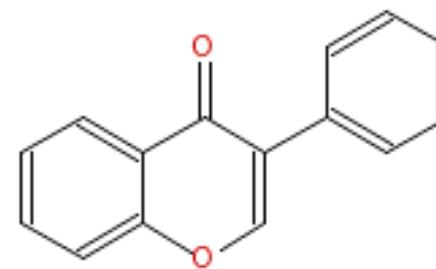
φλαβόνη



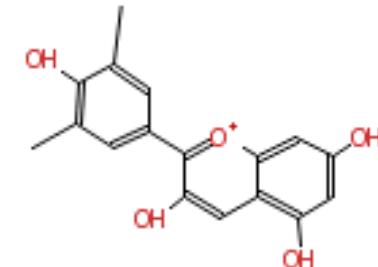
φλαβανόνη



φλαβανόλη (κατεχίνες)



ισοφλαβόνη



ανθοκυανιδίνη

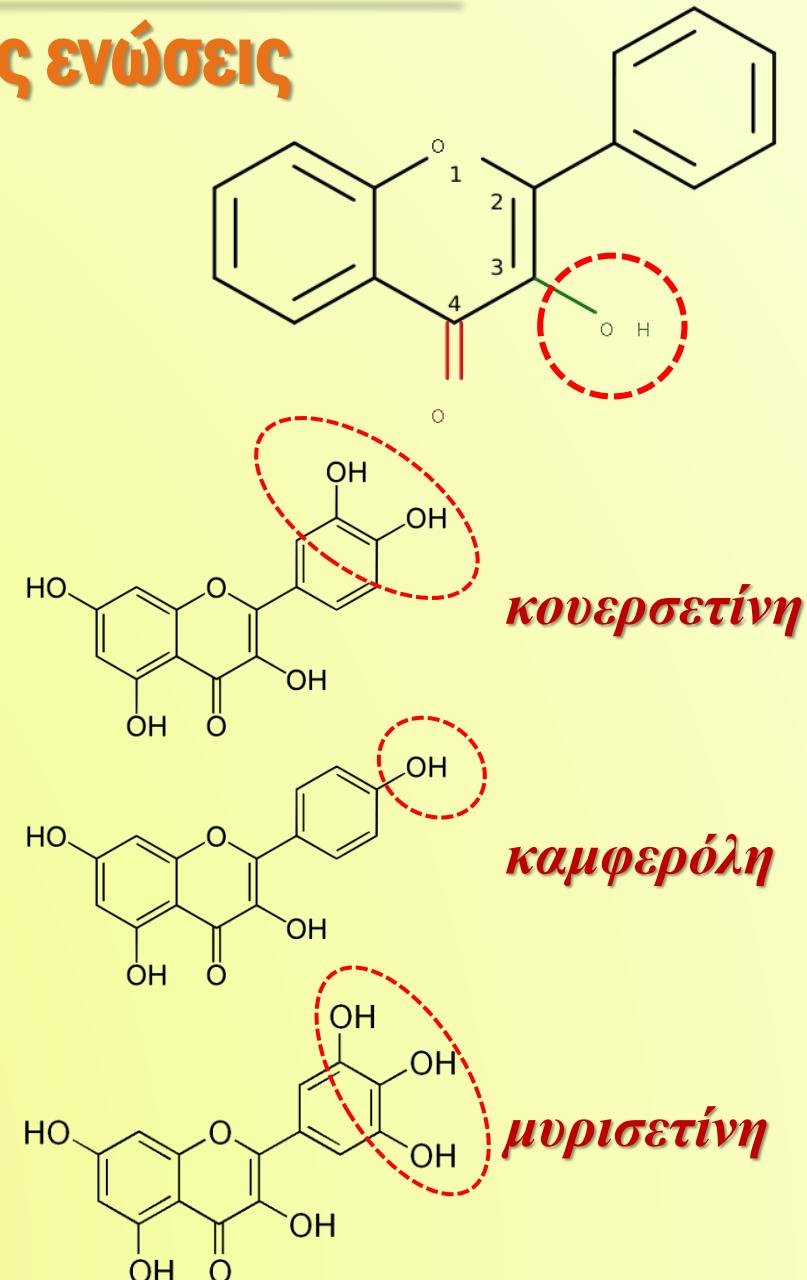
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Φλαβονοειδή

Φλαβονόλες (3-υδρόξυ-φλαβόνες) στο σταφύλι (υπάρχουν ως γλυκοσίδια στα σταφύλια, και σε άγλυκη μορφή στους ερυθρούς οίνους **100 mg/L** και στους λευκούς **1-3 mg/L**):

- **κουερσετίνη** [*2-(3,4-διυδροξυφαινυλ)-3,5,7-τριυδροξυ-4H-χρωμεν-4-όνη*]
- **καμφερόλη** [*3,5,7-τριυδροξυ-2-(4-υδροξυφαινυλ)-4H-χρωμεν-4-όνη*]
- **μυρισετίνη** [*3,5,7-τριυδροξυ-2-(3,4,5-τριυδροξυφαινυλ)-4-χρωμενόνη*]

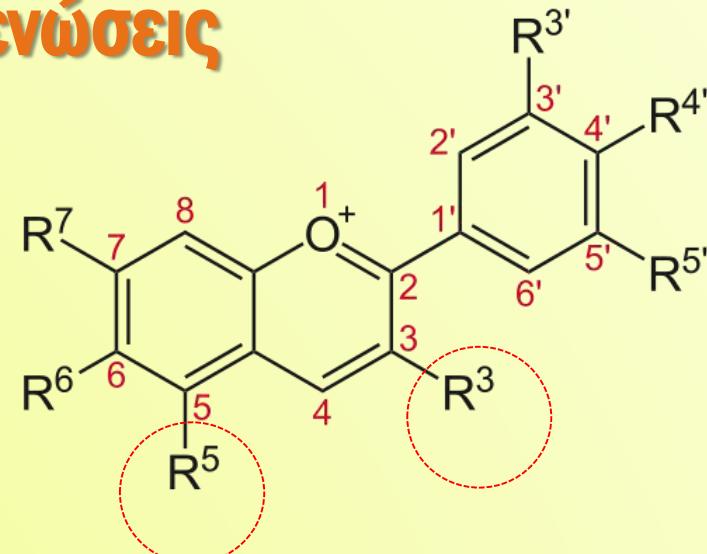


# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Ανθοκυάνες

- Έγχρωμες χρωστικές των φλοιών των σταφυλιών και σπανιότερα της σάρκας (ερυθρές, μωβ, μπλε, αναλόγως pH)
- Είναι **γλυκοζίτες** των **ανθοκυανιδινών** (στις θέσεις 3, 5)
- Στα σταφύλια & τα κρασιά βρίσκονται συνήθως πέντε διαφορετικά μόρια:
  - Δελφινιδίνη
  - Πετουνιδίνη
  - Μαλβιδίνη
  - Πεονιδίνη
  - Κυανιδίνη



