

ΑΝΑΣΤΟΛΗ ΑΜΑΥΡΩΣΗΣ ΛΕΥΚΟΥ ΟΙΝΟΥ
ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΥΔΡΟΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
της
ΜΑΡΙΑ ΔΗΜΗΤΡΑΚΟΠΟΥΛΟΥ

Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων
Σχολή Περιβάλλοντος
ΙΟΝΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ



Αργοστόλι Κεφαλληνίας

Μάιος 2022

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια η οξειδωτική αμαύρωση που προκαλείται στους λευκούς οίνους με την πάροδο του χρόνου κατά την αποθήκευσή τους, έχει δημιουργήσει σημαντικό ενδιαφέρον στους επιστήμονες. Πάνω σε αυτό τον προβληματισμό και έπειτα από μεγάλη επισκόπηση της βιβλιογραφίας αποφασίστηκε να γίνει δοκιμή προσθήκης υδροαποσταγμάτων από φυτά πλούσια σε αντιοξειδωτικά σε δείγματα λευκού οίνου για την προσπάθεια αναστολής της οξειδωσής του και έπειτα να παρατηρηθεί το αποτέλεσμα. Το κύριο ζήτημα που εξετάζεται είναι το καφετί χρώμα που εμφανίζεται στα λευκά κρασιά έπειτα από την οξείδωσή τους, και μελετάται η επιρροή των υδροαποσταγμάτων σε αυτό το φαινόμενο.

Ο οίνος είναι ένα ποτό που παράγεται από τη ζύμωση του χυμού των σταφυλιών. Στο κείμενο γίνεται μία προσπάθεια για εκτενή αναφορά στην ιστορία του οίνου, και στις προηγούμενες προσπάθειες για αναστολή της οξειδωσής του που προκαλεί δυσμενή αποτελέσματα.

Ως δυνάμει τεχνολόγοι τροφίμων και ποτών, διδαχθήκαμε από τους έμπειρους και καταρτισμένους εκαπιδευτικούς του τμήματος μας τα οφέλη του οίνου, τη σημασία κάθε συστατικού που περιέχει, τους τρόπους καλλιέργειας της αμπέλου και της οινοποίησης. Από όλα τα σταφύλια χρησιμοποιήθηκαν λευκού χρώματος, εκτός από κάποιες εξαιρέσεις αμπέλου. Κατά την οινοποίηση χρωματίζουμε τον οίνο με τις χρωστικές του φλοιού του σταφυλιού, ανάλογα με τη χρονική περίοδο που θα παραμείνει ο φλοιός στον οίνο. Αυτό όμως που μας ενδιαφέρει στη συγκεκριμένη εργασία είναι ο λευκός οίνος λόγω των ιδιαιτεροτήτων του.

Abstract

In recent years, the oxidative tarnish caused by white wines over time during storage has aroused considerable interest among scientists. Based on this reflection and after a long review of the literature, it was decided to test the addition of water extracts from plants rich in antioxidants to samples of white wine to try to inhibit its oxidation and then to observe the result. The main issue under consideration is the brown color that appears in white wines after their oxidation, and the influence of water extracts on this phenomenon is studied.

Wine is a beverage produced by the fermentation of grape juice. The text makes an attempt for extensive reference to the history of wine, and to previous attempts to inhibit its oxidation which causes adverse results.

As potential food and beverage technologists, we have learned from the experienced and trained educators of our department the benefits of wine, the importance of each ingredient it contains, the ways of cultivating the vine and the vinification. Of all the grapes used white, except for a few exceptions of the vine. During vinification, we color the wine with the pigments of the grape rind, depending on the time period in which the rind will remain in the wine. But what we are interested in this work is white wine because of its peculiarities.

Περιεχόμενα

Περίληψη	0
Abstract.....	2
Περιεχόμενα	3
Κατάλογος πινάκων	5
Πίνακας Εικόνων	5
Πίνακας Σχημάτων	5
Πίνακας Πινάκων	5
Πίνακας Διαγραμμάτων	6
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	8
1. Εισαγωγή	8
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	9
Οίνος	9
2.1 Προέλευση οίνου	9
2.2 Κύρια συστατικά οίνου	10
2.3 Παραγωγή οίνου	12
2.4 Παγκόσμια παραγωγή	17
2.5 Κατανάλωση κρασιού	19
2.6 Κανονισμοί κρασιού	20
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	28
Ποικιλίες οίνου	28
3.1 Κόκκινο κρασί	28
3.2 Λευκό κρασί	30
3.3 Τεχνολογία Οινοπαραγωγής	32
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	35
Οξειδωτική αμαύρωση οίνου	35
4.1 Εισαγωγή	35
4.2 Φαινολικές ενώσεις	36
4.3 Μηχανισμοί οξειδωτικού μαυρίσματος του κρασιού	38
4.4 Κεντρικοί ρόλοι των μετάλλων στη μη ενζυμική οξείδωση του κρασιού	47

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	51
1. Μέθοδος οξειδωτικής αμαύρωσης.....	51
2. Διαλύματα	52
3. Υλικά και οργανολογία	53
3.1 Διάλυμα (Na_2CO_3) 20% w/v	53
3.2 Διάλυμα γαλλικού οξέος 1mg/L.....	53
3.3 Κρασί βοστυλίδι Κεφαλλονιάς	53
4. Πορεία/ Καμπύλη αναφοράς.....	55
5. Αντιοξειδωτικά.....	56
5.1 Αντιοξειδωτική δράση θρούμπας (W3) και θυμαριού (W6).....	56
5.2 Οξείδωση λευκού οίνου	57
6. Παρασκευή διαλυμάτων.....	58
6.1 «Τυφλά δείγματα» / «Μάρτυρες»	58
6.2 Na_2HPO_4 και όξινο φωσφορικό νάτριο	58
6.3 Διαλύματα οίνου	58
7. Αποτελέσματα.....	59
7.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά	59
7.2 Αποτελέσματα φασματοφωτομέτρου	59
7.3 Αποτελέσματα χρωματομέτρου.....	72
8. Συμπεράσματα.....	84
Βιβλιογραφία.....	86

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1: Κύρια συστατικά κρασιού (Galati A., et al., 2019)	12
Εικόνα 2: Αμπελώνες στην Ιταλία	15
Εικόνα 3: Φωτογραφία	15
Εικόνα 4: Ωρίμανση μπουκαλιών κρασιού	16
Εικόνα 5: Αριστερά = κόκκινο κρασί, Δεξιά = λευκό κρασί	28
Εικόνα 6: Βοσιλίδι Λευκό Ξηρό 750ml	54

Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1: Ανατομία σταφυλιού, που δείχνει τα συστατικά που εξάγονται από κάθε πάτημα (Villarrea Mariana Ruiz , 2021)	14
Σχήμα 2: Κατανάλωση κρασιού ανά άτομο, 2015. (Our World in Data. , 2020)	20
Σχήμα 3: Το κρασί ως μερίδιο της συνολικής κατανάλωσης αλκοόλ, 2010 (Our World in Data. , 2020)	20
Σχήμα 4: Παλαιά και προτεινόμενη δομή νομικής πράξης της ΚΑΠ	24
Σχήμα 5: Ποσοστό ανίχνευσης για τις μονομεταβλητές (εικόνα) και πολυμεταβλητές (εικόνα) μεθόδους με διάφορα επίπεδα νοθείας: (α) προσθήκη ζάχαρης από τεύτλα, (β) προσθήκη ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο, (γ) προσθήκη νερού ($\delta^{18}\text{O} = -9$) και (δ) προσθήκη νερού ($\delta^{18}\text{O} = -5$). Οι οριζόντιες γραμμές (- - -) αντιστοιχούν σε ποσοστά ανίχνευσης σε 25% νοθεία. Πρότυπα δείγματα Τοσκάνης 2007 χρησιμοποιήθηκαν για προσομοίωση δειγμάτων και για τον προσδιορισμό των διαστημάτων εμπιστοσύνης. (Dordevic N. , et al., 2013).....	26
Σχήμα 6: Σχηματική αναπαράσταση λευκής οινοποίησης	32
Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση κόκκινης οινοποίησης	33
Σχήμα 8: Χημική αντίδραση αλκοολικής ζύμωσης κρασιού	33
Σχήμα 9: Μεθοδολογία λευκής (α) και κόκκινης οινοποίησης (β).....	34
Σχήμα 10: Διαδικασία ενζυμικού μαυρίσματος στο γλεύκος σταφυλιών.	39
Σχήμα 11: Αντιδράσεις μη ενζυμικής οξειδωσης στο κρασί.	41
Σχήμα 12: Αντίδραση Fenton.	42
Σχήμα 13: Μηχανισμοί πολυμερισμού φλαβονολών με μεσολάβηση ακεταλδεΐδης και γλυοξυλικού οξέος (Fulcrand H., et al., 2006)	44
Σχήμα 14: Αυτοοξειδωση των κατεχολών του κρασιού (H_2Q)	48
Σχήμα 15: Πρώτο, δεύτερο και αναγωγικό δυναμικό δύο ηλεκτρονίων του συστήματος 1,2-βενζοκινόνης/κατεχόλης και του συστήματος οξυγόνου/υπεροξειδίου του υδρογόνου (Danilewicz J.C., 2003)	48

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1: Παραγωγή κρασιού στις χώρες της ΕΕ (ΟΙV FIRST ESTIMATES, 2020)	19
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων κόκκινου κρασιού	29
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων λευκού κρασιού	31

Πίνακας 4: Καμπύλη αναφοράς 5 σημείων	55
Πίνακας 5: Ποιοτικά χαρακτηριστικά του λευκού οίνου Βοστιλίδι	59
Πίνακας 6: Μετρήσεις τιμών ελεύθερων και ολικών SO ₂ (mg/L) του λευκού οίνου Βοστιλίδι και επίπεδα ιόντων χαλκού , καλίου και σιδήρου στα εξεταζόμενα δείγματα λευκού οίνου Βοστιλίδι με χρήση φωτομετρικού αναλυτή Miura	59
Πίνακας 7: Ενζυμικός ποσοτικός προσδιορισμός του άμινο αζώτου σε mg/L της γλυκόζης & φρουκτόζης σε g/L και των ολικών σακχάρων σε g/L στα εξεταζόμενα δείγματα λευκού οίνου Βοστιλίδι.....	59
Πίνακας 8: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 0 & 2	60
Πίνακας 9: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 5 & 7	61
Πίνακας 10: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 10 & 15	62
Πίνακας 11: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 20 & 25	63
Πίνακας 12: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 30 & 40	64
Πίνακας 13: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 50 & 60	65
Πίνακας 14: Αποτελέσματα τιμών L* , a* , b* - Μέρα 0 & 2.....	72
Πίνακας 15: Αποτελέσματα τιμών L* , a* , b* - Μέρα 5 & 7.....	73
Πίνακας 16: Αποτελέσματα τιμών L* , a* , b* - Μέρα 10 & 15.....	74
Πίνακας 17: Αποτελέσματα τιμών L* , a* , b* - Μέρα 20 & 25.....	75
Πίνακας 18: Αποτελέσματα τιμών L* , a* , b* - Μέρα 30 & 40.....	76
Πίνακας 19: Αποτελέσματα τιμών L* , a* , b* - Μέρα 50 & 60.....	77
Πίνακας 20: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα γραφημάτων	84
Πίνακας 21: Αποκλίσεις στις τιμές απόχρωσης και φωτεινότητας ανά όργανο και ανά δείγμα για τις ημέρες όπου παρουσίαζαν βέλτιστες τιμές.	85

Πίνακας Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Ο όγκος παραγωγής παγκόσμιου οίνου (εξαιρουμένων των χυμών και των γλευκών), 2000-2020 (ΟΙV FIRST ESTIMATES, 2020)	17
Διάγραμμα 2: Παραγωγή κρασιού στην ΕΕ27 (εξαιρουμένων των χυμών και των γλευκών), 2000-2020 (ΟΙV FIRST ESTIMATES, 2020)	18
Διάγραμμα 3 Οικονομική εκτέλεση και προγραμματισμός NSP Οίνου: 2014–2018 (000 ευρώ)(Pomarici Eugenio & Sardone Roberta , 2020)	24
Διάγραμμα 4: Διάγραμμα απορρόφησης W3 - AVERAGE για CL - 0%,3%,5%,8%	66
Διάγραμμα 5: Διάγραμμα απορρόφησης W3 - AVERAGE για HCU - 0%,3%,5%,8%.....	66
Διάγραμμα 6: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης W3-RSD για CL - 0%,3%,5%,8%	67
Διάγραμμα 7: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης W3-RSD για HCU - 0%,3%,5%,8%	67
Διάγραμμα 8: Διάγραμμα απορρόφησης W3-ΤΥΦΛΟ για CL- 0%,3%,5%,8%.....	68
Διάγραμμα 9: Διάγραμμα απορρόφησης W3-ΤΥΦΛΟ για HCU- 0%,3%,5%,8%	68
Διάγραμμα 10: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - ΤΥΦΛΟ για CL - 0%,3%,5%,8%.....	69
Διάγραμμα 11: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - ΤΥΦΛΟ για HUE - 0%,3%,5%,8%.....	69
Διάγραμμα 12: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - AVERAGE για CL - 0%,3%,5%,8%.....	70
Διάγραμμα 13: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - AVERAGE για CL - 0%,3%,5%,8%.....	70

Διάγραμμα 14: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης απορρόφησης W6 - RSD για CL - 0%,3%,5%,8%	71
Διάγραμμα 15: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης απορρόφησης W6 - RSD για HUE - 0%,3%,5%,8%	71
Διάγραμμα 16: Διάγραμμα απορρόφησης W3 – ΤΥΦΛΟ για C - 0%,3%,5%,8%.....	78
Διάγραμμα 17: Διάγραμμα απορρόφησης W3 - ΤΥΦΛΟ για HUE - 0%,3%,5%,8%.....	78
Διάγραμμα 18: Διάγραμμα απορρόφησης W3 - Average για C - 0%,3%,5%,8%	79
Διάγραμμα 19: Διάγραμμα απορρόφησης W3 - Average για HUE - 0%,3%,5%,8%.....	79
Διάγραμμα 20: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης W3 - RSD για C - 0%,3%,5%,8%	80
Διάγραμμα 21: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης W3 - RSD για HUE - 0%,3%,5%,8%	80
Διάγραμμα 22: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - ΤΥΦΛΟ για C - 0%,3%,5%,8%.....	81
Διάγραμμα 23: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - ΤΥΦΛΟ για HUE - 0%,3%,5%,8%.....	81
Διάγραμμα 24: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - Average για C - 0%,3%,5%,8%.....	82
Διάγραμμα 25: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - Average για HUE - 0%,3%,5%,8%.....	82
Διάγραμμα 26: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης απορρόφησης W6 - RSD για C - 0%,3%,5%,8%	83
Διάγραμμα 27: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης απορρόφησης W6 - RSD για HUE - 0%,3%,5%,8%	83

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

Η αμαύρωση των οίνων είναι το αποτέλεσμα μιας σύνθετης σειράς αντιδράσεων οξειδωσης που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία, τη γήρανση και την αποθήκευση, οι οποίες δίνουν ένα καφέ χρώμα που αυξάνει την ένταση του χρώματος, μειώνει τη φωτεινότητα και αυξάνει τον δείκτη αμαύρωσης. (Singleton VL., Kramlinga TE. , 1976) (Cartagena LG., et al., 1994) Αυτές οι αντιδράσεις μπορεί να είναι ενζυματικές (Nagel CW, Graber WR , 1988) ή μη ενζυματικές. (Cilliers JJL., Singleton VL., 1990) Η μη ενζυματική οξείδωση μπορεί να συμβεί απουσία δραστικής οξειδάσης πολυφαινόλης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός περισσότερο ή λιγότερο έντονου καφέ χρώματος και «ξυλώδους» αρώματος. Αυτό το φαινόμενο θεωρείται επιθυμητό στα επιδόρπια κρασιά, αλλά ανεπιθύμητο στα νέα επιτραπέζια κρασιά, στους αφρώδεις οίνους και στα ώριμα ερυθρά κρασιά.

Η παραγωγή λευκών κρασιών συνεπάγεται μεγάλη προσπάθεια για την αποφυγή εκτεταμένης επαφής με το οξυγόνο, το οποίο μπορεί να είναι επιβλαβές ως προς την αλλαγή χρώματος (αμαύρωση) και τελικά την υποβάθμιση της συνολικής ποιότητας και της εμπορευσιμότητας. Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι οι σχετικές αντιδράσεις που οδηγούν στην ανάπτυξη αμαύρωσης στα λευκά κρασιά εξαρτώνται κυρίως από την πολυφαινολική σύνθεση (Rossi JA., Singleton VL., 1966), αλλά παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση της πολυφαινόλης, όπως τα ιόντα μετάλλων μετάπτωσης και η παρουσία SO₂ και ασκορβικού οξέος είναι εξίσου σημαντικοί. (Danilewicz JC., 2003)

Τα πιο σημαντικά πολυφαινολικά συστατικά των λευκών οίνων, τόσο ως προς την ποσότητα όσο και ως προς την ικανότητα να συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, είναι οι υδροξυκιναμικές και φλαβανόλες. Συγκεκριμένα, το καφεϊκό οξύ, το καφταρικό οξύ καθώς και η κατεχίνη, η επικατεχίνη και τα παράγωγά τους έχουν αποδειχθεί ότι παράγουν έναν αριθμό προϊόντων οξείδωσης που θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως πιθανοί παράγοντες μαυρίσματος.

Η ανάπτυξη αμαύρωσης στα λευκά κρασιά είναι τόσο τεχνολογικής όσο και διατροφικής σημασίας λόγω της επιρροής της στους οργανοληπτικούς χαρακτήρες του κρασιού και στην αντιοξειδωτική κατάσταση. Ωστόσο, για τα κρασιά που παράγονται στην Ελλάδα, δεν έχει εξεταστεί λεπτομερώς η ανάπτυξη της αμαύρωσης. Ως εκ τούτου, θεωρήθηκε ότι ο προσδιορισμός της εξέλιξης του μαυρίσματος σε αρκετούς λευκούς οίνους που παράγονται στην Ελλάδα θα είχε μεγάλη σημασία για τη λήψη μιας γενικής εικόνας της δυνατότητας αμαύρωσής τους και της αναστολής αυτής.

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Οίνος

2.1 Προέλευση οίνου

Οίνος είναι το ποτό που προκύπτει αποκλειστικά από τη μερική ή πλήρη αλκοολική ζύμωση νωπών σταφυλιών, θρυμματισμένων ή μη, ή γλεύκους σταφυλιών. Η πραγματική περιεκτικότητά του σε αλκοόλ δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 8,5% vol. Ωστόσο, λαμβανομένου υπόψη του κλίματος, του εδάφους, της ποικιλίας αμπέλου, των ειδικών ποιοτικών παραγόντων ή των παραδόσεων συγκεκριμένων αμπελώνων, η ελάχιστη συνολική περιεκτικότητα σε αλκοόλ μπορεί να μειωθεί στο 7% vol. με ειδική νομοθεσία για την υπό εξέταση περιοχή. (International Organisation of Vine and Wine, 2013)

Το κρασί παράγεται εδώ και χιλιάδες χρόνια, με στοιχεία της αρχαίας παραγωγής κρασιού στη Γεωργία από τον περ. 6000 π.Χ. (τα παλαιότερα γνωστά ίχνη κρασιού), (McInnes C., 2018) παλαιότερη απόδειξη ενός ζυμωμένου ποτού με βάση το σταφύλι, βρέθηκε στην αρχαία Κίνα (περίπου 7000 π.Χ.). (Li, Hua et al., 2018) Οι άνθρωποι συνάντησαν την άγρια ευρασιατική αμπέλια (*Vitis vinifera sylvestris*) κατά την έξοδό τους από την Αφρική στην περιοχή του σύγχρονου Λιβάνου περίπου 60.000 έως 100.000 χρόνια κατά την παλαιολιθική περίοδο. (MacNeil K., 2015) Οι μέθοδοι οινοποίησης και αποθήκευσης εφευρέθηκαν στη Νεολιθική περίοδο γύρω στο 8500 με 4000 π.Χ. Δυτικοί μελετητές πιστεύουν ότι ο τάφος του Ptah-Hotep που χτίστηκε πριν από 6000 χρόνια απεικονίζει τις σκηνές αμπελοκαλλιέργειας, τρύγου και οινοποίησης στην αρχαία Αίγυπτο, σηματοδοτώντας έτσι την αρχή της ανθρώπινης οινοποίησης. (Cavalieri D., et al., 2003)

Από το 800 π.Χ., η παραγωγή κρασιού ήταν εμφανής στην Ελλάδα και στη συνέχεια εξαπλώθηκε σε άλλες μεσογειακές περιοχές, συμπεριλαμβανομένης της Νότιας Ιταλίας, της Καμπανίας, της Καλαβρίας και της Σικελίας κατά την κλασική περίοδο (600π.Χ.–400 π.Χ.) του ελληνικού αποικισμού. (Bode WKH , 1992) Η γνώση των τεχνικών αμπελοκαλλιέργειας και οινοποίησης των Ελλήνων προήλθε από την περιοχή του Δέλτα του Νείλου. Το πρώτο εμπόριο κρασιού που καταγράφηκε έγινε το 600 π.Χ., όταν κρασιά που παρασκευάζονταν στη Μικρά Ασία εισήχθησαν μέσω της Μασσαλίας στην περιοχή της Γαλατίας (τώρα Γαλλία) από Έλληνες μαζί με τις τεχνολογίες αμπελοκαλλιέργειας και οιнологίας τους. (Saeidi A., Unwin T., 2004)

Οι Ρωμαίοι έμαθαν τις αμπελουργικές και οιнологικές τους τεχνικές από τους Έλληνες και τις εφάρμοσαν σε όλη την ιταλική χερσόνησο. Η επέκταση της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας οδήγησε σε τεχνολογίες αμπελοκαλλιέργειας και οινοποίησης που εξαπλώθηκαν προς τα δυτικά σε όλη την περισσότερη Ευρώπη, ιδιαίτερα στη Γαλλία, την Ισπανία και τη Γερμανία, περιοχές που τώρα ταξινομούνται ως ο «Παλαιός Κόσμος» του κρασιού. (Shaban–Nejad A., Haarslev V., 2015) Μεταξύ του 17ου και του 19ου αιώνα, Ισπανοί και Βρετανοί άποικοι εισήγαγαν τεχνολογίες αμπελοκαλλιέργειας και οινοποίησης σε χώρες όπως η Νότια Αφρική,

η Αυστραλία, η Νέα Ζηλανδία και η Αμερική, χώρες που πλέον ταξινομούνται ως παραγωγοί κρασιού του «Νέου Κόσμου». (Piperno DR, 2011)

2.2 Κύρια συστατικά οίνου

Τα ακόλουθα συστατικά χρησιμοποιούνται στην οινοποίηση:

85% Νερό

Υπάρχει ένας λόγος για την αρχαία παράδοση της κατανάλωσης κρασιού εκτός από την ευχαρίστηση της περιεκτικότητάς του σε αλκοόλ: το κρασί είναι κυρίως νερό. Πριν από πολύ καιρό, το κρασί ήταν πιο ασφαλές από το νερό επειδή ήταν λιγότερο επιρρεπές σε επικίνδυνη βακτηριακή μόλυνση. Αυτό ίσχυε ιδιαίτερα σε θερμές περιοχές όπου το νερό ήταν πιο σπάνιο και μπορούσε να αλλοιωθεί πιο εύκολα. Αυτός είναι ίσως ο λόγος που η ιστορία του κρασιού ξεκίνησε σε ζεστές και ξηρές περιοχές γύρω από τη Μεσοποταμία και γύρω από τη Μεσόγειο Θάλασσα. (Galati A., et al., 2019)

13 % Αλκοόλ

Δεν είναι μυστικό, το κρασί περιέχει αλκοόλ. παράγεται όταν οι ζύμες καταναλώνουν τη ζάχαρη στο χυμό σταφυλιού, μετατρέποντάς το σε αλκοόλ και διοξείδιο του άνθρακα. Το ποσοστό αλκοόλ (αναφέρεται ως αλκοόλ κατ' όγκο ή ABV) ποικίλλει από κρασί σε κρασί. Τα κρασιά στο χαμηλό άκρο περιέχουν περίπου 7%. Αυτά είναι συχνά γλυκά κρασιά των οποίων η ζύμωση σταμάτησε νωρίς, αφήνοντας ζάχαρη χωρίς ζύμωση, συμπεριλαμβανομένων αφρώδη όπως το Moscato ή ακόμα κρασιά όπως μερικά γερμανικά Riesling.

Τα κρασιά που έχουν υποστεί φυσική ζύμωση σπάνια περιέχουν περισσότερο από 15% αλκοόλ επειδή οι ζύμες τελειώνουν από ζάχαρη για να ζυμωθούν. Τα κρασιά με υψηλή περιεκτικότητα σε αλκοόλ (14% έως 15%) προέρχονται γενικά από θερμές περιοχές όπου τα σταφύλια φτάνουν σε υψηλό επίπεδο ωρίμανσης με υψηλές συγκεντρώσεις ζάχαρης. Μόνο τα εμπλουτισμένα κρασιά έχουν ποσοστά αλκοόλ από 17% έως 20% ή υψηλότερα. (Galati A., et al., 2019)

1% Γλυκερίνη

Χημικά, η γλυκερίνη είναι αλκοόλ, εξ ου και το «οί»¹ στο τέλος της λέξης. Δεν έχει καμία επίδραση στο νευρικό μας σύστημα και το σώμα μας το αντιμετωπίζει περισσότερο σαν ζάχαρη. Η γλυκερόλη είναι ένα υποπροϊόν της ζύμωσης, που παράγεται από τις ζύμες καθώς μετατρέπουν τη ζάχαρη σε αλκοόλ.

Η γλυκερόλη έχει μια λιπαρή υφή που φέρνει ιζώδες στο κρασί. Συμβάλλει στο σχηματισμό των κυματισμών που βλέπουμε σε ένα ποτήρι όταν στροβιλίζουμε ένα κρασί. Ορισμένες ζύμες οινοποίησης επιλέγονται για τη σύνθεση πολλής γλυκερόλης με αποτέλεσμα κρασιά με λιπαρή υφή και ελαφρώς χαμηλότερο ABV, καθώς αυτό που ζυμώνεται σε γλυκερίνη δεν ζυμώνεται σε αλκοόλη.

¹ glycerol

Ένα ωραίο γεγονός: η γλυκερίνη έχει μάλλον γλυκιά γεύση, γεγονός που εξηγεί εν μέρει γιατί ορισμένα κρασιά έχουν λίγο γλυκιά γεύση αν και περιέχουν πολύ λίγη ζάχαρη. (Galati A., et al., 2019)

0,5% Οξέα

Η οξύτητα στο κρασί μετρείται σε pH, συνήθως μεταξύ 3 και 4, είναι συχνά πιο όξινο από τον χυμό πορτοκαλιού, αλλά λιγότερο από τα περισσότερα αναψυκτικά. Το κύριο οξύ στο κρασί ονομάζεται τρυγικό οξύ. Το αμπέλι είναι ένα από τα πολύ λίγα φυτά που παράγουν τρυγικό οξύ, ως αποτέλεσμα, τα περισσότερα βακτήρια δεν είναι σε θέση να το μεταβολίσουν. Αυτός είναι ο λόγος που το κρασί είναι τόσο ανθεκτικό στη φθορά.

Σε αντίθεση με τα οξέα σε πολλά φρούτα, η συγκέντρωση στο τρυγικό οξύ δεν μειώνεται πολύ καθώς ωριμάζουν τα σταφύλια, κάτι που εξηγεί ότι όλα τα κρασιά είναι σχετικά όξινα, ακόμη και αυτά που παρασκευάζονται από τα πιο ώριμα φρούτα. Ο χυμός σταφυλιού περιέχει επίσης μηλικό οξύ, του οποίου η συγκέντρωση μειώνεται κατά την ωρίμανση. Αυτό εξηγεί γιατί τα κρασιά που παράγονται από πιο ώριμα σταφύλια είναι λιγότερο όξινα από τα κρασιά που παρασκευάζονται με «πιο πράσινα» μούρα.

Το μηλικό οξύ είναι αρκετά ξινό και όχι πολύ σταθερό, γι' αυτό οι οινοπαραγωγοί μπορούν να επιλέξουν να το αφήσουν να μετατραπεί σε πιο απαλό γαλακτικό οξύ. (Galati A., et al., 2019)

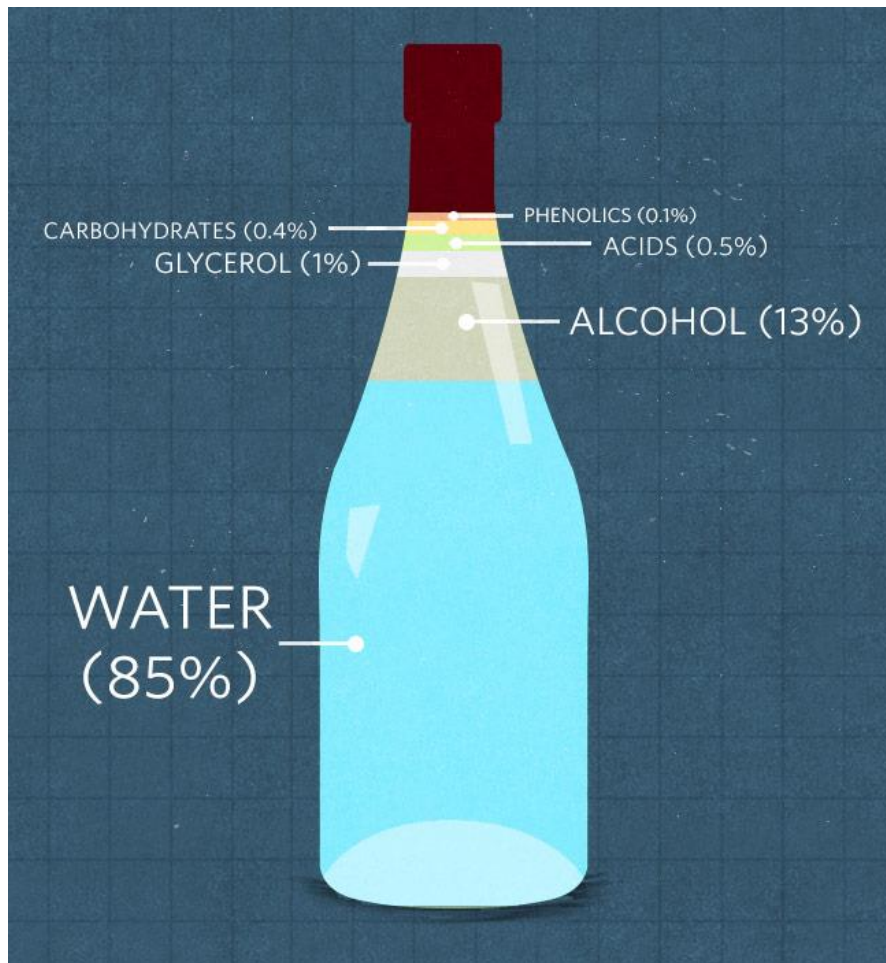
Υδατάνθρακες (σάκχαρα)

Προφανώς, η συγκέντρωση στη ζάχαρη στο κρασί μπορεί να ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με το πόσο «γλυκό» είναι το κρασί. Τα πολύ ξηρά κρασιά δεν έχουν σχεδόν καθόλου ζάχαρη και μερικά γλυκά μπορεί να περιέχουν πάνω από 200 γραμμάρια ανά λίτρο. Ωστόσο, τα περισσότερα κρασιά, ακόμη και τα ξηρά, περιέχουν μεταξύ 0 και 10 γραμμάρια ανά λίτρο (g/L) υδατανθράκων.

Τα σάκχαρα στο κρασί είναι κυρίως τα φυσικά σάκχαρα των φρούτων: φρουκτόζη και γλυκόζη, γενικά σε ίσες αναλογίες. Ωστόσο, τα κρασιά μπορεί να περιέχουν μικρές αλλά σημαντικές ποσότητες (1 ή 2 g/L) μη ζυμώσιμων σακχάρων. Όπως υποδηλώνει το όνομα, δεν μπορούν να ζυμωθούν από ζυμομύκητες ή βακτήρια. Ως εκ τούτου, παραμένουν στο κρασί ως «υπολείμματα σακχάρων» και προσφέρουν κάποια γλυκύτητα. (Galati A., et al., 2019)

0,1% Φαινολικά

Παρά τη σχετικά μικρή αναλογία τους, τα φαινολικά είναι ένα μεγάλο μέρος αυτού που κάνει το κρασί ξεχωριστό. Τα φαινολικά που ονομάζονται φλαβονοειδή και ανθοκυανίνες δίνουν στα λευκά και στα κόκκινα κρασιά τα διακριτικά τους χρώματα. Οι τανίνες που παρέχουν στυφότητα ξήρανσης και κάποια πικρία του κρασιού είναι επίσης φαινολικά. Οι τανίνες είναι σε πολύ υψηλότερη συγκέντρωση στα κόκκινα κρασιά, αν και τα λευκά περιέχουν επίσης μικρές ποσότητες. (Galati A., et al., 2019)



Εικόνα 1: Κύρια συστατικά κρασιού (Galati A., et al., 2019)

Αντιοξειδωτικά

Αναφέρεται ότι οι πολυφαινόλες (όπως η ρεσβερατρόλη, η κερσετίνη και η κερσιπρίνη) παρουσιάζουν υψηλή αντιοξειδωτική (Gómez Gallego M. A., et al., 2013), αντικαρκινική (Tamasi G., et al., 2012) και προστατευτική δράση του καρδιαγγειακού συστήματος (Bonechi C., et al., 2018) και διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση της ανθρώπινης στοματικής μικροχλωρίδας. (Esteban-Fernández A. , et al., 2018) Λόγω των ανθοκυανινών και των πολυφαινολών του, το κρασί είναι συγκρίσιμο, όσον αφορά τις αντιοξειδωτικές του ιδιότητες, με τα φυσικά και εμπλουτισμένα σκευάσματα. (Leone G., et al., 2016)

2.3 Παραγωγή οίνου

Οινοποίηση είναι η παραγωγή κρασιού, ξεκινώντας από την επιλογή του καρπού, τη ζύμωσή του σε αλκοόλη και την εμφιάλωση του τελικού υγρού. Η ιστορία της οινοποίησης εκτείνεται σε χιλιετίες. Η επιστήμη του κρασιού και της οινοποίησης είναι γνωστή ως οινολογία. Ένας οινοποιός μπορεί επίσης να ονομάζεται αμπελουργός. Η καλλιέργεια των σταφυλιών είναι αμπελουργική και υπάρχουν πολλές ποικιλίες σταφυλιών. Η οινοποίηση μπορεί να χωριστεί σε δύο γενικές κατηγορίες: την παραγωγή ήρεμου κρασιού (χωρίς ενανθράκωση) και την παραγωγή αφρώδους οίνου (με ενανθράκωση – φυσική ή έγχυση). Το κόκκινο κρασί, το λευκό κρασί και το ροζέ είναι οι άλλες κύριες κατηγορίες. Αν και το

μεγαλύτερο μέρος του κρασιού παρασκευάζεται από σταφύλια, μπορεί επίσης να παρασκευαστεί από άλλα φυτά. (Newton SK., et al., 2018)

Υπάρχουν πέντε βασικά στάδια στη διαδικασία παραγωγής οίνου που ξεκινούν με τη συγκομιδή ή το μάζεμα. Μετά τη συγκομιδή, τα σταφύλια μεταφέρονται σε οινοποιείο και προετοιμάζονται για πρωτογενή ζύμωση. Σε αυτό το στάδιο η παραγωγή κόκκινου κρασιού αποκλίνει από την παραγωγή λευκού κρασιού. Το κόκκινο κρασί παρασκευάζεται από τον μούστο (πολτό) κόκκινων ή μαύρων σταφυλιών και η ζύμωση γίνεται μαζί με τις φλούδες των σταφυλιών, που δίνουν στο κρασί το χρώμα του. Το λευκό κρασί παρασκευάζεται με ζύμωση του χυμού που παράγεται με το πάτημα των θρυμματισμένων σταφυλιών για την εξαγωγή ενός χυμού. Οι φλούδες αφαιρούνται και δεν παίζουν άλλο ρόλο. Περιστασιακά το λευκό κρασί παρασκευάζεται από κόκκινα σταφύλια. Αυτό γίνεται με την εξαγωγή του χυμού τους με ελάχιστη επαφή με τη φλούδα των σταφυλιών. Τα ροζέ κρασιά παρασκευάζονται είτε από κόκκινα σταφύλια όπου ο χυμός αφήνεται σε επαφή με τις σκούρες φλούδες αρκετό καιρό ώστε να πάρει ένα ροζ χρώμα (διαβροχή ή *saignée*), είτε (λιγότερο συχνά) με ανάμειξη κόκκινου κρασιού με λευκό κρασί. Τα λευκά και ροζέ κρασιά εξαγουν ελάχιστες τανίνες που περιέχονται στις φλούδες. (Galati A., et al., 2019)

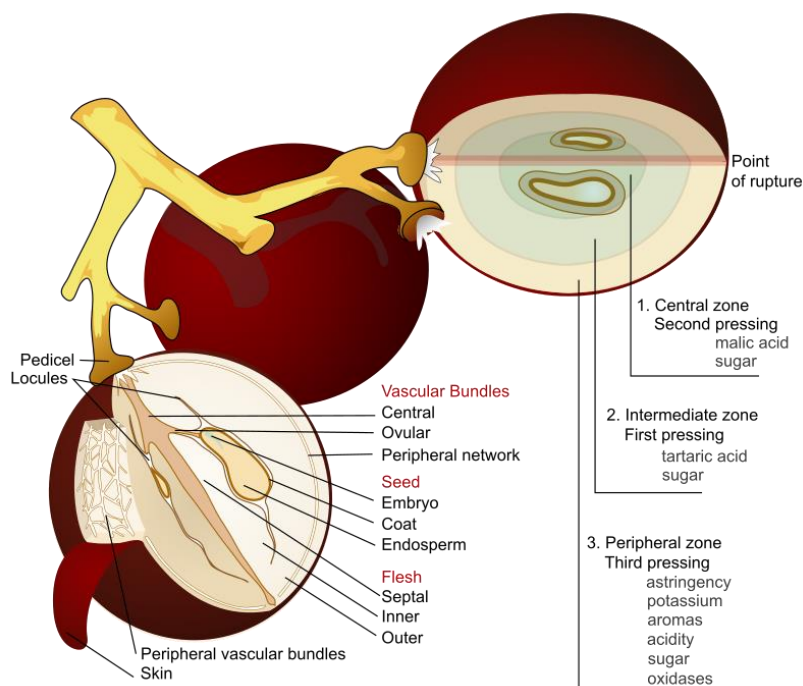
Για την έναρξη της πρωτογενούς ζύμωσης, η μαγιά μπορεί να προστεθεί στο γλεύκος του κόκκινου κρασιού ή μπορεί να εμφανιστεί φυσικά ως μαγιά περιβάλλοντος στα σταφύλια ή στον αέρα. Μαγιά μπορεί να προστεθεί στο χυμό για λευκό κρασί. Κατά τη διάρκεια αυτής της ζύμωσης, η οποία συχνά διαρκεί από μία έως δύο εβδομάδες, η μαγιά μετατρέπει τα περισσότερα από τα σάκχαρα του χυμού σταφυλιού σε αιθανόλη (οινόπνευμα) και διοξείδιο του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα χάνεται στην ατμόσφαιρα.

Μετά την αρχική ζύμωση των κόκκινων σταφυλιών, το κρασί ελεύθερης ροής αντλείται σε δεξαμενές και οι φλούδες συμπιέζονται για να εξαχθεί ο υπόλοιπος χυμός και το κρασί. Το συμπιεσμένο κρασί αναμειγνύεται με το κρασί ελεύθερης κυκλοφορίας κατά την κρίση του οινοποιού. Το κρασί διατηρείται ζεστό και τα υπόλοιπα σάκχαρα μετατρέπονται σε αλκοόλ και διοξείδιο του άνθρακα. (Galati A., et al., 2019)

Η επόμενη διαδικασία στην παρασκευή του κόκκινου κρασιού είναι η μηλογαλακτική μετατροπή. Αυτή είναι μια βακτηριακή διαδικασία που μετατρέπει το «τραγανό, πράσινο μήλο» μηλικό οξύ σε «μαλακό, κρεμώδες» γαλακτικό οξύ που μαλακώνει τη γεύση του κρασιού. Το κόκκινο κρασί μερικές φορές μεταφέρεται σε δρύινα βαρέλια για να ωριμάσει για μια περίοδο εβδομάδων ή μηνών. Αυτή η πρακτική προσδίδει αρώματα βελανιδιάς και λίγη τανίνη στο κρασί. Το κρασί πρέπει να καθιζάνει ή να αποστειρώνεται και να γίνονται προσαρμογές πριν από την εμφιάλωση.

Ο χρόνος από τη συγκομιδή έως την κατανάλωση μπορεί να ποικίλλει από μερικούς μήνες για τα κρασιά Beaujolais nouveau έως πάνω από είκοσι χρόνια για κρασί καλής δομής με υψηλά επίπεδα οξέος, τανίνης ή ζάχαρης. Ωστόσο, μόνο το 10% περίπου του κόκκινου και το 5% του λευκού κρασιού θα έχει καλύτερη γεύση μετά από πέντε χρόνια από ό,τι μετά από

μόλις ένα χρόνο. (Robinson J., et al., 2013) Ανάλογα με την ποιότητα του σταφυλιού και το στυλ του κρασιού-στόχου, ορισμένα από αυτά τα βήματα μπορεί να συνδυαστούν ή να παραλειφθούν για την επίτευξη των συγκεκριμένων στόχων του οινοποιού. Πολλά κρασιά συγκρίσιμης ποιότητας παράγονται χρησιμοποιώντας παρόμοιες αλλά σαφώς διαφορετικές προσεγγίσεις στην παραγωγή τους. Η ποιότητα υπαγορεύεται από τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και όχι απαραίτητα τα βήματα που γίνονται κατά την οινοποίηση.



Σχήμα 1: Ανατομία σταφυλιού, που δείχνει τα συστατικά που εξάγονται από κάθε πάτημα (Villarrea Mariana Ruiz , 2021)

Η ποιότητα των σταφυλιών καθορίζει την ποιότητα του οίνου περισσότερο από κάθε άλλο παράγοντα. Η ποιότητα των σταφυλιών επηρεάζεται από την ποικιλία καθώς και από τις καιρικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου, τα ορυκτά και την οξύτητα του εδάφους, τον χρόνο συγκομιδής και τη μέθοδο κλαδέματος. Ο συνδυασμός αυτών των επιπτώσεων αναφέρεται συχνά ως το *terroir*² του σταφυλιού. Δεδομένης της ευαισθησίας των σταφυλιών στις καιρικές συνθήκες, η οινοποίηση επηρεάζεται από την κλιματική αλλαγή.