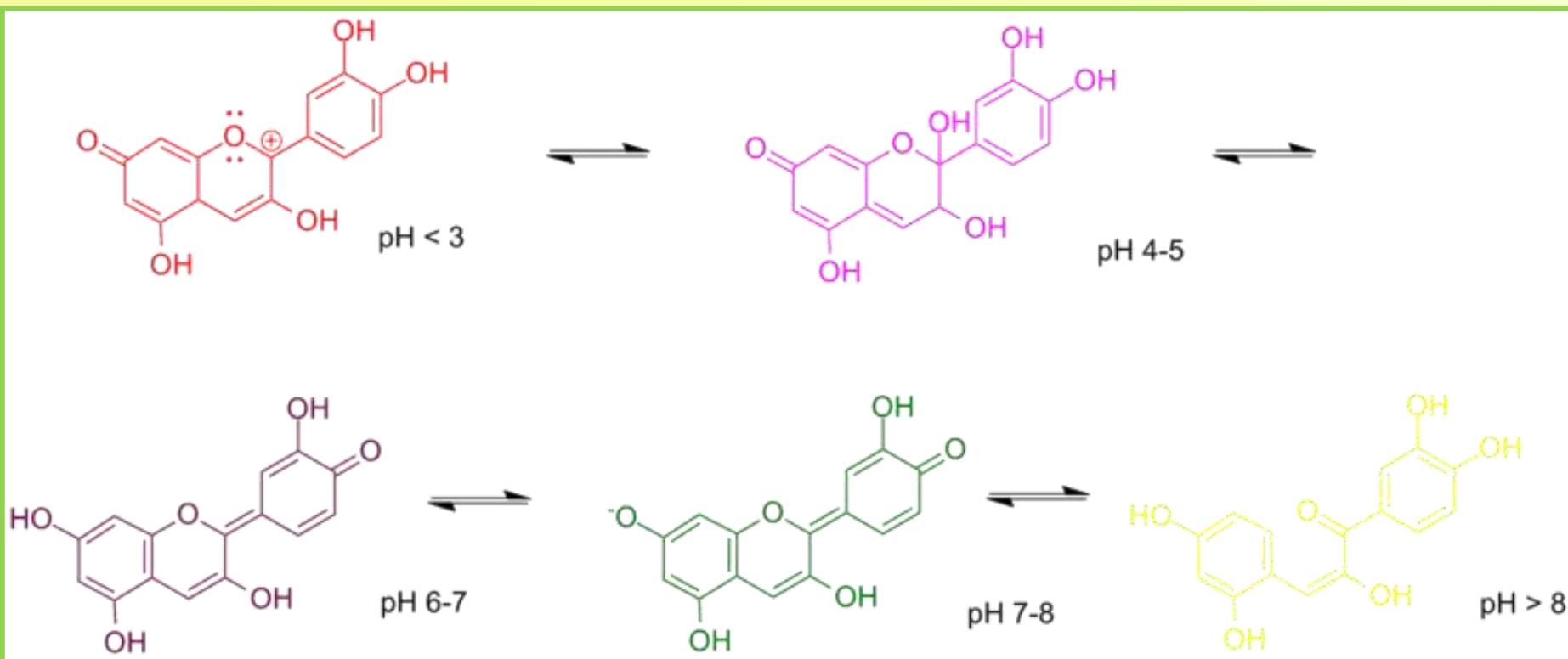
*Ανθοκυανιδίνη*

<i>Ανθοκυανιδίνη</i>	$R^{3'}$	$R^{4'}$	$R^{5'}$	$R^3$	$R^5$	$R^6$	$R^7$
<i>Κυανιδίνη</i>	OH	OH	H	OH	OH	H	OH
<i>Δελφινιδίνη</i>	OH	OH	OH	OH	OH	H	OH
<i>Μαλβιδίνη</i>	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	OH	OH	H	OH
<i>Πεονιδίνη</i>	OCH <sub>3</sub>	OH	H	OH	OH	H	OH
<i>Πετουνιδίνη</i>	OH	OH	OCH <sub>3</sub>	OH	OH	H	OH

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

Χρώμα & σταθερότητα των ανθοκυανιδινών με το pH

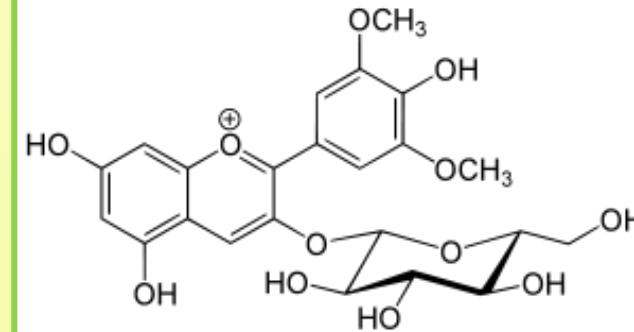


# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

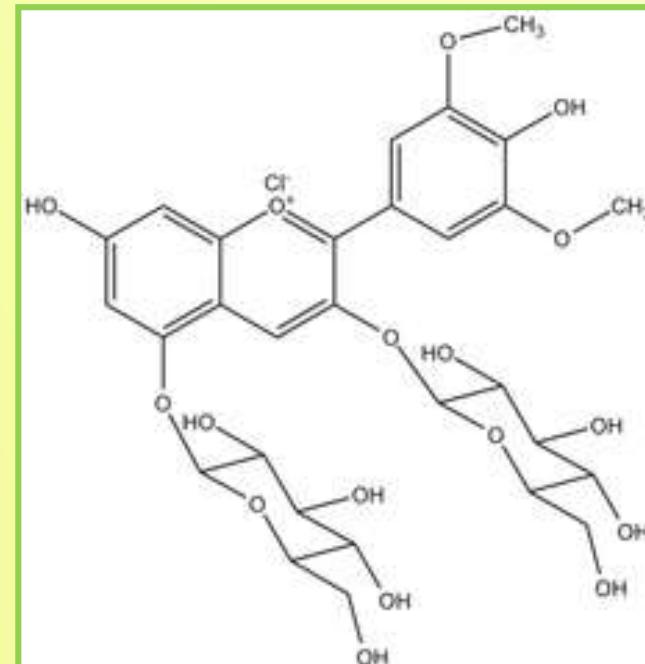
## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Ανθοκυάνες

- Στο *Vitis vinifera* έχουν εντοπιστεί 3-μονογλυκοσίδια, ενώ διγλυκοσίδια υπάρχουν σε άλλα είδη (*V. riparia*, *V. rupestris*)
- Η **μαλβιδίνη** υπερτερεί στις περισσότερες ερυθρές ποικιλίες και αποτελεί τη βάση του χρώματος των ερυθρών οίνων (**100 mg/L Pinot Noir, 1500 mg/L Cabernet Sauvignon**)
- Με τα χρόνια το χρώμα τους εξασθενεί, αλλά συνδέονται με ταννίνες δίνοντας απροσδιόριστης δομής ενώσεις με σταθερό χρώμα



3-γλυκοσίδιο της μαλβιδίνης



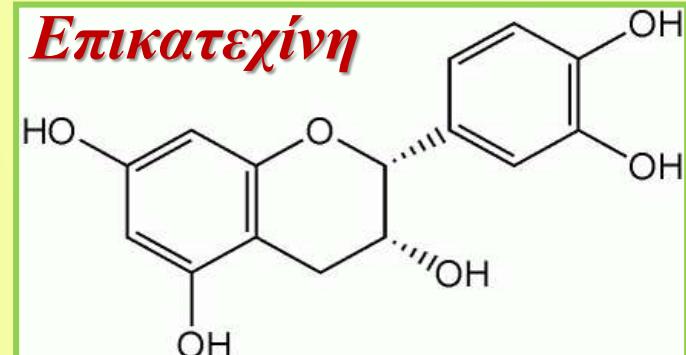
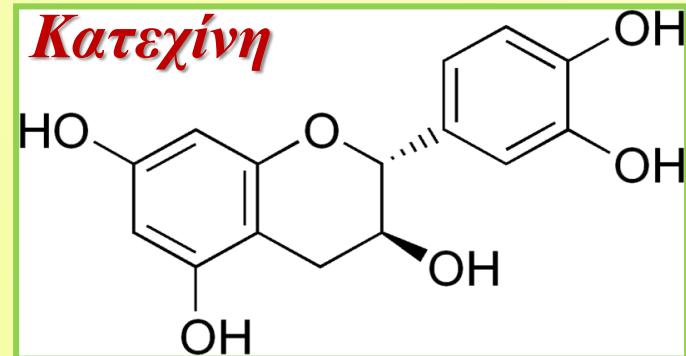
3,5-διγλυκοσίδιο της μαλβιδίνης

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Κατεχίνες - προκυανιδίνες

- Οι κατεχίνες είναι υδροξυλιωμένα παράγωγα της φλαβανόλης-3
- Όταν θερμαίνονται σε όξινο περιβάλλον δίνουν ενώσεις σκούρου καφέ χρώματος τα φαιοβαφένια
- Τα παράγωγα αυτά όταν διασπαστούν δίνουν κατεχίνη, επικατεχίνη και κυανιδίνη (προκυανιδίνες)
- Στα σταφύλια υπάρχουν συμπυκνωμένα μόρια μέχρι και 4 μονάδων - Στους οίνους έχουν μικρότερο MB (διμερή, τριμερή)
- Κατά την παλαίωση προκύπτουν πολυμερή μεγαλύτερου MB (2000-3000) που αντιστοιχούν στις συμπυκνωμένες ταννίνες

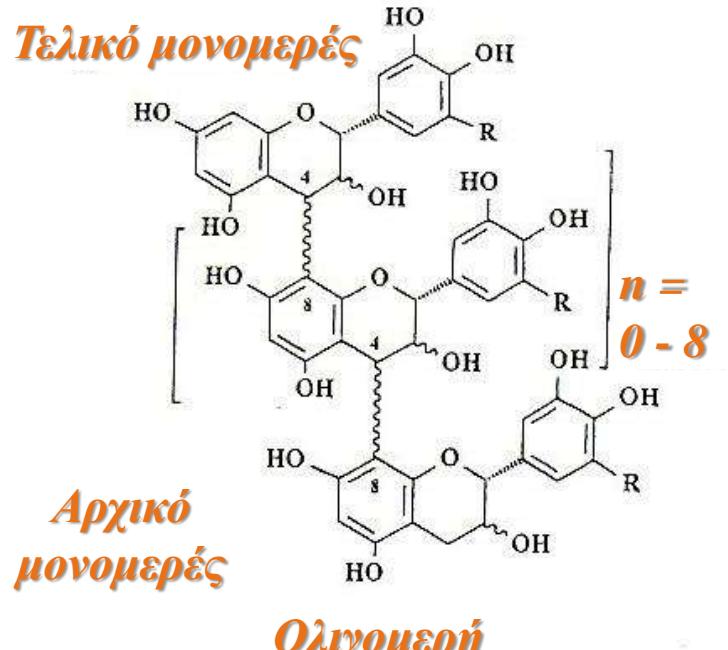
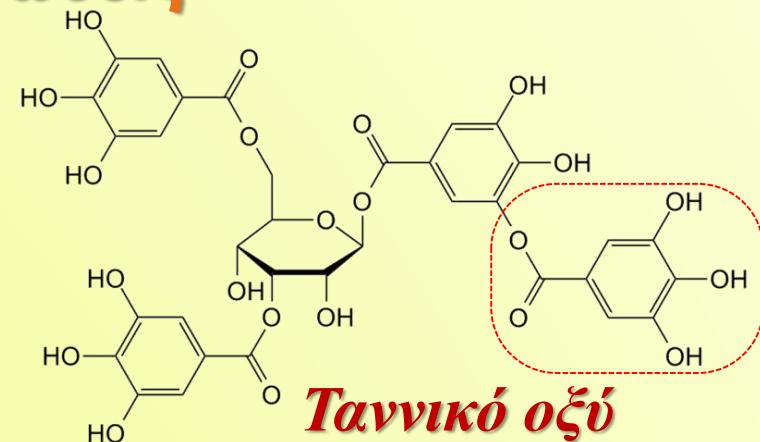


# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Ταννίνες

- Οι **ταννίνες** είναι συσσωματώματα φαινολικών ουσιών που δημιουργούνται από πολυμερισμό – υπάρχουν σε όλα τα μέρη του σταφυλιού (**MB 600-3500**)
- Σχηματίζουν σταθερές ενώσεις με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες
- Ταννίνες που υδρολύονται: **γαλλοταννίνες, ελλαγιοταννίνες**, κλπ. (διασπώνται σε γαλλικό & ελλαγικό οξύ αντίστοιχα) (δεν υπάρχουν στα σταφύλια)



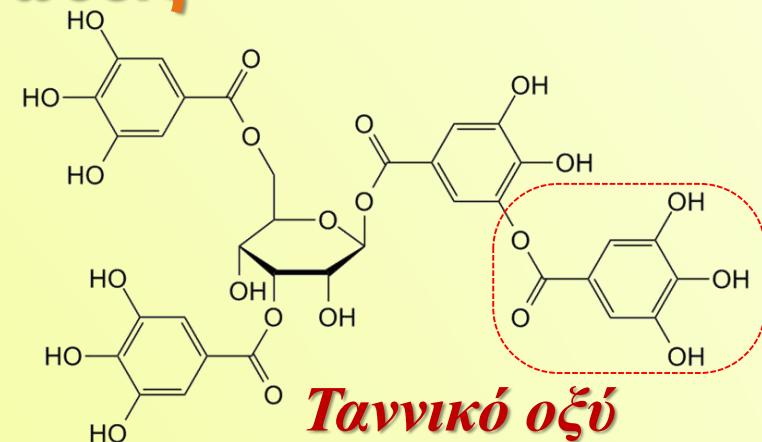
**Προανθοκυανοδίνες**

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

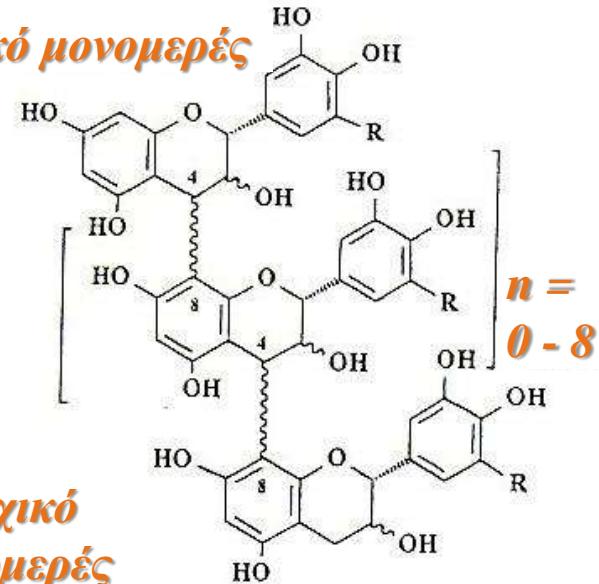
## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Ταννίνες

- Μη υδρολυόμενες ταννίνες: **Κατεχινικές ταννίνες**
- Παίζουν σπουδαίο ρόλο στην **παλαίωση** των οίνων σε δρύινα βαρέλια λόγω των αντιοξειδωτικών τους ιδιοτήτων και την επίδραση στη γεύση
- Στα κρασιά ανάλογα με την ποικιλία και τον τρόπο οινοποίησης βρίσκονται **1-4 g/L**



### Τελικό μονομερές



***n* =  
0 - 8**

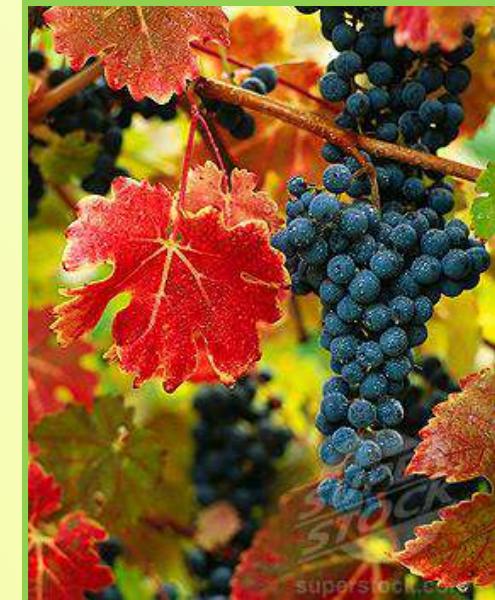
**Ολιγομερή<sup>η</sup>  
Προανθοκανανδίνες**

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Ιδιότητες των φαινολικών ενώσεων

- **Χρώμα ραγών:** ανθυκυάνες και φλαβόνες και δευτερευόντως καροτενοειδή (λευκές ποικιλίες). Ο χρωματισμός εξαρτάται από την ποικιλία τη συγκέντρωση σακχάρων, το pH κ.α.
- **Χρώμα φύλλων:**
  - **Ευρωπαϊκές ποικιλίες:** στο τέλος της βλαστικής περιόδου το χρώμα των φύλλων των λευκών ποικιλιών κιτρινίζει, ενώ των ερυθρών αρχικά κιτρινίζει και μετά κοκκινίζει
  - **Αμερικάνικες ποικιλίες:** τα φύλλα πάντα κιτρινίζουν (πλην μερικών εξαιρέσεων)