Τα σταφύλια συλλέγονται συνήθως από τον αμπελώνα από τις αρχές Σεπτεμβρίου έως τις αρχές Νοεμβρίου στο βόρειο ημισφαίριο και από τα μέσα Φεβρουαρίου έως τις αρχές Μαρτίου στο νότιο ημισφαίριο. Σε ορισμένες δροσερές περιοχές στο νότιο ημισφαίριο, για παράδειγμα στην Τασμανία, η συγκομιδή εκτείνεται μέχρι τον Μάιο. Το πιο κοινό είδος οινοστάφυλου είναι το *Vitis vinifera*, το οποίο περιλαμβάνει σχεδόν όλες τις ποικιλίες ευρωπαϊκής προέλευσης.

² Το *Terroir* είναι ένας γαλλικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τους περιβαλλοντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τον φαινότυπο μιας καλλιέργειας, συμπεριλαμβανομένων των μοναδικών περιβαλλοντικών πλαισίων, των γεωργικών πρακτικών και του συγκεκριμένου οικοτόπου ανάπτυξης μιας καλλιέργειας. Συλλογικά, αυτά τα συμφραζόμενα χαρακτηριστικά λέγεται ότι έχουν χαρακτήρα.



Εικόνα 2: Αμπελώνες στην Ιταλία ³

Συγκομιδή και σύνθλιψη σταφυλιών

Αν και η κόκκινη και λευκή παραγωγή οίνου εμπλέκεται ελαφρώς διαφορετικά βήματα που απαιτούσαν ξεχωριστές γραμμές παραγωγής, η διαδικασία οινοποίησης ήταν παρόμοια και για τους δύο τύπους. Τα σταφύλια μπορούν να συλλεχθούν χειροκίνητα ή μηχανικά - τόσο με πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Ωστόσο, η χειροκίνητη συγκομιδή έχει πολλά περισσότερα πλεονεκτήματα όσον αφορά το αποτέλεσμα της ποιότητας του κρασιού. Με χειροκίνητη καλλιέργεια, συλλέγονται μόνο οι καλύτερες συστάδες σταφυλιών, ενώ η μηχανική καλλιέργεια δεν μπορεί να διαφοροποιήσει τα ποιοτικά από τα μη-ποιοτικά σταφύλια. Η συγκομιδή με το χέρι, αν και είναι αργή, εγγυάται ότι μόνο τα καλύτερα σταφύλια θα χρησιμοποιηθούν για να κάνουν το κρασί, δημιουργώντας καλύτερη ποιότητα αλλά και υψηλότερη τιμή λόγω της πρόσθετης χειρωνακτικής εργασίας. Η μηχανική καλλιέργεια επιτρέπει να συλλεχθούν περισσότερα σταφύλια σε χρόνο και να σώσουν το οινοποιείο και τελικά τα χρήματα των αγοραστών.



Εικόνα 3: Φωτογραφία ⁴

³ Marek Slusarczyk

Μετά τη συγκομιδή, όλα τα σταφύλια συνήθως μεταφέρθηκαν στο οινοποιείο με φορτηγό για ζύμωση. Η ζύμωση συνήθως διαρκεί μία έως πέντε εβδομάδες. Οι παραγωγοί υψηλής ποιότητας ήταν προσεκτικοί ώστε να διατηρούν τα σταφύλια από διαφορετικούς καλλιεργητές σε ξεχωριστές δεξαμενές ζύμωσης για σκοπούς ελέγχου ποιότητας.

Γήρανση του οίνου

Μετά από τη θραύση και τη ζύμωση, το κρασί πρέπει να αποθηκευτεί, φιλτραρισμένο και ωριμασμένο. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το κρασί πρέπει επίσης να αναμειγνύεται με άλλο αλκοόλ. Πολλά οινοποιεία εξακολουθούν να αποθηκεύουν κρασί σε υγρά, υπόγεια κελάρια κρασιού για να κρατήσουν το κρασί δροσερό, αλλά τα μεγαλύτερα οινοποιεία αποθηκεύουν το κρασί πάνω από το έδαφος σε δεξαμενές εποξυλιωμένων και ανοξείδωτου χάλυβα. Οι δεξαμενές ελέγχονται από τη θερμοκρασία από το νερό που κυκλοφορεί μέσα στην επένδυση του κελύφους της δεξαμενής. Άλλες παρόμοιες δεξαμενές χρησιμοποιούνται αντί των παλαιών δεξαμενών από ξύλο redwood και σκυροδέματος όταν το κρασί αποθηκεύεται προσωρινά κατά τη διάρκεια της διαδικασίας καθίζησης. (Orr SC., 1995) Η γήρανση του οίνου για το σωστό χρονικό διάστημα δημιουργεί ένα πιο προσιτό κρασί - ειδικά σε κόκκινα κρασιά με πολλές τανίνες - με νέες γεύσεις, συμπεριλαμβανομένης της γλυκιάς βανίλιας, του φλοιού, του καπνού και των μπαχαρικών όπως η σκελίδα, το γλυκάνισο, τη κανέλα , ή πιπέρι. Η γήρανση για μεγάλο χρονικό διάστημα θα οξειδώσει αργά το κρασί με ελεγχόμενο τρόπο.



Εικόνα 4: Ωρίμανση μπουκαλιών κρασιού ⁵

Συσκευασία / εμφιάλωση

Πριν από την εμφιάλωση του οίνου, προστίθενται περισσότερα θειικά για να εξασφαλιστεί ότι η πρόσθετη ζύμωση δεν θα συμβεί στη φιάλη. Στη συνέχεια, οι φελλοί ή τα βιδωτά

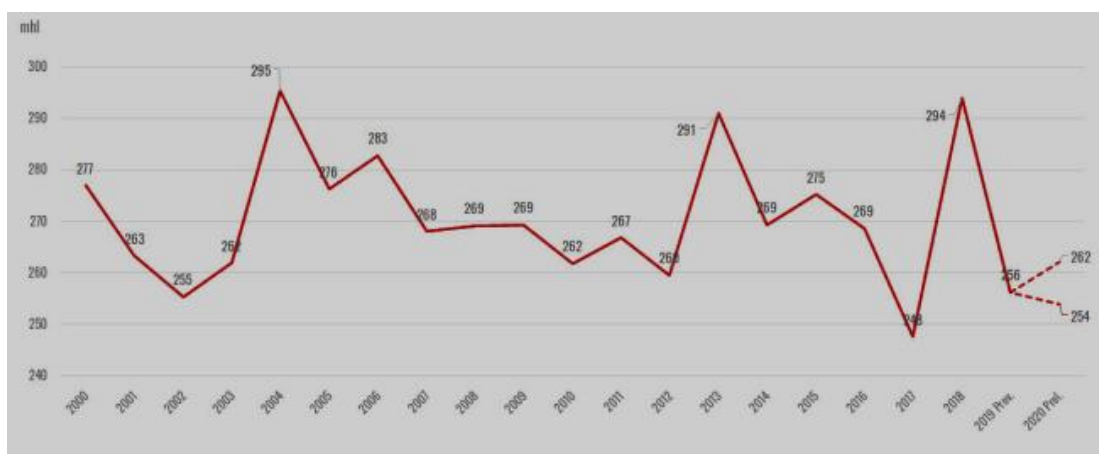
⁴ Royce Bair

⁵ Huang S

καπάκια σφραγίζουν το κρασί, με μια προστιθέμενη κάψουλα κάνοντας αυτή τη σφραγίδα πιο ασφαλή. Η επισήμανση στον οίνο έχει γίνει πολύ σημαντική τα τελευταία χρόνια. Το κάλυμμα ενός βιβλίου μπορεί να είναι όμορφα σχεδιασμένο, αλλά δε σημαίνει ότι είναι ένα καλό βιβλίο. Το ίδιο ισχύει και για το κρασί, η ετικέτα σε ένα μπουκάλι κρασί μπορεί να είναι πανέμορφη, αλλά το κρασί μπορεί να έχει παραχθεί με μη-ποιοτικό τρόπο. (Bouzdine-Chameeva T., Zhang W., 2013)

2.4 Παγκόσμια παραγωγή

Με βάση τις πληροφορίες που συλλέγονται σε 30 χώρες, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 84% της παγκόσμιας παραγωγής το 2019, το 2020 η παγκόσμια παραγωγή οίνου (εξαιρουμένων των χυμών και των γλευκών) εκτιμάται μεταξύ 253,9 και 262,2 MHL⁶, με εκτίμηση μεσαίας κλίμακας στα 258 MHL. Η παραγωγή 2020 φαίνεται σύμφωνη με το προηγούμενο έτος: + 1% σε σύγκριση με το 2019. Μετά την εξαιρετικά υψηλή παραγωγή του 2018, οι πρώτες εκτιμήσεις στο 2020 δείχνουν για δεύτερη συνεχή χρονιά ότι ο όγκος παραγωγής δεν ξεπερνά τον μέσο όρο. Αυτό δεν θεωρείται απαραίτητα ως άσχημα νέα για τον αμπελοοινικό τομέα δεδομένου του σημερινού πλαισίου όπου οι γεωπολιτικές εντάσεις, η αλλαγή του κλίματος και η πανδημία COVID-19 δημιουργούν υψηλό βαθμό μεταβλητότητας και αβεβαιότητα στην παγκόσμια αγορά κρασιού.



Διάγραμμα 1: Ο όγκος παραγωγής παγκόσμιου οίνου (εξαιρουμένων των χυμών και των γλευκών), 2000-2020 (OIV FIRST ESTIMATES, 2020)

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), οι καλές καιρικές συνθήκες ευνοούσαν μια δυνητικά μεγάλη συγκομιδή για το 2020. Αν και, περιορίζεται από διαφορετικά μέτρα που λήφθηκαν στα επίπεδα της σύνταξης των κυβερνήσεων και των παραγωγών με στόχο τον μετριασμό των (άμεσων και έμμεσων) αρνητικών επιπτώσεων της πανδημίας COVID-19 για την παγκόσμια αγορά κρασιών. Ο όγκος παραγωγής φέτος εκτιμάται σε 159,0 MHL (εξαιρουμένων των χυμών και των γλευκών), περίπου 5% περισσότερο από ό, τι το 2019. Ο όγκος αυτός παρουσιάζει ετήσια αύξηση των 7 MHL σε σύγκριση με το 2019.

⁶ εκατομμύρια εκατόλιτρα (MHL)

Συνολικές προκαταρκτικές εκτιμήσεις για την παραγωγή οίνου 2020 σε χώρες της ΕΕ δείχνουν μια πολύ πιο ετερογενή κατάσταση σε σύγκριση με τα προηγούμενα έτη. Ένα παράδειγμα χορηγείται από τις τρεις μεγαλύτερες χώρες παραγωγής όπου, σε σχέση με το 2019, υπάρχει πτώση -1% στην Ιταλία (47,2 MHL), μια μικρή αύξηση 4% στη Γαλλία (43,9 MHL) και μεγάλη άνοδος περισσότερων από 11% στην Ισπανία (37,5 MHL). Εντούτοις, πρέπει να σημειωθεί ότι και οι τρεις χώρες, οι οποίες αντιπροσωπεύουν μαζί το 49% της παγκόσμιας παραγωγής οίνου και το 81% της παραγωγής οίνου της ΕΕ, παρουσιάζουν προκαταρκτικά επίπεδα παραγωγής για το 2020 που είναι χαμηλότερα ή ακριβώς κάτω από τους μέσου όρους της προηγούμενης πενταετίας.

Αυτό είναι το αποτέλεσμα ενός συνδυασμού συνολικών ευνοϊκών καιρικών συνθηκών κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι και η εφαρμογή των μέτρων κανονισμού. Η κοινή οργάνωση κοινής αγοράς οίνου της ΕΕ παρέχει επιδοτήσεις για τη ρύθμιση των όγκων, όπως τα πράσινα βοηθήματα συγκομιδής σταφυλιών. Επίσης, σε ορισμένες ιταλικές, γαλλικές και ισπανικές περιφέρειες, οι οινοποιοί αποφάσισαν να καθορίσουν τους οινοόμενους όγκους σε επίπεδο κατώτερο από εκείνο του 2019 λόγω της πτώσης της ζήτησης στην παγκόσμια αγορά κρασιού.

Η Πορτογαλία, με 6,5 MHL το 2020, είναι σύμφωνη με την παραγωγή του 2019 και με τον πενταετές μέσο όρο, ενώ χώρες όπως η Ρουμανία (3,6 MHL) και η Ελλάδα (2 MHL) παρουσιάζουν αρνητικές μεταβολές σε σχέση με το 2019 (- 7% και -2% αντίστοιχα) και των τελευταίων πέντε ετών μέσο όρων (-12% και -17% αντίστοιχα).



Διάγραμμα 2: Παραγωγή κρασιού στην ΕΕ27 (εξαιρουμένων των χυμών και των γλευκών), 2000-2020 (ΟΙV FIRST ESTIMATES, 2020)

Πίνακας 1: Παραγωγή κρασιού στις χώρες της ΕΕ (OIV FIRST ESTIMATES, 2020)

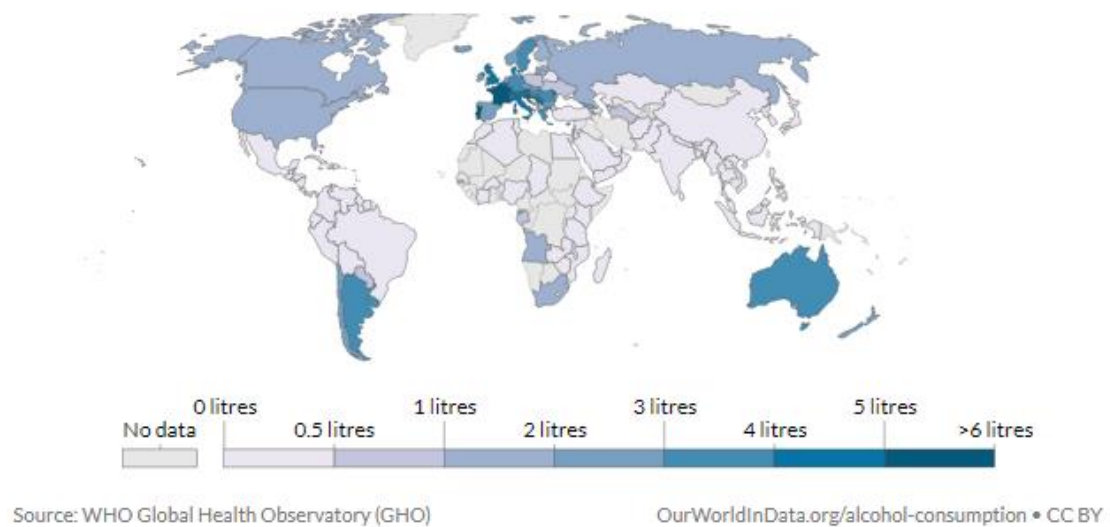
Unit: mhl	2015	2016	2017	2018	Prov. 2019	Prel. 2020	20/19 Var. in volume	20/19 Var. in %
Italy	50.0	50.9	42.5	54.8	47.5	47.2	-0.3	-1%
France	47.0	45.4	36.4	49.2	42.1	43.9	1.8	4%
Spain	37.7	39.7	32.5	44.9	33.7	37.5	3.8	11%
Germany	8.8	9.0	7.5	10.3	8.2	8.9	0.7	8%
Portugal	7.0	6.0	6.7	6.1	6.5	6.5	0.0	0%
Romania	3.6	3.3	4.3	5.1	3.8	3.6	-0.3	-7%
Hungary	2.6	2.5	2.5	3.6	2.4	2.9	0.5	22%
Austria	2.3	2.0	2.5	2.8	2.5	2.7	0.2	10%
Greece	2.5	2.5	2.6	2.2	2.0	2.0	0.0	-2%
Bulgaria	1.4	1.2	1.2	1.1	0.9	0.9	-0.1	-7%
Croatia	1.0	0.8	0.7	1.0	0.7	0.7	0.0	-7%
Slovenia	0.6	0.5	0.5	0.9	0.8	0.6	-0.1	-16%
Czech Rep.	0.8	0.6	0.6	0.7	0.5	0.6	0.1	15%
Slovakia	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.0	1%
Cyprus	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	2%
Luxembourg	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	32%
Malta	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-13%
EU27	166	165	141	183	152	159	7	5%

2.5 Κατανάλωση κρασιού

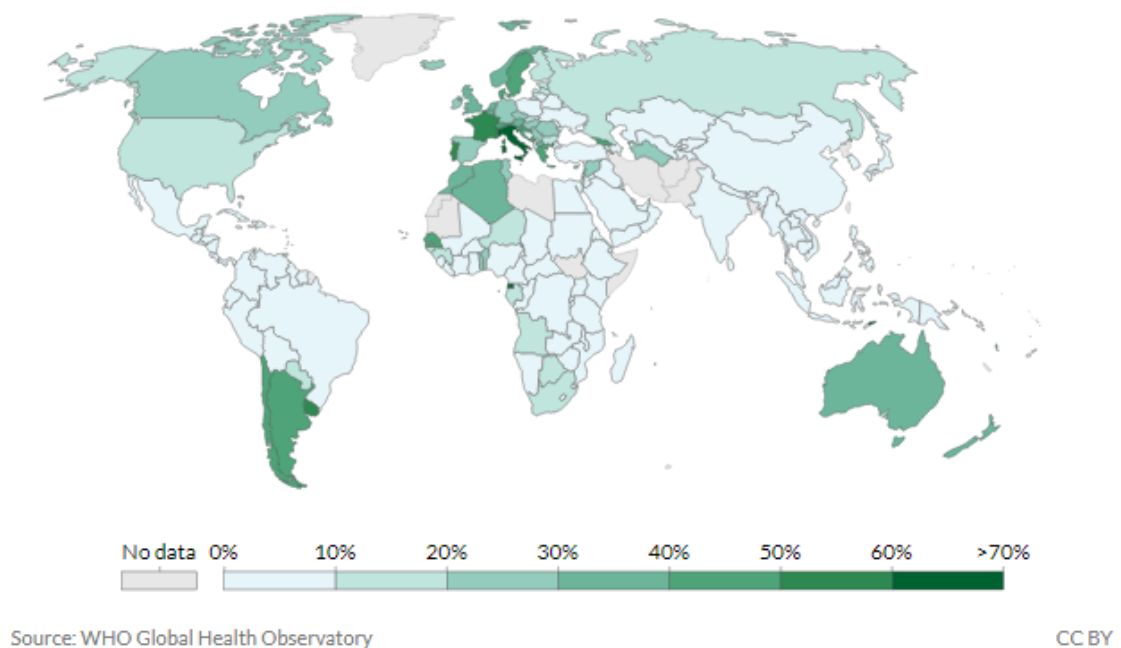
Στοιχεία κατανάλωσης κρασιού από μια λίστα χωρών με βάση την κατανάλωση αλκοόλ που μετράται σε λίτρα καθαρής αιθυλικής αλκοόλης που καταναλώθηκε κατά κεφαλήν ένα δεδομένο έτος, σύμφωνα με τα πιο πρόσφατα στοιχεία του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας. Η μεθοδολογία περιλαμβάνει άτομα ηλικίας 15 ετών και άνω.⁷

Περίπου το 40% των ατόμων που υπερβαίνουν τη νόμιμη ηλικία κατανάλωσης οινοπνεύματος θεωρούν τους εαυτούς τους «πότες κρασιού», που είναι υψηλότερο από όλα τα άλλα αλκοολούχα ποτά μαζί (34%) και εκείνων που δεν πίνουν καθόλου (26%). (Gen Z., 2021)

⁷https://www.who.int/substance_abuse/publications/global_alcohol_report/msbgsruprofiles.pdf



Σχήμα 2: Κατανάλωση κρασιού ανά άτομο, 2015. (Our World in Data. , 2020)



Σχήμα 3: Το κρασί ως μερίδιο της συνολικής κατανάλωσης αλκοόλ, 2010 (Our World in Data. , 2020)

2.6 Κανονισμοί οίνου

Τα τρόφιμα και η γεωργία υπόκεινται σε κυβερνητικές οδηγίες σε όλη την ιστορία τους και σε ολόκληρο τον πλανήτη, χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό μέσων πολιτικής για να επηρεάσουν την παραγωγή, την κατανάλωση, το εμπόριο και ως εκ τούτου τις τιμές. (Meloni G., Swinnen J., 2013) Το κρασί είναι ένας εξαιρετικός τομέας για τη μελέτη τέτοιων παρεμβάσεων. Η αγορά οίνου υπόκειται σε πολλούς κυβερνητικούς κανονισμούς σήμερα, με μεγάλες διαφορές ανάλογα με τις χώρες. Οι κανονισμοί οίνου έχουν επίσης μια μακρά ιστορία. Έτσι, από αυτούς τους κανονισμούς, όπως οι φόροι και οι επιδοτήσεις, επηρεάζουν

άμεσα τις τιμές και τις καταναλώσεις των κρασιών από τους καταναλωτές. Άλλοι κανονισμοί επανεμφανίζουν την προμήθεια οίνου, είτε με την επιβολή των περιορισμών εισαγωγών όσο καινοτομίας περιορίζοντας τις αυξανόμενες περιοχές των (ειδικών) ουσιών οίνου. Ωστόσο, άλλοι κανονισμοί απαιτούν τη μείωση των ασύμμετρων πληροφοριών σχετικά με την ποιότητα του οίνου. Αυτό περιλαμβάνει υποχρεωτική επισήμανση, περιορισμούς στη χρήση ορισμένων εισροών και πρόσθετων, περιορισμών στη χρήση ορισμένων ποικιλιών σταφυλιών. Ωστόσο, οι κανόνες περιορίζουν την παραγωγή συγκεκριμένων ποικιλιών σε ορισμένους τομείς.

Μια κρίσιμη πτυχή αυτών των ποιοτικών προτύπων και κανονισμών είναι ότι ταυτόχρονα ενισχύει τη συνολική ευημερία, για παράδειγμα, προστατεύοντας τους καταναλωτές από τις καταναλώσεις σε ανθυγιεινά προϊόντα. Άλλοι κανονισμοί μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την προστασία των ομάδων παραγωγών εις βάρος των καταναλωτών. Ο κανονισμός οίνου έκανε και τα δύο. Έχουν εισαχθεί πολλά πρότυπα οίνου για την προστασία των συμφερόντων του παραγωγού αλλά και του καταναλωτή. (Meloni G., Swinnen JFM. , 2016) Πολλοί τέτοιοι κανονισμοί εισήχθησαν πρώτα στη Γαλλία, ως προστατευτική αντίδραση στο διεθνές εμπόριο. Σε άλλα μέρη των κανονισμών της Νότιας Ευρώπης εισήχθησαν για την προστασία των συμφερόντων των πλούσιων εμπορών κρασιού και των ιδιοκτητών αμπελώνων. Με τη διεθνή ολοκλήρωση, ορισμένοι κανονισμοί επεκτάθηκαν σε άλλες περιοχές παραγωγής οινοποίησης, μεταξύ άλλων μέσω εμπορικών συμφωνιών, (Meloni G., Swinnen J., 2013) αλλά η κανονιστική συνοχή στο παγκόσμιο επίπεδο εξακολουθεί να έχει μακρύ δρόμο. (Waye V., 2016)

Η ΕΕ δεν είναι μόνο η μεγαλύτερη παγκόσμια περιφέρεια παραγωγής οινοπαραγωγής και ο κύριος εισαγωγέας και εξαγωγέας οίνου, αλλά και η πλέον ρυθμιζόμενη αγορά οίνου. Η ΕΕ εισήγαγε κανονισμούς με την επίσημη πρόθεση να επηρεάσει τόσο τις ποσότητες όσο και τις ιδιότητες του οίνου.⁸

Οι «κανόνες ποιότητας» της ΕΕ βασίζονται στο σύστημα "καθοδήγησης" και περιλαμβάνουν διάφορα μέσα πολιτικής, όπως η γεωγραφική οριοθέτηση ορισμένων αμπελοοινικών περιοχών, κανόνες αμπελοοινών και παραγωγής και κανόνες σχετικά με την επισήμανση.⁹ Επιπλέον, η ΕΕ έχει πολιτικές που επηρεάζουν το ποσό και την τιμή του κρασιού στην Ευρώπη, όπως ένα σύστημα δικαιωμάτων φύτευσης αμπελώνων (για τον περιορισμό της φύτευσης αμπελώνων) και των αναγκαστικών πολιτικών εκρίζωσης. (Munsie J., 2002)

⁸ Οι κανονισμοί οίνου στην ΕΕ ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο του οίνου. Οι κανονισμοί είναι πιο εκτεταμένοι και αυστηροί για τους οίνους "υψηλής ποιότητας".

⁹ Το σύστημα της ΕΕ των γεωγραφικών ενδείξεων (GIS) διαφοροποιεί τα "κρασιά με ένα GI" και "κρασιά χωρίς GI". Εντός της πρώτης κατηγορίας, υπάρχουν δύο υποκατηγορίες: Κρασιά προστατευόμενης ονομασίας προέλευσης (ΠΟΠ) και τα προστατευόμενα γεωγραφικά ένδεια (PGI), με ΠΟΠ ως επίπεδο υψηλής ποιότητας.

Ωστόσο, οι κυβερνήσεις σε άλλες χώρες παρενέβησαν επίσης στις αγορές οίνου και εισήγαγαν μια σειρά κανονισμών. Το σύστημα GI¹⁰ χρησιμοποιείται τώρα στις περισσότερες χώρες παραγωγής οινοποίησης, όπως και οι περιορισμοί στη χημική χρήση και τα πρόσθετα σε οινοποίηση, καθώς και απαιτήσεις επισήμανσης.

Η Αργεντινή και η Νότια Αφρική έχουν περάσει από διαφορετικές περιόδους ρύθμισης στην ιστορία τους. Οι πολιτικές τους είναι λιγότερο αυστηρές από ότι είναι στην ΕΕ, και αυτή η «απελευθέρωση» ήρθε μετά το 1990. Οι λιγότερο ρυθμιζόμενες αγορές οίνου βρίσκονται στην Αυστραλία και τις Ηνωμένες Πολιτείες. Εκεί, οι κανονισμοί έχουν επικεντρωθεί κυρίως στον περιορισμό της χρήσης χημικών και φυτοφαρμάκων, υποχρεωτικής επισήμανσης, καθορίζοντας το "κρασί" και τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων προσθέτων στην οινοποίηση. Ωστόσο, μπορεί να υπάρχουν σημαντικές περιφερειακές διαφορές εντός των χωρών όσον αφορά τους κανονισμούς.

Υπάρχουν 4 τύποι κανονισμών οίνου. Ο πρώτος είναι οι κανονισμοί της αγοράς, συμπεριλαμβανομένων των φόρων, των επιδοτήσεων και των δικαιωμάτων φύτευσης. Σχεδόν κάθε χώρα φορολογεί μερικές ή όλες τις μορφές κατανάλωσης οινοπνεύματος, είτε απευθείας μέσω ειδικών φόρων κατανάλωσης ή / και έμμεσα μέσω περιορισμών εισαγωγής, όπως τα τιμολόγια. Αυτά τα μέτρα ήταν ιστορικά μια μη τετριμμένη πηγή φυσικών εσόδων, αλλά ήταν επίσης και σημαντικά μέτρα για να μειωθούν οι κοινωνικές βλάβες από την υπερβολική κατανάλωση αλκοόλ.

Η δεύτερη ομάδα κανονισμών είναι οι κανονισμοί αμπέλου και αμπελώνων. Πιθανώς οι πιο γνωστοί κανονισμοί αυτής της ομάδας είναι οι περιορισμοί προέλευσης, οι πιο γνωστές ως γεωγραφικές ενδείξεις (GIS), οι οποίες συνδέουν συγκεκριμένα τους οίνους με το "terroir" τους. Σήμερα, υπάρχουν αρκετές χιλιάδες GIS στον κόσμο.¹¹ Η έννοια του GIS για το κρασί πρώτα προέκυψε στην ΕΕ, αλλά από τότε εξαπλώθηκε στις περισσότερες χώρες, συμπεριλαμβανομένης της Νότιας Αφρικής (1973), τις Ηνωμένες Πολιτείες (1978), την Αργεντινή (1991) και την Αυστραλία (1994). (Haack C., et al., 2019)

Άλλοι κανονισμοί αμπέλου / αμπελώνων περιλαμβάνουν κανόνες σχετικά με το αν μπορούν να χρησιμοποιηθεί άρδευση ή τι είδους ποικιλίες σταφυλιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν γενικά ή για συγκεκριμένους οίνους. Για παράδειγμα, η ΕΕ απαγορεύει τη χρήση υβριδικών ποικιλιών σταφυλιών. Η ΕΕ ρυθμίζει επίσης άρδευση, αλλά οι κανόνες ποικίλλουν ανάλογα με την περιοχή και συγκεκριμένους οίνους. Σε χώρες με λίγες βροχοπτώσεις, όπως η Αυστραλία, η άρδευση χρησιμοποιείται τακτικά. Ορισμένες από αυτές τις περιοχές ρυθμίζουν επίσης την άρδευση. Για παράδειγμα, στην ξηρή περιοχή της Mendoza στην Αργεντινή, το νερό άρδευσης περιορίζεται στους παραγωγούς οίνου μέσω

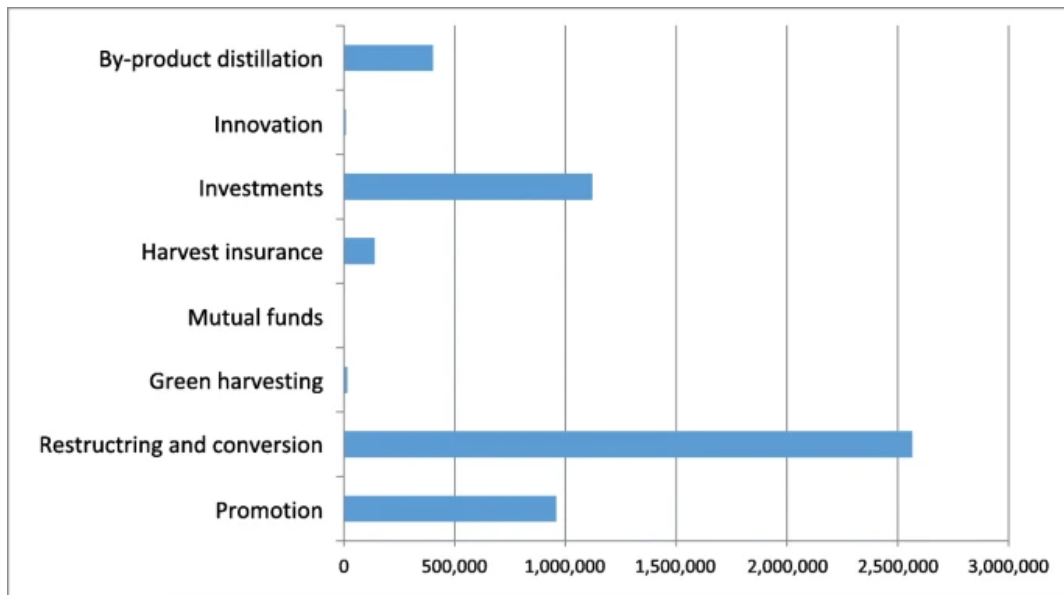
¹⁰ Geographical Indications

¹¹ Το 2009, οι (Giovannucci D., et al., 2009) εκτίμησαν ότι υπήρχαν περισσότερα από 10.000 GIS στον κόσμο με εκτιμώμενη εμπορική αξία άνω των 50 δισεκατομμυρίων δολαρίων. Επί του παρόντος, στην ΕΕ υπάρχουν περίπου 3.000 GIS για το κρασί και άλλα 2.000 για τα προϊόντα διατροφής

«δικαιωμάτων στο νερό» (χορηγούμενες τοπικές κυβερνητικές άδειες που χορηγούν στους παραγωγούς οίνου πρόσβαση στο νερό σε ορισμένες ημέρες και σε ορισμένο χρόνο της ημέρας). Αυτά τα δικαιώματα νερού συνδέονται με τους αμπελώνες και επηρεάζουν την τιμή του αμπελώνα. (Harding G., 2017) Δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι ορισμένοι από αυτούς τους κανονισμούς, όπως η απαγόρευση των υβριδικών ποικιλιών σταφυλιών και άρδευσης στην ΕΕ, εμπίπτουν σε αυξανόμενο έλεγχο, καθώς η αλλαγή του κλίματος επηρεάζει τις τοπικές συνθήκες καλλιέργειας σταφυλιών.

Μια τρίτη ομάδα κανονισμών που αναλογεί στο κρασί είναι οι λεγόμενες "οινολογικές πρακτικές". Είναι ενδιαφέρον ότι πολλές χώρες έχουν ρυθμίσει τον ορισμό του "οίνου" και ποιες πρώτες ύλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Οι ορισμοί της Νότιας Αφρικής, της Αυστραλίας και της ΕΕ αναφέρονται ειδικά στα «νωπά σταφύλια» ως τη μόνη πρώτη ύλη για τον οίνο. (Galpin VC., 2006) Οι Ηνωμένες Πολιτείες έχουν έναν ευρύτερο ορισμό, επιτρέποντας επίσης τη χρήση άλλων φρούτων (συμπεριλαμβανομένων των μούρων) ή λαχανικών και δεν περιορίζουν το κρασί στη ζύμωση των σταφυλιών.

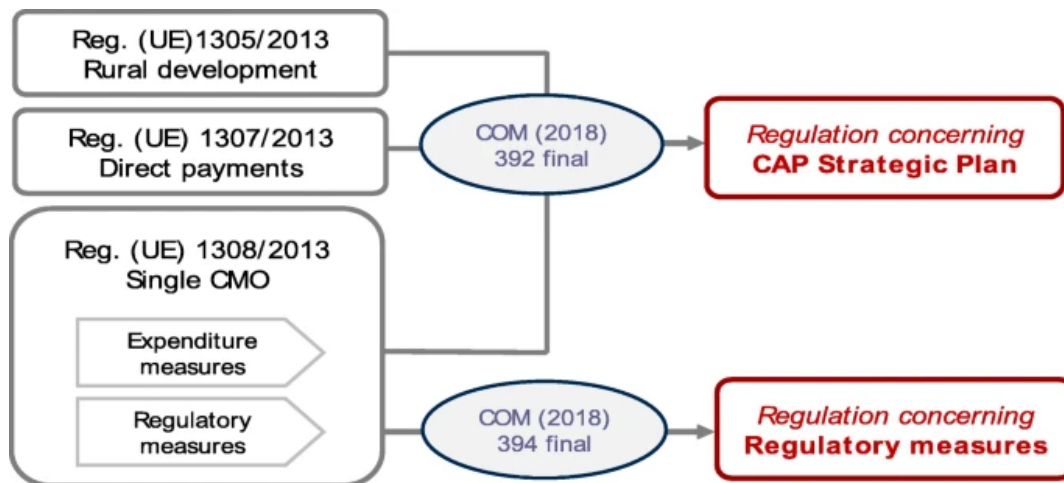
Ένα σημαντικό υποσύνολο των κανονισμών ασχολείται με τις ουσίες που μπορούν ή δε μπορούν να προστεθούν κατά τη διάρκεια της οινοποίησης. Οι ουσίες μπορούν να προστεθούν για δόλους λόγους (νερό, θειώδη), για να αυξήσουν την περιεκτικότητα σε αλκοόλ του οίνου (γλεύκη ή ζάχαρης) ή να σταθεροποιηθούν το τελικό προϊόν ως υλικά πρόληψης (διάφορα προϊόντα). Δεδομένου ότι ορισμένα από αυτά τα πρόσθετα μπορεί να έχουν άμεσες επιπτώσεις για την υγεία των καταναλωτών, οι χώρες επέλεξαν διαφορετικές νομοθετικές προσεγγίσεις για τη ρύθμιση της χρήσης προσθέτων. Για παράδειγμα, στην Αυστραλία, ο οίνος αποτελεί μέρος της ευρείας νομοθεσίας για τα τρόφιμα και την ασφάλεια. **Η πηγή που καθορίστηκε δεν είναι έγκυρη.** Στη Νότια Αφρική και τις Ηνωμένες Πολιτείες, η νομοθεσία εμπίπτει στη γενική νομοθεσία για το αλκοόλ. Στην ΕΕ, ο οίνος είναι ένα ξεχωριστό προϊόν με ειδική νομοθεσία και δεν αποτελεί μέρος γενικότερης ασφάλειας των τροφίμων. (Pomarici E., Sardone R., 2020)



Source: our elaboration on EC data

Διάγραμμα 3 Οικονομική εκτέλεση και προγραμματισμός NSRF¹² Οίνου: 2014–2018 (000 ευρώ) (Pomarici Eugenio & Sardone Roberta, 2020)

Τα τελευταία χρόνια, κατά τη διάρκεια της δεκαετίας 2001-2010, οι μισές δαπάνες (47,5% του συνόλου) συνέβησαν στις παρεμβάσεις της ποιότητας. Η αξία αυτή αυξήθηκε τα τελευταία έξι χρόνια της δεκαετίας, φθάνοντας το 54,4% των δαπανών, ακολουθούμενη από το 25,3% στην ανταγωνιστικότητα και το 20,3% για την υποστήριξη των τιμών και του εισοδήματος.



Source: our elaboration

Σχήμα 4: Παλαιά και προτεινόμενη δομή νομικής πράξης της ΚΑΠ¹³

Οι μεταρρυθμίσεις της ΕΕ το 2013 εισάγουν ως νέα καινοτομία στον αμπελοοινικό τομέα που αποσκοπεί στην ανάπτυξη νέων προϊόντων, διαδικασιών και τεχνολογιών σχετικά με τα προϊόντα οίνου. Επιπλέον, ανοίγει μέτρα προώθησης στις πληροφορίες στα κράτη μέλη, με σκοπό την ενημέρωση των καταναλωτών σχετικά με την υπεύθυνη κατανάλωση οίνων και για τα συστήματα της Ένωσης που καλύπτουν τις ονομασίες προέλευσης και τις γεωγραφικές

¹² Εθνικά Προγράμματα Στήριξης

¹³ Κοινή Αγροτική Πολιτική της ΕΕ (ΚΑΠ)

ενδείξεις. Επίσης, επεκτείνει την αναδιάρθρωση και τη μετατροπή των αμπελώνων στην αναφύτευση αμπελώνων όπου αυτό είναι απαραίτητο μετά την υποχρεωτική εκρίζωση για υγεία ή φυτοϋγειονομικούς λόγους. Αναλύοντας την κατανομή των κεφαλαίων, η αναδιάρθρωση του αμπελώνα αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μερίδιο της μελλοντικής πολιτικής οίνου που ακολουθείται από τις επενδύσεις και την προώθηση.

Γνησιότητα οίνου

Η αξιολόγηση της γνησιότητας του οίνου περιλαμβάνει τον έλεγχο πολλών ισχυρισμών, όπως δήλωση προέλευσης, τρύγος και μέθοδος παραγωγής. Στον κλάδο του κρασιού, υπάρχουν πολλά παραδείγματα παραγωγών που χρησιμοποιούν απάτη για να αυξήσουν τα κέρδη τους. (Holmberg L., 2010) Ζάχαρη τεύτλων, ζάχαρη από ζαχαροκάλαμο ή ανακαθαρισμένο γλεύκος μπορούν να προστεθούν στο γλεύκος σταφυλιών ή στο κρασί πριν ή κατά τη διάρκεια της ζύμωσης για να αυξηθεί η φυσική περιεκτικότητα σε αιθανόλη και επομένως η αξία του κρασιού. Αυτή η διαδικασία είναι νόμιμη μόνο για συγκεκριμένες αμπελουργικές περιοχές και σοδειές που υποφέρουν από έλλειψη ηλιόλουστων ωρών κατά την περίοδο ωρίμανσης του σταφυλιού, που οδηγεί σε χαμηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα σταφυλιού. Το κρασί είναι ασταθές χωρίς συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε αλκοόλ και η προσθήκη ζάχαρης πριν από τη ζύμωση μπορεί να είναι ζωτικής σημασίας για τη σταθερότητα του κρασιού. Για άλλες περιοχές, συμπεριλαμβανομένης ολόκληρης της Ιταλίας, δεν επιτρέπεται η προσθήκη ζάχαρης. Η αραίωση του κρασιού με νερό θεωρείται επίσης απάτη στον αμπελοοινικό τομέα. Σύμφωνα με τους Ευρωπαϊκούς Κανονισμούς 479/2008 και 1234/2007 το κρασί ορίζεται ως το προϊόν που λαμβάνεται αποκλειστικά από την αλκοολική ζύμωση νωπών σταφυλιών, θρυμματισμένων ή μη, ή γλεύκους σταφυλιών. Σε αυτό το άρθρο, η προσθήκη ζάχαρης και νερού θα περιγραφεί χρησιμοποιώντας τον όρο «νοθεύσεις». Προκειμένου να αποφευχθεί μια τέτοια απάτη, είναι σημαντική η ανάπτυξη γρήγορων και αξιόπιστων αναλυτικών μεθόδων για τον εντοπισμό απάτης.¹⁴

Η μέτρηση των σταθερών αναλογιών ισοτόπων των βιολογικά σημαντικών στοιχείων (H, C και O) για τα προϊόντα σταφυλιού έχει υιοθετηθεί ως η επίσημη μέθοδος από τους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) και από τον Οργανισμό Internationale de la Vigne et du Vin για την ανίχνευση προσθήκη νερού και ζάχαρης σε προϊόντα σταφυλιού, με βάση τη σύγκριση δεδομένων δειγμάτων με αυτά που λαμβάνονται για αυθεντικά προϊόντα ίδιας προέλευσης. Αυτό οδήγησε στη δημιουργία της Ευρωπαϊκής Τράπεζας Δεδομένων Οίνου.¹⁵

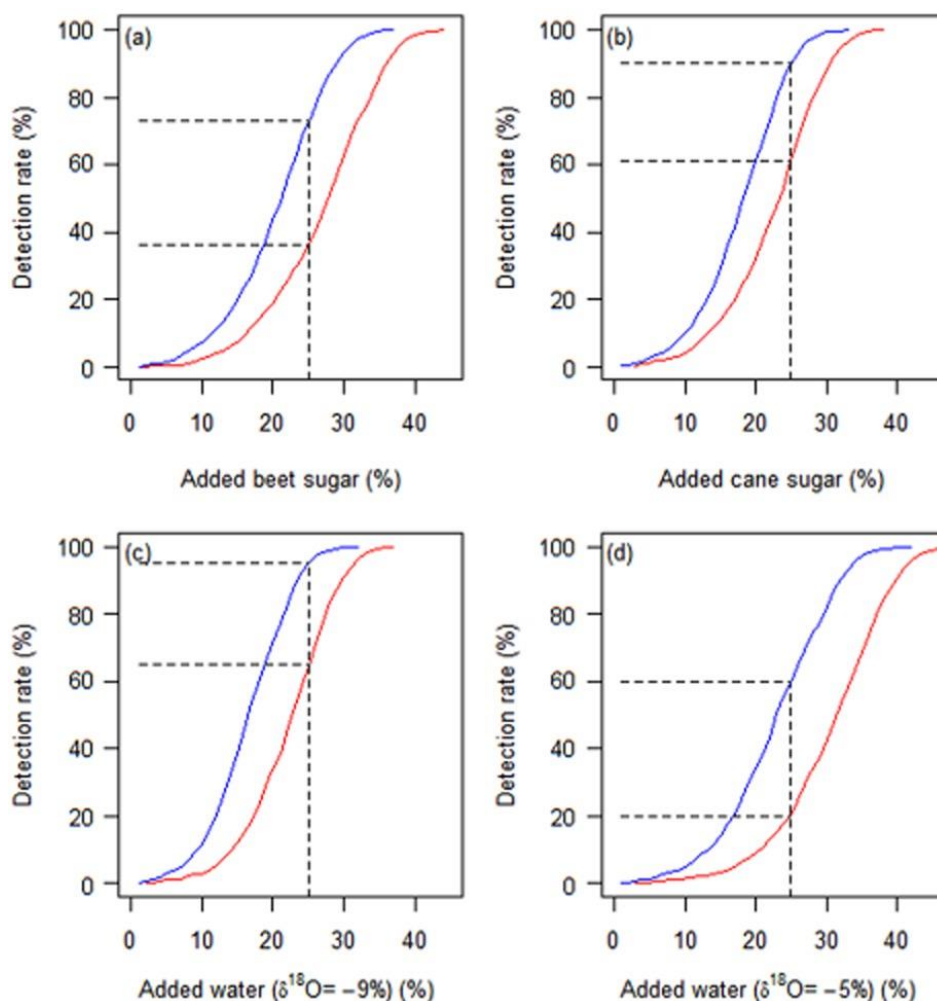
Στην Ιταλία, τουλάχιστον 400 δείγματα αναφοράς περιλαμβάνονται σε αυτήν την Τράπεζα Δεδομένων Οίνου κάθε χρόνο (συλλέγοντας έναν συγκεκριμένο αριθμό δειγμάτων από κάθε μεμονωμένη περιοχή). Οι πέντε σταθερές αναλογίες ισοτόπων χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ορίων εμπιστοσύνης για αυθεντικά δείγματα. Στη συνέχεια, η αξιολόγηση αυθεντικότητας αποτελείται από πέντε δοκιμές t ενός δείγματος. Εάν έστω και μία μεταβλητή

¹⁴ European Commission , 2007

¹⁵ European Commission, 2008

ενός δείγματος οίνου που αποτελεί αντικείμενο έρευνας είναι εκτός αυτών των ορίων, αυτό το δείγμα θεωρείται μη αυθεντικό. Σημειώστε ότι μια τέτοια προσέγγιση είναι ανεξάρτητη από το είδος της νοθείας.

Στη βιβλιογραφία, υπάρχουν λίγες μελέτες για την εφαρμογή πολυμεταβλητών στατιστικών στον έλεγχο ταυτότητας κρασιού με χρήση σταθερών αναλογιών ισοτόπων. (Ogrinc N., et al., 2001) (Gremaud G. et al., 2004) (Capron X., et al., 2007) (Wachter H., et al., 2009)



Σχήμα 5: Ποσοστό ανίχνευσης για τις μονομεταβλητές (εικόνα) και πολυμεταβλητές (εικόνα) μεθόδους με διάφορα επίπεδα νοθείας: (α) προσθήκη ζάχαρης από τεύτλα, (β) προσθήκη ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο, (γ) προσθήκη νερού ($\delta^{18}\text{O} = -9\%$) και (δ) προσθήκη νερού ($\delta^{18}\text{O} = -5\%$). Οι οριζόντιες γραμμές (- - -) αντιστοιχούν σε ποσοστά ανίχνευσης σε 25% νοθεία. Πρότυπα δείγματα Τοσκάνης 2007 χρησιμοποιήθηκαν για προσομοίωση δειγμάτων και για τον προσδιορισμό των διαστημάτων εμπιστοσύνης. (Dordevic N., et al., 2013)

Η πολυπαραγοντική ερμηνεία της ιταλικής τράπεζας δεδομένων κρασιού έχει ήδη δείξει ότι είναι δυνατό να βελτιωθεί η διαφοροποίηση μεταξύ δειγμάτων που προέρχονται από διαφορετικές περιοχές σε σύγκριση με μια μονομεταβλητή προσέγγιση. (Dordevic N., et al., 2012)

Σε πρόσφατη έρευνα αποδείχθηκε πώς είναι δυνατή η διερεύνηση για την περιεκτικότητα ενός οίνου σε νερό ή ζάχαρη που είναι και τα πιο σημαντικά συστατικά που συμβάλουν στο

ποσοστό αλκοόλ. Με αυτό τον τρόπο γίνεται η διερεύνηση για πιθανή νοθεία ή/και απάτη από παραγωγούς κρασιών.

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Ποικιλίες οίνου

Ένα τυπικό κρασί περιέχει αιθυλική αλκοόλη, ζάχαρη, οξέα, υψηλότερες αλκοόλες, τανίνες, αλδεΐδες, εστέρες, αμινοξέα, μέταλλα, βιταμίνες, ανθοκυανίνες, δευτερεύοντα συστατικά όπως αρωματικές ενώσεις. (Yadav R., Jain SK., 2019) Αυτό το προϊόν είναι ίσως το πιο αρχαίο ζυμωμένο ποτό που αναφέρθηκε στη Βίβλο και σε άλλα έγγραφα των ασιατικών χωρών. Ανάλογα με τα διάφορα χαρακτηριστικά όπως το Cultivar¹⁶, το στάδιο της ωρίμανσης, της χημικής σύνθεσης, τη χρήση των προσθέτων, τις τεχνικές οινοποίησης και τη γήρανση του οίνου, της περιεκτικότητας σε αλκοόλ και τη ζάχαρη, τα κρασιά ταξινομούνται ως φυσικοί οίνοι (9- 14% αλκοόλ) και μη-φυσικοί οίνοι (αλκοόλ 15-21%). Το ξηρό κρασί, το γλυκό επιτραπέζιο κρασί, η σαμπάνια, το μοσχάτο και το μπορντό είναι φυσικά κρασιά, ενώ το γλυκό κρασί με γεύσεις φρούτων θεωρείται μη-φυσικός οίνος. (Doehne M., 2020)

Οι πιο διάσημοι τύποι κρασιών είναι τα κόκκινα και τα λευκά κρασιά, ακολουθούμενα από τα ροζέ και τα αφρώδη κρασιά. Πολλοί τύποι οίνων μπορούν να χωριστούν σε διάφορες ομάδες. Ανάλογα με την κατασκευή προϊόντων, όλα τα κρασιά μπορούν να ταξινομηθούν ως κρασί σταφυλιών, κρασί φρούτων, κρασί μούρων, φυτικό κρασί, κρασί φυτών, κρασί σταφίδας και άλλα. Αυτοί οι τύποι οίνων είναι κατασκευασμένοι από αχλάδι, μήλο, μπανάνα, παπάγια, μάνγκο, χυμό jackfruit κλπ. Το κεράσι κρασί παράγεται από κεράσια, συνήθως εκείνα τα κεράσια που παρέχουν επαρκή οξύτητα στο κρασί. Το φυτικό κρασί παράγεται από χυμό δέντρων όπως το σφενδάμι, η σημύδα, τα πεπόνια, τα καρπούζια και άλλα φυτά κήπου, όπως το ραβέντιο, το πασπάνι και τα ροδοπέταλα. Το κρασί σταφίδας κατασκευάζεται από αποξηραμένα σταφύλια (σταφίδες). Το MultiSort Wine παράγεται με ανάμειξη διαφορετικών ειδών σταφυλιών και υλικών οίνου.



Εικόνα 5: Αριστερά = κόκκινο κρασί, Δεξιά = λευκό κρασί

3.1 Κόκκινο κρασί

Το κόκκινο κρασί είναι κατασκευασμένο από κόκκινα σταφύλια, τα οποία είναι στην πραγματικότητα πιο κοντά στο μαύρο χρώμα. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι κόκκινων

¹⁶ Ένα όνομα Cultivar μπορεί να δοθεί μόνο σε καλλιεργούμενες εγκαταστάσεις των οποίων η προέλευση ή η επιλογή οφείλεται κυρίως στις εκ προθέσεως δράσεις της ανθρωπότητας.

κρασιών. Αυτό θεωρείται το πιο κλασικό στο βασίλειο των οίνων, αναμειγνύοντας τα νόστιμα κόκκινα σταφύλια με ένα ευρύ φάσμα αρώνων, από δρυς έως ευκάλυπτη, σοκολάτα ή ακόμα και σταγόνες μέντας. Ο χυμός από τα περισσότερα μαύρα σταφύλια είναι πρασινωπός-λευκός. Το κόκκινο χρώμα προέρχεται από χρωστικές anthocyan που υπάρχουν στο δέρμα του σταφυλιού. Ο Πίνακας παρακάτω δίνει τα χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων κόκκινου κρασιού.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων κόκκινου κρασιού¹⁷

Τύπος κρασιού	Άρωμα	Υφή	Οξύτητα	Προέλευση
Barbera	Blackberry, μαύρο κεράσι, βατόμουρο, δαμάσκηνο	Λεία	Υψηλή	Ιταλία, Αργεντινή, Καλιφόρνια
Cabernet Sauvignon	Σκούρα μούρα, Cassis, ξύλο κέδρου	Ομαλή με ένα χονδροειδές φινίρισμα	Υψηλή	Γαλλία, Ιταλία, Αυστραλία, Καλιφόρνια
Malbec	Δαμάσκηνο, μαύρο πιπέρι, βατόμουρο	Πλήρης, πλούσιος	Μεσαία	Γαλλία, Αργεντινή
Merlot	Δαμάσκηνο, κεράσι, άρωμα λουλουδιών	Μαλακή	Μεσαία	Γαλλία, Καλιφόρνια, Ιταλία, Ουάσινγκτον, Χιλή
Syrah / Shiraz	Μαύρο πιπέρι, βατόμουρο	Λεία	Μεσαία προς υψηλή	Γαλλία, Ιταλία, Αυστραλία, Καλιφόρνια, Ουάσινγκτον, Νότια Αφρική
Pinot Noir	Ψημένο κεράσι, δαμάσκηνο	Ομαλή με ένα χονδροειδές φινίρισμα	Υψηλή	Γαλλία, Όρεγκον, Καλιφόρνια, Νέα Ζηλανδία, Αυστραλία
Zinfandel	Μούρο, δαμάσκηνο, Μαυρο μouro	Λεία	Μεσαία	Καλιφόρνια

Υπάρχουν έξι μεγάλες κατηγορίες κόκκινων κρασιών. Το κρασί Barbera προετοιμάζεται από την ποικιλία κόκκινων ιταλικών σταφυλιών. Είναι δημοφιλής οίνος ο οποίος είναι χαμηλός σε ταννίνη και υψηλός σε οξύτητα. Αυτό το ξηρό κόκκινο κρασί ζεύγεται καλά με πίτσα, ζυμαρικά με σάλτσα με βάση ντομάτα, σκληρά τυριά. Το κρασί Merlot είναι πολύ μαλακό, έχοντας προσιτές γεύσεις. Καταρχήν προέρχεται από το σταφύλι Cabernet Franc και σχετίζεται με το σταφύλι Cabernet Sauvignon με ένα ήπιο μίγμα δαμάσκηνων δαμάσκηνου και βατόμουρου.

¹⁷ (www.foodservicewarehouse.com)

Το κρασί Syrah, διατίθεται με πικάντικες γεύσεις από φραγκοστάφυλλο και μαύρο πιπέρι. Σερβίρεται με πιάτα κρέατος για καλύτερο συνδυασμό. Το κρασί σταφυλιών Cabernet Sauvignon μπορεί να είναι ισχυρό και απότομο, αλλά μεταξένιο και σίγαση καθώς είναι μεγάλης ωρίμανσης. Είναι ένας από τους πιο διάσημους τύπους κρασιών στον κόσμο, ειδικά μεταξύ των Γάλλων, Αυστραλών, στην Καλιφόρνια και στη Χιλή. Το Cabernet Sauvignon δένει τέλεια με πιάτα με κρέας όπως το Sayrah. Αυτό το εξελεγμένο γαλλικό κρασί είναι ένας συνδυασμός του Cabernet Franc και Merlot, με μια γεμάτη γεύση φραγκοστάφυλο και πιπέρι. Το κρασί Malbec είναι ένα ξηρό κόκκινο κρασί γνωστό για το σκούρο χρώμα και την έντονη τανίνη. Ένα άλλο ξηρό κόκκινο κρασί Pinot Noir που φτιάχτηκε από μαύρα σταφύλια. Το κρασί Zinfandel παράγεται από κόκκινα σταφύλια Zinfandel. Αυτός ο τύπος οίνου έχει υψηλή περιεκτικότητα σε αλκοόλ, ισχυρές τανίνες και ελαφρώς πικάντικες γεύσεις. (Galati A., et al., 2019)

3.2 Λευκό κρασί

Το λευκό κρασί δεν είναι ακριβώς λευκό. Είναι συχνά κίτρινο, χρυσό ή άχυρο, ανάλογα με το αν περιλαμβάνει το δέρμα του σταφυλιού ή μόνο του χυμού. Ο λευκός οίνος μπορεί να γίνει από την αλκοολική ζύμωση του μη χρωματισμένου πολτού των πράσινων ή χρυσών σταφυλιών ή από επιλεγμένο χυμό κόκκινων σταφυλιών, που παράγονται στην Ευρώπη και πολυάριθμα άλλα μέρη όπως η Αυστραλία, η Καλιφόρνια, η Νέα Ζηλανδία και η Νότια Αφρική. Θεωρείται ότι έτσι διατηρείται ένα κίτρινο διαφανές χρώμα στο τελικό προϊόν. Ο Πίνακας παρακάτω δίνει τα χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων λευκού κρασιού.

Το Chardonnay είναι ένα ξηρό λευκό από το σταφύλι Chardonnay, το οποίο είναι γνωστό για την παραγωγή μερικών από τα ωραιότερα λευκά κρασιά στον κόσμο και χρησιμοποιείται επίσης για να φτιαχτεί η Σαμπάνια. Το ξηρό λευκό κρασί από το σταφύλι Sauvignon Blanc είναι ελαφρύ αλλά όξινο στη γεύση και συνοδεύει συνήθως πιάτα σαλάτας και πουλερικών. Τα σταφύλια Sauvignon Blanc συχνά αναμιγνύονται με σταφύλια Sémillon για να μαλακώσουν την ένταση. Το Gewurztraminer είναι ένα ελαφρώς γλυκό λευκό κρασί που έχει μια ομαλή γεύση και βαθύ άρωμα, ιδανικό για ευαισθητοποίηση του ουρανίσκου πριν από ένα γεύμα. Το Muscat / Moscato Wine παρασκευάζεται από την ποικιλία των σταφυλιών που μυρίζουν σταφύλια, με φρουτώδη, γλυκιά γεύση. Το ξηρό λευκό κρασί από το σταφύλι Pinot Gris, είναι ένας από τους πιο γνωστούς τύπους κρασιού, πλούσιο σε γεύση και ελαφρώς πικάντικο και καλείται ως κρασί Pinot Grigio.

Το στεγνό, γλυκό λευκό κρασί που συχνά αναμειγνύεται με ένα κρασί Sauvignon Blanc με πολύ αντίθετη γεύση για μια πιο ισορροπημένη γεύση, ονομάζεται Sémillon κρασί και χρησιμοποιείται σε επιδόρπια.

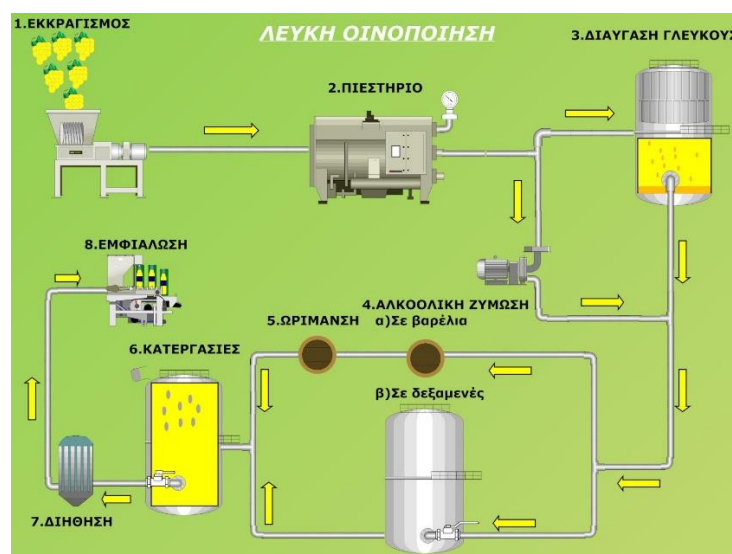
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων λευκού κρασιού¹⁸

Τύπος κρασιού	Άρωμα	Υφή	Οξύτητα	Προέλευση
Chardonnay	Τροπικά φρούτα, ανανά, μήλο, λεμόνι, δρυς	Απαλή	Υψηλή	Γαλλία, Καλιφόρνια, Ουάσιγκτον, Όρεγκον, Νέα Υόρκη, Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία, Νότια Αφρική
Gewurztraminer	Τροπικά φρούτα και μπαχαρικά	Πολύ απαλή	Χαμηλή προς μεσαία	Γαλλία, Γερμανία, Ουάσιγκτον, Καλιφόρνια, Νέα Υόρκη
Muscat / Moscato	Ροδάκινο, αχλάδι, εσπεριδοειδή	Πλήρης, λεία, κρεμώδης	Υψηλή	Γαλλία, Καλιφόρνια, Ουάσιγκτον, Όρεγκον, Νέα Υόρκη, Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία, Νότια Αφρική
Pinot Grigio	Σταφύλι, αχλάδι	Ελαφριά	Υψηλή	Βόρεια Ιταλία, Ισπανία, Γαλλία, Καλιφόρνια
Reisling	Ροδάκινο, εσπεριδοειδή, μήλα	Ελαφριά, λεία	Χαμηλή προς υψηλή	Γαλλία, Γερμανία, Ιταλία, Αυστραλία, Αϊντάχο, Όρεγκον, Νέα Υόρκη, Καλιφόρνια, Ουάσιγκτον, Νέα Ζηλανδία
Sauvignon Blanc	Πράσινα φρούτα, γρασίδι, βότανα, φραγκοστάφυλο, λευκά σπαράγγια	Τραγανή	Υψηλή	Γαλλία, Όρεγκον, Ουάσιγκτον, Νέα Υόρκη, Καλιφόρνια, Νέα Ζηλανδία, Αυστραλία
Sémillon	Ωριμα φρούτα, καρύδια, μέλι, φλούδα πορτοκαλιού	Απαλή	Μεσαία	Γαλλία, Ουάσιγκτον, Αυστραλία
Viognier	Βερίκοκο, φρούτα, floral, μπαχαρικά	Απαλή	Χαμηλή	Γαλλία, Όρεγκον, Καλιφόρνια

¹⁸ www.foodservicewarehouse.com

3.3 Τεχνολογία Οινοπαραγωγής

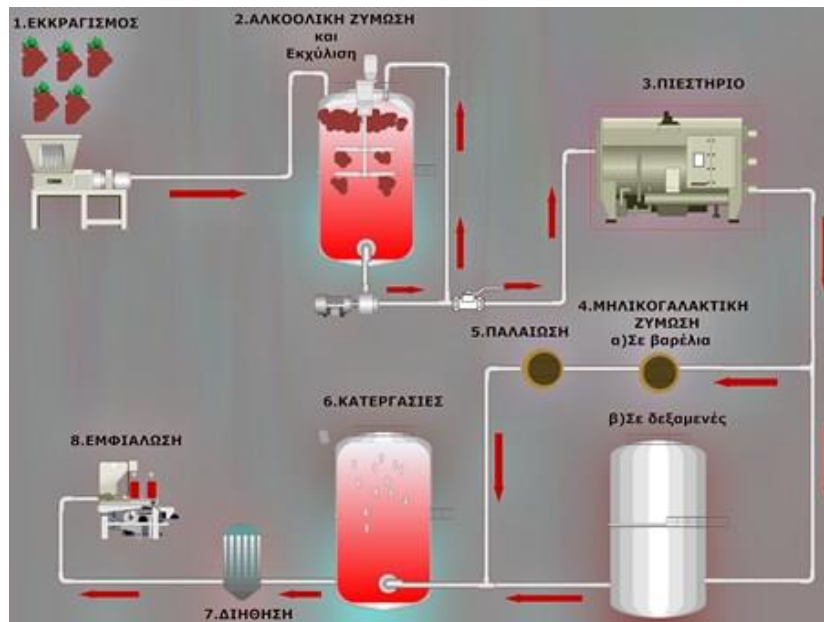
Η οινοποίηση περιλαμβάνει κυρίως τρεις κατηγορίες εργασιών, δηλαδή: εργασίες προζύμωσης, ζύμωσης και μεταζύμωσης. (Gu Q., Huang S., 2019) (Jackson RS., 2000) Στην περίπτωση των κρασιών που παρασκευάζονται από σταφύλια, η προζύμωση περιλαμβάνει τη σύνθλιψη του καρπού και την απελευθέρωση του χυμού. Στην περίπτωση του λευκού κρασιού, ο χυμός διαχωρίζεται από τη φλούδα ενώ στο κόκκινο κρασί οι φλούδες δεν διαχωρίζονται από τον χυμό. Η διαύγαση του χυμού για το λευκό κρασί συνήθως επιτυγχάνεται με καθίζηση ή φυγοκέντρωση. Στη συνέχεια προστίθεται μαγιά στον διαυγασμένο χυμό για να ξεκινήσει η ζύμωση.



Σχήμα 6: Σχηματική αναπαράσταση λευκής οινοποίησης¹⁹

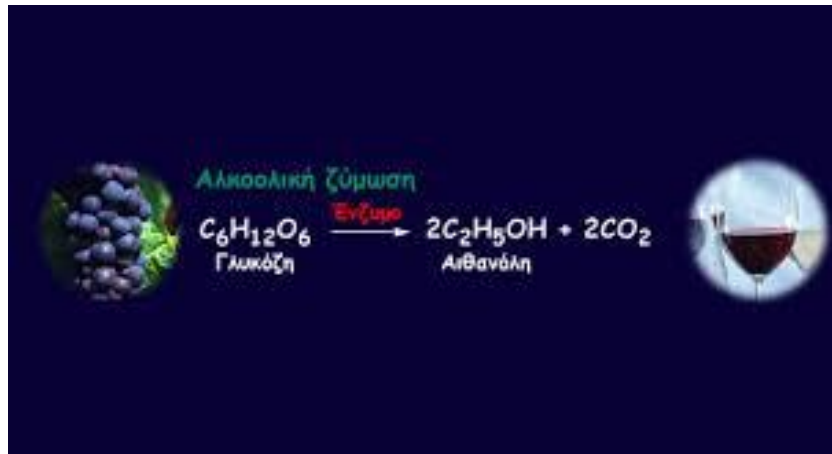
Στην ερυθρή οινοποίηση, ο πολτός, οι φλούδες και οι σπόροι των σταφυλιών διατηρούνται μαζί μετά τη σύνθλιψη και κατά τη διάρκεια ολόκληρης ή μέρους της ζύμωσης. Αυτό γίνεται για την εξαγωγή χρώματος και γεύσης. Η μαγιά προστίθεται στον πουρέ πολτού (μούστος) στην ερυθρή οινοποίηση.

¹⁹ <https://schoolpress.sch.gr/>



Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση κόκκινης οινοποίησης²⁰

Η ζύμωση περιλαμβάνει μια αντίδραση που μετατρέπει τα σάκχαρα του χυμού σε αλκοόλη και διοξείδιο του άνθρακα. Οι ζύμες χρησιμοποιούν τα σάκχαρα κατά την περίοδο της ζύμωσης.



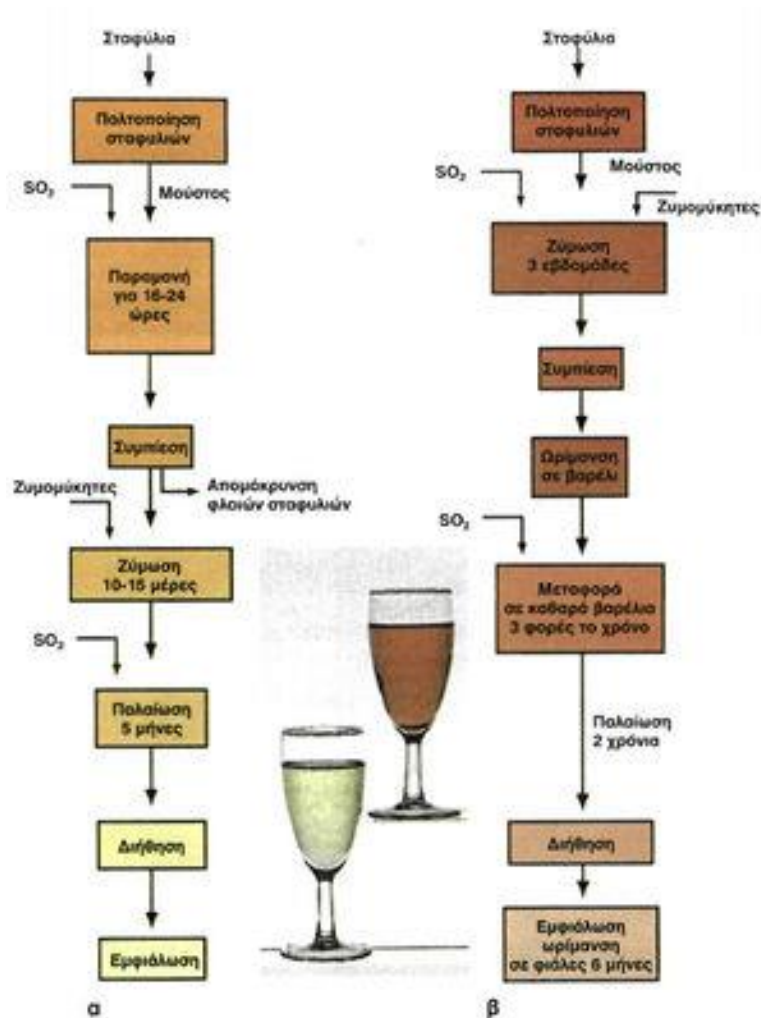
Σχήμα 8: Χημική αντίδραση αλκοολικής ζύμωσης κρασιού²¹

Μια κολλημένη ζύμωση συμβαίνει όταν οι ζύμες δεν χρησιμοποιούν πλήρως τη διαθέσιμη ζάχαρη και ο ρυθμός ζύμωσης επιβραδύνεται ή/και σταματά. Η διαύγαση μπορεί να επιτευχθεί με διήθηση ή/και φυγοκέντρωση. Η ζύμωση προχωρά υπό αναερόβιες συνθήκες και μπορεί να ενισχυθεί με φωσφορικό δι-αμμώνιο (DAP) για να συμπληρωθεί το άζωτο που απαιτείται για την ανάπτυξη της ζύμης στη μη παραδοσιακή προσέγγιση της οινοποίησης.

²⁰ <https://schoolpress.sch.gr/>

²¹ <https://science.fandom.com/>,

Οι πρακτικές μετά τη ζύμωση γίνονται αφού η ζύμωση φτάσει στο επιθυμητό στάδιο ή όταν ολοκληρωθεί η ζύμωση. Εδώ, το κρασί μαζεύεται από τις οινολάσπες, συνήθως σε ανοξείδωτα δοχεία ή σε δρύινα βαρέλια. Κατά τη διάρκεια της περιόδου αποθήκευσης, το κρασί μπορεί να φιλτραριστεί, να σταθεροποιηθεί εν ψυχρώ, να λειανθεί και/ή να αναμειχθεί.



Σχήμα 9: Μεθοδολογία λευκής (α) και κόκκινης οινοποίησης (β)²²

²² <https://science.fandom.com/>,

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Οξειδωτική αμαύρωση οίνου

Το οξειδωτικό μαύρισμα είναι ένα μακροχρόνιο πρόβλημα στην οινοποίηση και το διοξειδίο του θείου είναι το γενικά χρησιμοποιούμενο αντιοξειδωτικό για τον έλεγχο του μαυρίσματος του κρασιού. Ωστόσο, οι ανησυχίες για την ικανότητά του να προκαλεί σοβαρές αλλεργικές αντιδράσεις έχουν δημιουργήσει μεγάλη ανάγκη για μείωση ή αντικατάστασή του τα τελευταία χρόνια. Επιπλέον, το ασκορβικό οξύ φαίνεται ανεπιτυχές ως εναλλακτικό αντιοξειδωτικό στην οινοποίηση. Επομένως, μια ολοκληρωμένη κατανόηση της χημείας του μαυρίσματος του κρασιού είναι απαραίτητη για τη μελέτη νέων αντιοξειδωτικών για την προστασία του κρασιού από το μαύρισμα. Η ανασκόπηση σκιαγραφεί συστηματικά τους μηχανισμούς αμαύρωσης του κρασιού, συμπεριλαμβανομένου του ενζυμικού και μη ενζυμικού μαυρίσματος που συμβαίνει στην οινοποίηση και συζητά τους κεντρικούς ρόλους που διαδραματίζουν ο σίδηρος και ο χαλκός στη χημεία της οξείδωσης του κρασιού. Ο σίδηρος και ο χαλκός μπορεί να διαδραματίσουν κεντρικό ρόλο στην έναρξη της μη ενζυμικής αμαύρωσης του κρασιού, και αυτό έχει σημαντικές επιπτώσεις στη μελέτη του αντιοξειδωτικού υποκατάστατου του διοξειδίου του θείου στο κρασί.

4.1 Εισαγωγή

Σημαντικός αριθμός δεδομένων που ελήφθησαν από διάφορες έρευνες *in vitro* και *in vivo* πειράματα έδειξαν ότι οι φαινολικές ενώσεις στο κρασί έχουν μεγάλες αντιοξειδωτικές δράσεις, όπως η σάρωση των αντιδραστικών ειδών οξυγόνου (ROS), η χαλάρωση των αιμοφόρων αγγείων, η αντικαρκινογόνος δράση, η αντιφλεγμονώδης δράση και η προστασία από ιούς, μεταξύ άλλων. (Fernández-Pachón M.S. , et al., 2004, σσ. 113-118) (Giugliano D. , 2000, pp. 38-44) (Lodovici M. , et al., 2001, pp. 74-77) (Makris D.P., et al., 2006, pp. 396-404) Ωστόσο, πολλά συστατικά του κρασιού, συμπεριλαμβανομένων των φαινολικών ενώσεων, ορισμένων μετάλλων, της τυροσίνης και των αλδεϋδων, είναι ευαίσθητα στην οξείδωση κατά τη διαδικασία οινοποίησης και οδηγούν σε μαύρισμα. Το καφέ χρώμα είναι μια οξειδωτική διαδικασία που περιλαμβάνει σάκχαρα, λιπίδια, αμινοξέα ή φαινόλες στα τρόφιμα. Είναι ένα από τα βασικά προβλήματα που συναντώνται κατά την οινοποίηση του κρασιού καθώς αφενός επηρεάζει αρνητικά τις αισθητηριακές ιδιότητες του κρασιού (απώλεια χρώματος, γεύσης και αρώματος και αύξηση της συττιπικότητας) (Sioumis N., et al., 2005, pp. 326-330) και αφετέρου έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια διατροφική αξία του κρασιού. (Ferreira A.C. Silva, et al., 2002, pp. 5919-5924)

Το διοξειδίο του θείου²³, που συχνά συντομεύεται σε θειώδες ή SO₂, είναι η πιο σημαντική και ευρέως χρησιμοποιούμενη χημική ουσία για την πρόληψη του μαυρίσματος του κρασιού. Εκτός από τις αντιοξειδωτικές δραστηριότητες, το SO₂ έχει επίσης αντιμικροβιακές ιδιότητες και άλλες σημαντικές λειτουργίες, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία εδώ και χρόνια. Ωστόσο, η προσθήκη SO₂ στα κρασιά εγείρει αντιρρήσεις σχετικά με την υγεία λόγω

²³ SO₂

σοβαρών αλλεργικών αντιδράσεων που προκαλούνται από άτομα ευαίσθητα στα θειώδη και οι ανησυχίες για τα θειώδη έχουν οδηγήσει σε ρυθμιστικούς περιορισμούς που έχουν τεθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας²⁴ και τον Διεθνή Οργανισμό Αμπέλου και Οίνου²⁵. (Zhou D. , et al., 2004, pp. 198-201) Επιπλέον, οι οινοπαραγωγοί ανησυχούν επίσης για την προσθήκη SO₂ στο χυμό και στο κρασί για ποιοτικούς λόγους: η υπερβολική χρήση του μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την ποιότητα του κρασιού και οι υπερβολικές ποσότητες SO₂ μπορούν πράγματι να δώσουν στο κρασί δυσάρεστες γεύσεις και αρώματα ή να ευνοήσουν το κρασί να γίνει θολό κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του. (Li H. , et al., 2005) Ως εκ τούτου, η αυξανόμενη ευαισθητοποίηση σχετικά με τη χρήση του SO₂ στο κρασί έχει δημιουργήσει την ανάγκη για μείωση ή αντικατάστασή του τα τελευταία χρόνια. Μέχρι σήμερα, ένα μεμονωμένο προϊόν αντικατάστασης που εκτελεί τους ίδιους ρόλους χωρίς τα μειονεκτήματα του SO₂ είναι ανεπιτυχές, αν και έχει γίνει πολλή δουλειά. (Ribéreau-Gayon et al., 2021)

Το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) και το οπτικό του ισομερές, το ερυθροβικό οξύ, πιθανώς η εναλλακτική των θειωδών, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως αντιοξειδωτικά στην οινοποίηση, ειδικά στην παραγωγή λευκού κρασιού, κυρίως λόγω των χημικών τους ιδιοτήτων (συμπεριλαμβανομένης της μείωσης του χαρακτήρα και της ικανότητας σάρωσης οξυγόνου) και την έγκρισή τους για χρήση κρασιού. (Bradshaw M.P. , et al., 2001, σσ. 934-939) Ωστόσο, όλο και πιο εκτεταμένες μελέτες έχουν δείξει ότι το ασκορβικό οξύ μπορεί να έχει προοξειδωτικό ρόλο και όχι αντιοξειδωτικό ανάλογα με τα επίπεδά του στο κρασί υπό ορισμένες συνθήκες. (Bradshaw M.P. , et al., 2003, pp. 4126-4132) Πολλά πρόσφατα ερευνητικά αποτελέσματα σε συστήματα μοντέλων και λευκών κρασιών υποδεικνύουν ότι εάν το ασκορβικό οξύ χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με SO₂, τότε μπορεί να προκαλέσει επιταχυνόμενη κατανάλωση SO₂ και να επιταχύνει την παραγωγή κίτρινων χρωστικών (μαύρισμα). (Oliveira C.M., et al., 2002) Επί του παρόντος, η χρήση ασκορβικού οξέος δεν είναι ευρέως διαδεδομένη στην οινοποίηση και δεν επιτρέπεται στη Γαλλία. (Ribéreau-Gayon P., et al., 2006)

Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να βρεθεί ένα κατάλληλο αντιοξειδωτικό εκτός από το SO₂ και, στη συνέχεια, θα πρέπει να εξεταστεί το ενδεχόμενο μιας ολοκληρωμένης κατανόησης των μηχανισμών του οξειδωτικού μαυρίσματος του κρασιού. Ωστόσο, η μηχανιστική χημεία της διαδικασίας στο σύνολό της δεν περιγράφεται, αν και κάποια προηγμένη έρευνα για το οξειδωτικό μαύρισμα του κρασιού έχει επιτευχθεί τα τελευταία χρόνια. (Waterhouse A.L. , et al., 2006, pp. 306-313)

4.2 Φαινολικές ενώσεις

Ορισμένα μεταλλικά ιόντα, SO₂, οργανικά οξέα, αιθανόλη και φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στο γλεύκος σταφυλιών και στο κρασί, είναι ευαίσθητα στην οξείδωση, και μεταξύ αυτών οι φαινολικές ενώσεις θεωρούνται οι κύριες ουσίες που προκαλούν μαύρισμα. (Toit

²⁴ ΠΟΥ

²⁵ ΟΙΝ

W.J.d., et al., 2006) Ωστόσο, η οξείδωση των φαινολών είναι πολύ περίπλοκη, σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με τις φαινολικές συνθέσεις και τα επίπεδά τους, και ότι οι ο-διφαινόλες είναι οι πιο οξειδώσιμες. (Sioumis N. , et al., 2005) Εν ολίγοις, οι αναγεννητικές ικανότητες των φαινολών σε συζευγμένη οξείδωση με άλλες ενώσεις και οι μη οξειδωτικές αντιδράσεις αμαύρωσής τους αποτελούν τον κύριο λόγο για το μαύρισμα. Το SO₂, το ασκορβικό οξύ και ορισμένα μέταλλα μετάπτωσης είναι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία. (Zhai H., et al., 2001)

Ο Singleton (1987) συνόψισε τη διαδικασία οξείδωσης στο κρασί και θεώρησε ότι η αναγέννηση των φαινολών εμπλέκεται στη διαδικασία συζευγμένης οξείδωσης και το σύστημα λειτούργησε ως «ρυθμιστικό» στην οξείδωση επειδή οι αναγεννημένες φαινόλες οξειδώνονταν πιο εύκολα από τις αντίστοιχες αρχικές τους, γεγονός που εμποδίζει την πλήρη οξείδωση των αρχικών φαινολών. (Singleton V.L. , 1987) Οι Cheynier, Fulcrand, Guyot, Oszmianski και Moutounet (1995) εξέτασαν τους μηχανισμούς των μείζονων αντιδράσεων που ευθύνονται για το μαύρισμα του γλεύκους σταφυλιών και τις συνέπειες τέτοιων αντιδράσεων για το κρασί σε συστήματα μοντέλων. Αποκάλυψαν ότι οι αντιδράσεις αμαύρωσης στα κρασιά φάνηκαν να σχετίζονται με την περιεκτικότητα σε φλαβανόλη. Η αυτοοξείδωση των φλαβανολών (π.χ. που καταλύονται από Fe²⁺) ήταν μια αντίδραση υπεύθυνη για τον αποχρωματισμό του κρασιού, αλλά οι αυθόρμητες αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού ολιγομερών φλαβαν-3-όλης (προανθοκυανιδίνες) που καταλύονται από οξύ μπορεί να οδηγήσουν σε μεγαλύτερες, λιγότερο διαλυτές έγχρωμες ενώσεις. (Cheynier V. , et al., 1995) Οι Fernández-Zurbano et al. (1995) και οι Fernández-Zurbano, Ferreira, Escudero και Cacho (1998) μελέτησαν τις αλλαγές στις φαινολικές ενώσεις κατά την οξείδωση οκτώ λευκών κρασιών για να διερευνήσουν τους ρόλους των υδροξυκινναμωμικών οξέων και των φλαβανολών στην οξείδωση και το μαύρισμα των λευκών κρασιών, προτείνοντας ότι η περιεκτικότητα σε υδροξυκινναμωμικά οξέα και εστέρες μειώθηκε σημαντικά κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, αλλά ήταν φαινομενικά άσχετη με την έκταση του μαυρίσματος του κρασιού. Ωστόσο, η περιεκτικότητα σε φλαβανόλη των κρασιών βρέθηκε να συσχετίζεται με το βαθμό μαυρίσματος στο τέλος της διαδικασίας οξείδωσης. (Fernández-Zurbano P., et al., 1995) (Fernández-Zurbano P., et al., 1998) Οι Σιούμης, Καλλιθράκα, Μακρής και Κεφαλάς (2006) μελέτησαν την ικανότητα μαυρίσματος των λευκών κρασιών, στα οποία το μαύρισμα προσεγγίστηκε από κινητική σκοπιά και οι προσπάθειες επικεντρώθηκαν στη διερεύνηση εύλογων συσχετίσεων με κύριες οξειδοαναγωγικές πολυφαινόλες, συμπεριλαμβανομένων ουσιών με ένα χαρακτηριστικό ο-διφαινόλης, όπως γαλλικό οξύ, καφταρικό οξύ, 2-S-γλουταθειονυλοκαφταρικό οξύ (γνωστό ως προϊόν αντίδρασης σταφυλιού ή GRP), καφεϊκό οξύ, κατεχίνη και επικατεχίνη. Η ανάλυση παλινδρόμησης μεταξύ των τιμών k και της συγκέντρωσης των μεμονωμένων φαινολών παρείχε ισχυρές ενδείξεις ότι η επικατεχίνη ήταν ο κύριος παράγοντας αμαύρωσης ($r^2 = 0,8033$, $p < 0,01$). (Sioumis N., et al., 2005)

4.3 Μηχανισμοί οξειδωτικού μαυρίσματος του κρασιού

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, οι φαινόλες ιδιαίτερα οι ο-διφαινόλες είναι υπεύθυνες για το οξειδωτικό μαύρισμα του κρασιού. Το ρόδισμα του κρασιού μπορεί να ταξινομηθεί σε ενζυμικό και μη ενζυμικό μαύρισμα ως προς τον μηχανισμό πρωτοβουλίας: το πρώτο εμφανίζεται σχεδόν εξ ολοκλήρου στο γλεύκος σταφυλιών. Το τελευταίο μπορεί να συμβεί τόσο στον μούστο σταφυλιών όσο και στο κρασί, ενώ ως αποτέλεσμα της ζύμωσης και ορισμένων αντιδράσεων επικρατεί στο κρασί. (Sullivan, P. J. , 2002)

Enzymic browning

Η ενζυμική οξείδωση των φαινολών, ιδιαίτερα παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου και πολυφαινολοοξειδάσης (PPO), λαμβάνει χώρα στα πρώιμα στάδια της επεξεργασίας και είναι ευρέως γνωστό ότι προκαλεί μαύρισμα στα τρόφιμα. (Wang Z., 1990) Στα άθικτα κύτταρα των ιστών φρέσκων φρούτων ή λαχανικών, οι φαινόλες που βρίσκονται κυρίως στο κενοτόπιο και οι οξειδοαναγωγάσες που βρίσκονται στο κυτταρόπλασμα δεν μπορούν να συναντηθούν λόγω διαφορετικών συστημάτων κυτταρικής μεμβράνης, ενώ η ενζυμική αμαύρωση θα προκύψει μόλις τα κύτταρα μωλωπιστούν ή τραυματιστούν στον αέρα. (Wang Z., 1990) Οι κύριες οξειδοαναγωγάσες που είναι υπεύθυνες για το μαύρισμα κατά την επεξεργασία των σταφυλιών είναι η PPO και η υπεροξειδάση (POD). (Li H. , et al., 2005)

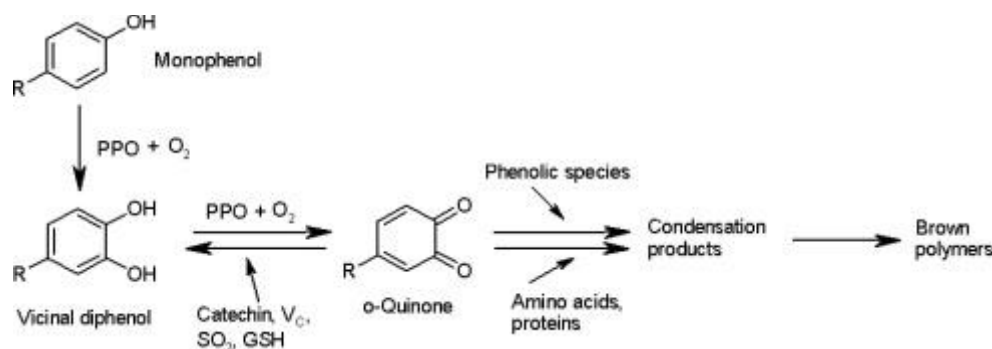
Το PPO είναι ένα ένζυμο που περιέχει χαλκό και ικανό να οξειδώνει υποστρώματα χαρακτηριστικά για την τυροσινάση και τη λακκάση. Η τυροσινάση, που ονομάζεται επίσης κατεχολάση, παράγεται φυσικά στα μούρα σταφυλιού και μπορεί να καταλύσει την οξείδωση των μονοφαινολών και των ο-διφαινολών. (Singleton V.L. , 1987, σσ. 69-87) Ωστόσο, η λακκάση παράγεται από καλούπια και είναι ικανή να οξειδώσει πολλά υποστρώματα, ειδικά το 1,2- και το 1,4-διυδροξυφαινένιο. (Li H., 2000) Το POD είναι ένα ένζυμο που περιέχει Fe^{26} και η δραστηριότητά του εξαρτάται από το διαθέσιμο υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) στο μέσο. Ωστόσο, το μαύρισμα που προκαλείται από το POD φαίνεται ασήμαντο σε φρούτα με λίγες εξαιρέσεις, όπως ο ανανάς, αν και ορισμένοι ερευνητές διαπίστωσαν ότι ενίσχυσε την αποικοδόμηση των φαινολών όταν συνυπάρχουν με PPO. (Robards K., P.D. et al., 1999)

Στο γλεύκος σταφυλιών, το ενζυμικό μαύρισμα συσχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την περιεκτικότητα σε υδροξυλοκινναμικά όπως το καφεοϋλοτρυγικό οξύ (καφταρικό οξύ) και το π-κουμαροϋλοτρυγικό οξύ (κουταρικό οξύ) και προάγεται από τις φλαβανόλες. (Oszmianski J., et al., 1996) Το καφταρικό οξύ ή το π-κουμαρικό οξύ οξειδώνεται από το PPO για να παράγει ο-κινόνες του καφεοϋλοτρυγικού οξέος (CTAQ), που είναι ισχυρά οξειδωτικά και ικανά να οξειδώνουν άλλες ενώσεις του κρασιού για να προκαλέσουν μεγάλες αλλαγές στον τόνο του κρασιού και την ένταση του χρώματος ανάλογα με τις φαινόλες και τις αντιδραστικές καταστάσεις. (Robards K., P.D. et al., 1999) Εν τω μεταξύ, οι ο-κινόνες που παράγονται στην ενζυμική οξείδωση θα συνεχίσουν με περαιτέρω αντιδράσεις σύμφωνα με τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και τις ηλεκτρονικές τους συγγένειες:

²⁶ σίδηρος

1. Πρώτον, η υδροξυλίωση των μονοφαινόλων σε ο-διφαινόλες και των διφαινόλων σε ο-κινόνες συμβαίνει με γρήγορες συζευγμένες οξειδώσεις και οι κινόνες με ένα άλλο μόριο φαινόλης που οδηγεί στον σχηματισμό διμερών ή στην αναγέννηση των αρχικών φαινόλων, η οποία καταλύεται από οξύ (Wang Z., 1990)
2. Οι παραγόμενες κινόνες μπορούν επίσης να πολυμεριστούν και να συμπυκνωθούν με πολλές άλλες ενώσεις (συμπεριλαμβανομένων των φαινολικών και μη φαινολικών ειδών) και τελικά σχηματίζουν καφέ χρωστικές, οι οποίες επιταχύνονται σε υψηλότερο pH (Robards K., P.D. et al., 1999)

Όντας οξειδωτικά, οι ο-κινόνες μπορούν σχεδόν να οξειδώσουν οποιοδήποτε υπόστρωμα με χαμηλότερα δυναμικά όπως άλλες φαινόλες, ασκορβικό οξύ και SO₂, και αυτές οι κινόνες ανάγονται στις αρχικές τους φαινόλες στη διαδικασία. Ως ηλεκτρόφιλα, μπορούν να αντιδράσουν με αμινοπαράγωγα και νερό. Από την άλλη πλευρά, οι ο-κινόνες μπορούν να αντιδράσουν με τις κατάλληλες υδροκινόνες, πιθανώς να υποστούν αντιδράσεις συμπύκνωσης και πολυμερισμού αργά, και να οδηγήσουν σε καφέ χρωστικές



Σχήμα 10: Διαδικασία ενζυμικού μαυρίσματος στο γλεύκος σταφυλιών.