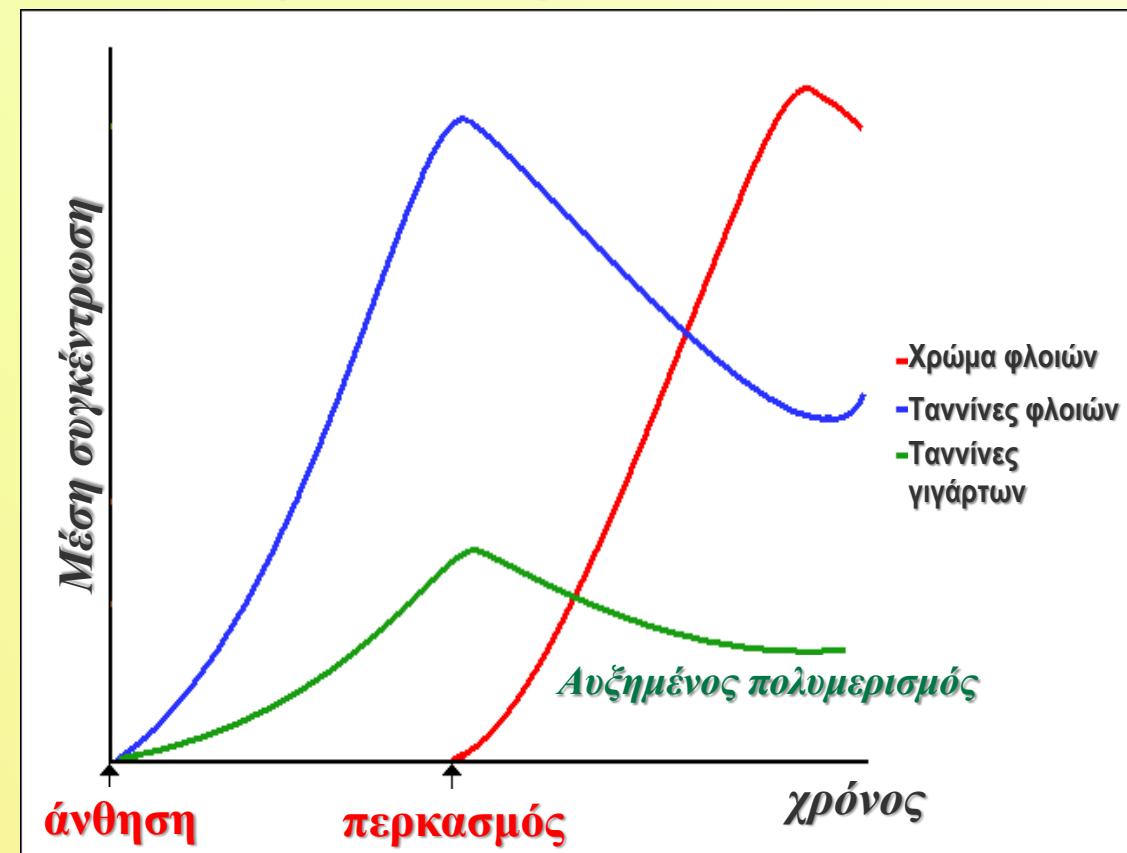


# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Ανάπτυξη των φαινολικών κατά την ωρίμανση

- Κατά τη διάρκεια περκασμού / ωρίμανσης οι **φαινολικές ενώσεις** των φλοιών αυξάνουν
- Οι **ανθοκυάνες** εμφανίζονται κατά τον περκασμό και συσσωρεύονται κατά την ωρίμανση, ενώ κατά την υπερωρίμανση διασπώνται. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις συνθήκες καλλιέργειας και το κλίμα
- Οι **ταννίνες** αυξάνονται αναλόγως
- Στα **γιγαρτά** η συγκέντρωση ταννινών μειώνεται με τον περκασμό και σχετίζεται με την πορεία συγκέντρωσης ανθυκυανών στους φλοιούς



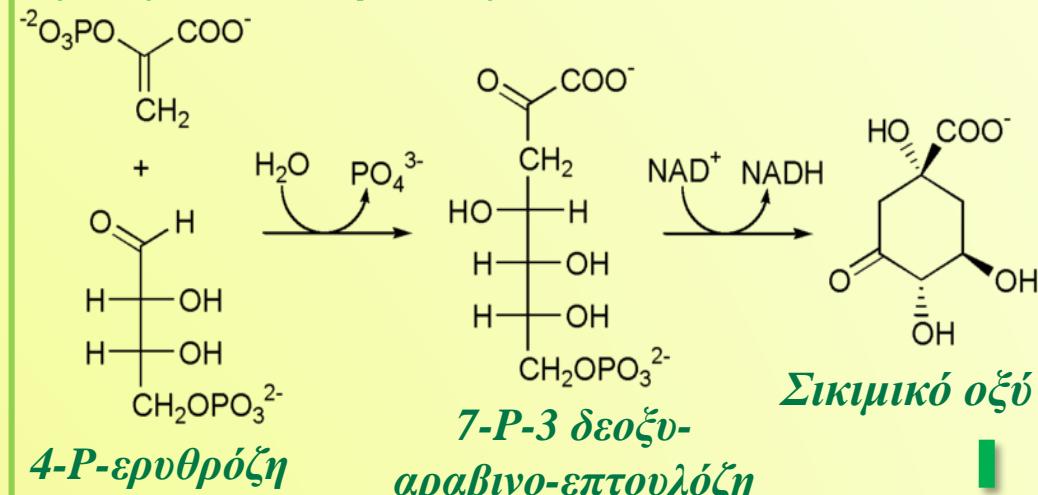
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Βιοσύνθεση φαινολικών ουσιών

- Οι φαινολικές ενώσεις είναι προϊόντα δευτερογενούς μεταβολισμού των σακχάρων
- Τα παράγωγα του βενζοϊκού και κινναμωμικού οξέως προέρχονται από συμπύκνωση φωσφορικής ερυθρόζης [παράγωγο του κύκλου φωσφορικών πεντοζών και του φωσφο-ενολ-πυροσταφυλικού οξέως (PEP)]
- Άλλος δρόμος είναι μέσω της γλυκόλυσης και της παραγωγής μηλονυλο-CoA με συμπύκνωση 3 ακετυλο-CoA και CO<sub>2</sub>

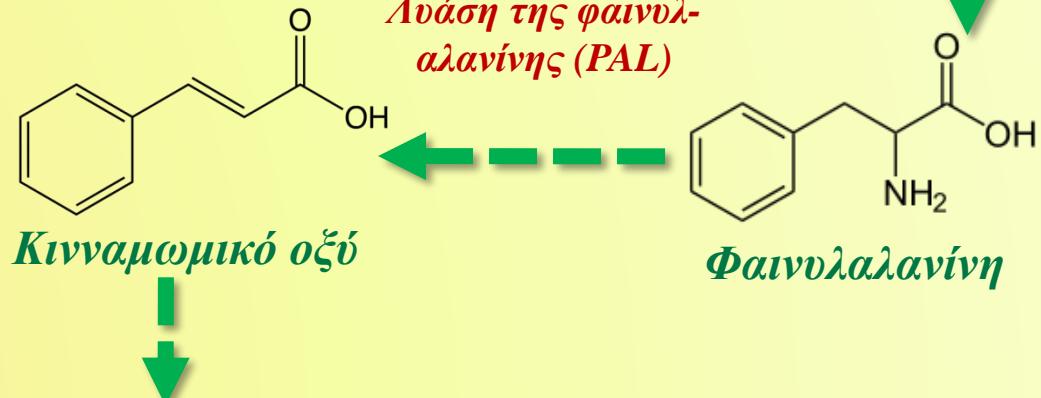
#### φωσφο-ενολ-πυροσταφυλικό PEP



#### 4-P-ερυθρόζη

#### 7-P-3 δεοξυ- αραβινο-επτονλόζη

Σικιμικό οξύ



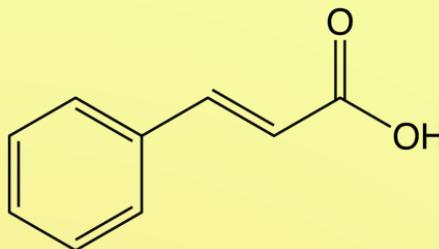
#### Κινναμωμικό οξύ

#### Φαινυλαλανίνη

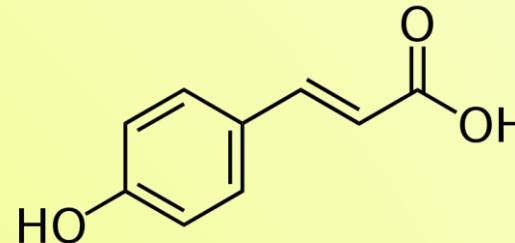
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις

### Βιοσύνθεση φαινολικών ουσιών



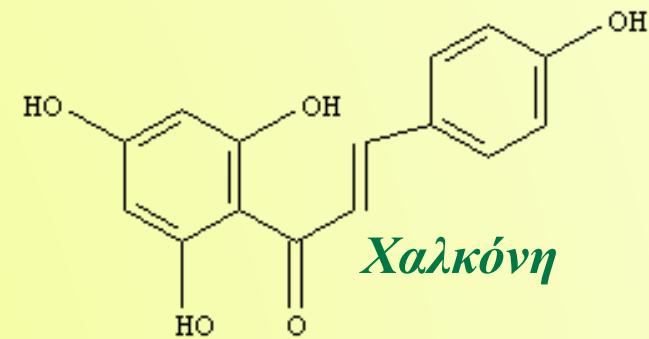
Κινναμωμικό οξύ



Κουμαρικό οξύ



Φλαβονοειδείς  
φαινολικές ενώσεις



Χαλκόνη

Ανθοκυάνες

# **Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου**

## **Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις**

### **Συνθήκες συσσώρευσης φαινολικών ουσιών**

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συσσώρευση φαινολικών στους καρπούς της αμπέλου σχετίζονται με:

- Τον ανταγωνισμό στη μετατροπή της φαινυλαλανίνης σε πρωτεΐνες ή σε φαινολικές ενώσεις
- Την περιεκτικότητα των ραγών σε σάκχαρα
- Τις συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασίες, ηλιοφάνεια, νερό, αζωτούχος θρέψη, κλπ)
- Τις μεταβολές στην օρμονική ισορροπία των φυτών