Η γλουταθειόνη²⁷, ωστόσο, θα επηρεάσει τη διαδικασία οξείδωσης του γλεύκους μέσω της αντίδρασης με το CTAQ²⁸ για την παραγωγή 2-S-γλουθαθειονυλ καφταρικών οξέων²⁹. Το GRP δεν μπορεί να οξειδωθεί από την κατεχολάση και θα περιορίσει το οξειδωτικό μαύρισμα σε κάποιο βαθμό, πράγμα που σημαίνει ότι αρκετή GSH στο γλεύκος σταφυλιών μπορεί να παγιδεύσει τις κινόνες που παράγονται κατά την ενζυμική οξείδωση και να μειώσει την ποσότητα των μαύρων χρωστικών. (Toit W.J.d., et al., 2006) Από την άλλη πλευρά, η αλληλεπίδραση μεταξύ κατεχολάσης και SO₂ μπορεί να εμποδίσει την παραγωγή GRP, η οποία θα διατηρήσει πολύ περισσότερο ελεύθερο καφταρικό οξύ και π-κουταρικό οξύ με υψηλό δυναμικό μαύρισμα. Επιπλέον, το GRP είναι έτοιμο για οξείδωση με λακκάση ή CTAQ σε καφέ χρώμα. (Main, G. L. , 1992) Ο χαλκός επίσης αντιδρά με το GSH και ανταγωνίζεται το CTAQ και σε κάποιο βαθμό μειώνει την αποτελεσματική περιεκτικότητα σε GSH και ενισχύει το μαύρισμα του γλεύκους σταφυλιών. (Cheynier V., et al., 1989)

²⁷ GSH

²⁸ calix-4-arene menaquinone-triacid

²⁹ GRP

Γενικά, δεν βλάπτει το τελικό προϊόν όλη η ενζυμική οξείδωση που συμβαίνει στο λευκό γλεύκος σταφυλιών. Για παράδειγμα, η υπεροξυγόνωση του λευκού γλεύκους μειώνει το δυναμικό μαύρισμα του κρασιού με δύο τρόπους: την εξαφάνιση της τυροσινάσης και την εξάντληση των οξειδωσιμων φαινολικών υποστρωμάτων κατά τις αντιδράσεις οξείδωσης. (Ribéreau-Gayon P., et al., 2006) Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κρασί με χαμηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες και υψηλή περιεκτικότητα σε GRP και αυτά τα κρασιά είναι πιο σταθερά από εκείνα τα κρασιά που παράγονται από μη οξειδωμένο χυμό, στα οποία διατηρούνται υψηλές πολυφαινόλες με υψηλό δυναμικό μαύρισμα. Ωστόσο, κατά την επεξεργασία του κόκκινου κρασιού η επίδραση της ενδογενούς ενζυμικής οξείδωσης είναι περιορισμένη, αλλά από την άλλη πλευρά η χημική οξείδωση (μη ενζυμική οξείδωση) επηρεάζει έντονα τη διαδικασία ωρίμανσης του κρασιού. (Cheynier V. , et al., 2000, σσ. 52-56)

Είναι αποδεκτό ότι η κατεχολάση είναι τόσο ευαίσθητη στο SO₂ που μια μικρή ποσότητα θα την απενεργοποιήσει, ενώ η λακκάση είναι πιο δραστική, ευδιάλυτη και ανθεκτική στο SO₂ και μπορεί να υπάρχει στο τελικό κρασί. (Zoecklein, B. W., 2000) Ωστόσο, η συγκέντρωση και η δραστηριότητα του PPO μειώνονται σταδιακά κατά τη διάρκεια της οξείδωσης και με την ανάπτυξη της ζύμωσης και τέτοιων εργασιών όπως το φινίρισμα, η επεξεργασία SO₂ και η παραγωγή αιθανόλης, δεν υπάρχει PPO στο κρασί. (Spagna G. , et al., 2000, σσ. 4619-4627)

Επί του παρόντος, η μελέτη για το ενζυμικό μαύρισμα είναι τόσο βαθιά που οι έλεγχοι που πραγματοποιήθηκαν στην οينوποίηση κατάφεραν να αφαιρέσουν πλήρως την οξειδωτική αλλοίωση και δίνεται πολύ μεγαλύτερη προσοχή στο μη ενζυμικό μαύρισμα που συμβαίνει στα κρασιά, ιδιαίτερα στα λευκά. (Labrousche F. , et al., 2005, σσ. 9993-9998)

Μη ενζυμικό μαύρισμα

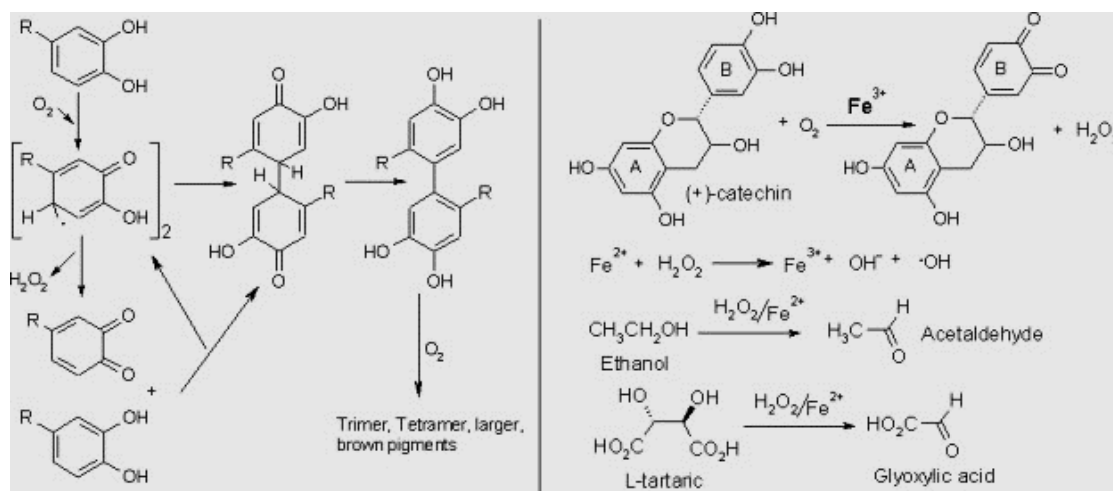
Η μη ενζυμική οξείδωση, που ονομάζεται επίσης χημική οξείδωση, επικρατεί στο κρασί με τα χαρακτηριστικά της αναγέννησης και της αυτοκατάλυσης και μπορεί επίσης να συμβεί μέσω της άμεσης αντίδρασης με το φως. (Main, G. L. , 1992) Οι ο-διφαινόλες, κυρίως περιλαμβανομένου του καφεϊκού οξέος και των εστέρων του, της κατεχίνης, της επικατεχίνης, των ανθοκυανινών και των παραγώγων τους και του γαλλικού οξέος, θεωρούνται ότι είναι οι πιο ευαίσθητες στην οξείδωση στη διαδικασία μη ενζυμικού μαυρίσματος και τα επίπεδα των φλαβαν-3-ολών συσχετίζονται πιο σημαντικά με τον βαθμό μαυρίσματος των περισσότερων λευκών κρασιών. (Saucier C.T., Waterhouse A.L., 1999, σσ. 4491-4494)

Εν συντομία, η μη ενζυμική αμαύρωση στο κρασί μπορεί να προκύψει μέσω πολλών οδών που σχετίζονται με τις φαινόλες, και μία από αυτές είναι η οξείδωση των φαινολών και ο επακόλουθος πολυμερισμός των οξειδωμένων προϊόντων, η πρώτη διαδικασία που καταλύεται από χαλκό και σίδηρο. Άλλες οδοί περιλαμβάνουν αντιδράσεις πολυμερισμού μεταξύ φαινολών και άλλων ενώσεων που υπάρχουν στο κρασί, συμπεριλαμβανομένης της συμπύκνωσης με ακεταλδεΐδη ή γλυοξυλικό οξύ (που προέρχεται από την οξείδωση του τρυγικού οξέος). Ορισμένοι ερευνητές δηλώνουν ότι η συμπύκνωση με ακεταλδεΐδη είναι μια μοναδική αντίδραση, που γενικά υπάρχει στα κρασιά σέρι, καθώς η συνολική συγκέντρωση

ακεταλδεΐδης που παράγεται από ζυμομύκητες φυτών μπορεί να φτάσει τα 300 mg/L κατά τη βιολογική παλαίωση. (Merida J. , et al., 2005, σσ. 1565-1570) Ωστόσο, η οξείδωση της αιθανόλης που καταλύεται από μέταλλα μετάπτωσης ή μέσω συζευγμένης οξείδωσης φαινολών μπορεί επίσης να παράγει κάποια ακεταλδεΐδη στο κρασί. (Sullivan, P. J. , 2002)

Οξείδωση των φαινολών του κρασιού

Κατά τη διαδικασία της μη ενζυμικής οξείδωσης του κρασιού, οι ο-διφαινόλες οξειδώνονται σε ο-κινόνες και μπορεί να παραχθούν ελεύθερες ρίζες ημι-κινόνης, ενώ το οξυγόνο ανάγεται σε H₂O₂. (J.C. Danilewicz , 2003) Οι κινόνες που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ως πρωτογενή προϊόντα είναι ασταθείς και μπορεί να υποστούν περαιτέρω αντιδράσεις. Αυτές οι αντιδράσεις, οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν σχηματισμό χρωστικής, είναι παρόμοιες με εκείνες που λαμβάνουν χώρα στην ενζυμική αμαύρωση παρά τις κινόνες από ενζυμική ή μη ενζυμική οξείδωση, για παράδειγμα, αντιδράσεις συμπύκνωσης για σχηματισμό έγχρωμων προϊόντων με υψηλό μοριακό βάρος ή αντιδράσεις αναγωγής για τη δημιουργία αρχικών φαινολών μέσω της παγίδευσης ατόμων υδρογόνου από άλλες ενώσεις. (Robards K., P.D. et al., 1999)

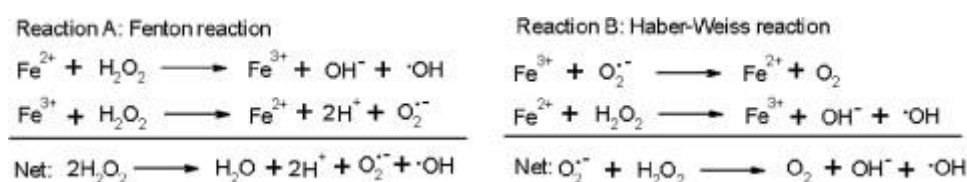


Σχήμα 11: Αντιδράσεις μη ενζυμικής οξείδωσης στο κρασί.

Οι κινόνες μπορούν να συνδυαστούν αυθόρμητα με πυρηνόφιλες ενώσεις (συμπεριλαμβανομένων ορισμένων φαινολλών, σουλφυδρυλικών ενώσεων και αμινών) λόγω της υψηλής ηλεκτρονικής τους συγγένειας και κατά τη διαδικασία τα παραγόμενα διμερή ή πολυμερή μπορεί να αναδιατάξουν τη δομή τους μέσω μιας αντίδρασης μετατροπής παρόμοιας με ενόλη για να σχηματίσουν νέες διφαινόλες. (Zhai H., et al., 2001) Για παράδειγμα, ένα διμερές κινόνης-φαινόλης μπορεί να μετατραπεί σε ένα νέο διμερές διφαινόλης (Σχήμα 12, αριστερά). Επιπλέον, τα παραγόμενα διμερή ή πολυμερή στη συζευγμένη οξείδωση έχουν χαμηλότερα δυναμικά οξειδοαναγωγής από τις αρχικές τους φαινόλες και είναι πολύ πιο εύκολο στην οξείδωση. Αυτές οι αναγεννημένες ο-διφαινόλες θα οξειδωθούν ανανεώσιμα, επιταχύνοντας τελικά τις αντιδράσεις πολυμερισμού των φαινολών. (Boulton R.B., et al., 2001) Εν τω μεταξύ, παράγεται περισσότερο H₂O₂ και περισσότερη αιθανόλη οξειδώνεται σε ακεταλδεΐδη παρουσία μετάλλων μετάπτωσης και ορισμένες

φαινόλες που δεν είναι εύκολο να οξειδωθούν αρχικά, φαίνονται ευαίσθητες στην οξείδωση μέσω της αναδιάταξης της παραπάνω δομής. Ωστόσο, οι Oszmianski et al. (1996) θεώρησε ότι η αναδιάταξη του κατεχινικού οξέος θα μπορούσε να παρεμποδιστεί από ορισμένα πρόσθετα, όπως το πυρίτιο, το βορικό οξύ, το τριχλωριούχο αργίλιο και ο οξικός ψευδάργυρος (II), και δεν θα μπορούσε να συμβεί σε τιμές pH κάτω από 8. Η μη ενζυμική οξείδωση των φαινολών συμβαίνει πολύ γρήγορα υπό αλκαλικές συνθήκες αλλά επίσης λαμβάνει χώρα αργά σε όξινα μέσα όπως το κρασί σε κοινή πίεση και θερμοκρασία, ειδικά εάν υπάρχουν μεταλλικά ιόντα. (Oszmianski J., et al., 1996)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το H₂O₂ μπορεί να σχηματιστεί κατά την οξείδωση των φαινολών του κρασιού, η οποία είναι ευρέως αποδεκτή. Ορισμένοι συγγραφείς αναφέρουν επίσης ότι η κύρια αντιοξειδωτική λειτουργία του SO₂ στο κρασί είναι να αντιδρά με το H₂O₂, περιορίζοντας έτσι την οξείδωση της αιθανόλης και άλλων κορεσμένων υδροξυ-ενώσεων. (Danilewicz J.C. , 2007, pp. 53-60) Αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψη, επειδή το H₂O₂ σε συνδυασμό με ιόντα σιδήρου (Fe²⁺) τείνει να παράγει αντιδραστικά είδη οξυγόνου όπως η ρίζα υδροξυλίου (ρίζα ·OH), η οποία είναι γνωστή ως αντίδραση Fenton. (Waterhouse A.L., et al., 2006, pp. 306-313) Η διαδικασία της αντίδρασης Fenton φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Επί του παρόντος, αν και η αντίδραση Fenton έχει μελετηθεί καλά στην μπύρα, η σημασία της στο κρασί εξετάζεται μόνο τα τελευταία χρόνια. (Laurie V.F. , Waterhouse A.L., 2006, pp. 4668-4673)



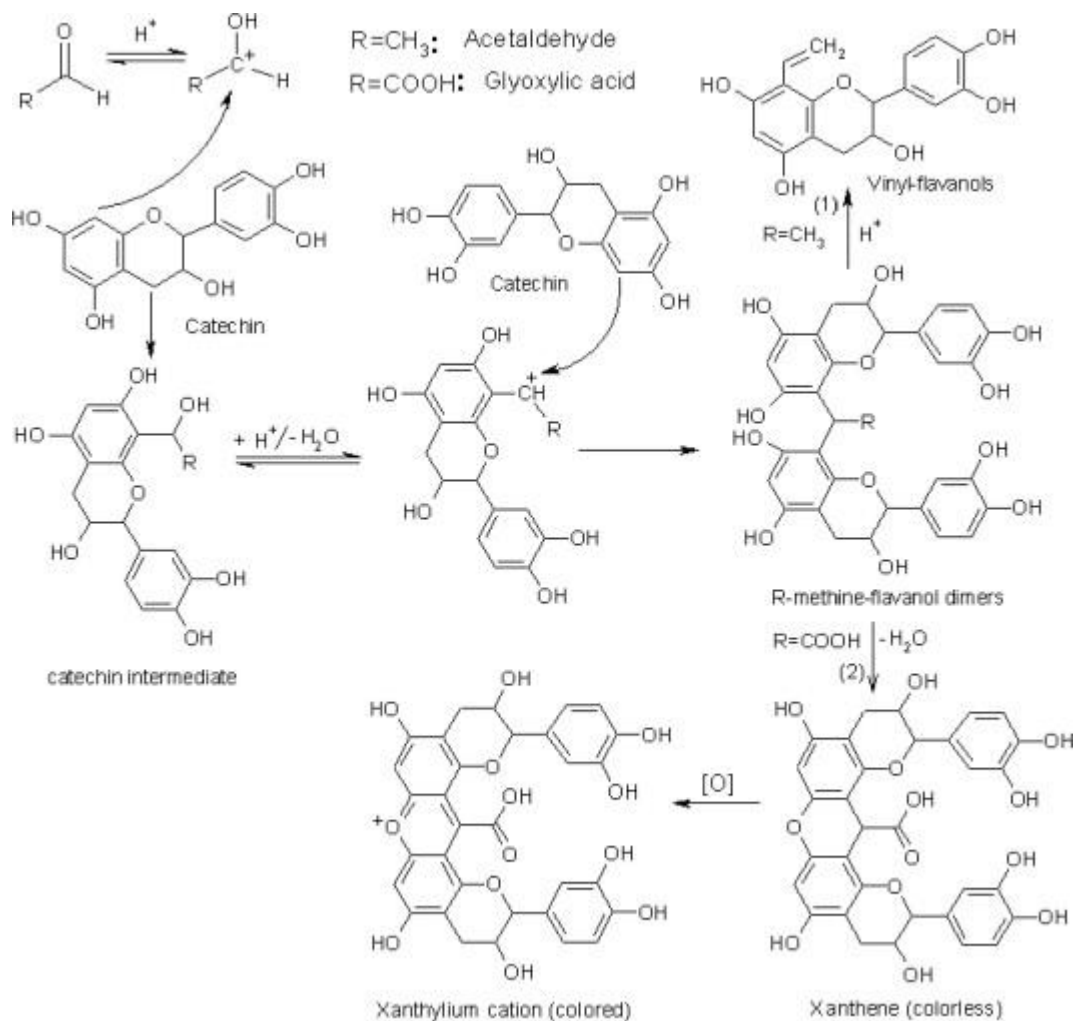
Σχήμα 12: Αντίδραση Fenton.

Η ρίζα υδροξυλίου, ένα ανηγμένο προϊόν οξυγόνου με σύντομη υπάρχουσα ζωή περίπου 10–6 s στο νερό, είναι επί του παρόντος το πιο ισχυρό οξειδωτικό σε δραστικά είδη οξυγόνου και ικανή να οξειδώνει γρήγορα τις περισσότερες οργανικές ουσίες. (Choe E., Min D.B., 2005) Μερικοί συγγραφείς προτείνουν ότι η ρίζα ·OH είναι ικανή να οξειδώσει σχεδόν οποιοδήποτε συστατικό βρίσκεται στο κρασί, σχεδόν σε αναλογία με τις συγκεντρώσεις τους. (Waterhouse A.L., et al., 2006) Ωστόσο, η ρίζα ·OH είναι μη εκλεκτική και αντιδρά μόνο με γειτονικά μόρια λόγω της μικρότερης ακτίνας δράσης της. Έτσι, η αιθανόλη και το τρυγικό οξύ που είναι τα κύρια υποστρώματα λόγω των σχετικά μεγάλων συγκεντρώσεών τους στο κρασί πιθανότατα θα οξειδωθούν από τη ρίζα ·OH για να σχηματίσουν ακεταλδεΐδη και γλυοξυλικό οξύ, αντίστοιχα, και άλλα άφθονα συστατικά του κρασιού όπως η γλυκερίνη, τα σάκχαρα και τα οργανικά οξέα πιθανώς υφίστανται το ίδιο είδος αντιδράσεων οξείδωσης για να δώσουν αντίστοιχα προϊόντα. Αυτά τα αναμενόμενα προϊόντα οξείδωσης, κυρίως αλδεΐδες και κετόνες, είναι καλά πυρηνόφιλα, τα οποία μπορεί να είναι σημαντικά για την ανάπτυξη χρώματος και άλλες αλλαγές στη δομή της τανίνης. (Waterhouse A.L. , et al., 2006)

❖ Ακεταλδεΐδη

Επί του παρόντος, οι χρωματικές αλλαγές κατά τη διάρκεια του ροδίσματος του κρασιού είναι καλά τεκμηριωμένες, αν και η αρωματική αλλοίωση φαίνεται να συμβαίνει πριν από την αλλαγή χρώματος. (Escudero A., et al., 2002, σσ. 325-331) Ταυτόχρονα, η υποβάθμιση της γεύσης κατά τη διάρκεια του ροδίσματος του κρασιού έχει λάβει λίγη προσοχή και λιγότερο στη σχέση μεταξύ των αλλαγών γεύσης και χρώματος στο κρασί. (Ferreira A.C. Silva, et al., 2003, σσ. 4668-4672) Παραδοσιακά, η ακεταλδεΐδη θεωρείται ότι έχει προσβλητική οσμή και γεύση, που φέρνει πικρή και οξειδωμένη γεύση στο κρασί, και αν το επίπεδό της ξεπερνά τα 50 mg/L σε επιτραπέζιο κρασί, σημαίνει ότι το κρασί έχει οξειδωθεί. (Zhai H. , et al., 2001) Ωστόσο, η ακεταλδεΐδη φαίνεται να είναι η τυπική ουσία γεύσης όπως οι ώριμοι ξηροί καρποί σε ορισμένα ξηρά κρασιά σέρι που υποβάλλονται σε βιολογική ή οξειδωτική παλαίωση. Οι Timberlake και Bridle (1976) πρότειναν για πρώτη φορά έναν από τους μηχανισμούς ότι η ακεταλδεΐδη θα μπορούσε να συμβάλει στο σχηματισμό διμερών και τριμερών μεταξύ φλαβονολών (ταννίνες), και αργότερα επιβεβαιώθηκε από άλλους ερευνητές. (Timberlake C.F. , Bridle P. , 1976, σσ. 97-105) Το αποτέλεσμα αυτού αυξάνει το χρώμα της κίτρινης φασματικής περιοχής καθώς αυξάνει τον βαθμό συμπύκνωσης. (Lopez-Toledano A. ,et al., 2004, σσ. 2376-2381) Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ακεταλδεΐδη που υπάρχει στο κρασί προέρχεται από το μεταβολισμό της ζύμης κατά τη ζύμωση ή την τελική βιολογική γήρανση και από την οξείδωση της αιθανόλης που καταλύεται από μέταλλα μετάπτωσης ή μέσω της συζευγμένης οξείδωσης των φαινολών. Η πρώτη οδός στην οποία παράγεται η ακεταλδεΐδη λαμβάνει χώρα κυρίως σε ορισμένα κρασιά όπως τα κρασιά σέρι, και η δεύτερη διαδρομή είναι η πιο σημαντική στα περισσότερα κρασιά.

Η αντίδραση μεταξύ ακεταλδεΐδης και φαινολών πιστεύεται ότι ξεκινά με την πρωτονίωση της ακεταλδεΐδης σε ένα καρβοκατιόν υπό όξινες συνθήκες, ακολουθούμενη από την πυρηνόφιλη προσθήκη της φλαβανόλης (μέσω της θέσης C-6 ή C-8 του δακτυλίου A) στο καρβοκατιόν. Μετά την απώλεια ενός μορίου νερού, το προϊόν προσθήκης αιθανόλης σχηματίζει ένα νέο ενδιάμεσο καρβοκατιόν που προσβάλλεται από μια δεύτερη πυρηνόφιλη μονάδα φλαβανόλης, πιθανώς στη θέση της C-8 για να δώσει ένα διμερές φλαβανόλης συνδεδεμένο με αιθυλεστέρα. Η αντίδραση ξεκινά πάλι από τα νεοσχηματισμένα διμερή, οδηγώντας στο τέλος σε πολυμερή. Με την ακεταλδεΐδη, οι δεσμοί αιθυλίου που δημιουργούνται στα πολυσυμπυκνωμένα πολυμερή φλαβανόλης δεν είναι σταθεροί και διασπώνται σε ολιγομερή βινυλφλαβανόλης. Ωστόσο, οι χρωστικές του ξανθιού δεν έχουν ανιχνευθεί όταν η ακεταλδεΐδη αντιδρά με φλαβανόλες, αλλά το πορτοκαλί χρώμα του αρχικού διαλύματος είναι χαρακτηριστικό του χρωμοφόρου ξανθιού. (Fulcrand H., et al., 2006, σσ. 289-297)



Σχήμα 13: Μηχανισμοί πολυμερισμού φλαβανολών με μεσολάβηση ακεταλδεϋδης και γλυοξυλικού οξέος (Fulcrand H., et al., 2006)

Όπως φαίνεται στα συστήματα μοντέλων και στα κόκκινα κρασιά, θα επιτευχθεί άμεση συμπύκνωση μεταξύ ανθοκυανινών και ταννινών ή κατεχινών για να σχηματιστούν προϊόντα προσθήκης ανθοκυανίνης-ταννίνης και ταννίνης-ανθοκυανίνης, αλλά η αντίδραση είναι πολύ αργή και τα τελικά προϊόντα είναι κίτρινα άλατα ξανθυλίου, τα οποία αλλάζουν πάντα το χρώμα του κόκκινου κρασιού σε πορτοκαλί. (Dueñas M., et al., 2006, σσ. 15-25) Σε σύγκριση με την άμεση συμπύκνωση μεταξύ ανθοκυανινών και ταννινών ή κατεχινών, ο γρήγορος πολυμερισμός μεταξύ τους με τη μεσολάβηση της ακεταλδεΐδης συμβαίνει με αυξημένη ένταση και σταθερότητα χρώματος κρασιού, αλλά περαιτέρω πολυμερισμός με φλαβανόλες προκαλεί αστάθεια, καθίζηση και μειωμένο χρώμα. (Es-Safi N.E., et al., 2002, σσ. 5571-5585) Επιπλέον, η ακεταλδεΐδη μπορεί να σχηματίσει νέους τύπους χρωστικών, όπως η Βιτισίνη Β και άλλες προανθοκυανιδίνες που είναι πιο σταθερές στη λεύκανση του SO₂ και στην επίδραση του pH από τις ελεύθερες ανθοκυανίνες σε συστήματα μοντέλων, που μπορεί να είναι σημαντικά για τη σταθεροποίηση του χρώματος του κρασιού. (Morata A. , et al., 2007, σσ. 1144-1152)

❖ Γλυκοξυλικό οξύ

Το 1996, οι Oszmianski et al. βρήκε ότι σε ένα μοντέλο κρασιού, τα προϊόντα οξείδωσης της οξείδωσης της (+)-κατεχίνης που προκαλείται από τον σίδηρο ήταν άχρωμα ή κίτρινα και οι κίτρινες ενώσεις με περιοχή μέγιστης απορρόφησης στα 440-460 nm. Στη συνέχεια οι (Fulcrand H., et al., 1997, σσ. 223-227) ανέλυσαν και επαλήθευσαν τα δομικά χαρακτηριστικά αυτών των κύριων άχρωμων και κίτρινων ενώσεων και πρότειναν ότι μπορεί να υπάρχει μια δεύτερη οδός αμαύρωσης: όταν υπήρχε σίδηρος, η οξείδωση δεν γινόταν απευθείας στην κατεχίνη, αλλά στο τρυγικό οξύ για να δώσει γλυοξυλικό οξύ. Μόλις σχηματιζόταν το γλυοξυλικό οξύ, αντιδρούσε με δύο μονάδες φλαβονόλης για να σχηματίσει ένα άχρωμο διμερές συνδεδεμένο μέσω γέφυρας καρβοξυ-μεθίνης. Ο μηχανισμός αντίδρασης μοιάζει με αυτόν της προκαλούμενης από την ακεταλδεΐδη συμπύκνωσης και το άχρωμο διμερές σχημάτιζε κίτρινες χρωστικές λόγω αφυδάτωσης που ακολουθείται από μια διαδικασία οξείδωσης. Αργότερα, περισσότερες μελέτες επιβεβαίωσαν τη νέα οδό καστανώματος

Όταν υπήρχε ο χαλκός, τα ίδια φαινόμενα βρίσκονταν και στα μοντέλα κρασιών. Λαμβάνοντας υπόψη τα περιεχόμενα του κρασιού σε σίδηρο και χαλκό και τρυγικό οξύ, η οδός αμαύρωσης μπορεί να είναι σημαντική κατά τη διάρκεια της παλαίωσης του κρασιού, αλλά μέχρι τώρα, οι ειδικοί ρόλοι των ιόντων μετάλλων στο σχηματισμό κατιόντων ξανθυλίου δεν είναι ξεκάθαροι. Οι Clark et al. (2003) διερεύνησαν την επίδραση του χαλκού στην αντίδραση μεταξύ (+)-κατεχίνης και γλυοξυλικού οξέος σε ένα λευκό μοντέλο κρασιού. Πρότειναν ότι ο χαλκός αύξησε τα συνολικά επίπεδα της διμερούς κατεχίνης που συνδέεται με καρβοξυ-μεθίνη και της χρωστικής κατιόντος ξανθυλίου, τα οποία επιτάχυναν τη γεφύρωση δύο μονάδων κατεχίνης από το γλυοξυλικό οξύ, αλλά δεν παρατηρήθηκε ενίσχυση του χαλκού όταν η ακεταλδεΐδη αντικατέστησε το γλυοξυλικό οξύ στην αντίδραση, που πιθανότατα οφειλόταν στις όξινες ομάδες του γλυοξυλικού οξέος. Μια μελέτη έπειτα σε μοντέλο κρασιού προτείνει ότι η (-)-κατεχίνη είναι ελαφρώς πιο δραστική με το γλυοξυλικό οξύ από την (+)-κατεχίνη, ωστόσο, τα κατιόντα ξανθυλίου που παράγονται από την (-)-κατεχίνη απορροφούν δύο φορές πιο ισχυρά στα 440 nm από αυτά που προέρχονται από (+)-κατεχίνη. (Labrousche F., et al., 2005, σσ. 9993-9998)

Εκτός από το γλυοξυλικό οξύ και την ακεταλδεΐδη, η φουρφουράλη και η 5-(υδροξυμεθυλ)φουρφουράλη (HMF), τα οποία είναι προϊόντα αφυδάτωσης σακχάρων που σχηματίζονται κατά την επεξεργασία και αποθήκευση τροφίμων που προέρχονται από σταφύλι, μπορούν επίσης να αντιδράσουν με φλαβονόλες για να σχηματίσουν χρωστικές ξανθυλίου ή μαύρα ιζήματα. Η αντίδραση φαίνεται πιο γρήγορη με τη φουρφουράλη από ό,τι με το HMF. (Es-Safi N.E., et al., 2000, σσ. 5946-5954) Ωστόσο, παρουσία ανθοκυανινών, όπως στα κόκκινα κρασιά, αυτές οι αλδεΐδες (ακεταλδεΐδη, γλυοξυλικό οξύ, φουρφουράλη και HMF) αλληλεπιδρούν με τις ανθοκυανίνες για να δώσουν πιο σταθερές έγχρωμες ενώσεις, οι οποίες έχουν τεκμηριωθεί καλά σε διάλυμα μοντέλου και κρασιά. Αλλά κατά την αποθήκευση και την παλαίωση του κρασιού, διαφορετικές από τις αντιδράσεις που προκαλούνται από την ακεταλδεΐδη, στις οποίες η συμμετοχή των φλαβονολών φαίνεται να συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στη σταθερότητα του χρώματος του κρασιού, οι αντιδράσεις που

προκαλούνται από το γλυοξυλικό οξύ, τη φουρφουράλη και το HMF, είναι κυρίως υπεύθυνες για άχρωμες και κιτρινωπές ενώσεις που είναι πιο σημαντικές για τη μείωση στο μαύρισμα και στη στυπτικότητα παρά στη σταθερότητα του χρώματος. (Es-Safi N.E., et al., 2002)

Άλλοι πιθανοί μη ενζυμικοί μηχανισμοί αμαύρωσης

Εκτός από τις κύριες μη ενζυμικές φαινόλες που εμπλέκονται στο μαύρισμα του κρασιού, οι ακόλουθοι χημικοί μηχανισμοί μπορεί επίσης να εμφανιστούν στην οينوποίηση. Οι κύριες μη ενζυμικές αντιδράσεις οξειδωσης που συμβαίνουν κατά τη θέρμανση ή την αποθήκευση του χυμού σταφυλιού είναι η καραμελοποίηση και η αντίδραση Maillard, με τη θερμοκρασία να τις επηρεάζει περισσότερο. (Buglione M., Lozano J., 2002, σσ. 1538-1543) Η καραμελοποίηση μπορεί να συμβεί με τους υδατάνθρακες, αλλά απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που θα υποβάλλονταν συνήθως τα προϊόντα κατά τη διανομή και την αποθήκευση. Στο κρασί, η καραμελοποίηση συμβαίνει κατά την παραγωγή ψημένου σέρι και κατά την υπερβολική παστερίωση των γλυκών κρασιών. Ομοίως, τόνοι καφέ που προέρχονται από την καραμελοποίηση μπορεί να υπάρχουν σε κόκκινα και λευκά κρασιά που έχουν οينوποιηθεί από σταφιδωμένα μούρα. (Zoecklein B.C., et al., 1995) Η αντίδραση Maillard, μια αντίδραση που περιλαμβάνει συμπύκνωση αναγωγικών σακχάρων με αμινοξέα και πρωτεΐνες, η οποία συζητήθηκε προηγουμένως, εμφανίζεται στα τρόφιμα κατά την επεξεργασία και το μαγείρεμα, ακόμη και κατά την αποθήκευση. Από όσο γνωρίζουμε, αν και η αντίδραση Maillard έχει βρεθεί στην μπύρα και σε άλλα τρόφιμα, υπάρχουν ελάχιστα υποστηρικτικά στοιχεία για την εμφάνισή της στο μαύρισμα του κρασιού. Ωστόσο, επειδή το κρασί περιέχει τα απαραίτητα υποστρώματα αντίδρασης Maillard όπως αμινοξέα, πρωτεΐνες και αναγωγικά σάκχαρα, δεν πρέπει να παραβλέπεται η πιθανότητα εμφάνισής του. Επιπλέον, ορισμένες συνθήκες μπορεί να προάγουν την αντίδραση Maillard όταν τα κρασιά παρασκευάζονται με χρήση τεχνολογιών όπως η θερμοβιοποίηση (θέρμανση των σταφυλιών) και η εμφιάλωση σε υψηλή θερμοκρασία. (Ribéreau-Gayon P., et al., 2006) Πολλές πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι ένας μεγάλος αριθμός πτητικών ενώσεων που ευθύνονται για το τυπικό άρωμα ή τα αρώματα παλαίωσης ορισμένων γλυκών φυσικών κρασιών φαίνεται να συνδέονται με χημικές αντιδράσεις όπως η Maillard μεταξύ σακχάρων και αμινοξέων. (Marchand S. , et al., 2002, σσ. 6160-6164) Από την άλλη πλευρά, τα ακόρεστα λιπίδια ή σύνθετα λιπίδια που υπάρχουν φυσικά στο κρασί περιέχουν ακόρεστα λιπαρά οξέα, τα οποία είναι ευαίσθητα στην οξείδωση από το μοριακό οξυγόνο. Οι Vivas, Bourgeois, Glories και Vitry (1995) ανέφεραν ότι η αυτοοξείδωση αυτών των ακόρεστων λιπαρών οξέων στο κρασί μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό υπεροξειδίων που μετατρέπονται σε ενώσεις που προκαλούν δυσάρεστες γεύσεις. (Vivas N. , et al., 1995, σσ. 49-58)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα οξειδωτικά φαινόμενα αμαύρωσης που εμφανίζονται στην οينوποίηση μπορούν να ταξινομηθούν σε ενζυμικό και μη ενζυμικό μαύρισμα και η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ τους έγκειται στον ρυθμό παραγωγής κινόνης ή στον ρυθμό αντίδρασης αμαύρωσης που λαμβάνει χώρα. Το ενζυμικό μαύρισμα είναι πολύ πιο γρήγορο, στο οποίο το PPO είναι ο εκκινητής των αντιδράσεων ενζυμικής οξείδωσης και οι ακόλουθες

αντιδράσεις πολυμερισμού που προκαλούνται από κινόνες οδηγούν σε καφέ χρωστικές με υψηλότερο μοριακό βάρος, αν και η μοριακή απορρόφηση εξαρτάται από τους τύπους προϊόντων. (Robards K., et al., 1999, pp. 401-436) Ωστόσο, κατά τη διαδικασία του μη ενζυμικού μαυρίσματος, οι αντιδράσεις της οξείδωσης των φαινολών στις κινόνες είναι πολύ αργές λόγω της χαμηλής τιμής pH των κρασιών, ανάλογα πάντα με την παρουσία σιδήρου και χαλκού, αν και είναι γρήγορες σε αλκαλικό μέσο. Μια πρώιμη μελέτη έδειξε ότι, όταν ο σίδηρος και ο χαλκός αφαιρούνταν πιθανώς από ένα κρασί με τη χρήση σιδηροκυανιούχου καλίου, το κρασί σχεδόν δεν απορροφούσε οξυγόνο ή απορροφούσε εξαιρετικά αργά. Όταν ανανεώθηκε ο χαλκός και ο σίδηρος στο κρασί επεξεργασίας, η ειδική κατανάλωση οξυγόνου αυξήθηκε σημαντικά. Πολυάριθμες πρόσφατες βιβλιογραφικές μελέτες έχουν επιβεβαιώσει το συμπέρασμα ότι ορισμένα μέταλλα μεταπτώσεως, ειδικά ο χαλκός και ο σίδηρος, που καταλύουν την οξείδωση είναι μεγάλης σημασίας κατά τη διαδικασία μη ενζυμικής αμαύρωσης του κρασιού χωρίς χαλκό και σίδηρο. Η «αυτοοξείδωση» του κρασιού φαίνεται να είναι το καταλυτικό αποτέλεσμα από τα μέταλλα μετάπτωσης. (Benítez P., et al., 2002, σσ. 785-791)

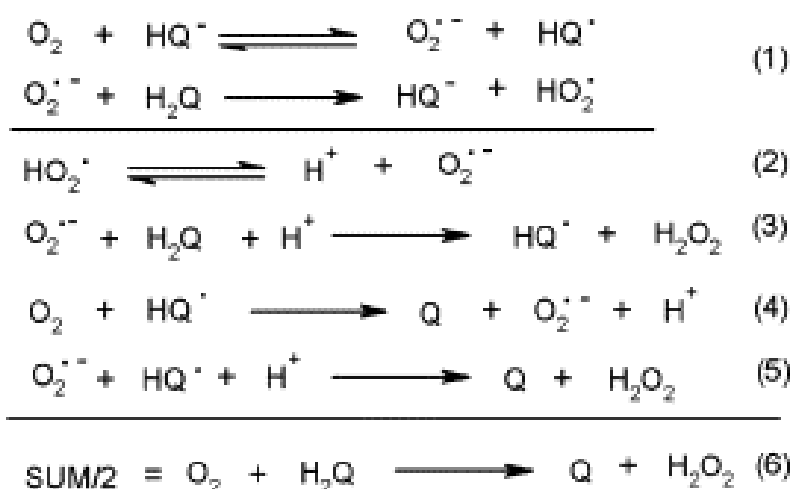
4.4 Κεντρικοί ρόλοι των μετάλλων στη μη ενζυμική οξείδωση του κρασιού

Ενεργοποίηση οξυγόνου στο κρασί

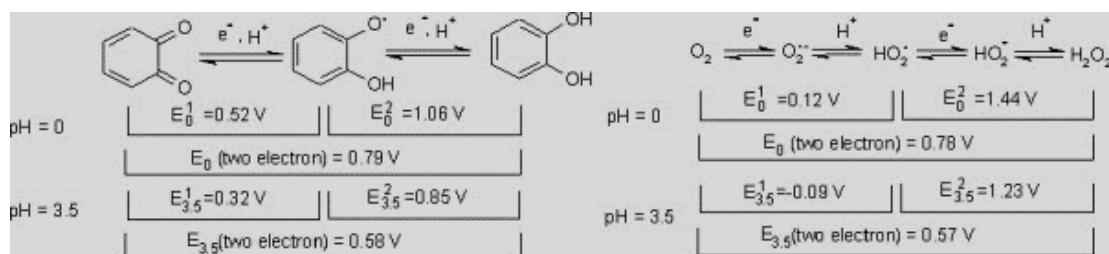
Μια αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων από αναγωγικά είδη σε οξειδωτικά είδη, και εάν η αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να συμβεί ή να πραγματοποιηθεί πλήρως, και τα δύο εξαρτώνται από τη δυσκολία της μεταφοράς ηλεκτρονίων ή από τα δυναμικά (EH) αυτών. Το EH θεωρείται ως σημαντικό κριτήριο για την αξιολόγηση μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής που εμφανίζεται, της διαδοχής της αντίδρασης και του επιπέδου απόδοσης. Παραδοσιακά, τα τυπικά δυναμικά περιγράφονται ως δυναμικά όταν η τιμή του pH είναι 0 και η μοριακότητα της διαλυμένης ουσίας ισούται με 1, τα οποία γενικά συμβολίζονται με E0. Ωστόσο, προκειμένου να αντισταθμιστούν οι επιδράσεις από την ιοντική ισχύ και τις παρενέργειες στις μορφές EH, οι έρευνες προτείνουν την υιοθέτηση δυνητικών υπό όρους (ή τυπικών δυναμικών) για την αντικατάσταση τυπικών δυναμικών στον υπολογισμό των πραγματικών δυναμικών. (Pi Y., 1987) Σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst, το δυναμικό εξαρτάται όχι μόνο από την αναλογία των οξειδωτικών ειδών προς τα αναγωγικά είδη σε ένα διάλυμα, αλλά και από το pH, καθώς και από την επίδραση της θερμοκρασίας και της ιοντικής συγκέντρωσης. (Li H., et al., 2005) Στο κρασί, υπάρχουν πολλά ζεύγη ηλεκτρονίων οξείδωσης-αναγωγής, όπως κινόνες-φαινόλες, O₂-H₂O₂, O₂-H₂O, θειικά-θειώδη, ακεταλδεΐδη-αιθανόλη, οξική-ακεταλδεΐδη, πυροσταφυλικό-γαλακτικό, φουμαρικό-οξαλικό άλας, , Cu²⁺-Cu⁺ και Fe³⁺-Fe²⁺ που παράλληλα με το pH μπορεί να επηρεάσουν τις τιμές EH ορισμένων ζευγών και να αλλάξουν τη σταθερότητά τους. (Álamo M., et al., 2006, σσ. 223-228)

Η διεργασία της κατεχόλης που οξειδώνεται σε κινόνη, μαζί με αυτή του οξυγόνου που ανάγεται σε H₂O₂ και άλλα δραστικά είδη οξυγόνου, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Στους 298 K, pH 0 και pH 3,5, τα αντίστοιχα δυναμικά μείωσης δίνονται στο παρακάτω σχήμα. Σε

pH 3,5, το δυναμικό δύο ηλεκτρονίων της κινόνης-κατεχόλης είναι 0,58 V, το O₂-H₂O₂ είναι 0,57 V, συνδυάζοντας τις δύο εξισώσεις ημι-αντίδρασης, όπως μπορούμε να δούμε, ΔE_{3,5} = -0,01 V. Σύμφωνα με την εξίσωση ελεύθερης ενέργειας ΔrGm = -nFΔE, οι μεταβολές της ενέργειας ελεύθερης αντίδρασης είναι: ΔrGm = 1,93 kJ mol⁻¹ > 0, που σημαίνει ότι η αντίδραση δεν μπορεί να συμβεί στη θερμοδυναμική. Η μελέτη για την οξειδωση του καφεϊκού οξέος και των παραγώγων τους δίνει επίσης τα ίδια αποτελέσματα. (Hariot P., et al., 1996, σσ. 169-176) Αυτό υποδηλώνει ότι το H₂O₂ δεν μπορεί να οξειδώσει την κατεχόλη απευθείας κάτω από τις παραπάνω συνθήκες, ενώ μπορεί να εμπλέκεται έμμεσα επειδή είναι ο πρόδρομος για τη δημιουργία της ρίζας ·OH, η οποία μπορεί να είναι ένας ισχυρός εκκινητής της οξειδωσης του κρασιού. Ο Danilewicz (2003) θεώρησε ότι ο λόγος γι' αυτό οφειλόταν στη δυσκολία της πρώτης αντίδρασης που έλαβε χώρα στη θερμοδυναμική, έχοντας ΔE_{3.5} = -0.94 V, ΔrGm = 90.70 kJ mol⁻¹ > 0. Πολλές βιβλιογραφικές αναφορές δείχνουν επίσης ότι Οι φαινόλες στο κρασί δεν μπορούν να αντιδράσουν άμεσα με το οξυγόνο και η παρουσία σιδήρου και χαλκού είναι απαραίτητη. (Danilewicz J.C., 2003, σσ. 73-85)



Σχήμα 14: Αυτοοξειδωση των κατεχολών του κρασιού (H₂Q) ³⁰



Σχήμα 15: Πρώτο, δεύτερο και αναγωγικό δυναμικό δύο ηλεκτρονίων του συστήματος 1,2-βενζοκινόνης/κατεχόλης και του συστήματος οξυγόνου/υπεροξειδίου του υδρογόνου (Danilewicz J.C., 2003)

³⁰ Main, G. L. (1992). Juice fining treatments to reduce browning and use of sulfur dioxide in white wine production. Ph.D. Thesis, University of Arkansas, AR, United States.

Αυτή η άμεση αντίδραση μεταξύ οξυγόνου και φαινολών δεν μπορεί να συμβεί ή είναι εξαιρετικά αργή σε όξινο μέσο, οφείλεται κυρίως στη δυσκολία της στη θερμοδυναμική, ενώ ορισμένα μέταλλα μετάπτωσης, ιδιαίτερα ο σίδηρος και ο χαλκός, μπορούν να αλλάξουν τις οδούς αντίδρασης, να μειώσουν την ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται από την αντίδραση και να αυξήσουν το ρυθμό αντίδρασης παίζοντας μεγάλο ρόλο στην υπέρβαση της έναρξης της πρώτης αντίδρασης. (Σχήμα 15)

Σίδηρος και ιόντα μετάλλων στο κρασί

Στο κρασί, ιόντα μεταβατικών μετάλλων όπως ο σίδηρος και ο χαλκός είναι ευρέως παρόντα, των οποίων η μόλυνση σχετίζεται κυρίως με τον εξοπλισμό του εδάφους και της οινοποίησης. (Lasanta C. ,et al., 2005, σσ. 3477-3486) Με την αυξανόμενη χρήση μονάδων ανοξειδωτού χάλυβα, τα επίπεδα των μετάλλων μεταπτώσεως στο κρασί μειώνονται σημαντικά και τα τυπικά κρασιά περιέχουν μέσα επίπεδα σιδήρου σε τιμές περίπου 0–5 mg/L και χαλκού σε τιμές περίπου 0,1–0,3 mg/L. (Li H. , et al., 2005) Ωστόσο, μπορεί να προκαλέσουν οξειδωτική αλλοίωση σε χαμηλή συγκέντρωση. Εκτός από τις συγκεντρώσεις τους, οι σημερινές μορφές και οι προδιαγραφές του χαλκού και του σιδήρου στο κρασί είναι οι πιο πιθανοί παράγοντες που οδηγούν στο μαύρισμα του κρασιού. Το ιόν σιδήρου (Fe^{3+}) που υπάρχει στο κρασί δεν είναι σε ελεύθερη μορφή αλλά σχεδόν σε σύνθετη μορφή με άλλες ενώσεις, και το ιόν σιδήρου (Fe^{2+}) μπορεί επίσης να σχηματίσει σύμπλοκο στο κρασί, αλλά το σύμπλοκο είναι πιο εύκολο να ιονιστεί. Το ότι ο περισσότερος σίδηρος υπάρχει σε σύνθετη μορφή στο κρασί είναι σημαντικό για την κατανόηση της χημείας του μαυρίσματος του κρασιού. (Scollary, G. R. , 2002)

Η συμπλοκοποίηση μειώνει το pH του συστήματος λόγω της απελευθέρωσης ιόντος υδρογόνου (H^+), και με αυξημένο pH, προωθείται και μειώνεται το δυναμικό μείωσης του ζεύγους Fe^{3+} – Fe^{2+} . Αν και η διαλυτότητα της σύμπλοκης ένωσης των πολυφαινολών που σχετίζονται με τα μεταλλικά ιόντα μειώνεται με το βαθμό υποκατάστασης και μπορεί να σχηματίσει κατακρήμνιση, το αρχικό pH για την καθίζηση ποικίλλει ανάλογα με τα μεταλλικά ιόντα. Υπό βασικές συνθήκες, αφενός, οι φαινόλες είναι ασταθείς και οξειδώνονται πιο εύκολα σε κινόνες με την απώλεια του συνδέτη υδροξυβενζολίου και, αφετέρου, τα ιόντα σιδήρου σχηματίζουν σε μεγάλο βαθμό υδροξείδιο του σιδήρου για να καθιζάνουν μέσω αντιδράσεων υδρόλυσης στις οποίες ο συντονιστικός δεσμός σπάει. (Yang X. , et al., 2003)

Σε όξινα υδατικά διαλύματα, αν και τα περισσότερα Fe^{3+} και Fe^{2+} υπάρχουν σε μορφή υδατινού συμπλόκου (δηλ. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ και $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, αντίστοιχα), το $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ αντιδρά μόνο με το οξυγόνο σε χαμηλή ταχύτητα λόγω της αδυναμίας στη θερμοδυναμική. Ωστόσο, τα μόρια του νερού είναι εύκολο να αντικατασταθούν από άλλους ισχυρότερους συνδέτες όπως υδροξυλομάδες, που μπορούν να δεσμεύσουν σίδηρο. Οι ποσότητες και η θέση των υδροξυλομάδων πάνω τους επηρεάζουν επίσης τη συμπλοκοποίηση. (Andjelkovic M. ,et al., 2006)

Καθώς ορισμένες φαινόλες χηλώνονται με Fe^{3+} , συμβαίνουν επίσης αντιδράσεις οξειδωσης-αναγωγής: οι φαινόλες οξειδώνονται σε αντίστοιχες κινόνες και το Fe^{3+} ανάγεται σε Fe^{2+} (Σχήμα 12). Όσο χαμηλότερες είναι οι τιμές του pH των μέσων, τόσο ισχυρότερη είναι η αναγωγική ισχύς των φαινολών. Έτσι, η συμπλοκοποίηση μειώνει το δυναμικό του Fe^{3+} – Fe^{2+} , σε κάποιο βαθμό, σταθεροποιεί την κατάσταση οξειδωσης του Fe^{3+} και αυξάνει τη αναγωγική ισχύ του Fe^{2+} , γεγονός που δείχνει ότι οι οργανικοί συνδέτες που υπάρχουν στο κρασί εξασφαλίζουν τη γρήγορη οξείδωση του Fe^{2+} . Ως αποτέλεσμα, παρουσία οξυγόνου, το οξυγόνο ανάγεται σε H_2O_2 και το Fe^{2+} επανασοξειδώνεται σε Fe^{3+} , το οποίο ενισχύει τους κύκλους οξειδωσης-αναγωγής του Fe^{3+} – Fe^{2+} ή την κινητικότητα του σιδήρου στη διαδικασία οξείδωσης. (Danilewicz JC., 2003)

Επιπλέον, όταν το ιόν σιδήρου καθώς και οι σύνθετες ενώσεις του είναι παρόν με H_2O_2 σε ένα διάλυμα, λαμβάνει χώρα η αντίδραση Fenton και παράγει ισχυρή οξειδωτική ρίζα $\cdot\text{OH}$. Σε όξινο μέσο, η παραγωγή της ρίζας $\cdot\text{OH}$ γίνεται εύκολη, αλλά λόγω του περιορισμού των συνθηκών αντίδρασης, ο σίδηρος (IV) μπορεί να σχηματιστεί σε ουδέτερο μέσο. Διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου και H_2O_2 θα παράγουν διαφορετικές ρίζες. Όταν υπάρχουν χηλικοί παράγοντες, οι παραπάνω αντιδράσεις θα αλλάξουν: ορισμένοι παράγοντες επιταχύνουν την αντίδραση Fenton, αλλά άλλοι μπορεί να κάνουν το αντίθετο. Από την άλλη πλευρά, ο χαλκός μπορεί επίσης να αντιδράσει με το H_2O_2 για να παράγει ρίζα $\cdot\text{OH}$, η οποία φαίνεται πολύ πιο ισχυρή από τον σίδηρο στην αντίδραση. Εκτός από την παραγωγή της ρίζας $\cdot\text{OH}$, μπορεί να εμπλέκονται και ορισμένα άλλα οξειδωτικά. Το ίχνος χαλκού θα προωθούσε την καταλυτική ικανότητα του σιδήρου στο κρασί.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Μέθοδος οξειδωτικής αμαύρωσης

20 mL λευκού οίνου «Βοστιλίδι» φιλτράρονται με φαρμακευτικό βαμβάκι και τοποθετούνται σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο των 22 mL. Κατόπιν τοποθετείται 0,05 mL διαλύματος TCA αρχικής συγκέντρωσης 1,83 mM (= 300mg/L), το οποίο αποτρέπει οποιαδήποτε μικροβιακή ανάπτυξη στα δείγματα. Επιπλέον τοποθετούνται συγκεκριμένες ποσότητες υδροαποσταγμάτων από θρούμπα (w3) και θυμάρι (w6), ώστε να προκύψουν δείγματα με τις εξής συγκεντρώσεις σε υδροαποστάγματα 0%, 3%, 5%, 8%, για το κάθε ένα ξεχωριστά. Τα δείγματα έπειτα τοποθετούνται σε υδατόλουτρο με $T = 55.0 \pm 0.2$ °C, στο σκοτάδι (η θερμοκρασία ελέγχεται συχνά). Για το χρονικό διάστημα 60 ημερών λαμβάνονται δείγματα τις εξής μέρες: 0, 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60. Μόλις τα δείγματα αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος, τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο όπου μετρίεται η απορρόφηση στα 420nm, 520nm και 620nm. Πρωτού μετρήσουμε την απορρόφηση των δειγμάτων, πρέπει πρώτα να μηδενίσουμε το φασματοφωτόμετρο με 12% αιθανόλη και pH 3.0. Η ρύθμιση του pH στο 3 γίνεται με διάλυμα McIlvaine buffer).

2. Διαλύματα

Mcllvaine buffer: disodium phosphate (Na_2HPO_4)/ citric acid system

Ζυγίζονται 14,19 g από Na_2HPO_4 ($M_r=141,96\text{g/mol}$) και διαλύονται σε απιονισμένο νερό έως τα 500 ml, ώστε να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης 0,2M. Όταν το διάλυμα είναι έτοιμο, αποθηκεύεται στο ψυγείο σε γυάλινο δοχείο.

Στη συνέχεια ετοιμάζεται το citric acid σε συγκέντρωση 0,1M. Ζυγίζονται 9,6062 gr κιτρικού οξέος, τα οποία διαλύονται σε απιονισμένο νερό έως τα 500 ml. Εφόσον είναι έτοιμο, τοποθετείται και αυτό στο ψυγείο σε γυάλινο δοχείο.

Mixing table for obtaining 20 mL of Mcllvaine buffer		
pH	0,2 M Na_2HPO_4 (mL)	0,1 M citric acid (mL)
2,2	0,4	19,6
2,4	1,24	18,76
2,6	2,18	17,82
2,8	3,17	16,83
3	4,11	15,89

12% EtOH in Mcllvaine buffer pH 3.0

Μεταφέρουμε 24 mL EtOH 99,9%, σε ογκομετρική φιάλη των 200 mL ή 20 ml buffer pH 3,0 + 15,6 ml απιονισμένο νερό.

Χρωματόμετρο

Με την ίδια διαδικασία μετράμε την αλλαγή που πραγματοποιείται με την πάροδο του χρόνου στο χρώμα του οίνου, με τη βοήθεια του GE Lab Lovibond (χρωματόμετρο). Συλλέγουμε τις μετρήσεις από L^* , a^* , b^* για το κάθε δείγμα ξεχωριστά.

3. Υλικά και οργανολογία

Στα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω εξοπλισμός:

1. Ζυγός
2. Αναδευτήρας
3. Ποτήρια ζέσεως
4. Ογκομετρικές φιάλες
5. Κυψελίδες
6. Πιπέτες
7. Αντιδραστήριο F. Collin
8. Gallic acid 1000 ppm
9. Ανθρακικό Νάτριο (Na_2CO_3) 20% w/v
10. Αιθανόλη 12%
11. Φασματοφωτόμετρο

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι:

1. Follin Collin (τα παίρνουμε έτοιμα από το εργαστήριο)
2. Διάλυμα (Na_2CO_3) 20% w/v
3. Πρότυπο διάλυμα γαλλικού οξέος

3.1 Διάλυμα (Na_2CO_3) 20% w/v

Για την Παρασκευή του Ανθρακικού Νατρίου (Na_2CO_3) 20% w/v αρχικά μηδενίζουμε το ζυγό με το ποτήρι ζέσεως και έπειτα προσθέτουμε ακριβώς 10 γραμμάρια άνυδρου Na_2CO_3 . Στη συνέχεια προσθέτουμε μαγνήτη και μία κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου νερού και σε χαμηλές στροφές αφήνουμε το διάλυμα να ομογενοποιηθεί. Όταν είναι έτοιμο το μεταφέρουμε σε ογκομετρίη φυάλη των 50 ml και συμπληρώνουμε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

3.2 Διάλυμα γαλλικού οξέος 1mg/L

Για την Παρασκευή γαλλικού οξέος συγκέντρωσης 1mg/L, 10 mg γαλλικού οξέος διαλύονται σε 10 ml αιθανόλης 12% σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml.

3.3 Κρασί βοστυλιδι Κεφαλονιάς

Η ποικιλία Βοστυλίδι εμπεριέχει τη λευκή ή την ασπρορομπόλα. Είναι ίσως η πιο εκλεκτή ελληνική ποικιλία σταφυλιού που δίνει και το όνομά της στο κρασί της. Είναι ποικιλία πρώιμη, ανθεκτική στην ξηρασία και προσαρμόζεται εύκολα σε φτωχά εδάφη. Είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στον περονόσπορο. Συμμετέχει, με άλλες ποικιλίες, στην παρασκευή του Ζακυνθινού οίνου Verdea ενώ ως ποικιλιακός οίνος διακρίνεται για το χαρακτηριστικό, κομψό άρωμα και τον υψηλό αλκοολικό τίτλο.

Όπως είναι γνωστό, συνδέεται κατά κύριο λόγο με την Κεφαλονιά, όντας η μόνη με Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης. Ωστόσο, καλλιεργείται σε μικρές ποσότητες και στα άλλα νησιά του Ιονίου, όπως Κέρκυρα, Ιθάκη και φυσικά στη Ζάκυνθο, όπου αποτελεί ένα

μικρό κομμάτι των λευκών καλλιεργούμενων ποικιλιών (κυριαρχούν η Σταφίδα και οι ποικιλίες Σκιαδόπουλο και Παύλος). Επίσης, το Βοστιλίδι καλλιεργείται και σε ορισμένες ημιορεινές περιοχές της δυτικής Ελλάδας (Πρέβεζα, Αχάια κ.λπ.).

Το Βοστιλίδι ευδοκμεί σε σχετικά φτωχά εδάφη με ασβεστόλιθο, σε ημιορεινές πλαγιές που ευνοούνται από το μικροκλίμα της εγγύτητας με τη θάλασσα, με τις θερμές ημέρες του καλοκαιριού να εξισορροπούνται από τη βραδινή δροσιά και βεβαίως τις μπόλικες χειμωνιάτικες βροχές. Τέτοιες τοποθεσίες, κατά γενική ομολογία, έχουν να προσφέρουν τα Ιόνια νησιά. Τα αμπέλια Βοστιλίδι έχουν χαμηλές προς μέτριες στρεμματικές αποδόσεις, δίνουν ρώγα μετρίου μεγέθους, λεπτόφλουδη με ξανθοπράσινο χρώμα και ωριμάζουν προς τα τέλη Αυγούστου, ενώ είναι ευαίσθητα σε ασθένειες (πχ. βοτρυτής) και σχετικά ανθεκτικά στην ξηρασία.

Το Βοστιλίδι δίνει χρώμα ανοιχτό χρυσοπράσινο, με μεταλλική οξύτητα και ιδιαίτερα αρώματα που περιλαμβάνουν εσπεριδοειδή, ροδάκινο, κίτρο, μήλο κ.ά. Η γεύση της «γεμίζει» και δροσίζει, διατηρώντας διάρκεια επίγευσης. Είναι τόσο ξεχωριστή που εξακολουθεί να εντυπωσιάζει κάθε οινογνώστη, επιβεβαιώνοντας επάξια τη φήμη της ως εμβληματική ποικιλία των Επτανήσων.



Εικόνα 6: Βοστιλίδι Λευκό Ξηρό 750ml ³¹

³¹ <https://www.skroutz.gr/s/25328541/%CE%9A%CF%84%CE%AE%CE%BC%CE%B1-%CE%A3%CF%86%CF%85%CF%81%CE%AE-%CE%9C%CE%B7%CE%BB%CE%B9%CE%B1%CF%81%CE%AD%CF%83%CE%B7-%CE%9A%CF%81%CE%B1%CF%83%CE%AF->

4. Πορεία/ Καμπύλη αναφοράς

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η καμπύλη αναφοράς με τα 5 σημεία τα οποία τελικώς έχουν τον ίδιο όγκο αλλά διαφορετική συγκέντρωση (C).

Πίνακας 4: Καμπύλη αναφοράς 5 σημείων

eppendorf	Σημείο 1	Σημείο 2	Σημείο 3	Σημείο 4	Σημείο 5
μL H ₂ O	950	900	750	500	0
μL γαλικού οξέος	50	100	250	500	1000
τελική C (mg/L)	50	100	250	500	1000
V τελικό σε μL	1000	1000	1000	1000	1000

Ακολουθεί η πορεία παρασκευής δειγμάτων για το πρότυπο και το control.

Σε 1,580 μL H₂O προστίθενται 20 μL από:

- 12% αιθανόλη (control)
- Stock (gallic / καμπύλη)
- Samples (δείγματα) ανάλογα με το τι πρόκειται να παρασκευάσουμε κάθε φορά

Στη συνέχεια προστίθενται 100 μL Follin Collin, αναδεύουμε στο vortex και αφήνουμε 3 min σε ηρεμία. Έπειτα προσθέτουμε 300 μL Na₂CO₃. Καλύπτουμε με αλουμινόχαρτο και αφήνουμε τα διαλύματα για 2 ώρες στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου. Από αυτή τη διαδικασία τελικά προκύπτουν 3 επαναλήψεις για τα δείγματα, την καμπύλη και το control. Έπειτα από 2 ώρες μετράμε στο φασματοφωτόμετρο σε απορρόφηση A750 nm.

5. Αντιοξειδωτικά

Τα αντιοξειδωτικά είναι ουσίες που παράγονται από φυτά και έχουν την ικανότητα να επιβραδύνουν την οξείδωση. Η οξείδωση είναι μία χημική διαδικασία που γίνεται τόσο στον ανθρώπινο οργανισμό όσο και στον εξωτερικό χώρο. Τα αντιοξειδωτικά συμβάλλουν στην ελευθέρωση των ελεύθερων ριζών του οξυγόνου που επιτίθενται στα κύτταρα προκαλώντας ή επιταχύνοντας φυσικές διεργασίες όπως η αμαύρωση του οίνου στην περίπτωση μας.

5.1 Αντιοξειδωτική δράση θρούμπας (W3) και θυμαριού (W6)

Οι θεραπευτικές ιδιότητες του φυτού ήταν γνωστές από την αρχαιότητα. Οι αρχαίοι Έλληνες έφτιαχναν κρασί αρωματισμένο με θρούμπα, τον θυμβίτη οίνο. Το αιθέριο έλαιο θρούμπας περιέχει τις ουσίες καρβακόλη, θυμόλη, τερπινένια, κυμένιο, οι οποίες του προσδίδουν μικροβιοκτόνο δράση. Το θυμάρι όπως και η θρούμπα περιέχει θυμόλη, η οποία του προσφέρει αντισηπτική δράση, καθώς επίσης και καρβακόλη, λιναλόνη, βορνεόλη, τανίνη, φλαβονοειδή και τριπτενοειδή. Στην αρχαιότητα χρησιμοποιούνταν ως απολυμαντικό και διεγερτικό.

Το θυμάρι είναι ένα αρωματικό φυτό και το αιθέριο έλαιό του έχει χρησιμοποιηθεί ως αντιμικροβιακό και αντιοξειδωτικό λόγω της παρουσίας φαινολικών ενώσεων. Ωστόσο, μετά την απόσταξη με ατμό, το αποσμημένο φυτικό υλικό απορρίπτεται, παρά την πιθανή παρουσία βιοδραστικών ενώσεων. Το εκχύλισμα αποβλήτων από αιθανολικό θυμάρι αποκάλυψε την παρουσία βενζοϊκού οξέος, 4-υδροξυβενζοϊκού οξέος, φερούλικού οξέος, καφεϊκού οξέος και σιναπτικού οξέος. Αυτό το απόβλητο εκχύλισμα θυμαριού είχε την ικανότητα να αποτρέπει το σχηματισμό πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης λιπιδίων σε γαλακτώματα O/W (έλαιο σε νερό), που αποτελούνται από διάφορες αναλογίες ελαίων σιταριού και αμυγδαλού, χωρίς να επηρεάζουν τις παραμέτρους του ιξώδους, για 10 εβδομάδες, στους 37 °C. Η αυξανόμενη αναλογία αμυγδαλέλαιου (≥50%) στο γαλάκτωμα αυξάνει την αντίστασή του στην οξείδωση, η οποία βελτιώνεται με την παρουσία μιας βέλτιστης συγκέντρωσης δοκιμασμένου εκχυλίσματος υπολειμμάτων θυμαριού (0,02% και 0,04%). Το απόβλητο εκχύλισμα θυμαριού μπορεί, επομένως, να χρησιμοποιηθεί ως αντιοξειδωτικό είτε σε τρόφιμα είτε σε φαρμακευτικά γαλακτώματα O/W, αντικαθιστώντας τα συνθετικά αντιοξειδωτικά. Ωστόσο, η χρήση τους δεν μπορεί να είναι τυχαία και θα πρέπει να επιλέγεται λαμβάνοντας υπόψη τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, ώστε να παραμένουν κατά προτίμηση στη διεπαφή. (Berton-Carabin C.C., et al., 2014)

Το θυμάρι (*Thymus vulgaris* L.) είναι πηγή ποικιλίας φυσικών βιοδραστικών υλικών, περιέχει πολλά φλαβονοειδή, όπως λουτεΐνη, απιγενίνη, ναρινγενίνη, λουτεολίνη και θυμονίνη (Sharangi A.B., Guha S., 2013), πέρα από τη θυμόλη και την καρβακρόλη στο πτητικό μέρος του φυτού. Αυτές οι δύο φαινολικές ενώσεις έχουν θεωρηθεί ως καλά αντιοξειδωτικά (Komaki A, et al., 2016). Η μεγάλη παραγωγή αιθέριων ελαίων προέρχεται από απόβλητα που συνήθως τυγχάνουν κακής εκμετάλλευσης. Αυτό μπορεί να αντιστραφεί και το αποσμημένο

φυτό που παραμένει μετά την απόσταξη μπορεί να εξακολουθεί να περιέχει βιοδραστικές ενώσεις με αντιοξειδωτική δράση που πρέπει να εκτιμηθεί (Pavlić B., et al., 2018).

5.2 Οξείδωση λευκού οίνου

Αν και τα φυσικά παραγόμενα μουσκεμένα λευκά κρασιά είναι ολοένα και πιο δημοφιλή, τα βιολογικά τους αποτελέσματα σπάνια μελετώνται. Ως κρασιά που δεν περιέχουν συντηρητικά, είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση μετά το άνοιγμα της φιάλης. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό:

1. να συγκρίνεται η αντιοξειδωτική και άμεση αγγειοδιασταλτική δράση του τυπικού (W) και του πλούσιου σε πολυφαινόλες μουσκεμένου λευκού κρασιού (PW)
2. να εξεταστούν οι επιδράσεις της οξείδωσης και του καφέ χρώματος του PW, που σχετίζεται με την έκθεσή του στον αέρα για 24 και 48 ώρες, στις μετρούμενες βιολογικές δραστηριότητες.

Η συνολική περιεκτικότητα σε φαινολικές ουσίες, η άμεση αγγειοδιασταλτική και αντιοξειδωτική δράση του PW ήταν πολύ υψηλότερες από εκείνες του W. Επίσης, η έκθεση στον αέρα και η σχετική αμαύρωση δεν επηρέασαν τη μέγιστη αγγειοδιασταλτική και αντιοξειδωτική δράση του PW. Η αγγειοδιασταλτική ισχύς, ωστόσο, εξασθενούσε όλο και περισσότερο με την έκθεση στον αέρα, καθώς τα οξειδωμένα δείγματα είχαν υψηλότερες μισές μέγιστες αποτελεσματικές συγκεντρώσεις από το άθικτο PW.

Η οξείδωση του κρασιού μετά την έκθεση στον αέρα συνδέεται συνήθως με απώλεια θρεπτικής αξίας και υποβάθμιση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων που χαρακτηρίζεται από ανάπτυξη σκούρου, καυτού χρώματος και κακής οσμής (Waterhouse A.L., Laurie V.F. , 2006). Ενώ η πλειονότητα των σύγχρονων εμπορικών κρασιών παράγονται με τεχνολογίες που εμποδίζουν την ταχεία οξείδωση μετά το άνοιγμα της φιάλης, η παραγωγή φυσικών κρασιών που δεν περιέχουν συντηρητικά έχει γίνει ολοένα και πιο δημοφιλή. Μεταξύ αυτών είναι τα μουσκεμένα λευκά κρασιά που παράγονται με την παραδοσιακή γεωργιανή διαδικασία οινοποίησης κατά την οποία ο χυμός σταφυλιών μένει σε επαφή με τα σκληρά μέρη των σταφυλιών (φλούδες, σπόροι και μερικές φορές και τα πιο ώριμα στελέχη) για εβδομάδες ή ακόμη και μήνες). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κρασιά με χαρακτηριστικές οργανοληπτικές ιδιότητες, γνωστά και ως κρασιά κεχριμπαριού ή πορτοκαλί. Αυτά τα κρασιά έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε (πολυ)φαινόλες και συγκεκριμένες βιοχημικές ιδιότητες (Ruzic I., et al., 2011). Ωστόσο, οι βιολογικές επιδράσεις των μουσκεμένων κρασιών σπάνια μελετώνται.

Τα κρασιά χωρίς συντηρητικά θείου είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση μετά το άνοιγμα της φιάλης και την έκθεση στον αέρα. Αν και δεν υπάρχει οριστική κατανόηση των χημικών μηχανισμών οξείδωσης του κρασιού, εκτός από την αλλαγή των αισθητηριακών ιδιοτήτων των κρασιών, μπορεί επίσης να επηρεάσει το χημικό τους προφίλ (Waterhouse A.L., Laurie V.F. , 2006).

6. Παρασκευή διαλυμάτων

6.1 «Τυφλά δείγματα» / «Μάρτυρες»

Τα τυφλά δείγματα περιέχουν 22 ml 12% EtOH (αιθανόλη) McIlvaine buffer pH = 3.0, δηλαδή ένα ρυθμιστικό διάλυμα σταθερού pH που περιέχει disodium phosphate 0,2M Na_2HPO_4 και atric acid 0,1M + 12% αιθανόλη + νερό. Επιπλέον περιέχουν 0,05 ml TCA.

- Για το 3% υδροαπόσταγμα προσθέτουμε 660 μL υδροαπόσταγμα.
- Για το 5% υδροαπόσταγμα προσθέτουμε 1100 μL υδροαπόσταγμα
- Για το 8% υδροαπόσταγμα προσθέτουμε 1176 μL υδροαπόσταγμα

6.2 Na_2HPO_4 και όξινο φωσφορικό νάτριο

Είναι ρυθμιστής της οξύτητας και παράγοντας ζελατινοποίησης (χρησιμοποιείται για να δεσμεύσει τα ιόντα μετάλλων) αντιοξειδωτικών. Εμποδίζει την αφυδάτωση και χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής των οξέων στις σκόνες για να εμποδίσει τη συσσωμάτωση. Αυξάνει τη δράση των αντιοξειδωτικών.

6.3 Διαλύματα οίνου

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 300 μL οίνου Βοτρύτη, 0,05 μL TCA (τριχλωροανισόλη) και συγκεκριμένη ποσότητα υδροαποσταγμάτων θρούμπας (W3) και θυμαριού (W6).

- Για το 0% δεν προστέθηκε καθόλου υδροαπόσταγμα.
- Για το 3% υδροαπόσταγμα προσθέτουμε 660 μL υδροαπόσταγμα.
- Για το 5% υδροαπόσταγμα προσθέτουμε 1100 μL υδροαπόσταγμα
- Για το 8% υδροαπόσταγμα προσθέτουμε 1176 μL υδροαπόσταγμα

7. Αποτελέσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, οι τιμές των δειγμάτων δηλαδή, που μετρήθηκαν ύστερα από την επεξεργασία αυτών με τις προαναφερθέντες μεθόδους. Η παρουσίαση πραγματοποιείται με την βοήθεια διαγραμμάτων.

7.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά

Πίνακας 5: Ποιοτικά χαρακτηριστικά του λευκού οίνου Βοστιλίδι

Όνομα κρασιού	Αλκοολικός βαθμός		Πυκνότητα		pH		Ολική οξύτητα		Πτητική οξύτητα	
Βοστιλίδι	M.T ³²	S.D ³³	M.T	S.D	M.T	S.D	M.T	S.D	M.T	S.D
	10,79	0,01	0,99	0,0	3,32	0,007	5,5	0,04	0,20	0,01

Πίνακας 6: Μετρήσεις τιμών ελεύθερων και ολικών SO₂(mg/L) του λευκού οίνου Βοστιλίδι και επίπεδα ιόντων χαλκού, καλίου και σιδήρου στα εξεταζόμενα δείγματα λευκού οίνου Βοστιλίδι με χρήση φωτομετρικού αναλυτή Miura

Όνομα κρασιού	Ελεύθερα SO ₂ (mg/L)	Ολικά SO ₂ (mg/L)	Χαλκός (mg/L)	Κάλιο (mg/L)	Σίδηρος (mg/L)
Βοστιλίδι	13	97	0,1	0	1

Πίνακας 7: Ενζυμικός ποσοτικός προσδιορισμός του αμινο αζώτου σε mg/L της γλυκόζης & φρουκτόζης σε g/L και των ολικών σακχάρων σε g/L στα εξεταζόμενα δείγματα λευκού οίνου Βοστιλίδι..

Όνομα κρασιού	NH ₂ -N (mg/L)	Γλυκόζη & φρουκτόζη (g/L)	Ολικά σάκχαρα (g/L)
Βοστιλίδι	19	0,2	0,8

7.2 Αποτελέσματα φασματοφωτομέτρου

Για την μελέτη της οξειδωτικής αμαύρωσης, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο τα δείγματα παρέμειναν καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος υπό συνθήκες σκότους μέσα σε υδατόλουτρο με την θερμοκρασία να είναι ρυθμισμένη στους 55oC±0,2. Με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου καταγραφόταν η απορρόφηση των δειγμάτων. Για τον μηδενισμό του φασματοφωτόμετρου χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό, ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση λάμπας αλογόνου.