# **Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου**

## **Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις**

### **Συνθήκες συσσώρευσης φαινολικών ουσιών**

#### **Ρόλος των αυξητικών ρυθμιστών:**

- Ορμονική ισορροπία που ευνοεί την αύξηση, μειώνει την παραγωγή φαινολικών
- Ομοίως δρα η διαθεσιμότητα αζώτου & νερού την περίοδο που ευνοούν τη ζωηρότητα των φυτών

#### **Επίδραση του φωτός:**

- Το ένζυμο **PAL (λυάση φαινολαλανίνης)** ενεργοποιείται από το φως αλλά μείωση της έντασης του φωτός δεν έχει βρεθεί να περιορίζει τη σύνθεση φαινολικών συστατικών

# **Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου**

## **Σύσταση των ραγών – φαινολικές ενώσεις**

### **Συνθήκες συσσώρευσης φαινολικών ουσιών**

#### **Επίδραση της θερμοκρασίας:**

- Σημαντικός ρόλος στην ανάπτυξη χρωματισμού των ραγών (ακραίες συνθήκες)
- Βέλτιστη θερμοκρασία για σύνθεση ανθοκυανών: **20°C**
- Υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζουν έμμεσα λόγω του σχηματισμού μεγαλύτερων ραγών με μεγαλύτερο βάρος φλοιών

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αρωματικές ενώσεις

- Το άρωμα των αμπελο-οινικών προϊόντων είναι αποτέλεσμα εκατοντάδων συστατικών με πολύ μικρές συγκεντρώσεις (από **mg/L** ως **ng/L**)
- Τα **όρια αντίληψης (κατώφλια)** των συστατικών αυτών ποικίλουν πολύ
- Η **πολυπλοκότητα** του αρώματος των οίνων είναι τέτοια που καθιστά πολύ δύσκολο τον ποσοτικό/ποιοτικό προσδιορισμό τους, και σχετίζεται με:
  - ✓ Το **μεταβολισμό της αμπέλου** ο οποίος εξαρτάται από την ποικιλία, το περιβάλλον & την καλλιεργητική πρακτική
  - ✓ Τις βιοχημικές μεταβολές (οξειδώσεις, υδρολύσεις, κλπ) **πριν την αλκοολική ζύμωση**
  - ✓ Την **αλκοολική ζύμωση (μεταβολισμός σακχαρομυκήτων)**
  - ✓ Τις χημικές μεταβολές **μετά τη ζύμωση** (ωρίμανση, παλαίωση)
  - ✓ Τα **δοχεία ωρίμανσης** (ξύλο)

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

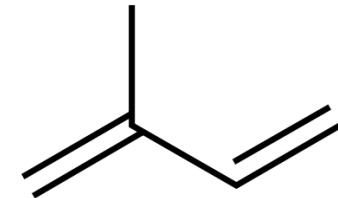
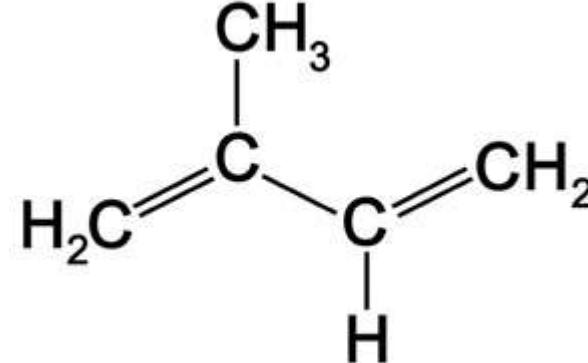
## Σύσταση των ραγών – αρωματικές ενώσεις

- Οι ουσίες που προέρχονται από τον καρπό και αντανακλούν τα χαρακτηριστικά της ποικιλίας είναι υπεύθυνες για το «**ποικιλιακό άρωμα**» του προϊόντος (ειδικά στις μοσχάτες)
- Οι πιο χαρακτηριστικές ενώσεις που συμβάλλουν στο μοσχάτο χαρακτήρα είναι οι **τερπενικές αλκοόλες** (μονοτερπένια, 10 C, 2 μονάδες **ισοπρενίου**):

**Iσοπρένιο:**

**2-μεθυλ-1,3-βονταδιένιο**

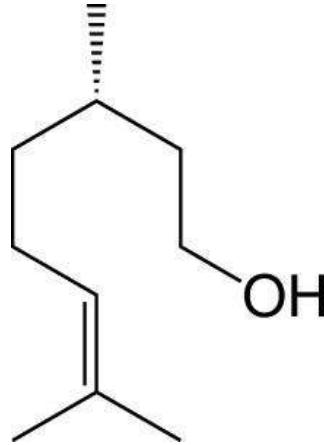
**$C_5H_8$**



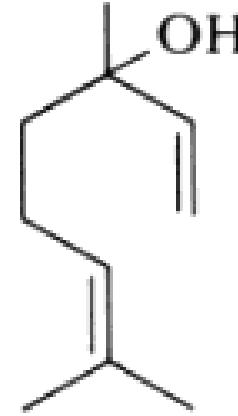
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αρωματικές ενώσεις

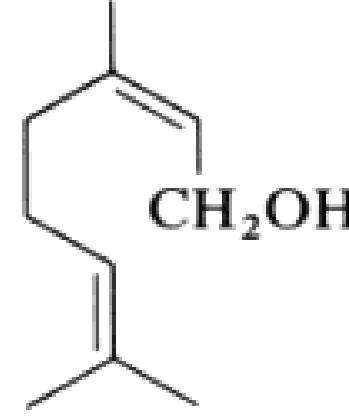
### Τερπενικές αλκοόλες



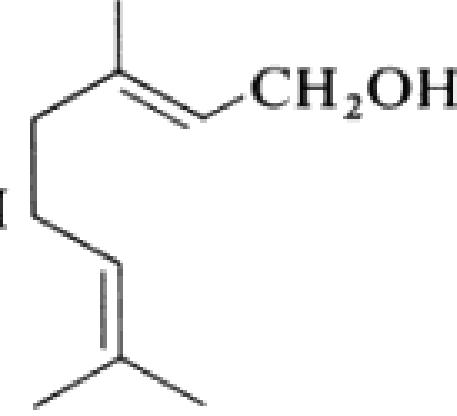
**β-Κιτρονελόλη**  
3,7-διμεθυλ-1,6-  
οκτεν-1-όλη



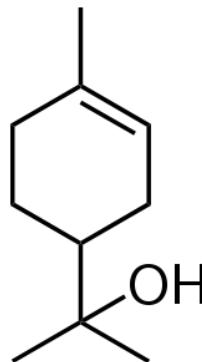
**Λιναλοόλη**  
3,7-διμεθυλ-1,6-  
οκταδιεν-3-όλη



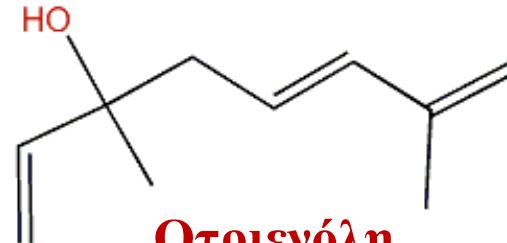
**Νερόλη**  
3,7-διμεθυλ-  
2,6-οκταδιεν-1-  
όλη (cis)