³² Μέση Τιμή

³³ Standard Deviation

Αποτελέσματα φασματοφωτομέτρου σε πίνακες

Πίνακας 8: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 0 & 2

MEPA 0						MEPA 2					
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE
ZERO	0,055	0,06	0,063	0,2	1,0	ZERO	0,035	0,046	0,057	0,1	0,8
W3 Θρούμπα						W3 Θρούμπα					
Τυφλό 0%	0,01	0,006	0,007	0,0	0,9	Τυφλό 0%	0,023	0,017	0,013	0,1	1,3
Τυφλό 3%	0,274	0,175	0,17	0,6	1,0	Τυφλό 3%	0,046	0,028	0,019	0,1	1,5
Τυφλό 5%	0,078	0,033	0,024	0,1	1,4	Τυφλό 5%	0,034	0,022	0,014	0,1	1,6
Τυφλό 8%	0,22	0,143	0,108	0,5	1,3	Τυφλό 8%	0,039	0,027	0,019	0,1	1,4
R1 0%	0,126	0,038	0,016	0,2	2,4	R1 0%	0,199	0,069	0,029	0,3	2,4
R2 0%	0,148	0,038	0,014	0,2	2,7	R2 0%	0,202	0,066	0,028	0,3	2,4
Average	0,137	0,038	0,015	0,190	2,545	Average	0,201	0,068	0,029	0,297	2,368
SD	0,02	0,00	0,00	0,01	0,24	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
RSD%	11,35	0,00	9,43	7,44	9,43	RSD%	1,06	3,14	2,48	0,24	0,66
R1 3%	0,405	0,188	0,142	0,7	1,3	R1 3%	0,262	0,119	0,074	0,5	1,6
R2 3%	0,386	0,18	0,143	0,7	1,3	R2 3%	0,261	0,12	0,075	0,5	1,6
Average	0,40	0,18	0,14	0,72	1,29	Average	0,26	0,12	0,07	0,46	1,60
SD	5,00	0,08	4,20	3,21	3,60	SD	0,41	1,38	1,10	0,16	1,04
RSD%	1264,54	42,35	2945,60	444,98	278,47	RSD%	156,99	1152,81	1470,09	36,13	65,07
R1 5%	0,49	0,215	0,164	0,9	1,3	R1 5%	0,266	0,125	0,076	0,5	1,6
R2 5%	0,495	0,211	0,159	0,9	1,3	R2 5%	0,263	0,123	0,076	0,5	1,6
Average	0,493	0,213	0,162	0,867	1,319	Average	0,265	0,124	0,076	0,465	1,632
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
RSD%	0,72	1,33	2,19	0,33	0,86	RSD%	0,80	1,14	0,00	0,76	1,14
R1 8%	0,781	0,399	0,33	1,5	1,2	R1 8%	0,466	0,303	0,274	1,0	1,1
R2 8%	0,79	0,401	0,332	1,5	1,2	R2 8%	0,468	0,305	0,278	1,1	1,1
Average	0,79	0,40	0,33	1,52	1,21	Average	0,47	0,30	0,28	1,05	1,10
SD	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	SD	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
RSD%	0,81	0,35	0,43	0,61	0,07	RSD%	0,30	0,47	1,02	0,54	0,56
W6 Θυμάρι						W6 Θυμάρι					
Τυφλό 0%	0,036	0,031	0,023	0,1	1,3	Τυφλό 0%	0,033	0,021	0,015	0,1	1,4
Τυφλό 3%	0,007	0,007	0,007	0,0	1,0	Τυφλό 3%	0,038	0,032	0,025	0,1	1,3
Τυφλό 5%	0,005	0,01	0,009	0,0	1,1	Τυφλό 5%	0,009	0,007	0,004	0,0	1,8
Τυφλό 8%	0,012	0,014	0,011	0,0	1,3	Τυφλό 8%	0,003	0,002	0,001	0,0	2,0
R1 0%	0,128	0,042	0,02	0,2	2,1	R1 0%	0,308	0,133	0,083	0,5	1,6
R2 0%	0,137	0,04	0,018	0,2	2,2	R2 0%	0,306	0,16	0,085	0,6	1,9
Average	0,133	0,041	0,019	0,193	2,161	Average	0,307	0,147	0,084	0,538	1,742
SD	0,01	0,00	0,00	0,00	0,09	SD	0,00	0,02	0,00	0,02	0,20
RSD%	4,80	3,45	7,44	1,84	4,00	RSD%	0,46	13,03	1,68	3,55	11,36
R1 3%	0,422	0,197	0,155	0,8	1,3	R1 3%	0,362	0,218	0,129	0,7	1,7
R2 3%	0,42	0,199	0,151	0,8	1,3	R2 3%	0,362	0,221	0,131	0,7	1,7
Average	0,42	0,20	0,15	0,77	1,29	Average	0,36	0,22	0,13	0,71	1,69
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RSD%	0,34	0,71	1,85	0,37	2,56	RSD%	0,00	0,97	1,09	0,50	0,12
R1 5%	0,401	0,154	0,118	0,7	1,3	R1 5%	0,231	0,109	0,068	0,4	1,6
R2 5%	0,398	0,151	0,119	0,7	1,3	R2 5%	0,234	0,108	0,066	0,4	1,6
Average	0,400	0,153	0,119	0,671	1,287	Average	0,233	0,109	0,067	0,408	1,620
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
RSD%	0,53	1,39	0,60	0,53	1,99	RSD%	0,91	0,65	2,11	0,00	1,46
R1 8%	0,469	0,14	0,1	0,7	1,4	R1 8%	0,276	0,135	0,083	0,5	1,6
R2 8%	0,472	0,139	0,098	0,7	1,4	R2 8%	0,272	0,135	0,08	0,5	1,7
Average	0,47	0,14	0,10	0,71	1,41	Average	0,27	0,14	0,08	0,49	1,66
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
RSD%	0,45	0,51	1,43	0,00	0,92	RSD%	1,03	0,00	2,60	1,01	2,60

Πίνακας 9: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 5 & 7

ΜΕΡΑ 5						ΜΕΡΑ 7					
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE
ZERO	0,04	0,046	0,059	0,1	0,8	ZERO	0,059	0,062	0,072	0,2	0,9
W3 Θρούμπα						W3 Θρούμπα					
Τυφλό 0%	0,019	0,016	0,008	0,0	2,0	Τυφλό 0%	-0,016	-0,016	-0,017	0,0	0,9
Τυφλό 3%	0,024	0,018	0,009	0,1	2,0	Τυφλό 3%	-0,012	-0,007	-0,002	0,0	3,5
Τυφλό 5%	0,026	0,014	0,006	0,0	2,3	Τυφλό 5%	-0,005	-0,009	-0,007	0,0	1,3
Τυφλό 8%	0,021	0,012	0,005	0,0	2,4	Τυφλό 8%	-0,007	-0,009	-0,01	0,0	0,9
R1 0%	0,232	0,079	0,028	0,3	2,8	R1 0%	0,263	0,089	0,03	0,4	3,0
R2 0%	0,24	0,081	0,026	0,3	3,1	R2 0%	0,266	0,091	0,028	0,4	3,3
Average	0,236	0,080	0,027	0,343	2,968	Average	0,265	0,090	0,029	0,384	3,108
SD	0,01	0,00	0,00	0,01	0,21	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20
RSD%	2,40	1,77	5,24	1,65	7,00	RSD%	0,80	1,57	4,88	0,55	6,45
R1 3%	0,309	0,137	0,075	0,5	1,8	R1 3%	0,306	0,118	0,052	0,5	2,3
R2 3%	0,311	0,141	0,075	0,5	1,9	R2 3%	0,305	0,122	0,05	0,5	2,4
Average	0,31	0,14	0,08	0,52	1,85	Average	0,31	0,12	0,05	0,48	2,35
SD	0,99	0,76	2,33	0,63	2,51	SD	0,29	0,67	2,17	0,21	2,25
RSD%	319,42	545,78	3104,15	120,20	135,44	RSD%	95,33	558,82	4252,18	44,52	95,68
R1 5%	0,324	0,142	0,076	0,5	1,9	R1 5%	0,266	0,093	0,034	0,4	2,7
R2 5%	0,321	0,143	0,073	0,5	2,0	R2 5%	0,268	0,092	0,036	0,4	2,6
Average	0,323	0,143	0,075	0,540	1,914	Average	0,267	0,093	0,035	0,395	2,645
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13
RSD%	0,66	0,50	2,85	0,66	3,34	RSD%	0,53	0,76	4,04	0,54	4,80
R1 8%	0,499	0,314	0,222	1,0	1,4	R1 8%	0,311	0,142	0,087	0,5	1,6
R2 8%	0,501	0,316	0,224	1,0	1,4	R2 8%	0,231	0,147	0,09	0,5	1,6
Average	0,50	0,32	0,22	1,04	1,41	Average	0,27	0,14	0,09	0,50	1,63
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	SD	0,06	0,00	0,00	0,05	0,00
RSD%	0,28	0,45	0,63	0,41	0,19	RSD%	20,87	2,45	2,40	10,10	0,05
W6 Θυμάρι						W6 Θυμάρι					
Τυφλό 0%	0,022	0,016	0,01	0,0	1,6	Τυφλό 0%	0,008	0,003	-0,002	0,0	-1,5
Τυφλό 3%	0,02	0,016	0,012	0,0	1,3	Τυφλό 3%	0,017	0,012	0,006	0,0	2,0
Τυφλό 5%	-0,002	0,002	0,000	0,0	#ΔΙΑΠ/Ο!	Τυφλό 5%	0,013	0,008	0,007	0,0	1,1
Τυφλό 8%	-0,003	-0,002	-0,003	0,0	0,7	Τυφλό 8%	-0,002	-0,002	-0,005	0,0	0,4
R1 0%	0,283	0,121	0,038	0,4	3,2	R1 0%	0,246	0,079	0,026	0,4	3,0
R2 0%	0,238	0,198	0,04	0,5	5,0	R2 0%	0,252	0,083	0,022	0,4	3,8
Average	0,261	0,160	0,039	0,459	4,067	Average	0,249	0,081	0,024	0,354	3,406
SD	0,03	0,05	0,00	0,02	1,25	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52
RSD%	12,21	34,14	3,63	5,24	30,70	RSD%	1,70	3,49	11,79	1,20	15,25
R1 3%	0,372	0,191	0,026	0,6	7,3	R1 3%	0,312	0,127	0,064	0,5	2,0
R2 3%	0,309	0,19	0,028	0,5	6,8	R2 3%	0,315	0,126	0,065	0,5	1,9
Average	0,34	0,19	0,03	0,56	7,07	Average	0,31	0,13	0,06	0,50	1,96
SD	0,04	0,00	0,00	0,04	0,40	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
RSD%	13,08	0,37	5,24	7,86	5,61	RSD%	0,68	0,56	1,10	0,42	1,66
R1 5%	0,275	0,12	0,028	0,4	4,3	R1 5%	0,285	0,107	0,048	0,4	2,2
R2 5%	0,323	0,124	0,028	0,5	4,4	R2 5%	0,279	0,105	0,045	0,4	2,3
Average	0,299	0,122	0,028	0,449	4,357	Average	0,282	0,106	0,047	0,435	2,281
SD	0,03	0,00	0,00	0,04	0,10	SD	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07
RSD%	11,35	2,32	0,00	8,19	2,32	RSD%	1,50	1,33	4,56	1,79	3,23
R1 8%	0,336	0,172	0,039	0,5	4,4	R1 8%	0,308	0,129	0,075	0,5	1,7
R2 8%	0,505	0,169	0,038	0,7	4,4	R2 8%	0,306	0,133	0,073	0,5	1,8
Average	0,42	0,17	0,04	0,63	4,43	Average	0,31	0,13	0,07	0,51	1,77
SD	0,12	0,00	0,00	0,12	0,03	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07
RSD%	28,42	1,24	1,84	18,53	0,59	RSD%	0,46	2,16	1,91	0,00	4,07

Πίνακας 10: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 10 & 15

ΜΕΡΑ 10						ΜΕΡΑ 15					
ΔΕΙΓΜΑΤ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE	ΔΕΙΓΜΑΤ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE
ZERO	0,063	0,07	0,078	0,2	0,9	ZERO	0,067	0,069	0,072	0,2	1,0
W3 Θρούμπα						W3 Θρούμπα					
Τυφλό 0%	-0,021	-0,024	-0,023	-0,1	1,0	Τυφλό 0%	-0,026	-0,022	-0,016	-0,1	1,4
Τυφλό 3%	-0,016	-0,014	-0,015	0,0	0,9	Τυφλό 3%	0,016	-0,012	-0,008	0,0	1,5
Τυφλό 5%	-0,006	-0,011	-0,01	0,0	1,1	Τυφλό 5%	-0,01	-0,009	-0,004	0,0	2,3
Τυφλό 8%	-0,003	-0,01	-0,01	0,0	1,0	Τυφλό 8%	-0,008	-0,009	-0,005	0,0	1,8
R1 0%	0,319	0,108	0,036	0,5	3,0	R1 0%	0,426	0,159	0,058	0,6	2,7
R2 0%	0,308	0,105	0,037	0,5	2,8	R2 0%	0,425	0,162	0,06	0,6	2,7
Average	0,314	0,107	0,037	0,457	2,919	Average	0,426	0,161	0,059	0,645	2,721
SD	0,01	0,00	0,00	0,01	0,11	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
RSD%	2,48	1,99	1,94	2,01	3,93	RSD%	0,17	1,32	2,40	0,44	1,08
R1 3%	0,346	0,125	0,045	0,5	2,8	R1 3%	0,478	0,185	0,061	0,7	3,0
R2 3%	0,339	0,118	0,041	0,5	2,9	R2 3%	0,477	0,186	0,063	0,7	3,0
Average	0,34	0,12	0,04	0,51	2,83	Average	0,48	0,19	0,06	0,73	2,99
SD	1,01	0,85	0,85	0,77	1,42	SD	0,21	0,54	1,05	0,29	1,30
RSD%	294,85	703,12	1984,24	151,44	50,31	RSD%	43,24	290,60	1696,75	40,41	43,49
R1 5%	0,319	0,109	0,036	0,5	3,0	R1 5%	0,436	0,167	0,055	0,7	3,0
R2 5%	0,316	0,11	0,04	0,5	2,8	R2 5%	0,433	0,167	0,055	0,7	3,0
Average	0,318	0,110	0,038	0,465	2,889	Average	0,435	0,167	0,055	0,657	3,036
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RSD%	0,67	0,65	7,44	0,30	6,80	RSD%	0,49	0,00	0,00	0,32	0,00
R1 8%	0,357	0,156	0,086	0,6	1,8	R1 8%	0,44	0,188	0,09	0,7	2,1
R2 8%	0,36	0,149	0,085	0,6	1,8	R2 8%	0,437	0,189	0,092	0,7	2,1
Average	0,36	0,15	0,09	0,60	1,78	Average	0,44	0,19	0,09	0,72	2,07
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
RSD%	0,59	3,25	0,83	0,59	2,42	RSD%	0,48	0,38	1,55	0,00	1,18
W6 Θυμάρι						W6 Θυμάρι					
Τυφλό 0%	0,004	-0,002	-0,004	0,0	0,5	Τυφλό 0%	0,004	-0,002	-0,004	0,0	0,5
Τυφλό 3%	0,013	0,005	0,003	0,0	1,7	Τυφλό 3%	0,013	0,005	0,003	0,0	1,7
Τυφλό 5%	0,009	0	-0,003	0,0	0,0	Τυφλό 5%	0,009	0	-0,003	0,0	0,0
Τυφλό 8%	-0,006	-0,011	-0,009	0,0	1,2	Τυφλό 8%	-0,006	-0,011	-0,009	0,0	1,2
R1 0%	0,295	0,093	0,028	0,4	3,3	R1 0%	0,368	0,128	0,043	0,5	3,0
R2 0%	0,3	0,09	0,031	0,4	2,9	R2 0%	0,365	0,131	0,043	0,5	3,0
Average	0,298	0,092	0,030	0,419	3,112	Average	0,367	0,130	0,043	0,539	3,012
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
RSD%	1,19	2,32	7,19	0,84	9,50	RSD%	0,58	1,64	0,00	0,00	1,64
R1 3%	0,368	0,149	0,071	0,6	2,1	R1 3%	0,506	0,215	0,095	0,8	2,3
R2 3%	0,364	0,15	0,069	0,6	2,2	R2 3%	0,508	0,217	0,096	0,8	2,3
Average	0,37	0,15	0,07	0,59	2,14	Average	0,51	0,22	0,10	0,82	2,26
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RSD%	0,77	0,47	2,02	0,60	2,49	RSD%	0,28	0,65	0,74	0,43	0,09
R1 5%	0,337	0,125	0,053	0,5	2,4	R1 5%	0,473	0,193	0,079	0,7	2,4
R2 5%	0,34	0,12	0,051	0,5	2,4	R2 5%	0,473	0,195	0,081	0,7	2,4
Average	0,339	0,123	0,052	0,513	2,356	Average	0,473	0,194	0,080	0,747	2,425
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
RSD%	0,63	2,89	2,72	0,55	0,17	RSD%	0,00	0,73	1,77	0,38	1,04
R1 8%	0,361	0,142	0,065	0,6	2,2	R1 8%	0,493	0,212	0,088	0,8	2,4
R2 8%	0,358	0,145	0,063	0,6	2,3	R2 8%	0,496	0,214	0,088	0,8	2,4
Average	0,36	0,14	0,06	0,57	2,24	Average	0,49	0,21	0,09	0,80	2,42
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
RSD%	0,59	1,48	2,21	0,25	3,69	RSD%	0,43	0,66	0,00	0,44	0,66

Πίνακας 11: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 20 & 25

ΜΕΡΑ 20						ΜΕΡΑ 25					
ΔΕΙΓΜΑΤ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE	ΔΕΙΓΜΑΤ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE
ZERO	0,058	0,074	0,087	0,2	0,9	ZERO	0,042	0,061	0,069	0,2	0,9
W3 Θρούμπα						W3 Θρούμπα					
Τυφλό 0%	0,019	0,022	0,028	0,1	0,8	Τυφλό 0%	-0,004	-0,01	-0,01	0,0	1,0
Τυφλό 3%	0,009	0,015	0,02	0,0	0,8	Τυφλό 3%	0,011	0,007	0,006	0,0	1,2
Τυφλό 5%	0,002	0,01	0,014	0,0	0,7	Τυφλό 5%	0,019	0,004	0,004	0,0	1,0
Τυφλό 8%	0,001	0,013	0,018	0,0	0,7	Τυφλό 8%	0,02	0,008	0,004	0,0	2,0
R1 0%	0,619	0,25	0,078	0,9	3,2	R1 0%	0,74	0,318	0,127	1,2	2,5
R2 0%	0,617	0,25	0,078	0,9	3,2	R2 0%	0,745	0,316	0,128	1,2	2,5
Average	0,618	0,250	0,078	0,946	3,205	Average	0,743	0,317	0,128	1,187	2,486
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
RSD%	0,23	0,00	0,00	0,15	0,00	RSD%	0,48	0,45	0,55	0,24	1,00
R1 3%	0,631	0,252	0,07	1,0	3,6	R1 3%	0,768	0,332	0,123	1,2	2,7
R2 3%	0,63	0,249	0,072	1,0	3,5	R2 3%	0,768	0,33	0,131	1,2	2,5
Average	0,63	0,25	0,07	0,95	3,53	Average	0,77	0,33	0,13	1,23	2,61
SD	0,29	0,14	0,04	0,48	1,83	SD	0,33	0,17	0,21	0,60	1,17
RSD%	45,85	54,81	58,30	50,50	51,99	RSD%	42,52	50,22	167,47	48,70	44,93
R1 5%	0,591	0,236	0,068	0,9	3,5	R1 5%	0,743	0,0324	0,121	0,9	0,3
R2 5%	0,59	0,239	0,069	0,9	3,5	R2 5%	0,742	0,323	0,122	1,2	2,6
Average	0,591	0,238	0,069	0,897	3,467	Average	0,743	0,178	0,122	1,042	1,458
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	SD	0,00	0,21	0,00	0,21	1,68
RSD%	0,12	0,89	1,03	0,24	0,14	RSD%	0,10	115,64	0,58	19,73	115,44
R1 8%	0,589	0,255	0,095	0,9	2,7	R1 8%	0,64	0,298	0,132	1,1	2,3
R2 8%	0,587	0,255	0,096	0,9	2,7	R2 8%	0,634	0,298	0,139	1,1	2,1
Average	0,59	0,26	0,10	0,94	2,67	Average	0,64	0,30	0,14	1,07	2,20
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
RSD%	0,24	0,00	0,74	0,08	0,74	RSD%	0,67	0,00	3,65	0,07	3,65
W6 Θυμάρι						W6 Θυμάρι					
Τυφλό 0%	0,014	0,002	0,007	0,0	0,3	Τυφλό 0%	0,038	0,023	0,017	0,1	1,4
Τυφλό 3%	0,019	0,006	0,001	0,0	6,0	Τυφλό 3%	0,037	0,021	0,016	0,1	1,3
Τυφλό 5%	0,021	0,008	0	0,0	8,0	Τυφλό 5%	0,031	0,019	0,014	0,1	1,4
Τυφλό 8%	0,005	0,007	0,011	0,0	0,64	Τυφλό 8%	0,019	0,009	0,007	0,0	1,3
R1 0%	0,539	0,208	0,055	0,8	3,8	R1 0%	0,647	0,286	0,112	1,0	2,6
R2 0%	0,54	0,207	0,056	0,8	3,7	R2 0%	0,646	0,287	0,115	1,0	2,5
Average	0,540	0,208	0,056	0,803	3,739	Average	0,647	0,287	0,114	1,047	2,525
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
RSD%	0,13	0,34	1,27	0,09	1,61	RSD%	0,11	0,25	1,87	0,20	1,62
R1 3%	0,648	0,277	0,096	1,0	2,9	R1 3%	0,752	0,347	0,158	1,3	2,2
R2 3%	0,649	0,276	0,098	1,0	2,8	R2 3%	0,75	0,35	0,157	1,3	2,2
Average	0,65	0,28	0,10	1,02	2,85	Average	0,75	0,35	0,16	1,26	2,21
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
RSD%	0,11	0,26	1,46	0,14	1,71	RSD%	0,19	0,61	0,45	0,00	1,06
R1 5%	0,622	0,261	0,086	1,0	3,0	R1 5%	0,76	0,343	0,142	1,2	2,4
R2 5%	0,622	0,259	0,087	1,0	3,0	R2 5%	0,756	0,343	0,146	1,2	2,3
Average	0,622	0,260	0,087	0,969	3,006	Average	0,758	0,343	0,144	1,245	2,382
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
RSD%	0,00	0,54	0,82	0,07	1,36	RSD%	0,37	0,00	1,96	0,00	1,96
R1 8%	0,643	0,281	0,096	1,0	2,9	R1 8%	0,77	0,365	0,156	1,3	2,3
R2 8%	0,645	0,278	0,096	1,0	2,9	R2 8%	0,773	0,365	0,156	1,3	2,3
Average	0,64	0,28	0,10	1,02	2,91	Average	0,77	0,37	0,16	1,29	2,34
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RSD%	0,22	0,76	0,00	0,07	0,76	RSD%	0,27	0,00	0,00	0,16	0,00

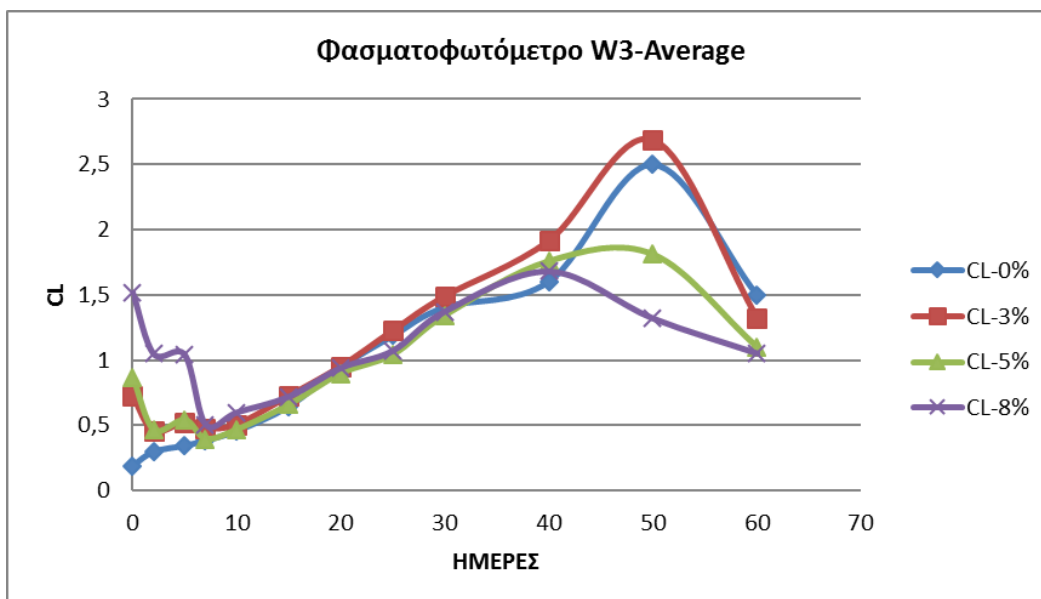
Πίνακας 12: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 30 & 40

ΜΕΡΑ 30						ΜΕΡΑ 40					
ΔΕΙΓΜΑΤ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE	ΔΕΙΓΜΑΤ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE
ZERO	0,052	0,062	0,074	0,2	0,8	ZERO	0,061	0,075	0,084	0,2	0,9
W3 Θρούμπα						W3 Θρούμπα					
Τυφλό 0%	-0,008	-0,011	-0,014	0,0	0,8	Τυφλό 0%	-0,022	-0,02	-0,019	-0,1	1,1
Τυφλό 3%	0,015	0,008	0,003	0,0	2,7	Τυφλό 3%	0,009	0,004	0,001	0,0	4,0
Τυφλό 5%	0,025	0,011	0,006	0,0	1,8	Τυφλό 5%	0,017	0,006	0,002	0,0	3,0
Τυφλό 8%	0,028	0,01	0,003	0,0	3,3	Τυφλό 8%	0,024	0,008	0,005	0,0	1,6
R1 0%	0,871	0,382	0,15	1,4	2,5	R1 0%	0,999	0,43	0,172	1,6	2,5
R2 0%	0,874	0,384	0,15	1,4	2,6	R2 0%	0,998	0,433	0,173	1,6	2,5
Average	0,873	0,383	0,150	1,406	2,553	Average	0,999	0,432	0,173	1,603	2,501
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RSD%	0,24	0,37	0,00	0,25	0,37	RSD%	0,07	0,49	0,41	0,13	0,08
R1 3%	0,906	0,406	0,173	1,5	2,3	R1 3%	1,121	0,539	0,254	1,9	2,1
R2 3%	0,905	0,415	0,173	1,5	2,4	R2 3%	1,119	0,54	0,256	1,9	2,1
Average	0,91	0,41	0,17	1,49	2,37	Average	1,12	0,54	0,26	1,91	2,12
SD	0,43	0,17	0,09	0,72	1,27	SD	0,55	0,22	0,15	0,91	1,29
RSD%	47,04	41,97	50,21	48,42	53,42	RSD%	49,32	39,97	58,22	47,43	60,87
R1 5%	0,834	0,37	0,139	1,3	2,7	R1 5%	1,013	0,479	0,219	1,7	2,2
R2 5%	0,834	0,37	0,139	1,3	2,7	R2 5%	1,109	0,48	0,218	1,8	2,2
Average	0,834	0,370	0,139	1,343	2,662	Average	1,061	0,480	0,219	1,759	2,195
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	SD	0,07	0,00	0,00	0,07	0,01
RSD%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	RSD%	6,40	0,15	0,32	3,86	0,47
R1 8%	0,814	0,386	0,171	1,4	2,3	R1 8%	0,974	0,475	0,231	1,7	2,1
R2 8%	0,81	0,389	0,174	1,4	2,2	R2 8%	0,97	0,477	0,231	1,7	2,1
Average	0,81	0,39	0,17	1,37	2,25	Average	0,97	0,48	0,23	1,68	2,06
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
RSD%	0,35	0,55	1,23	0,10	0,68	RSD%	0,29	0,30	0,00	0,08	0,30
W6 Θυμάρι						W6 Θυμάρι					
Τυφλό 0%	0,033	0,01	0,003	0,0	3,3	Τυφλό 0%	-0,014	-0,012	-0,013	0,0	0,9
Τυφλό 3%	0,035	0,022	0,012	0,1	1,8	Τυφλό 3%	-0,01	-0,004	-0,006	0,0	0,7
Τυφλό 5%	0,035	0,021	0,013	0,1	1,6	Τυφλό 5%	-0,008	-0,012	-0,011	0,0	1,1
Τυφλό 8%	0,023	0,011	0,012	0,0	0,9	Τυφλό 8%	-0,011	-0,017	-0,018	0,0	0,9
R1 0%	0,786	0,342	0,126	1,3	2,7	R1 0%	0,923	0,4	0,156	1,5	2,6
R2 0%	0,788	0,343	0,126	1,3	2,7	R2 0%	0,924	0,404	0,156	1,5	2,6
Average	0,787	0,343	0,126	1,256	2,718	Average	0,924	0,402	0,156	1,482	2,577
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
RSD%	0,18	0,21	0,00	0,17	0,21	RSD%	0,08	0,70	0,00	0,24	0,70
R1 3%	0,916	0,434	0,188	1,5	2,3	R1 3%	1,102	0,563	0,257	1,9	2,2
R2 3%	0,919	0,432	0,191	1,5	2,3	R2 3%	1,1	0,538	0,258	1,9	2,1
Average	0,92	0,43	0,19	1,54	2,29	Average	1,10	0,55	0,26	1,91	2,14
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	SD	0,00	0,02	0,00	0,02	0,07
RSD%	0,23	0,33	1,12	0,18	1,45	RSD%	0,13	3,21	0,27	0,96	3,49
R1 5%	0,903	0,416	0,176	1,5	2,4	R1 5%	1,135	0,559	0,274	2,0	2,0
R2 5%	0,905	0,416	0,177	1,5	2,4	R2 5%	1,129	0,56	0,276	2,0	2,0
Average	0,904	0,416	0,177	1,497	2,357	Average	1,132	0,560	0,275	1,967	2,035
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
RSD%	0,16	0,00	0,40	0,14	0,40	RSD%	0,37	0,13	0,51	0,11	0,39
R1 8%	0,914	0,437	0,186	1,5	2,3	R1 8%	1,117	0,571	0,29	2,0	2,0
R2 8%	0,913	0,437	0,186	1,5	2,3	R2 8%	1,109	0,575	0,29	2,0	2,0
Average	0,91	0,44	0,19	1,54	2,35	Average	1,11	0,57	0,29	1,98	1,98
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	SD	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
RSD%	0,08	0,00	0,00	0,05	0,00	RSD%	0,51	0,49	0,00	0,14	0,49

Πίνακας 13: Απορροφήσεις του δείγματος σε A420, A520, A620 – Μέρα 50 & 60

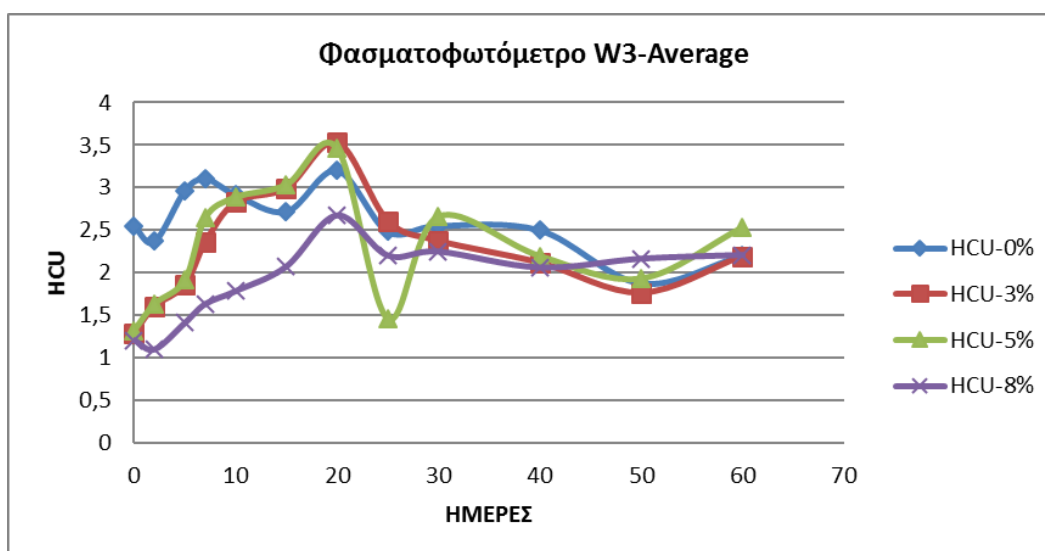
ΜΕΡΑ 50						ΜΕΡΑ 60					
ΔΕΙΓΜΑΤ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE	ΔΕΙΓΜΑΤ	420nm	520nm	620nm	CI	HUE
ZERO	0,037	0,051	0,061	0,1	0,8	ZERO	0,047	0,05	0,06	0,2	0,8
W3 Θρούμπα						W3 Θρούμπα					
Τυφλό 0%	0,008	0,009	0,007	0,0	1,3	Τυφλό 0%	0,024	-0,012	0,012	0,0	-1,0
Τυφλό 3%	0,012	0,006	0,004	0,0	1,5	Τυφλό 3%	0,028	-0,01	0,011	0,0	-0,9
Τυφλό 5%	0,013	0,003	0	0,0	#ΔΙΑΙΡ/Ο!	Τυφλό 5%	0,031	-0,009	0,01	0,0	-0,9
Τυφλό 8%	0,018	0,006	0,003	0,0	2,0	Τυφλό 8%	0,048	0,005	0,023	0,1	0,2
R1 0%	1,4	0,728	0,389	2,5	1,9	R1 0%	0,974	0,358	0,167	1,5	2,1
R2 0%	1,383	0,718	0,381	2,5	1,9	R2 0%	0,967	0,367	0,162	1,5	2,3
Average	1,392	0,723	0,385	2,500	1,878	Average	0,971	0,363	0,165	1,498	2,205
SD	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	SD	0,00	0,01	0,00	0,00	0,09
RSD%	0,86	0,98	1,47	0,99	0,49	RSD%	0,51	1,76	2,15	0,14	3,90
R1 3%	1,444	0,792	0,449	2,7	1,8	R1 3%	0,87	0,309	0,14	1,3	2,2
R2 3%	1,441	0,792	0,449	2,7	1,8	R2 3%	0,874	0,31	0,142	1,3	2,2
Average	1,44	0,79	0,45	2,68	1,76	Average	0,87	0,31	0,14	1,32	2,20
SD	0,61	0,37	0,55	1,18	0,89	SD	0,41	0,68	0,91	0,75	1,36
RSD%	42,31	46,86	122,33	43,79	50,44	RSD%	47,50	221,22	646,14	56,95	61,77
R1 5%	1,039	0,509	0,264	1,8	1,9	R1 5%	0,762	0,239	0,096	1,1	2,5
R2 5%	1,039	0,507	0,262	1,8	1,9	R2 5%	0,756	0,245	0,095	1,1	2,6
Average	1,039	0,508	0,263	1,810	1,932	Average	0,759	0,242	0,096	1,097	2,534
SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
RSD%	0,00	0,28	0,54	0,16	0,26	RSD%	0,56	1,75	0,74	0,06	2,49
R1 8%	0,81	0,353	0,164	1,3	2,2	R1 8%	0,716	0,226	0,097	1,0	2,3
R2 8%	0,801	0,348	0,16	1,3	2,2	R2 8%	0,727	0,225	0,108	1,1	2,1
Average	0,81	0,35	0,16	1,32	2,16	Average	0,72	0,23	0,10	1,05	2,21
SD	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	SD	0,01	0,00	0,01	0,01	0,17
RSD%	0,79	1,01	1,75	0,97	0,74	RSD%	1,08	0,31	7,59	1,41	7,90
W6 Θυμάρι						W6 Θυμάρι					
Τυφλό 0%	0,002	0,004	0,002	0,0	2,0	Τυφλό 0%	0,001	-0,018	-0,01	0,0	1,8
Τυφλό 3%	0,006	0,003	0,003	0,0	1,0	Τυφλό 3%	0,023	-0,012	0,009	0,0	-1,3
Τυφλό 5%	0,004	0,001	0	0,0	#ΔΙΑΙΡ/Ο!	Τυφλό 5%	0,031	-0,019	0,013	0,0	-1,5
Τυφλό 8%	0,01	0,002	0	0,0	#ΔΙΑΙΡ/Ο!	Τυφλό 8%	0,043	0,004	0,022	0,1	0,2
R1 0%	0,893	0,38	0,164	1,4	2,3	R1 0%	0,851	0,28	0,114	1,2	2,5
R2 0%	0,897	0,385	0,167	1,4	2,3	R2 0%	0,855	0,288	0,116	1,3	2,5
Average	0,895	0,383	0,166	1,443	2,311	Average	0,853	0,284	0,115	1,252	2,469
SD	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	SD	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02
RSD%	0,32	0,92	1,28	0,59	0,36	RSD%	0,33	1,99	1,23	0,79	0,76
R1 3%	1,114	0,562	0,301	2,0	1,9	R1 3%	0,784	0,248	0,107	1,1	2,3
R2 3%	1,118	0,566	0,308	2,0	1,8	R2 3%	0,786	0,248	0,102	1,1	2,4
Average	1,12	0,56	0,30	1,98	1,85	Average	0,79	0,25	0,10	1,14	2,37
SD	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
RSD%	0,25	0,50	1,63	0,53	1,12	RSD%	0,18	0,00	3,38	0,19	3,38
R1 5%	0,972	0,45	0,23	1,7	2,0	R1 5%	0,796	0,259	0,109	1,2	2,4
R2 5%	0,961	0,452	0,231	1,6	2,0	R2 5%	0,798	0,26	0,11	1,2	2,4
Average	0,967	0,451	0,231	1,648	1,957	Average	0,797	0,260	0,110	1,166	2,370
SD	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
RSD%	0,80	0,31	0,31	0,34	0,01	RSD%	0,18	0,27	0,65	0,24	0,37
R1 8%	0,864	0,388	0,188	1,4	2,1	R1 8%	0,752	0,248	0,107	1,1	2,3
R2 8%	0,878	0,4	0,194	1,5	2,1	R2 8%	0,748	0,25	0,104	1,1	2,4
Average	0,87	0,39	0,19	1,46	2,06	Average	0,75	0,25	0,11	1,10	2,36
SD	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
RSD%	1,14	2,15	2,22	1,55	0,07	RSD%	0,38	0,57	2,01	0,32	2,58

Αποτελέσματα φασματοφωτόμετρου W3 σε διαγράμματα



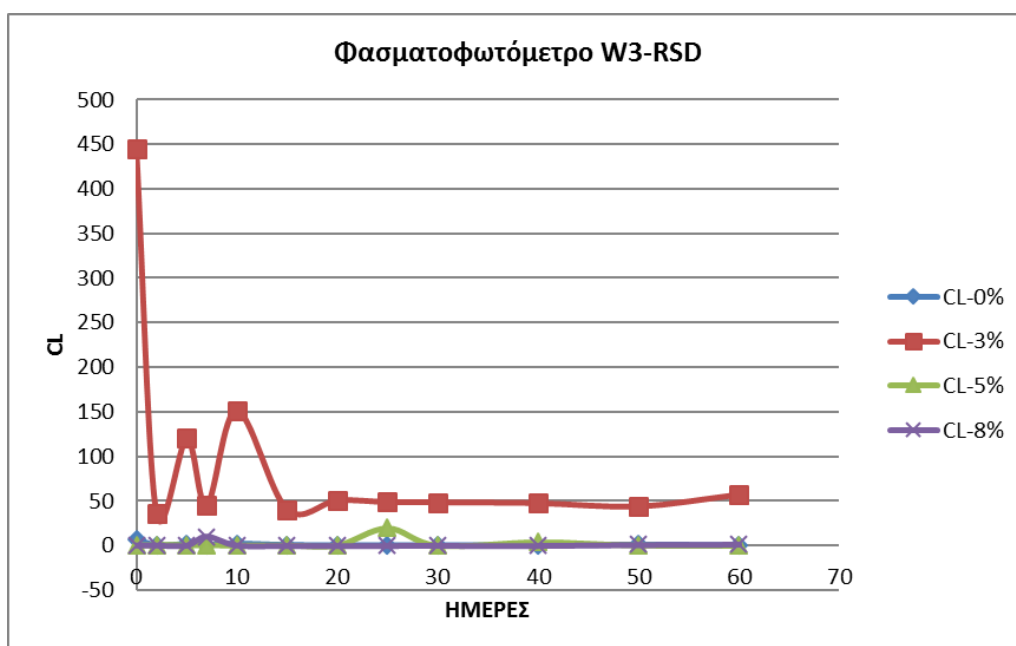
Διάγραμμα 4: Διάγραμμα απορρόφησης W3 - AVERAGE για CL - 0%,3%,5%,8%

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η απόχρωση για τα δείγματα των 0-5% είχε βέλτιστη τιμή στις 50 ημέρες και στις 40 ημέρες για το δείγμα 8% W3. Επιπλέον, όλα τα δείγματα είχαν τη χειρότερη τιμή απόχρωσης στις 10 ημέρες, ενώ στις ενδιάμεσες μέρες φαίνεται να αυξάνεται η τιμή της απόχρωσης με γραμμικότητα.



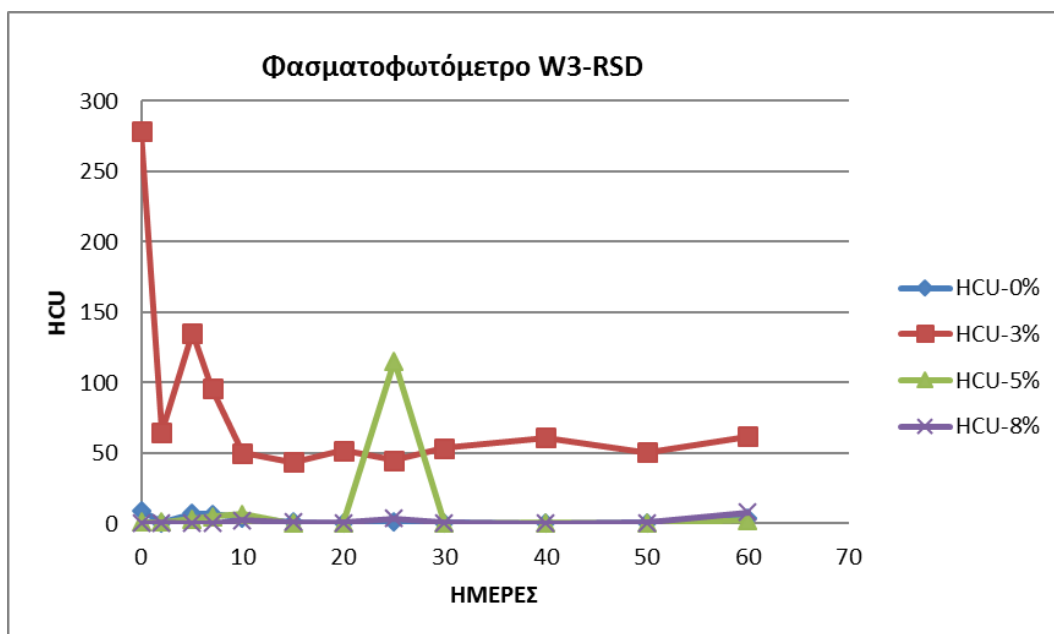
Διάγραμμα 5: Διάγραμμα απορρόφησης W3 - AVERAGE για HCU - 0%,3%,5%,8%

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η φωτεινότητα για τα δείγματα των 0-8% είχε βέλτιστη τιμή στις 20 ημέρες. Επιπλέον, φαίνεται ότι μετά τις 20 ημέρες οι τιμές της φωτεινότητας μειώνονται και παραμένουν σταθερές σε μειωμένη τιμή χωρίς αυτή η τιμή να φτάνει την ελάχιστη των πρώτων ημερών.



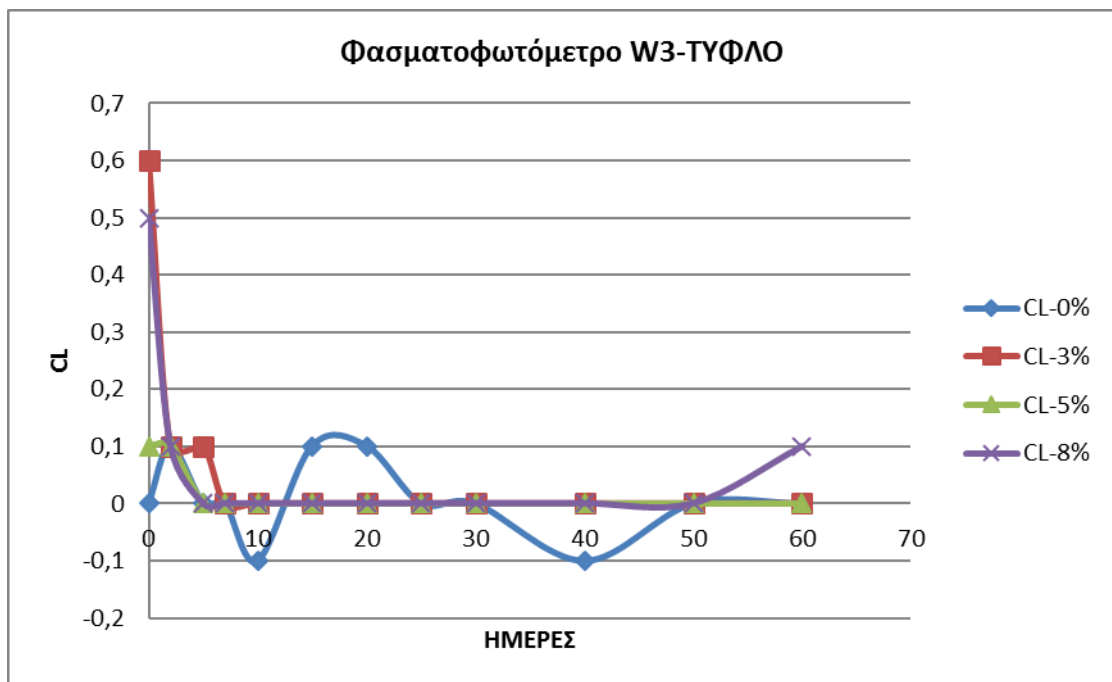
Διάγραμμα 6: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης W3-RSD για CL - 0%,3%,5%,8%

Σε γενικές γραμμές για τις τιμές της απόχρωσης φαίνεται να μην υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα με 3% W3 που πριν τις 15 ημέρες παρουσιάζει μεγάλες αποκλίσεις, με ενδεχόμενο αυτό να εμπίπτει στα πλαίσια πειραματικού λάθους.