**Γερανιόλη**  
3,7-διμεθυλ-2,6-  
οκταδιεν-1-όλη  
(trans)



**α-Τερπινέόλη**  
2-(4-μεθυλ-1-κυκλοεξ-  
3-ενυλ) προπαν-2-όλη



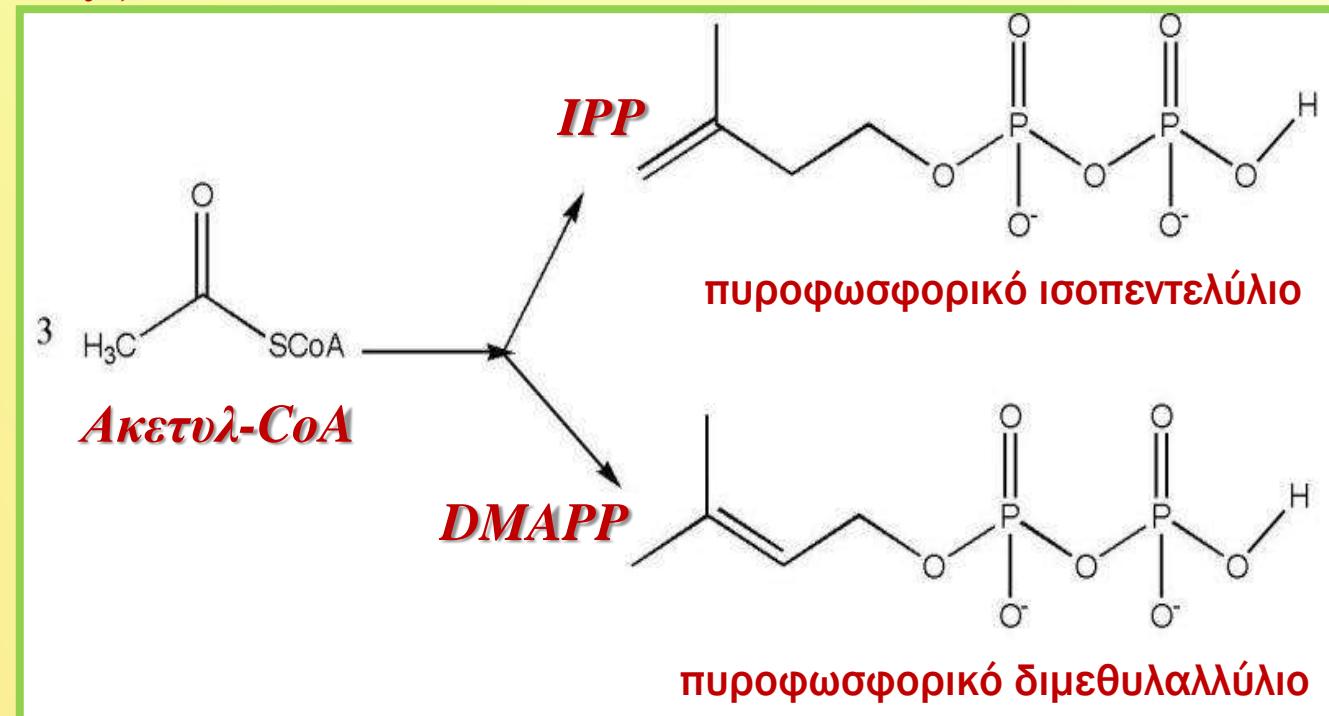
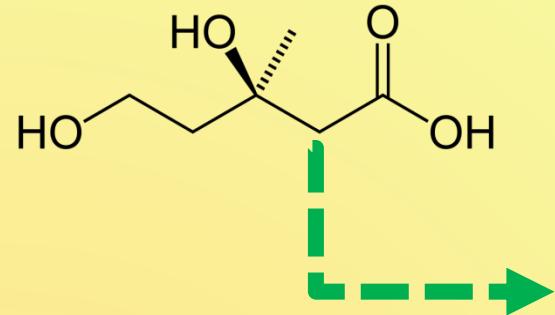
**Οτριενόλη**  
3,5-διμεθυλ-1,5,7-οκτατριεν-3-όλη

# Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αρωματικές ενώσεις

Πρόδρομη ένωση των τερπενίων (κυκλικών και άκυκλων) είναι το **μεβαλονικό οξύ** που είναι πρόδρομη ένωση του Ακετυλο-CoA και εν συνεχείᾳ των φωσφορυλωμένων παραγώγων του ημιτερπενίου (ισοπρένιου): **πυροφωσφορικό ισοπεντελύλιο (IPP)** & **πυροφωσφορικό διμεθυλαλύλιο (DMAPP)**

(3R)-3,5-διυδροξυ-3-μεθυλ-  
πεντανοϊκό οξύ (μεβαλονικό οξύ)

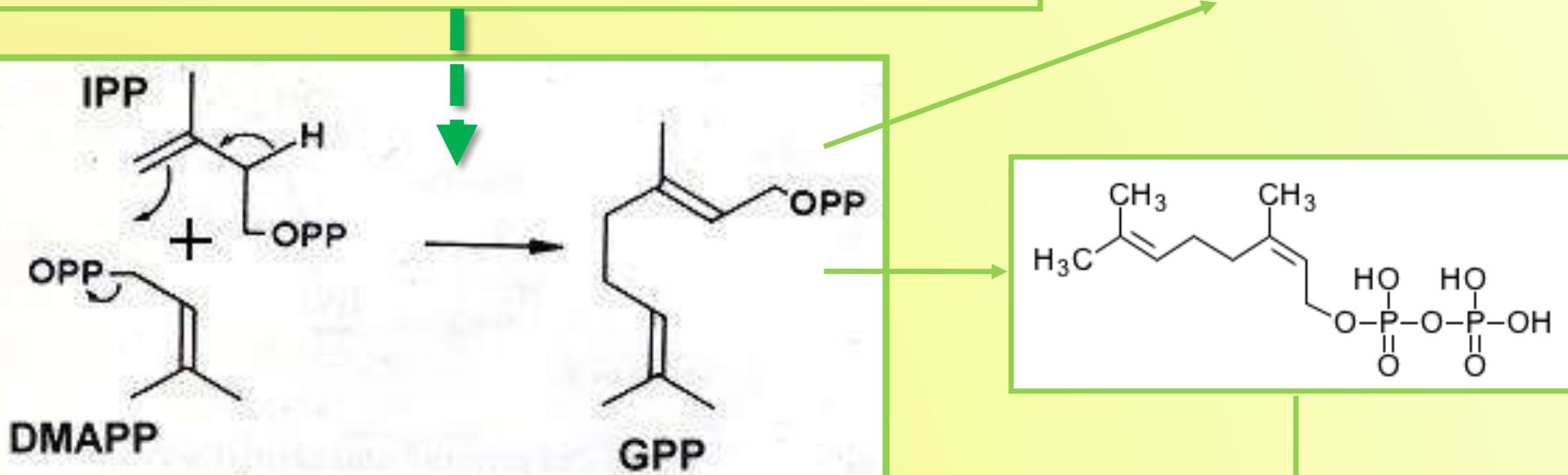


# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – αρωματικές ενώσεις

- Τα τερπεροειδή παράγονται με συμπύκνωση του φωσφορυλιωμένου παράγωγου του ημιτερπενίου IPP (πυροφωσφορικό ισοπεντελύλιο) και του DMAPP (πυροφωσφορικού διμεθυλαλλύλιο) προς πυροφωσφορικό γερανύλιο (GPP)

Άκυκλα τερπένια

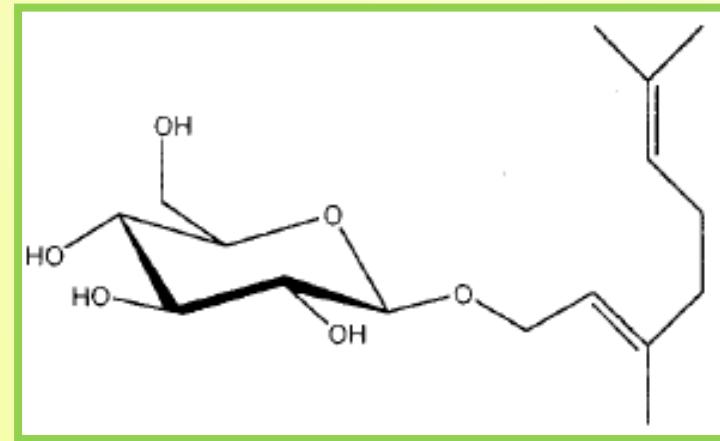


Κυκλικά τερπένια

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – γλυκοζίδια ππητικών τερπενολών

- Άοσμες μη ππητικές ενώσεις των τερπενολών (ενώσεις με σάκχαρα όπως η γλυκόζη, η αραβινόζη και η ραμνόζη)
- Περιέχονται σε όλες τις ποικιλίες και σε μεγαλύτερο βαθμό στις μοσχάτες, και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο φλοιό σε σχέση με άλλα μέρη της ράγας
- Η σχετική αναλογία ελεύθερων και συνδεδεμένων μορφών εξαρτάται από τις ποικιλίες
- Οι γλυκοσιδιωμένες μορφές είναι πιο ευδιάλυτες και μετακινούνται ευκολότερα μεταξύ των διαφόρων μερών του φυτού
- Δράση ενζύμων (**β-γλυκοσιδασών**) για απελευθέρωση ελεύθερων τερπενολών από γλυκοσίδια



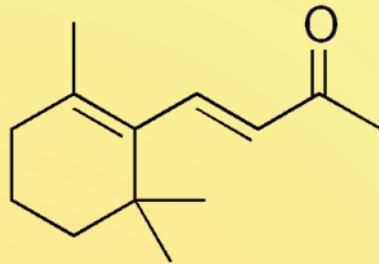
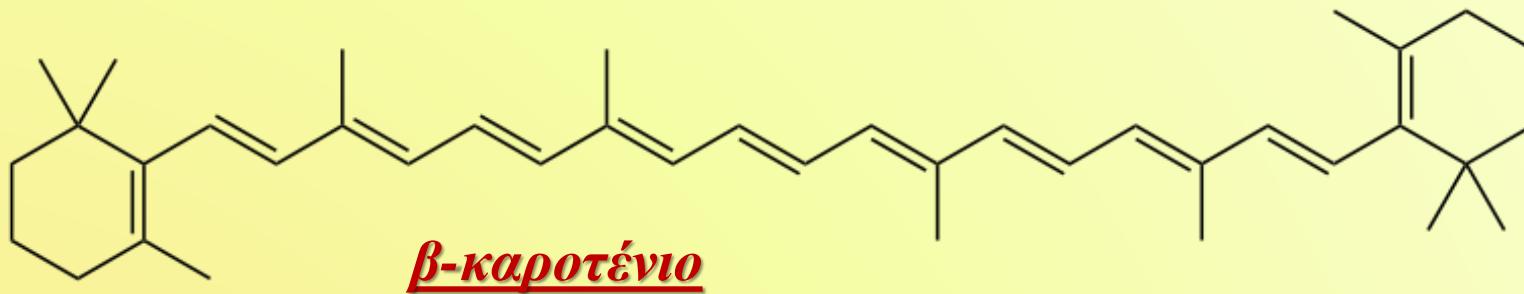
### Γλυκοσίδιο γερανιόλης

- Το γλεύκος του Μοσχάτου Αλεξανδρείας περιέχει περισσότερο συνδεδεμένες παρά ελεύθερες τερπενόλες, ενώ οι φλοιοί περιέχουν ίσες ποσότητες
- Στο άσπρο μοσχάτο οι αναλογίες των δύο μορφών είναι ίδιες

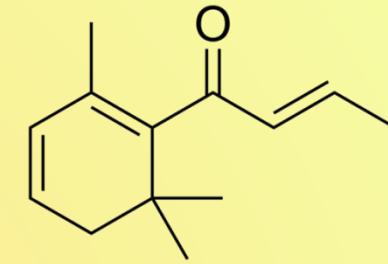
# Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – νορισοπρενοειδή

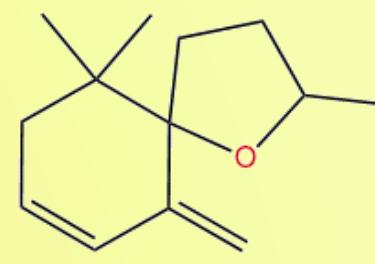
Ενζυμική και οξειδωτική διάσπαση καροτενοειδών προς ενώσεις με 13 C που ονομάζονται **Νορισοπρενοειδή** (αρώματα τροπικών φρούτων και λουλουδιών)



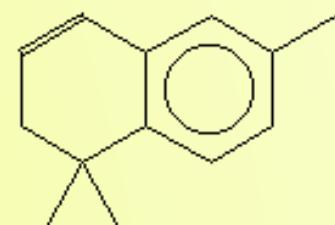
**β-ιονόνη**  
(2,2,6-τριμεθυλ-1,3-  
κυκλοεξεν-1-υλ)-3-  
βουτεν-2-όνη



**β-δαμασκηνόνη**  
(2,2,6-τριμεθυλ-1,3-  
κυκλοεξαδιεν-1-υλ)-  
2-βουτεν-1-όνη



**Βιτισπιράνιο**  
(2,10,10-τριμεθυλ-6-  
μεθυλεν-1-  
οξασπειρο[4.5]δεκ-7-ένιο)



**TDN**  
(1,1,6-τριμεθυλο-1,2-  
διωδροναφθαλένιο)

# **Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου**

## **Σύσταση των ραγών – νορισοπρενοειδή**

### **■ β-ιονόνη:**

- ✓ Άρωμα βιολέτας/ξύλου/βατόμουρου - Κατώφλι αντίληψης **7 ng/L** σε υδατικό διάλυμα.
- ✓ Μικρή συμβολή στο άρωμα λευκών κρασιών αλλά πολύ μεγάλη στα ερυθρά και μοσχάτα κρασιά.

### **■ β-δαμασκηνόνη:**

- ✓ Άρωμα τροπικών φρούτων/ψημένου μήλου/κυδωνιού/ λουλουδιών - Κατώφλι αντίληψης **2 ng/L** σε υδατικό διάλυμα.
- ✓ Στα γλυκά λευκά κρασιά το επίπεδο αντίληψης είναι **~4.5 µg/L** και στα κόκκινα με διάφορα επίπεδα αντίληψης αναλόγως του κρασιού και συγκεντρώσεις που φτάνουν μέχρι **τα 50 ng/L με 4000 ng/L**.
- ✓ Εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες στα γλυκά μοσχάτα κρασιά.

# **Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου**

## **Σύσταση των ραγών – νορισοπρενοειδή**

### **■ Βιτισπιράνιο:**

- ✓ Άρωμα καμφοράς/ευκάλυπτου. Κατώφλι αντίληψης **800 μg/L** σε υδατικό διάλυμα.
- ✓ Υπάρχει σε 4 στερεοϊσομερείς δομές με διαφορετικό άρωμα.

### **■ TDN (1,1,6-τριμεθυλο-1,2-διυδροναφθαλένιο):**

- ✓ Άρωμα κηροζίνης/πετρελαίου. Κατώφλι αντίληψης **20 μg/L** σε υδατικό διάλυμα.
- ✓ Τυπικό άρωμα παλαιωμένων Riesling (μέχρι **200 μg/L**) και ανεπιθύμητο για το κρασί.
- ✓ Συντίθεται σε μεγαλύτερες ποσότητες σε συνθήκες έλλειψης αζώτου.

# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

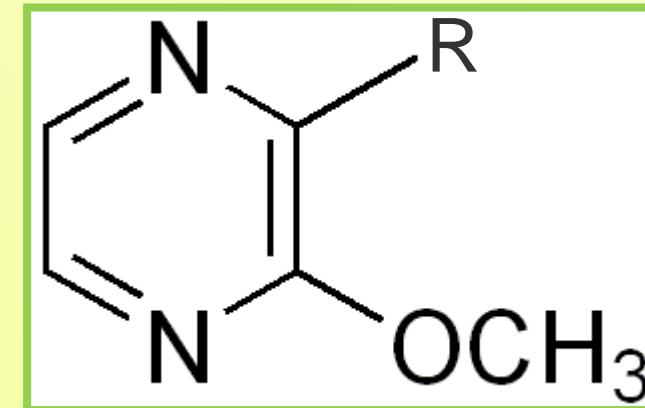
## Σύσταση των ραγών – άλλες ενώσεις

### ■ Μεθοξυπυραζίνες :

✓ Παράγονται από τον μεταβολισμό των αμινοξέων

✓ Έχουν άρωμα πιπεριάς

(*Earthy, pepper, potato, pea*)



$R = CH(CH_3)_2$ :

2-μεθοξυ-3-ισοπροπυλ-πυραζίνη

$R = CH_2CH(CH_3)_2$ :

2-μεθοξυ-3-ισοβουτυλ-πυραζίνη

$R = CH(CH_3)CH_2CH_3$ :

2-μεθοξυ-3-βουτυλ-πυραζίνη

# Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – άλλες ενώσεις

### ■ Θειόλες:

- ✓ Βρίσκονται σε σύμπλοκα με κυστεΐνη
- ✓ Κυρίως σε *Sauvignon blanc* και έκλυση κατά την αλκοολική ζύμωση με τη δράση ενζύμου λυάσης
- ✓  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{SH})\text{-CH}_2\text{OH}$   
3-μερκαπτο-1-εξανόλη  
*Sulfurous, fruity, meaty, coffee, roasted, coffee*

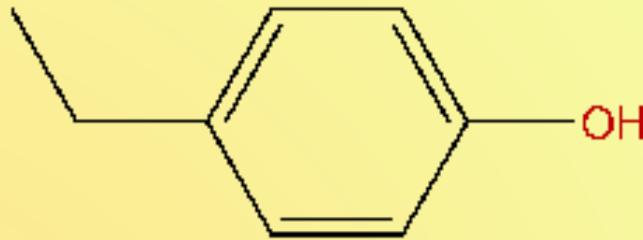
# Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου

## Σύσταση των ραγών – άλλες ενώσεις

### ▪ Πτητικές φαινόλες:

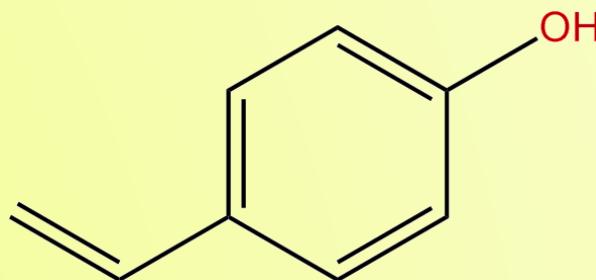
✓ Αιθυλο-φαινόλη (Ερυθροί Οίνοι)