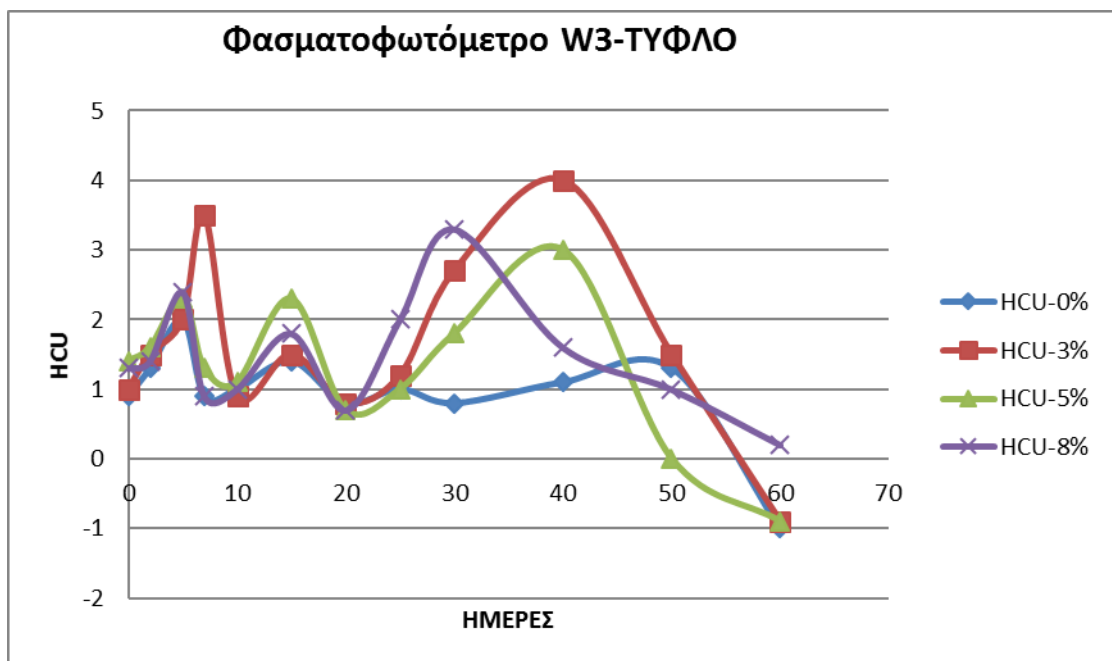


Διάγραμμα 7: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης W3-RSD για HCU - 0%,3%,5%,8%

Σε γενικές γραμμές για τις τιμές της φωτεινότητας φαίνεται να μην υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις. Εξαιρέσεις αποτελούν το δείγμα με 3% W3, που πριν τις 10 ημέρες παρουσιάζει μεγάλες αποκλίσεις, και το δείγμα με 5% W3, που εμφανίζει μία μεγάλη απόκλιση στις 25 ημέρες, με ενδεχόμενο αυτά να εμπίπτουν στα πλαίσια πειραματικού λάθους.

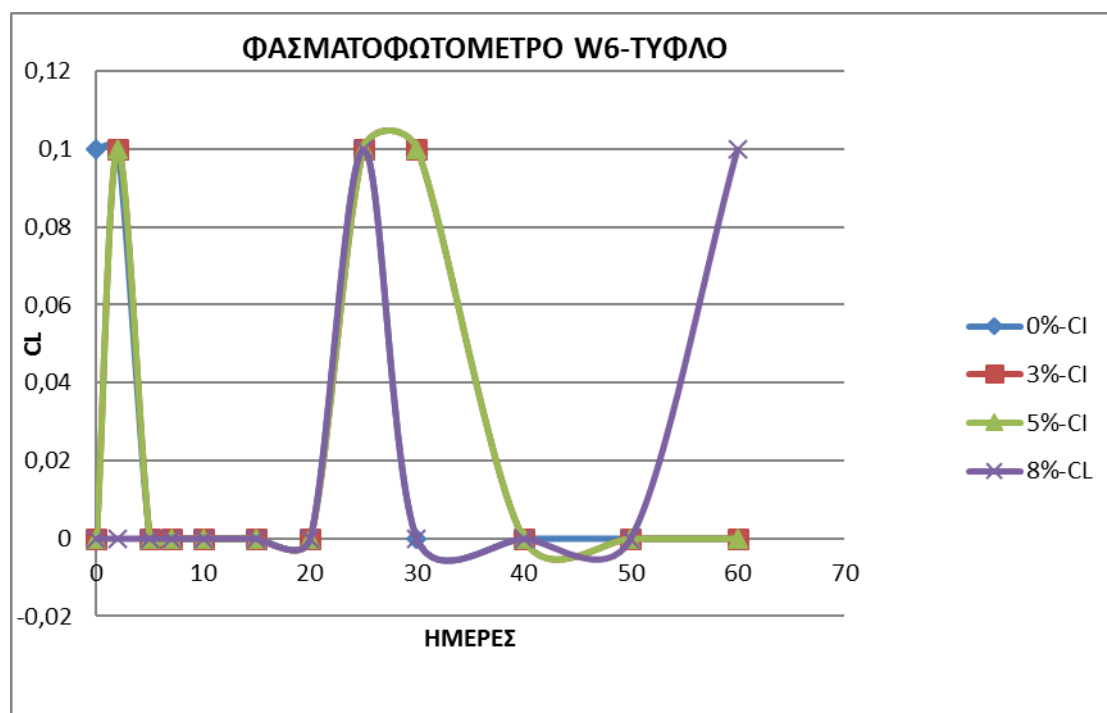


Διάγραμμα 8: Διάγραμμα απορρόφησης W3-ΤΥΦΛΟ για CL- 0%,3%,5%,8%

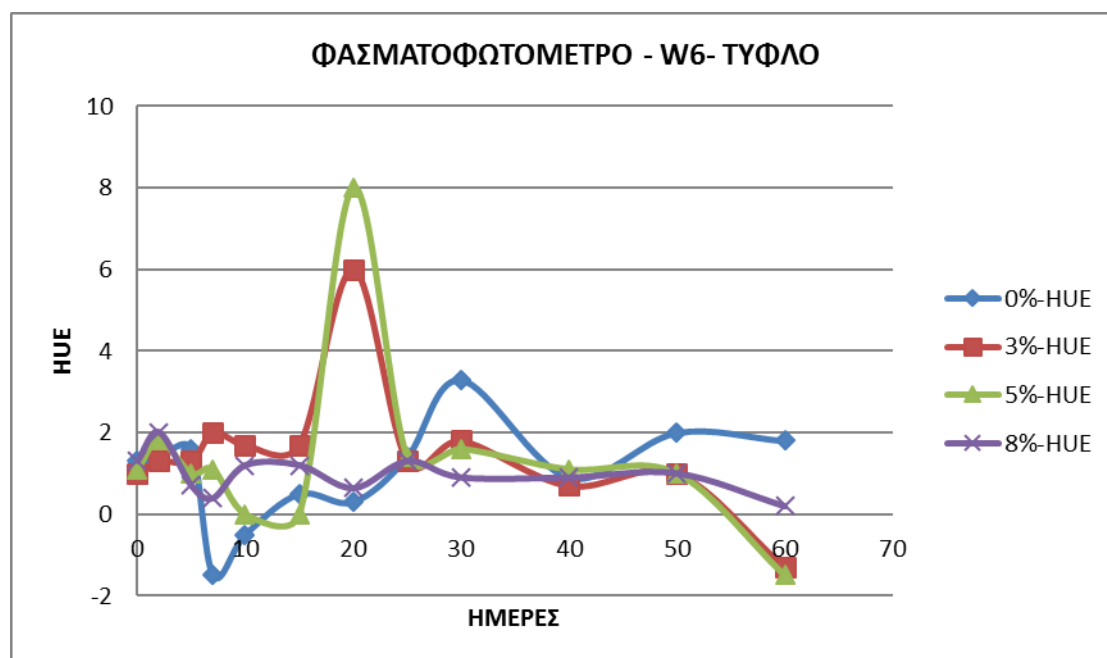


Διάγραμμα 9: Διάγραμμα απορρόφησης W3-ΤΥΦΛΟ για HCU- 0%,3%,5%,8%

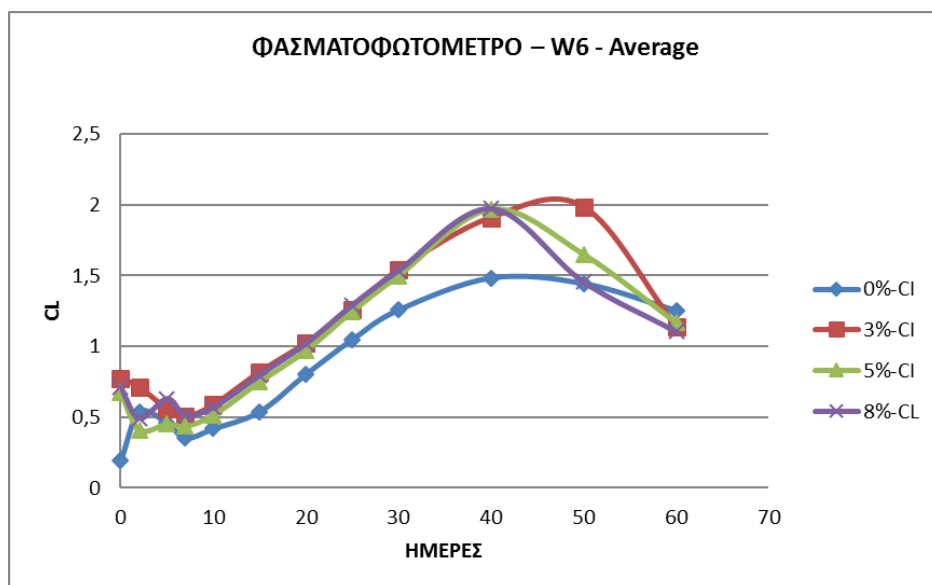
Αποτελέσματα φασματοφωτομέτρου W6 σε διαγράμματα



Διάγραμμα 10: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - ΤΥΦΛΟ για CL - 0%,3%,5%,8%

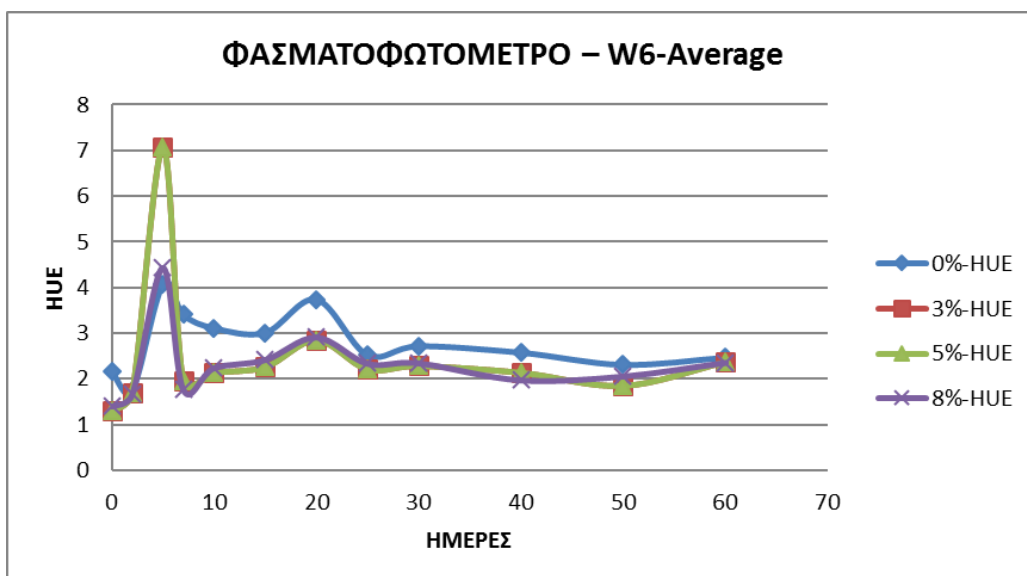


Διάγραμμα 11: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - ΤΥΦΛΟ για HUE - 0%,3%,5%,8%



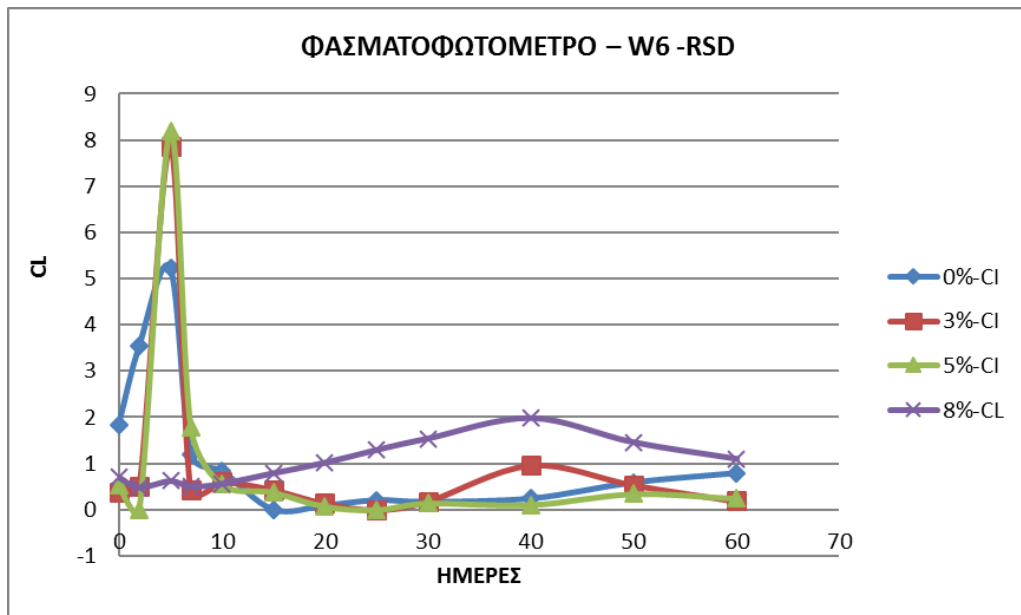
Διάγραμμα 12: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - AVERAGE για CL - 0%,3%,5%,8%

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η απόχρωση για τα δείγματα των 0, 5 και 8% W6 είχε βέλτιστη τιμή στις 40 ημέρες και στις 52 ημέρες για το δείγμα 3% W6. Επιπλέον, όλα τα δείγματα είχαν τη χειρότερη τιμή απόχρωσης στις 8 ημέρες, ενώ στις ενδιάμεσες μέρες φαίνεται να αυξάνεται η τιμή της απόχρωσης με γραμμικότητα.



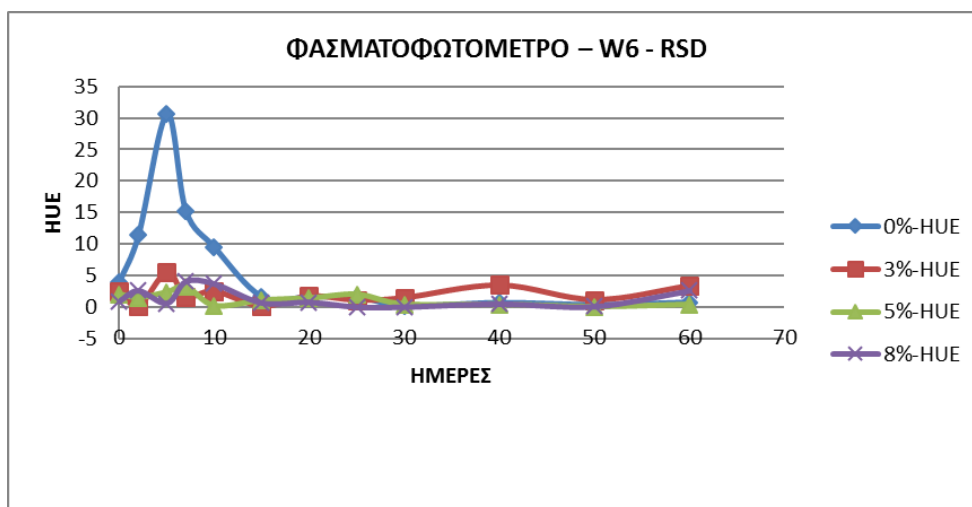
Διάγραμμα 13: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - AVERAGE για CL - 0%,3%,5%,8%

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η φωτεινότητα για όλα τα δείγματα είχε βέλτιστη τιμή στις 5 ημέρες. Μετά τις 5 ημέρες εμφανίζεται μία σχετική μείωση της φωτεινότητας και έπειτα μία σταθεροποίηση σε μία συγκεκριμένη τιμή.



Διάγραμμα 14: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης απορρόφησης W6 - RSD για CL - 0%,3%,5%,8%

Σε γενικές γραμμές για τις τιμές της απόχρωσης φαίνεται να μην υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις μετά τις 8 ημέρες, οπότε η βέλτιστη τιμή των 40 ημερών μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστη.



Διάγραμμα 15: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης απορρόφησης W6 - RSD για HUE - 0%,3%,5%,8%

Σε γενικές γραμμές για τις τιμές της φωτεινότητας φαίνεται να μην υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις, οπότε η βέλτιστη τιμή των 5 ημερών μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστη. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα με 0% W6 που στη βέλτιστη τιμή φωτεινότητας των 5 ημερών παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση οπότε ίσως αυτή η τιμή δεν είναι αξιόπιστη.

7.3 Αποτελέσματα χρωματομέτρου

Αποτελέσματα χρωματομέτρου σε πίνακες

Πίνακας 14: Αποτελέσματα τιμών L* , a* , b* - Μέρα 0 & 2

ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ						ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ					
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΜΕΡΑ 0					ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΜΕΡΑ 2				
	L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)	HUE		L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)	HUE
ZERO	99,71	0,06	0,1	0,116619038	59,03624	ZERO	99,69	-0,03	-0,11	0,114017543	-105,2551187
W3 Θρούμπα						W3 Θρούμπα					
Τυφλό 0%	95,1	-0,11	0,81	0,817435013	97,7336	Τυφλό 0%	96,01	-0,57	0,77	0,958018789	126,5110561
Τυφλό 3%	41,02	1,2	9,81	9,883121976	83,02599	Τυφλό 3%	83,29	0,27	5,26	5,266925099	87,06154088
Τυφλό 5%	75,63	0,96	9,84	9,886718364	84,4278	Τυφλό 5%	83,65	0,6	3,17	3,226282691	79,28216089
Τυφλό 8%	54,74	1,26	12,95	13,01115291	84,44277	Τυφλό 8%	76,8	0,34	6,63	6,638712225	87,06432655
R1 0%	85,25	-1,87	20,95	21,03329266	95,10071	R1 0%	85,42	-0,92	25,95	25,96630316	92,03044505
R2 0%	85,48	-1,79	20,81	20,88684275	94,91627	R2 0%	84,97	-0,96	26,01	26,02771023	92,11376363
Average	85,365	-1,83	20,88	20,96004055	95,00881	Average	85,195	-0,94	25,98	25,99699983	92,07215354
SD	0,162635	0,056569	0,098995	0,114017543	60,25512	SD	0,318198	0,028284	0,042426	0,050990195	56,30993247
RSD%	0,190517	-3,09118	0,474114	3,127324773	171,2801	RSD%	0,373494	-3,00897	0,163304	3,01339323	176,8934615
R1 3%	32,47	-1,74	11,03	11,16640049	98,96462	R1 3%	64,55	0,04	22,72	22,72003521	89,89912725
R2 3%	32,66	-1,66	11,12	11,24322018	98,49045	R2 3%	65,01	0,042	22,79	22,7900387	89,89440895
Average	32,565	-1,7	11,075	11,20471441	98,72672	Average	64,78	0,041	22,755	22,75503694	89,89676447
SD	0,13435	0,056569	0,06364	0,085146932	48,36646	SD	0,325269	0,001414	0,049497	0,049517674	88,36342296
RSD%	0,41256	-3,32756	0,574624	3,37681168	170,2024	RSD%	0,502113	3,449301	0,217524	3,456153415	3,608468853
R1 5%	29,26	-1,59	10,78	10,89662792	98,39037	R1 5%	64,41	-0,14	22,16	22,16044223	90,36197213
R2 5%	28,99	-1,63	10,54	10,66529418	98,79109	R2 5%	64,77	-0,13	22,18	22,18038097	90,33581452
Average	29,125	-1,61	10,66	10,78089514	98,58858	Average	64,59	-0,135	22,17	22,17041102	90,34888744
SD	0,190919	0,028284	0,169706	0,172046505	80,53768	SD	0,254558	0,007071	0,014142	0,015811388	63,43494882
RSD%	0,655515	-1,75679	1,591985	2,370805288	137,8174	RSD%	0,394114	-5,23783	0,06379	5,238216429	179,302251
R1 8%	0,2	-1,82	9,19	9,368484403	101,202	R1 8%	39,71	-0,19	14,85	14,85121544	90,73303732
R2 8%	0,17	-1,85	9,26	9,442992111	101,298	R2 8%	39,98	-0,19	14,8	14,80121954	90,73551352
Average	0,185	-1,835	9,225	9,405734953	101,2502	Average	39,845	-0,19	14,825	14,82621749	90,73427333
SD	0,021213	0,021213	0,049497	0,053851648	66,80141	SD	0,190919	0	0,035355	0,035355339	90
RSD%	11,4666	-1,15603	0,536558	1,27448284	155,1022	RSD%	0,479154	0	0,238485	0,238484581	90
W6 Θυμάρι						W6 Θυμάρι					
Τυφλό 0%	91,03	0,03	2,91	2,910154635	89,40934	Τυφλό 0%	92,89	-0,23	2,59	2,600192301	95,07473038
Τυφλό 3%	89,4	-0,02	4,54	4,540044053	90,2524	Τυφλό 3%	93,54	-0,18	2,09	2,097736876	94,92241819
Τυφλό 5%	90,04	-0,07	3,75	3,750653276	91,0694	Τυφλό 5%	94,83	-0,43	1,69	1,743846324	104,2753065
Τυφλό 8%	89,11	-0,1	4,09	4,091222311	91,4006	Τυφλό 8%	94,28	-0,29	1,84	1,862713075	98,95663561
R1 0%	87,68	-2,35	20,61	20,74354357	96,5049	R1 0%	80,15	-0,61	25,2	25,20738186	91,38665085
R2 0%	87,91	-2,41	20,53	20,67096998	96,69526	R2 0%	80,33	-0,6	24,98	24,98720473	91,37593511
Average	87,795	-2,38	20,57	20,70722821	96,59992	Average	80,24	-0,605	25,09	25,09729318	91,38131648
SD	0,162635	0,042426	0,056569	0,070710678	53,1301	SD	0,127279	0,007071	0,155563	0,155724115	87,3974378
RSD%	0,185244	-1,78262	0,275005	1,803709919	171,2301	RSD%	0,158623	-1,16877	0,620022	1,32304726	152,0544861
R1 3%	25,25	-1,47	11,62	11,71261286	97,20996	R1 3%	57,94	0,18	21,11	21,11076739	89,51146422
R2 3%	25,01	-1,53	11,31	11,41301888	97,70412	R2 3%	56	0,18	21,16	21,16076558	89,51261855
Average	25,13	-1,5	11,465	11,56270838	97,45384	Average	56,97	0,18	21,135	21,13576649	89,51204206
SD	0,169706	0,042426	0,219203	0,223271136	79,04594	SD	1,371787	0	0,035355	0,035355339	90
RSD%	0,675311	-2,82843	1,911933	3,414013365	145,9425	RSD%	2,407911	0	0,167283	0,167283364	90
R1 5%	37,11	-1,4	11,29	11,37647133	97,0688	R1 5%	59,27	0,03	20,35	20,35002211	89,91553454
R2 5%	36,89	-1,44	10,97	11,06410864	97,47829	R2 5%	59,62	0,03	20,47	20,47002198	89,91602969
Average	37	-1,42	11,13	11,22021836	97,27069	Average	59,445	0,03	20,41	20,41002205	89,91578284
SD	0,155563	0,028284	0,226274	0,228035085	82,87498	SD	0,247487	0	0,084853	0,084852814	90
RSD%	0,420442	-1,99185	2,033011	2,846155682	134,4141	RSD%	0,41633	0	0,415741	0,415741371	90
R1 8%	23,36	-1,41	10,71	10,8024164	97,50001	R1 8%	49,71	0,18	18,39	18,39088089	89,43921093
R2 8%	23,88	-1,38	10,64	10,72911926	97,38997	R2 8%	51,04	0,19	18,44	18,44097882	89,40966308
Average	23,62	-1,395	10,675	10,76576286	97,44517	Average	50,375	0,185	18,415	18,41592925	89,42441691
SD	0,367696	0,021213	0,049497	0,053851648	66,80141	SD	0,940452	0,007071	0,035355	0,036055513	78,69006753
RSD%	1,556713	-1,52066	0,463677	1,589780497	163,0426	RSD%	1,866902	3,822199	0,191992	3,827017736	2,875595398

Πίνακας 15: Αποτελέσματα τιμών L*, a*, b* - Μέρα 5 & 7

ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ						ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ					
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	MEPA 5				HUE	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	MEPA 7				HUE
	L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)			L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)	
ZERO	99,97	-0,02	0,03	0,036055513	123,6901	ZERO	99,94	0,02	0,02	0,0204	45
W3 Θρούμπα						W3 Θρούμπα					
Τυφλό 0%	95,1	-0,11	0,81	0,817435013	97,7336	Τυφλό 0%	96,36	0,02	0,38	0,380525952	86,98721
Τυφλό 3%	41,02	1,2	9,81	9,883121976	83,02599	Τυφλό 3%	92,44	-0,43	0,58	0,72201108	126,5525
Τυφλό 5%	75,63	0,96	9,84	9,886718364	84,4278	Τυφλό 5%	94,42	-0,74	1,96	2,095041766	110,6841
Τυφλό 8%	54,74	1,26	12,95	13,01115291	84,44277	Τυφλό 8%	92,51	-0,44	1,94	1,989271223	102,7787
R1 0%	82,92	-0,33	30,87	30,8717638	90,61247	R1 0%	83,14	-0,4	35,11	35,11227848	90,65273
R2 0%	82,36	-0,38	30,33	30,33238039	90,71781	R2 0%	82,69	-0,42	34,97	34,97252207	90,68811
Average	82,64	-0,355	30,6	30,60205916	90,66468	Average	82,915	-0,41	35,04	35,04239861	90,67038
SD	0,39598	0,035355	0,381838	0,38347099	84,70992	SD	0,318198	0,014142	0,098995	0,1	81,8699
RSD%	0,479162	-9,95925	1,247835	10,03711924	172,8584	RSD%	0,383764	-3,4493	0,28252	3,460852122	175,3176
R1 3%	68,23	0,86	29,15	29,16268335	88,31012	R1 3%	72,94	0,17	33,82	33,82042726	89,712
R2 3%	68,02	0,81	29,67	29,68105456	88,4362	R2 3%	73,33	0,16	33,76	33,76037914	89,72846
Average	68,125	0,835	29,41	29,42185115	88,37371	Average	73,135	0,165	33,79	33,79040285	89,72022
SD	0,148492	0,035355	0,367696	0,369391391	84,50768	SD	0,275772	0,007071	0,042426	0,043011626	80,53768
RSD%	0,217971	4,234172	1,25024	4,41489694	16,45049	RSD%	0,377072	4,285496	0,125559	4,287334602	1,678207
R1 5%	68,41	0,84	28,12	28,13254343	88,28897	R1 5%	73,59	1,46	33,06	33,09222265	87,47134
R2 5%	68,55	0,78	28,24	28,2507699	88,41787	R2 5%	74,2	1,36	32,81	32,83817443	87,6264
Average	68,48	0,81	28,18	28,19163883	88,35356	Average	73,895	1,41	32,935	32,96516836	87,54857
SD	0,098995	0,042426	0,084853	0,09486833	63,43495	SD	0,431335	0,070711	0,176777	0,190394328	68,19859
RSD%	0,14456	5,237828	0,30111	5,246475914	3,290174	RSD%	0,583714	5,014942	0,536744	5,043583515	6,109054
R1 8%	52,68	0,22	21,75	21,75111262	89,42048	R1 8%	58,69	1,12	26,38	26,40376488	87,56889
R2 8%	52,79	0,28	21,61	21,6118139	89,25766	R2 8%	58,12	1,22	26,12	26,14847606	87,3258
Average	52,735	0,25	21,68	21,68144137	89,33933	Average	58,405	1,17	26,25	26,27606135	87,44793
SD	0,077782	0,042426	0,098995	0,107703296	66,80141	SD	0,403051	0,070711	0,183848	0,196977156	68,96249
RSD%	0,147495	16,97056	0,456619	16,97670465	1,541258	RSD%	0,690097	6,043648	0,700372	6,084093942	6,610277
W6 Θυμάρι						W6 Θυμάρι					
Τυφλό 0%	92,89	-0,07	1,72	1,721423829	92,33052	Τυφλό 0%	95,6	-0,3	0,67	0,734098086	114,121
Τυφλό 3%	92,93	-0,12	1,86	1,863866948	93,69139	Τυφλό 3%	95,78	-0,22	1,04	1,063014581	101,9442
Τυφλό 5%	93,04	-0,15	1,81	1,816204834	94,73744	Τυφλό 5%	95,27	-0,49	1,02	1,131591799	115,6593
Τυφλό 8%	93,75	-0,46	2,08	2,1302582	102,4705	Τυφλό 8%	95,25	-0,33	1,21	1,254192968	105,2551
R1 0%	79,35	-0,38	29,39	29,39245652	90,74077	R1 0%	82,62	-0,02	34,27	34,27000584	90,03344
R2 0%	76,44	-0,41	29,47	29,47285191	90,79707	R2 0%	81,97	-0,02	33,62	33,62000595	90,03408
Average	77,895	-0,395	29,43	29,43265066	90,76896	Average	82,295	-0,02	33,945	33,94500589	90,03376
SD	2,057681	0,021213	0,056569	0,06041523	69,44395	SD	0,459619	0	0,459619	0,459619408	90
RSD%	2,641608	-5,37043	0,192214	5,373869926	177,9502	RSD%	0,558502	0	1,354012	1,354012101	90
R1 3%	65,6	0,76	27,95	27,96033083	88,44243	R1 3%	70,28	1,3	33,02	33,04558064	87,74543
R2 3%	65,08	0,7	27,39	27,39894341	88,53602	R2 3%	70,66	1,34	32,97	32,99721958	87,67261
Average	65,34	0,73	27,67	27,67962789	88,48875	Average	70,47	1,32	32,995	33,02139344	87,70904
SD	0,367696	0,042426	0,39598	0,398246155	83,8845	SD	0,268701	0,028284	0,035355	0,045276926	51,34019
RSD%	0,562742	5,811837	1,43108	5,985435134	13,83306	RSD%	0,381298	2,142748	0,107154	2,145425395	2,862838
R1 5%	66,38	0,81	27,36	27,37198751	88,30424	R1 5%	71,61	1,41	33,19	33,21993679	87,56738
R2 5%	67,03	0,78	26,99	27,00126849	88,34464	R2 5%	71,89	1,36	33,22	33,247827	87,65567
Average	66,705	0,795	27,175	27,18662631	88,3243	Average	71,75	1,385	33,205	33,23387203	87,61154
SD	0,459619	0,021213	0,26163	0,262488095	85,36454	SD	0,19799	0,035355	0,021213	0,041231056	30,96376
RSD%	0,689033	2,668327	0,962758	2,836701367	19,83993	RSD%	0,275944	2,552732	0,063886	2,553531348	1,433605
R1 8%	58,97	0,7	25,18	25,18972807	88,4076	R1 8%	67,18	1,29	31,49	31,5164116	87,65417
R2 8%	69,34	0,66	25,82	25,82843394	88,53575	R2 8%	67,72	1,47	31,75	31,7840117	87,34914
Average	64,155	0,68	25,5	25,50906506	88,47247	Average	67,45	1,38	31,62	31,65009953	87,50101
SD	7,332697	0,028284	0,452548	0,453431362	86,42367	SD	0,381838	0,127279	0,183848	0,223606798	55,30485
RSD%	11,42966	4,159452	1,774699	4,522233511	23,10633	RSD%	0,566105	9,223132	0,581429	9,241440469	3,607168

Πίνακας 16: Αποτελέσματα τιμών L* , a* , b* - Μέρα 10 & 15

ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ						ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ					
ΜΕΡΑ 10						ΜΕΡΑ 15					
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)	HUE	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)	HUE
ZERO	99,88	-0,02	0	0,02	180	ZERO	99,87	-0,02	-0,02	0,028284271	-135
W3 Θρούμπα						W3 Θρούμπα					
Τυφλό 0%	96,34	-0,57	0,52	0,771556868	137,6264	Τυφλό 0%	96,46	-0,5	0,34	0,604648658	145,7843
Τυφλό 3%	96,05	-0,55	1,12	1,247757989	116,1543	Τυφλό 3%	94,9	-0,15	1,24	1,249039631	96,89743
Τυφλό 5%	95,27	-0,53	1,64	1,723513853	107,9093	Τυφλό 5%	95,39	-0,6	1,75	1,85	108,9246
Τυφλό 8%	93,83	-0,46	2,05	2,100975964	102,6471	Τυφλό 8%	94,13	-0,58	2,1	2,178623419	105,4396
R1 0%	80,85	1,42	41,31	41,33439851	88,03128	R1 0%	75,48	5,71	51,01	51,32859047	83,61297
R2 0%	79,84	1,69	41,35	41,38452126	87,65959	R2 0%	75,4	5,65	50,96	51,27225468	83,67338
Average	80,345	1,555	41,33	41,35924232	87,84532	Average	75,44	5,68	50,985	51,30041545	83,64316
SD	0,714178	0,190919	0,028284	0,193002591	8,426969	SD	0,056569	0,042426	0,035355	0,055226805	39,80557
RSD%	0,888889	12,27774	0,068435	12,27792905	0,319359	RSD%	0,074985	0,746944	0,069345	0,750155775	5,304009
R1 3%	75,5	2,82	41,7	41,79524375	86,13121	R1 3%	67,48	9,44	53,28	54,10981427	79,95276
R2 3%	79,67	1,35	39,08	39,1033106	88,02153	R2 3%	67,34	9,42	53,2	54,02755223	79,95885
Average	77,585	2,085	40,39	40,44377981	87,04492	Average	67,41	9,43	53,24	54,06868317	79,9558
SD	2,948635	1,039447	1,85262	2,124299885	60,70458	SD	0,098995	0,014142	0,056569	0,058309519	75,96376
RSD%	3,800522	49,85357	4,586828	50,0641348	5,256756	RSD%	0,146855	0,14997	0,106252	0,183794361	35,31718
R1 5%	75,46	2,48	40,23	40,30636798	86,47243	R1 5%	68,31	8,1	50,49	51,13560501	80,88582
R2 5%	74,53	1,71	37,18	37,21930279	87,36668	R2 5%	68,2	8,05	50,44	51,07833298	80,93232
Average	74,995	2,095	38,705	38,76165696	86,90175	Average	68,255	8,075	50,465	51,10696479	80,90906
SD	0,657609	0,544472	2,156676	2,2243426	75,83123	SD	0,077782	0,035355	0,035355	0,05	45
RSD%	0,876871	25,98913	5,572085	26,57974578	12,10105	RSD%	0,113958	0,437837	0,070059	0,443406737	9,090941
R1 8%	65,22	1,79	34,02	34,06705887	86,9881	R1 8%	60,68	6,1	42,67	43,10381538	81,86426
R2 8%	64,61	0,86	23,18	23,19594792	87,87525	R2 8%	60,48	6,15	42,76	43,20000116	81,8155
Average	64,915	1,325	28,6	28,63067629	87,34746	Average	60,58	6,125	42,715	43,15190436	81,83985
SD	0,431335	0,657609	7,665038	7,693195045	85,09641	SD	0,141421	0,035355	0,06364	0,072801099	60,9454
RSD%	0,664461	49,63089	26,80083	56,40487443	28,36918	RSD%	0,233446	0,57723	0,148987	0,596147212	14,47253
W6 Θυμάρι						W6 Θυμάρι					
Τυφλό 0%	95,91	-0,47	0,82	0,945145491	119,8201	Τυφλό 0%	95,62	-0,59	1,06	1,213136431	119,1005
Τυφλό 3%	95,57	-0,6	1,19	1,332704018	116,7573	Τυφλό 3%	92,24	-0,43	1,17	1,246515142	110,1795
Τυφλό 5%	95,25	-0,53	1,12	1,239072234	115,3242	Τυφλό 5%	96,03	-0,7	1,28	1,458903698	118,6731
Τυφλό 8%	95,79	-0,58	1,19	1,323820229	115,9844	Τυφλό 8%	95,42	-0,6	1,56	1,671406593	111,0375
R1 0%	80,04	0,56	38,42	38,42408099	89,16493	R1 0%	77,23	4,34	48,49	48,68383407	84,88548
R2 0%	78	1,88	41,27	41,31279826	87,39177	R2 0%	77,15	4,29	48,44	48,62959695	84,93891
Average	79,02	1,22	39,845	39,863673	88,24623	Average	77,19	4,315	48,465	48,65671023	84,91218
SD	1,442498	0,933381	2,015254	2,220911975	65,14841	SD	0,056569	0,035355	0,035355	0,05	45
RSD%	1,825484	76,50664	5,057735	76,67363256	3,782231	RSD%	0,073285	0,819359	0,07295	0,82260005	5,087818
R1 3%	73,27	2,65	40,28	40,36707693	86,23597	R1 3%	65,14	8,99	51,34	52,12116365	80,0678
R2 3%	80,35	1,27	39,37	39,39047854	88,15239	R2 3%	64,96	8,97	51,22	51,9995125	80,0667
Average	76,81	1,96	39,825	39,87320184	87,18244	Average	65,05	8,98	51,28	52,06033807	80,06725
SD	5,006316	0,975807	0,643467	1,168866973	33,40167	SD	0,127279	0,014142	0,084853	0,086023253	80,53768
RSD%	6,517792	49,78609	1,615737	49,81230102	1,858801	RSD%	0,195664	0,157485	0,16547	0,228433042	46,41631
R1 5%	74,19	2,54	39,98	40,06060409	86,36478	R1 5%	66,23	8,56	50,82	51,535871	80,43898
R2 5%	80,1	1,23	38,47	38,48965835	88,16871	R2 5%	66,39	8,54	50,98	51,69034726	80,4903
Average	77,145	1,885	39,225	39,27026674	87,24871	Average	66,31	8,55	50,9	51,61310396	80,46468
SD	4,179001	0,92631	1,067731	1,413541651	49,05674	SD	0,113137	0,014142	0,113137	0,114017543	82,87498
RSD%	5,417073	49,14111	2,722068	49,21644174	3,170539	RSD%	0,170618	0,165405	0,222273	0,27706361	53,34515
R1 8%	69,4	2,74	38,32	38,4178344	85,91013	R1 8%	60,85	9,22	49,04	49,89919839	79,35213
R2 8%	79,44	0,79	35,45	35,45880145	88,72338	R2 8%	60,77	4,24	49,13	49,31262009	85,0675
Average	74,42	1,765	36,885	36,92720474	87,2604	Average	60,81	6,73	49,085	49,54422393	82,19291
SD	7,099352	1,378858	2,029396	2,453507693	55,80615	SD	0,056569	3,521392	0,06364	3,52196678	1,035353
RSD%	9,539575	78,12228	5,501956	78,31578376	4,028546	RSD%	0,093025	52,3238	0,129652	52,32396108	0,141972