✓ Βινυλο-φαινόλη (Λευκοί Οίνοι)



Αιθυλο-φαινόλη

*Chemical, phenolic, medicinal,  
sweet, musty, meaty*



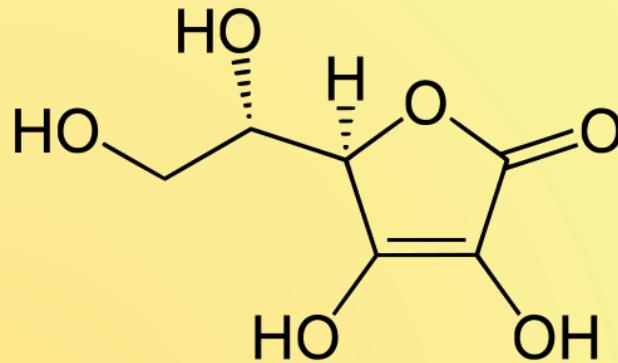
Βινυλο-φαινόλη

*Chemical, phenolic, medicinal,  
sweet, musty, meaty*

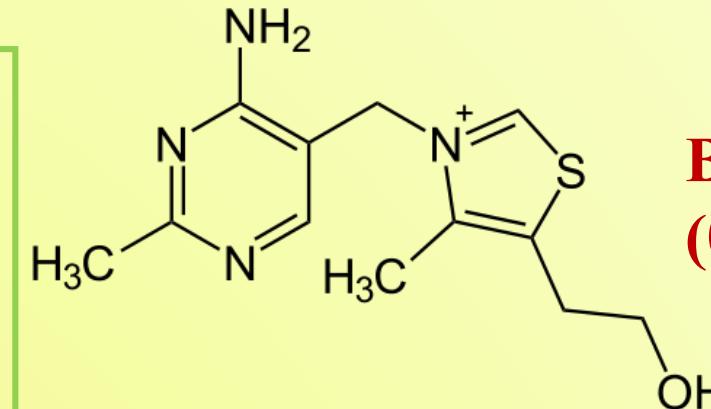
# Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου

## 15. Σύσταση των ραγών – Βιταμίνες

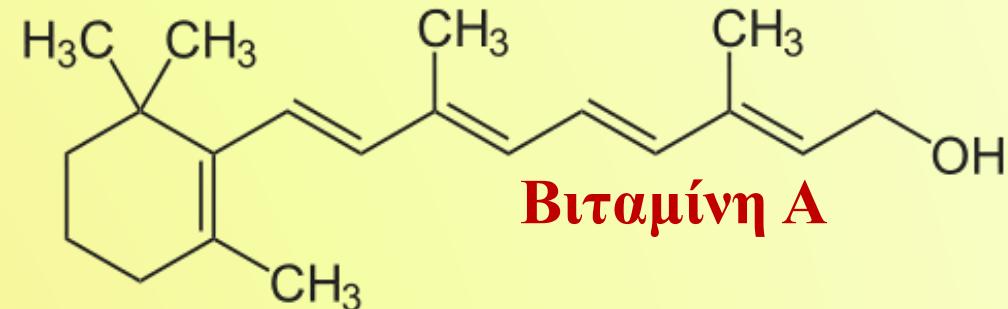
- **Βιταμίνη C  
(ασκορβικό οξύ)**
- **Βιταμίνη(ες) B**
- **Βιταμίνη A**
- **Βιταμίνη E**



**Βιταμίνη C**



**Βιταμίνη B1  
(Θειαμίνη)**



**Βιταμίνη A**



**Βιταμίνη E**

# **Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου**

## **Βιβλιογραφία**

1. **ΝΙΚΟΛΑΟΥ Ν. Α.** Αμπελουργία. 2008. ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΠΑΙΔΕΙΑ, ISBN 960-357-081-8.
2. **ΚΟΥΣΟΥΛΑΣ Κ.** Αμπελουργία. 2002. ΕΚΔΟΤΙΚΗ ΑΓΡΟΤΕΧΝΙΚΗ ΕΑΕ, ISBN 6776.
3. **ΤΣΑΚΙΡΗΣ Α.** ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑ ΓΙΑ ΚΡΑΣΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ. Εκδ. ΨΥΧΑΛΟΣ, 2016. ISBN139786185049386.
4. **HOFMANN, KOPFER, WERNER.** Μεταφραστής: Κόρκας Ηλίας. Αμπελουργία - Βιολογική καλλιέργεια. 2003. ΨΥΧΑΛΟΣ, ISBN: 960-8336-10-4.
5. **MARKUS KELLER.** The Science of Grapevines: Anatomy and Physiology. 2010. ELSEVIER SCIENCE, ISBN: 978-0-12-374881-2.
6. **JACKSON R.** Wine Science. 4th Edition. Principles and Applications. eBook ISBN: 9780123814692. Academic Press, 2014.
7. **ΖΑΡΜΠΟΥΤΗΣ Γ. – ΤΣΙΒΕΡΙΩΤΟΥ Μ.** Στοιχεία αμπελουργίας και οινολογίας. 2003. ΙΩΝ, ISBN: 978-960-411-360-6.
8. **Α. ΚΑΡΑΜΑΝΩΛΗ.** Δευτερογενείς μεταβολίτες: βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος - Ενότητα 1: Δευτερογενείς μεταβολίτες των φυτών - Εισαγωγή. ΑΝΟΙΚΤΑ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΑ ΜΑΘΗΜΑΤΑ. Τμήμα Γεωπονίας, ΑΠΘ. (<https://opencourses.auth.gr/modules/document/file.php/OCRS510/> Παρουσιάσεις/Ενότητα%201.pdf)
9. Πηγές από το διαδίκτυο

# **Αμπελούργια – Χημεία της Αμπέλου**

## **Ερωτήσεις**

- 1. Περίληψη (μια σελίδα το πολύ) της εργασίας που κάνατε στα πλαίσια του εργαστηρίου του μαθήματος.**
- 2. Τι γνωρίζετε για την ποικιλία «...» (από εκείνες που συζητήθηκαν στο μάθημα) και για τον οίνο που παράγεται από αυτή;**
- 3. Ρόλος/ μορφολογία και κυριότερες λειτουργίες του ριζικού συστήματος και φύλλων της αμπέλου;**
- 4. Στάδια ωρίμανσης των σταφυλών (βιολογική, εμπορική και τεχνολογική ωριμότητα).**
- 5. Ασθένειες και τροφοπενίες της αμπέλου (που οφείλονται και πως θεραπεύονται).**
- 6. Κλίματα και μικροκλίματα που ευνοούν την καλλιέργεια της αμπέλου, και επιδρούν στην ωρίμανση του σταφυλιού, τη σύσταση, περίοδο τρυγητού, ποιότητα κρασιού.**
- 7. Σάκχαρα και οργανικά οξέα που επικρατούν στη σύσταση της άγουρης και της ώριμης ράγας.**
- 8. Μορφές αζώτου που αφομοιώνονται από την άμπελο.**
- 9. Προέλευση χημικών ενώσεων που συνθέτουν το τελικό άρωμα του κρασιού;**

# **Αμπελουργία – Χημεία της Αμπέλου**

## **Ερωτήσεις**

1. Αντιστοιχίστε (με βελάκια) χημικές ενώσεις (π.χ. β-κιτρονελόλη, μαλβιδίνη, ρεσβερατρόλη, κ.λπ.) με κατηγορίες ενώσεων που ανήκουν οι ενώσεις (π.χ. ανθοκυάνες, πολυαμίνες, φλαβονοειδή, κ.λπ).
2. Παραγωγή βιολογικών σταφυλιών και οίνων.
3. Αναφέρατε κατηγορίες χημικών ενώσεων που υπάρχουν στο σταφύλι και είναι σημαντικές (και γιατί) για το άρωμα των οίνων.
4. Τι θα πρέπει να εξετάσει ένας αμπελουργός πριν το φύτεμα ενός αμπελώνα.
5. Οι ισοϋψείς (πεζούλες) στην καλλιέργεια του αμπελώνα.
6. Να ΓΝΩΡΙΖΕΤΕ (να σχεδιάσετε) τις δομές των: κατεχίνης, ρεσβερατρόλης, φαινολικών οξέων (βενζοϊκού, κινναμομικού)
7. Να ΑΝΑΓΝΩΡΙΖΕΤΕ τις δομές των τερπενίων, τερπενικών αλκοολών, φλαβονοειδών, ανθοκυανών/ανθοκυανιδινών

Euxáristi !