Πίνακας 17: Αποτελέσματα τιμών L*, a*, b* - Μέρα 20 & 25

ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ						ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ					
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΜΕΡΑ 20					ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΜΕΡΑ 25				
	L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)	HUE		L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)	HUE
ZERO	99,94	-0,04	0,07	0,080622577	119,7449	ZERO	99,84	0,03	-0,04	0,05	-53,1301
W3 Θρούμπα						W3 Θρούμπα					
Τυφλό 0%	95,94	-0,53	0,87	1,018724693	121,3496	Τυφλό 0%	96,24	-0,37	0,23	0,435660418	148,134
Τυφλό 3%	95,71	-0,62	1,47	1,595399636	112,8685	Τυφλό 3%	95,68	-0,51	0,93	1,060660172	118,7398
Τυφλό 5%	95,2	-0,81	2,66	2,780593462	106,9361	Τυφλό 5%	95,38	-0,65	2,28	2,370843732	105,9122
Τυφλό 8%	94	-0,91	3,14	3,269204796	106,1621	Τυφλό 8%	95,1	-0,89	2,67	2,814427118	108,4349
R1 0%	67,03	13,1	61,98	63,34927308	78,06569	R1 0%	61,23	16,65	63,48	65,62722682	75,3031
R2 0%	66,83	13,04	61,76	63,12162229	78,07768	R2 0%	61	16,32	62,38	64,47950682	75,33875
Average	66,93	13,07	61,87	63,23544734	78,07168	Average	61,115	16,485	62,93	65,05336367	75,32077
SD	0,141421	0,042426	0,155563	0,161245155	74,74488	SD	0,162635	0,233345	0,777817	0,812065268	73,30076
RSD%	0,211297	0,324609	0,251436	0,410598525	37,76069	RSD%	0,266112	1,4155	1,236004	1,879188063	41,12722
R1 3%	62,44	14,71	60,63	62,38894934	76,36246	R1 3%	57,4	18,12	61,98	64,57441289	73,70359
R2 3%	62,27	14,68	60,5	62,25554112	76,36108	R2 3%	57,24	18,01	61,84	64,40920509	73,76257
Average	62,355	14,695	60,565	62,32224523	76,36177	Average	57,32	18,065	61,91	64,49180045	73,73304
SD	0,120208	0,021213	0,091924	0,094339811	77,00538	SD	0,113137	0,077782	0,098995	0,125896783	51,84277
RSD%	0,19278	0,144357	0,151777	0,20946398	46,43544	RSD%	0,197378	0,430566	0,159901	0,459298949	20,37373
R1 5%	62,89	13,75	58,95	60,53234672	76,87059	R1 5%	57,85	17,13	60,77	63,13818021	74,25778
R2 5%	62,73	13,74	58,84	60,42295259	76,85613	R2 5%	57,72	17,29	60,71	63,12406989	74,10323
Average	62,81	13,745	58,895	60,47764918	76,86336	Average	57,785	17,21	60,74	63,13106763	74,18051
SD	0,113137	0,007071	0,077782	0,078102497	84,80557	SD	0,091924	0,113137	0,042426	0,12083046	20,55605
RSD%	0,180126	0,051445	0,132069	0,141734408	68,71759	RSD%	0,159079	0,657392	0,069849	0,661091942	6,065039
R1 8%	56,72	11,57	52,2	53,46685796	77,50258	R1 8%	53,92	15,25	55,55	57,6052515	74,64892
R2 8%	56,51	11,54	52,11	53,37249947	77,51311	R2 8%	53,67	15,2	55,37	57,41843693	74,64949
Average	56,615	11,555	52,155	53,41967849	77,50784	Average	53,795	15,225	55,46	57,51184421	74,6492
SD	0,148492	0,021213	0,06364	0,067082039	71,56505	SD	0,176777	0,035355	0,127279	0,132098448	74,47589
RSD%	0,262285	0,183585	0,12202	0,220436458	33,61014	RSD%	0,328612	0,232219	0,229497	0,326488405	44,66227
W6 Θυμάρι						W6 Θυμάρι					
Τυφλό 0%	95,53	-0,39	1,11	1,176520293	109,359	Τυφλό 0%	96,17	-0,51	0,73	0,890505474	124,9393
Τυφλό 3%	95,73	-0,8	1,83	1,997223072	113,613	Τυφλό 3%	95,46	-0,51	1,45	1,537075145	109,378
Τυφλό 5%	94,26	-0,54	1,73	1,812318956	107,3352	Τυφλό 5%	96,02	-0,77	1,48	1,668322511	117,4866
Τυφλό 8%	95,28	-0,66	2,04	2,144108206	107,9279	Τυφλό 8%	96,18	-0,91	2	2,19729379	114,4655
R1 0%	68,32	11,14	59,5	60,53387151	79,39546	R1 0%	62,52	16,06	63,23	65,23769233	75,74862
R2 0%	69,18	11,41	60,24	61,31105691	79,27472	R2 0%	62,33	15,99	62,97	64,96846158	75,752
Average	68,75	11,275	59,87	60,92243039	79,3347	Average	62,425	16,025	63,1	65,10307692	75,75031
SD	0,608112	0,190919	0,523259	0,557000898	69,95475	SD	0,13435	0,049497	0,183848	0,190394328	74,93151
RSD%	0,884526	1,693293	0,873992	1,905545743	27,30048	RSD%	0,215219	0,308877	0,291359	0,424611629	43,32836
R1 3%	60,76	14,12	58,82	60,49104727	76,50132	R1 3%	56,08	17,86	60,93	63,49365716	73,66291
R2 3%	60,6	11,13	58,77	59,81462865	79,27619	R2 3%	55,93	17,74	60,91	63,44080469	73,76183
Average	60,68	12,625	58,795	60,13520308	77,88095	Average	56,005	17,8	60,92	63,46720728	73,71235
SD	0,113137	2,114249	0,035355	2,114544868	0,958034	SD	0,106066	0,084853	0,014142	0,086023253	9,462322
RSD%	0,186449	16,74653	0,060133	16,74663688	0,205736	RSD%	0,189387	0,476701	0,023214	0,477266107	2,787973
R1 5%	61,89	14,05	58,96	60,61092393	76,59655	R1 5%	56,25	17,49	60,77	63,23680099	73,94384
R2 5%	61,75	13,93	58,84	60,46644111	76,68081	R2 5%	56,01	17,64	60,76	63,26884857	73,81079
Average	61,82	13,99	58,9	60,53866616	76,63863	Average	56,13	17,565	60,765	63,25278215	73,8773
SD	0,098995	0,084853	0,084853	0,12	45	SD	0,169706	0,106066	0,007071	0,106301458	3,814075
RSD%	0,160134	0,606525	0,144063	0,623398979	13,36137	RSD%	0,302344	0,603849	0,011637	0,603960776	1,104008
R1 8%	57,39	14,41	57,15	58,93870206	75,84823	R1 8%	52,64	17,97	58,93	61,608975	73,04154
R2 8%	57,2	14,48	56,99	58,80076955	75,74397	R2 8%	52,47	18,02	58,88	61,57576471	72,98347
Average	57,295	14,445	57,07	58,86971144	75,79616	Average	52,555	17,995	58,905	61,59236195	73,01251
SD	0,13435	0,049497	0,113137	0,12349089	66,37062	SD	0,120208	0,035355	0,035355	0,05	45
RSD%	0,234489	0,342662	0,198243	0,395875176	30,051	RSD%	0,228728	0,196473	0,060021	0,205436617	16,98749

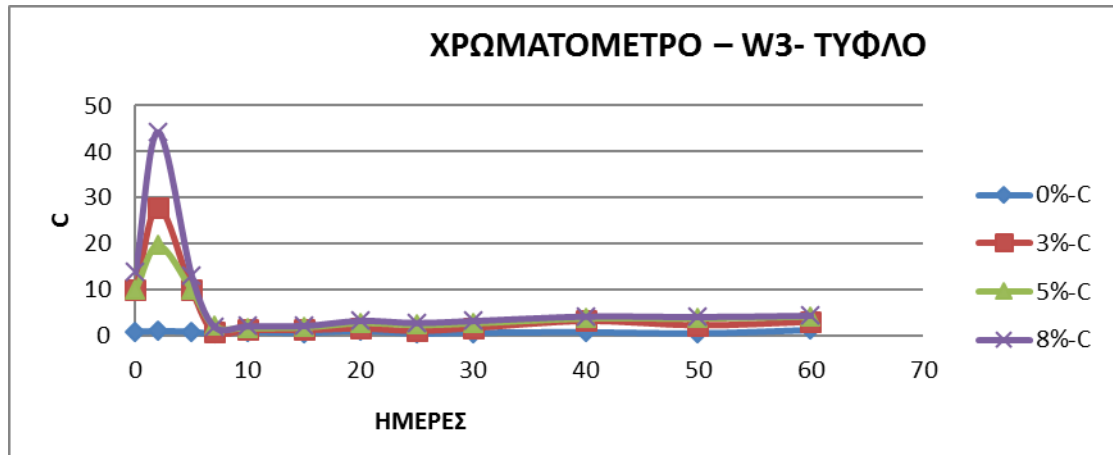
Πίνακας 18: Αποτελέσματα τιμών L*, a*, b* - Μέρα 30 & 40

ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ						ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ					
ΜΕΡΑ 30						ΜΕΡΑ 40					
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)	HUE	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)	HUE
ZERO	99,95	0,03	0,02	0,036055513	33,69007	ZERO	99,95	-0,03	0,04	0,05	126,8698976
W3 Θρούμπα						W3 Θρούμπα					
Τυφλό 0%	95,79	-0,25	0,57	0,622414653	113,6821	Τυφλό 0%	95,88	-0,34	0,65	0,733552997	117,6130278
Τυφλό 3%	95,46	-0,55	1,58	1,672991333	109,1931	Τυφλό 3%	95,56	-1,03	3,04	3,209750769	108,7171918
Τυφλό 5%	95,29	-0,73	2,64	2,739069185	105,4569	Τυφλό 5%	95,51	-1,2	3,58	3,775764823	108,5309216
Τυφλό 8%	94,63	-0,83	3,13	3,2381785	104,8516	Τυφλό 8%	95,42	-1,33	3,99	4,205829288	108,4349488
R1 0%	58,09	19,17	64,34	67,13512121	73,40866	R1 0%	49,01	21,82	62,56	66,25606387	70,77198603
R2 0%	59,28	19,08	64,21	66,98485277	73,45068	R2 0%	52,36	20,66	63,09	66,3866229	71,86799846
Average	58,685	19,125	64,275	67,05998248	73,42965	Average	50,685	21,24	62,825	66,31830988	71,32053166
SD	0,841457	0,06364	0,091924	0,111803399	55,30485	SD	2,368807717	0,820243866	0,374766594	0,901803748	24,55549736
RSD%	1,433854	0,332756	0,143017	0,362188314	23,25774	RSD%	4,673587288	3,861788447	0,596524622	3,90758898	8,780991679
R1 3%	54,27	20,41	62,7	65,93829009	71,96898	R1 3%	48,38	19,92	59,46	62,70803776	71,47837079
R2 3%	52,18	20,43	62,59	65,83990431	71,9228	R2 3%	47,47	19,33	58,28	61,40201381	71,65062446
Average	53,225	20,42	62,645	65,88909185	71,94591	Average	47,925	19,625	58,87	62,05495568	71,5635913
SD	1,477853	0,014142	0,077782	0,079056942	79,69515	SD	0,643467171	0,417193001	0,834386002	0,93287191	63,43494882
RSD%	2,776615	0,069256	0,124163	0,142171796	60,84781	RSD%	1,342654504	2,125824208	1,417336507	2,554989499	33,69231345
R1 5%	54,79	19,73	61,66	64,73969802	72,25634	R1 5%	50,99	19,17	59,49	62,50239195	72,13903341
R2 5%	51,69	19,69	61,51	64,58464369	72,24958	R2 5%	47,46	18,43	57,36	60,24810785	72,18757806
Average	53,24	19,71	61,585	64,66217074	72,25297	Average	49,225	18,8	58,425	61,3752444	72,16285998
SD	2,192031	0,028284	0,106066	0,109772492	75,06858	SD	2,496086938	0,523259018	1,506137444	1,594443477	70,84186095
RSD%	4,117263	0,143502	0,172227	0,2241763	50,19843	RSD%	5,070770823	2,783292649	2,57789892	3,793715964	42,80600242
R1 8%	53,3	17,87	57,9	60,59494121	72,84791	R1 8%	53,25	17,85	58,56	61,22006289	73,04796213
R2 8%	57,94	17,77	57,74	60,41258561	72,89378	R2 8%	45,69	18,12	55,25	58,14548048	71,84238215
Average	55,62	17,82	57,82	60,50375856	72,87081	Average	49,47	17,985	56,905	59,67947093	72,4606992
SD	3,280975	0,070711	0,113137	0,133416641	57,99462	SD	5,345727266	0,190918831	2,340523446	2,348297255	85,33665089
RSD%	5,898913	0,396805	0,195671	0,442426881	26,24867	RSD%	10,80599811	1,061544792	4,113036545	4,247816729	75,52819081
W6 Θυμάρι						W6 Θυμάρι					
Τυφλό 0%	95,64	-0,24	0,83	0,864002315	106,1276	Τυφλό 0%	96,03	-0,61	1,26	1,399892853	115,8328766
Τυφλό 3%	95,76	-0,66	1,54	1,675470083	113,1986	Τυφλό 3%	95,96	-0,96	2,21	2,409502023	113,479603
Τυφλό 5%	95,92	-0,72	1,72	1,864617923	112,7144	Τυφλό 5%	95,95	-0,98	2,37	2,564624729	112,4651977
Τυφλό 8%	95,83	-0,83	2,17	2,323316595	110,9313	Τυφλό 8%	95,6	-1,04	2,92	3,099677403	109,6040882
R1 0%	59,28	18,63	63,94	66,59880254	73,75563	R1 0%	46,19	22,04	61,64	65,4618301	70,32498058
R2 0%	59,12	18,58	63,82	66,46960809	73,76807	R2 0%	48,06	21,04	61,35	64,85756779	71,0705804
Average	59,2	18,605	63,88	66,53420492	73,76184	Average	47,125	21,54	61,495	65,15831969	70,69605187
SD	0,113137	0,035355	0,084853	0,091923882	67,38014	SD	1,322289681	0,707106781	0,205060967	0,73624045	16,17215902
RSD%	0,19111	0,190031	0,132832	0,231853738	34,95348	RSD%	2,805919747	3,282761287	0,333459576	3,299654066	5,800152798
R1 3%	52,18	20,23	61,35	64,5993452	71,75017	R1 3%	32,29	20,32	49,61	53,61020892	67,72624694
R2 3%	52,02	20,17	61,2	64,43810131	71,75906	R2 3%	34,99	19,72	51,75	55,3799684	69,1400173
Average	52,1	20,2	61,275	64,51872306	71,75461	Average	33,64	20,02	50,68	54,49094237	68,44461096
SD	0,113137	0,042426	0,106066	0,114236597	68,19859	SD	1,909188309	0,424264069	1,513208512	1,571559735	74,33789365
RSD%	0,217154	0,210032	0,173098	0,272169732	39,49376	RSD%	5,675351692	2,119201142	2,985810007	3,661430715	54,63448556
R1 5%	51,69	20,14	60,89	64,13432544	71,69783	R1 5%	42,57	19,56	55,76	59,09121085	70,66968585
R2 5%	51,54	20,08	60,77	64,00155701	71,71509	R2 5%	31,16	19,46	47,72	51,53532769	67,81458736
Average	51,615	20,11	60,83	64,0679405	71,70645	Average	36,865	19,51	51,74	55,2961816	69,33965948
SD	0,106066	0,042426	0,084853	0,09486833	63,43495	SD	8,068088373	0,070710678	5,685138521	5,685578247	89,28740267
RSD%	0,205495	0,210972	0,139492	0,252916971	33,47216	RSD%	21,88549674	0,362432999	10,98789818	10,99387394	88,11079838
R1 8%	46,34	20,7	57,71	61,31014679	70,2676	R1 8%	38,91	17,96	51,38	54,42854031	70,73280612
R2 8%	46,19	20,57	57,6	61,16277381	70,34744	R2 8%	27,28	18,43	42,74	46,54430685	66,67371577
Average	46,265	20,635	57,655	61,23644544	70,30747	Average	33,095	18,195	47,06	50,45494649	68,86179924
SD	0,106066	0,091924	0,077782	0,120415946	40,23636	SD	8,223651865	0,332340187	6,109402589	6,118435257	86,8862846
RSD%	0,229258	0,445476	0,134909	0,465455577	16,84854	RSD%	24,84862325	1,826546783	12,98215595	13,11002083	81,991214152

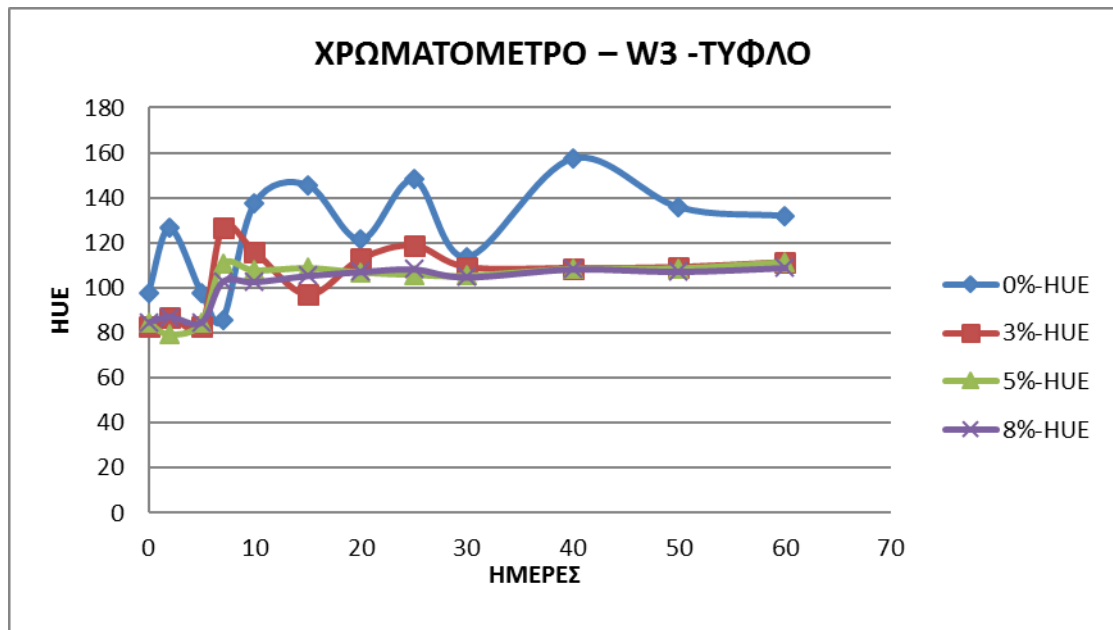
Πίνακας 19: Αποτελέσματα τιμών L^* , a^* , b^* - Μέρα 50 & 60

ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ						ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ							
ΜΕΡΑ 50						ΜΕΡΑ 60							
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)		HUE	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	L*	a*	b*	C (Χρωματική πυκνότητα)		HUE
ZERO	99,68	-0,03	-0,11	0,114017543		-105,255	ZERO	99,47	-0,14	0,15	0,205182845		133,025066
W3 Θρούμπα							W3 Θρούμπα						
Τυφλό 0%	95,99	-0,34	0,33	0,47381431		135,8551	Τυφλό 0%	95,74	-0,8	0,89	1,196703806		131,9516251
Τυφλό 3%	95,71	-0,74	2,13	2,254883589		109,1581	Τυφλό 3%	95,87	-1,11	2,83	3,039901314		111,41641
Τυφλό 5%	95,59	-1,21	3,57	3,769482723		108,7233	Τυφλό 5%	95,3	-1,54	3,89	4,183742344		111,5979633
Τυφλό 8%	94,91	-1,22	3,92	4,105459779		107,2874	Τυφλό 8%	95,13	-1,43	4,15	4,38946466		109,0128405
R1 0%	48,78	18,79	61,03	63,85706695		72,88738	R1 0%	48,83	19,3	60,49	63,49433124		72,30414486
R2 0%	49,25	18,74	60,86	63,67988065		72,88536	R2 0%	48,87	19,22	60,42	63,40335007		72,35379001
Average	49,015	18,765	60,945	63,76847379		72,88637	Average	48,85	19,26	60,455	63,4488347		72,32894964
SD	0,33234	0,035355	0,120208	0,125299641		73,61046	SD	0,028284271	0,056568542	0,049497475	0,075166482		41,18592517
RSD%	0,678038	0,188411	0,19724	0,272768225		46,31153	RSD%	0,057900248	0,293709982	0,081874906	0,304908271		15,57640008
R1 3%	42,2	14,19	58,76	60,44910008		76,42353	R1 3%	25,36	15,6	39,46	42,43172869		68,42927687
R2 3%	41,96	14,15	50,7	52,63755788		74,40597	R2 3%	25,35	15,55	39,41	42,36685733		68,46729985
Average	42,08	14,17	54,73	56,5346071		75,48444	Average	25,355	15,575	39,435	42,39929068		68,44827381
SD	0,169706	0,028284	5,699281	5,69935084		89,71566	SD	0,007071068	0,035355339	0,035355339	0,05		45
RSD%	0,403293	0,199607	10,41345	10,41536191		88,90188	RSD%	0,027888258	0,227000572	0,089654721	0,244063984		21,55172619
R1 5%	42,96	16,23	58,61	60,8156641		74,52178	R1 5%	57,45	14,73	60,03	61,81079032		76,21330691
R2 5%	42,31	15,98	45,18	47,92277955		70,5215	R2 5%	57,46	14,71	60	61,77688969		76,2246911
Average	42,635	16,105	51,895	54,33656274		72,75889	Average	57,455	14,72	60,015	61,7938397		76,21899744
SD	0,459619	0,176777	9,496444	9,498089282		88,93356	SD	0,007071068	0,014142136	0,021213203	0,025495098		56,30993247
RSD%	1,078033	1,097651	18,29934	18,33223373		86,56734	RSD%	0,012307141	0,096074291	0,035346502	0,102370135		20,19897369
R1 8%	40,88	14,75	56,16	58,06468893		75,28406	R1 8%	59,59	13,91	59,65	61,25039265		76,87356907
R2 8%	40,83	14,74	46,14	48,43725013		72,28327	R2 8%	59,6	13,92	59,62	61,22344976		76,85807919
Average	40,855	14,745	51,15	53,23286133		73,91933	Average	59,595	13,915	59,635	61,23692064		76,86582583
SD	0,035355	0,007071	7,08521	7,085213476		89,94282	SD	0,007071068	0,007071068	0,021213203	0,02236068		71,56505118
RSD%	0,086539	0,047956	13,85183	13,85191087		89,80164	RSD%	0,011865203	0,050816154	0,035571734	0,062029265		34,9923426
W6 Θυμάρι							W6 Θυμάρι						
Τυφλό 0%	96,11	-0,52	0,94	1,07424392		118,951	Τυφλό 0%	95,43	-0,64	1,43	1,566684397		114,1110195
Τυφλό 3%	96,02	-0,89	1,99	2,179954128		114,0959	Τυφλό 3%	95,44	-0,83	1,99	2,156153983		112,6403058
Τυφλό 5%	95,46	-0,83	2,27	2,416981589		110,0844	Τυφλό 5%	95,48	-1	2,24	2,453079697		114,0573495
Τυφλό 8%	95,45	-0,96	2,81	2,969461231		108,8621	Τυφλό 8%	95,85	-1,27	3,07	3,322318468		112,4739395
R1 0%	43,35	17,75	52,11	55,0501099		71,18984	R1 0%	42,36	15,55	49,33	51,72283248		72,50389761
R2 0%	43,26	17,66	52,03	54,94539562		71,25178	R2 0%	42,26	15,32	49,2	51,53001455		72,70434567
Average	43,305	17,705	52,07	54,99774473		71,22078	Average	42,31	15,435	49,265	51,62634453		72,60393448
SD	0,06364	0,06364	0,056569	0,085146932		41,63354	SD	0,070710678	0,16263456	0,091923882	0,186815417		29,475889
RSD%	0,146957	0,359444	0,108639	0,375503282		16,81706	RSD%	0,167125214	1,053673856	0,186590646	1,070067598		10,04215897
R1 3%	22,08	15,44	34,12	37,45087449		65,65227	R1 3%	20,17	13,42	29,61	32,50920639		65,61876556
R2 3%	22,78	15,45	34,05	37,39124229		65,59409	R2 3%	20,64	13,6	29,41	32,40228541		65,18286913
Average	22,43	15,445	34,085	37,42105357		65,6232	Average	20,405	13,51	29,51	32,45551109		65,40117634
SD	0,494975	0,007071	0,049497	0,05		81,8699	SD	0,332340187	0,127279221	0,141421356	0,190262976		48,0127875
RSD%	2,206753	0,045782	0,145218	0,152263629		72,5017	RSD%	1,628719369	0,942111181	0,479231976	1,056994213		26,9614751
R1 5%	27,71	15,44	39,02	41,96372243		68,41157	R1 5%	25,11	14,68	28,88	32,39686405		63,05530261
R2 5%	27,78	15,31	39,04	41,93468374		68,58678	R2 5%	25,08	14,98	28,58	32,26789116		62,33904456
Average	27,745	15,375	39,03	41,94915404		68,49914	Average	25,095	14,83	28,73	32,33174601		62,69788788
SD	0,049497	0,091924	0,014142	0,093005376		8,746162	SD	0,021213203	0,212132034	0,212132034	0,3		45
RSD%	0,178401	0,597879	0,036234	0,598975866		3,468127	RSD%	0,084531594	1,430425046	0,738364199	1,609750758		27,30211212
R1 8%	33,11	14,09	42,04	44,33835473		71,47106	R1 8%	30,3	12,24	37,06	39,02897898		71,72289039
R2 8%	33,09	14,87	41,93	44,48867047		70,47352	R2 8%	30,4	12,62	36,8	38,90378388		71,07137516
Average	33,1	14,48	41,985	44,41182979		70,97145	Average	30,35	12,43	36,93	38,96575163		71,3976561
SD	0,014142	0,551543	0,077782	0,557000898		8,027238	SD	0,070710678	0,268700577	0,183847763	0,325576412		34,38034472
RSD%	0,042725	3,809001	0,185261	3,813503279		2,784537	RSD%	0,232984112	2,161710192	0,497827682	2,218292892		12,9687318

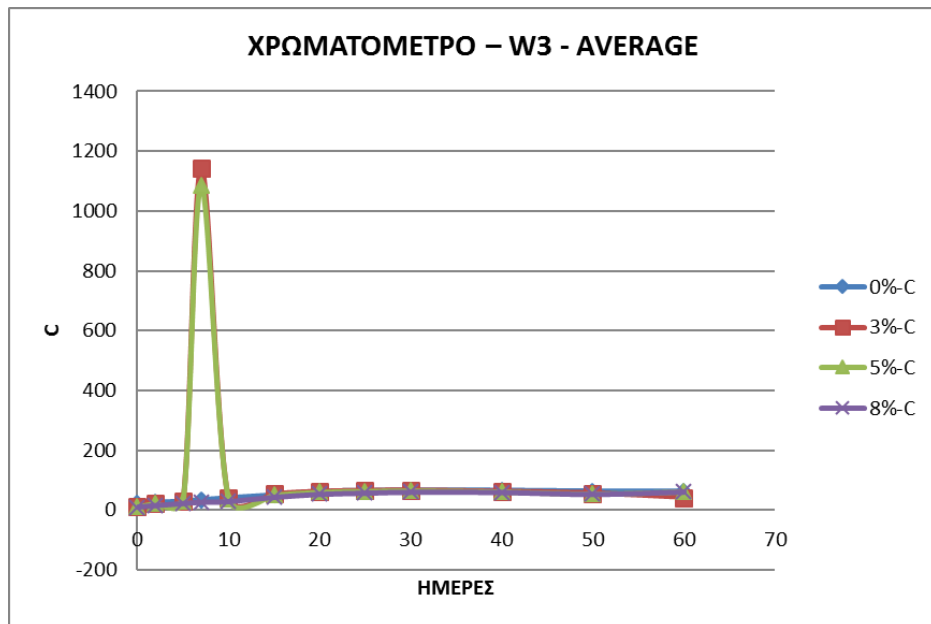
Αποτελέσματα χρωματομέτρου W3 σε διαγράμματα



Διάγραμμα 16: Διάγραμμα απορρόφησης W3 – ΤΥΦΛΟ για C - 0%,3%,5%,8%

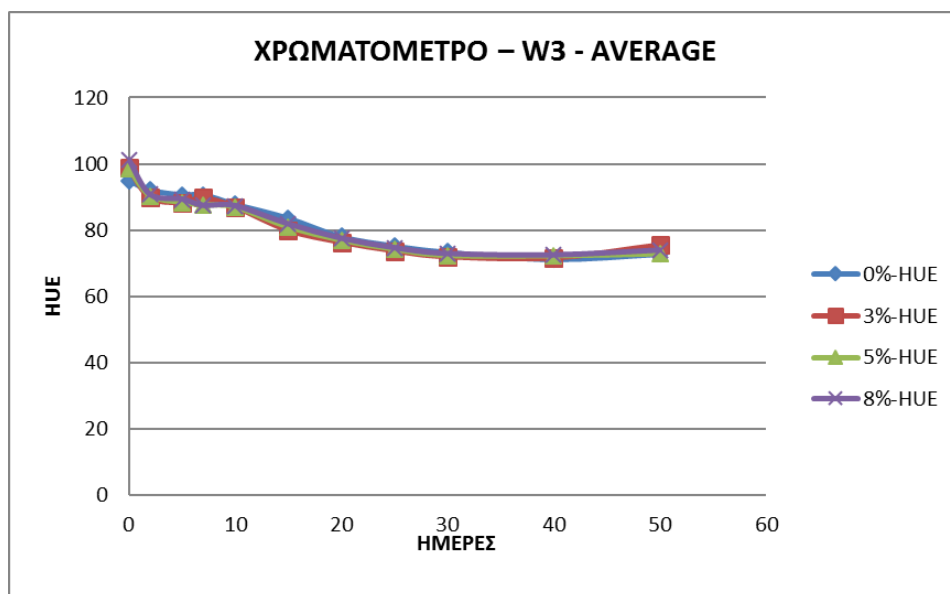


Διάγραμμα 17: Διάγραμμα απορρόφησης W3 - ΤΥΦΛΟ για HUE - 0%,3%,5%,8%



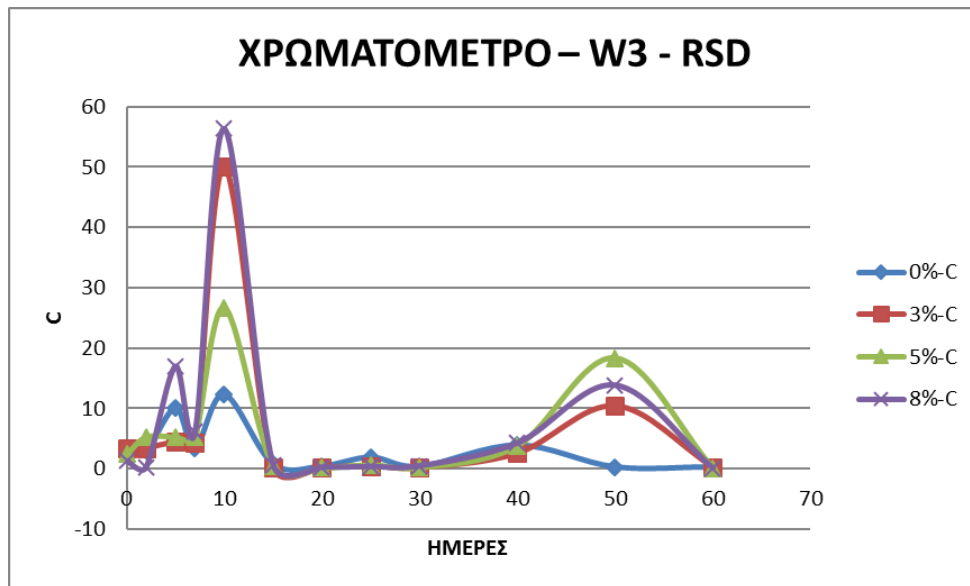
Διάγραμμα 18: Διάγραμμα απορρόφησης W3 - Average για C - 0%,3%,5%,8%

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η απόχρωση για τα δείγματα των 3 και 5% είχε βέλτιστη τιμή στις 8 ημέρες ενώ τα υπόλοιπα δείγματα παρουσιάζουν σχεδόν σταθερή χαμηλή τιμή για όλες τις ημέρες. Επιπλέον, σε όλα τα δείγματα η χαμηλότερη τιμή της απόχρωσης συμπίπτει.



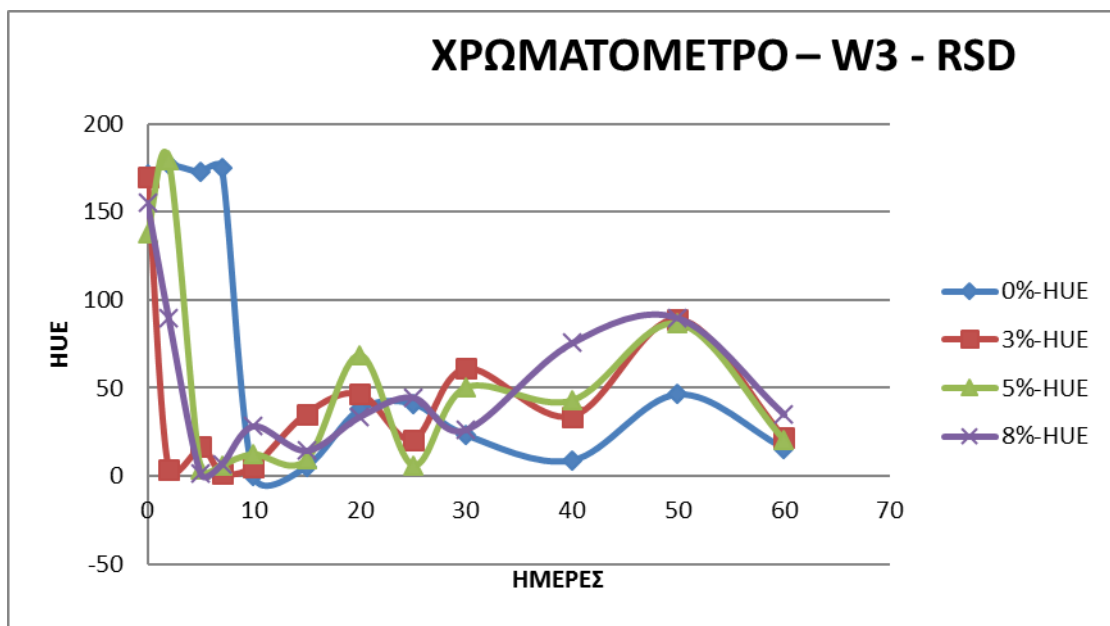
Διάγραμμα 19: Διάγραμμα απορρόφησης W3 - Average για HUE - 0%,3%,5%,8%

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η φωτεινότητα για τα όλα δείγματα των είχε βέλτιστη τιμή την πρώτη ημέρα και από εκεί και πέρα μειωνόταν με αποτέλεσμα την 50^η μέρα να έχει την ελάχιστη αλλά όχι χαμηλή τιμή.



Διάγραμμα 20: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης W3 - RSD για C - 0%,3%,5%,8%

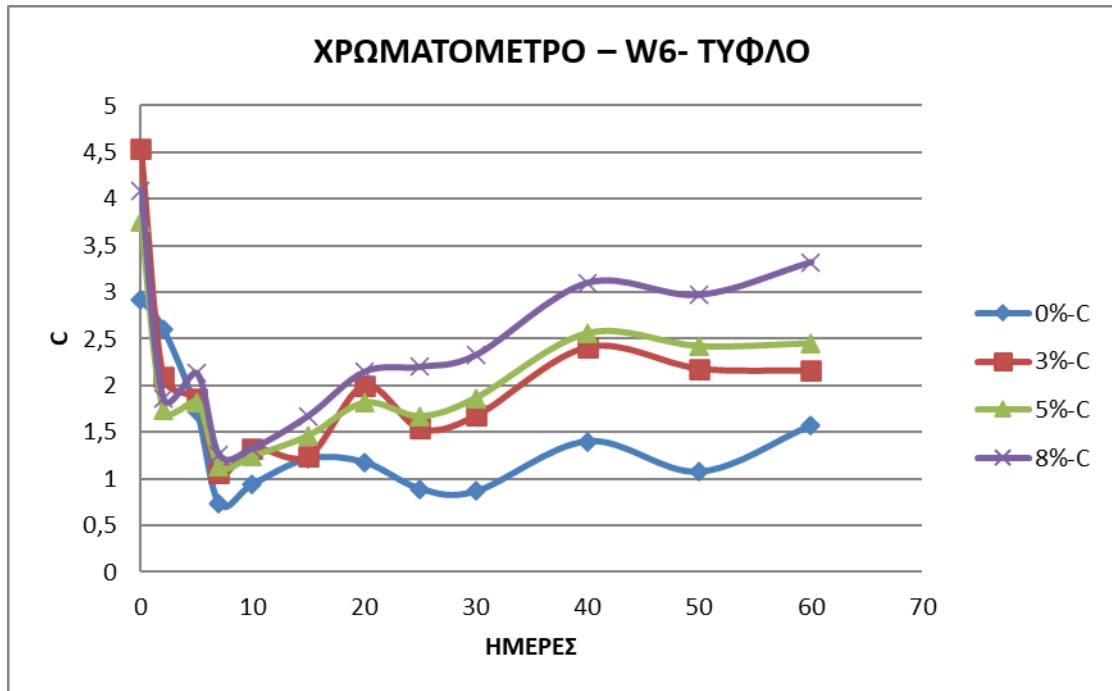
Σε γενικές γραμμές για τις τιμές της απόχρωσης φαίνεται να υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις σε όλα τα δείγματα ειδικά για τις ημέρες 5-15 και 40-60. Οπότε η μέγιστη τιμή των 8 ημερών δεν είναι αξιόπιστη.



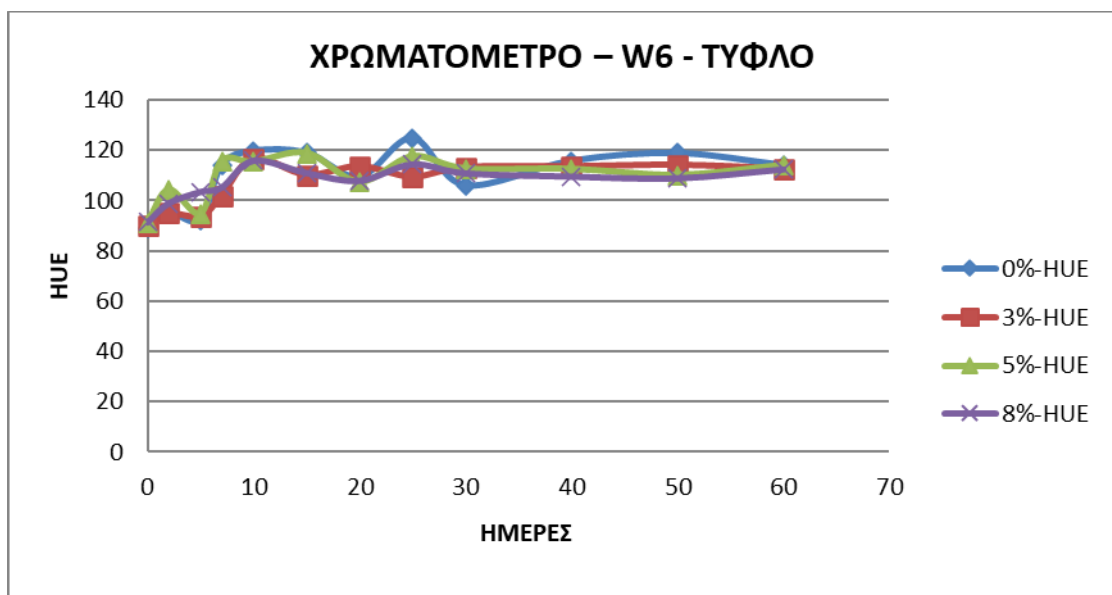
Διάγραμμα 21: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης W3 - RSD για HUE - 0%,3%,5%,8%

Σε γενικές γραμμές για τις τιμές της φωτεινότητας φαίνεται να υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις σε όλα τα δείγματα σε όλες τις ημέρες. Οπότε τα αποτελέσματα δε μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα.

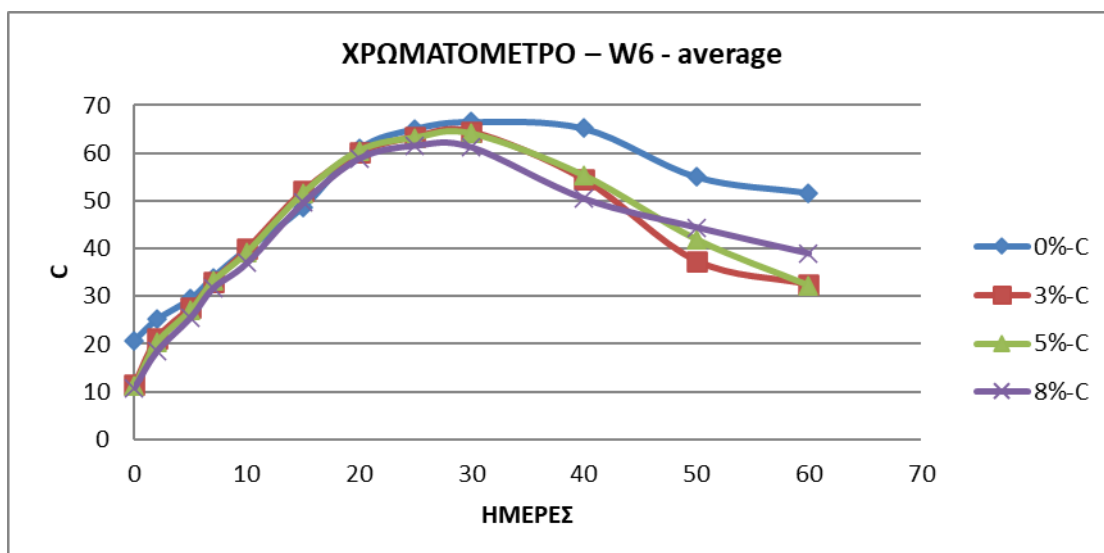
Αποτελέσματα χρωματομέτρου W6 σε διαγράμματα



Διάγραμμα 22: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - ΤΥΦΛΟ για C - 0%,3%,5%,8%

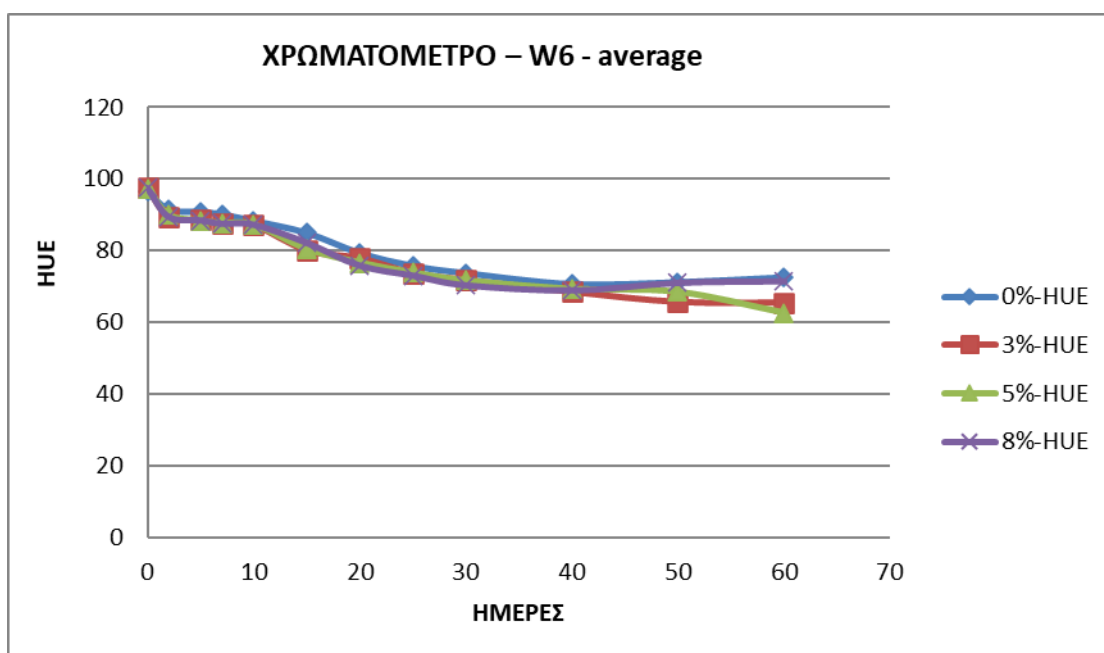


Διάγραμμα 23: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - ΤΥΦΛΟ για HUE - 0%,3%,5%,8%



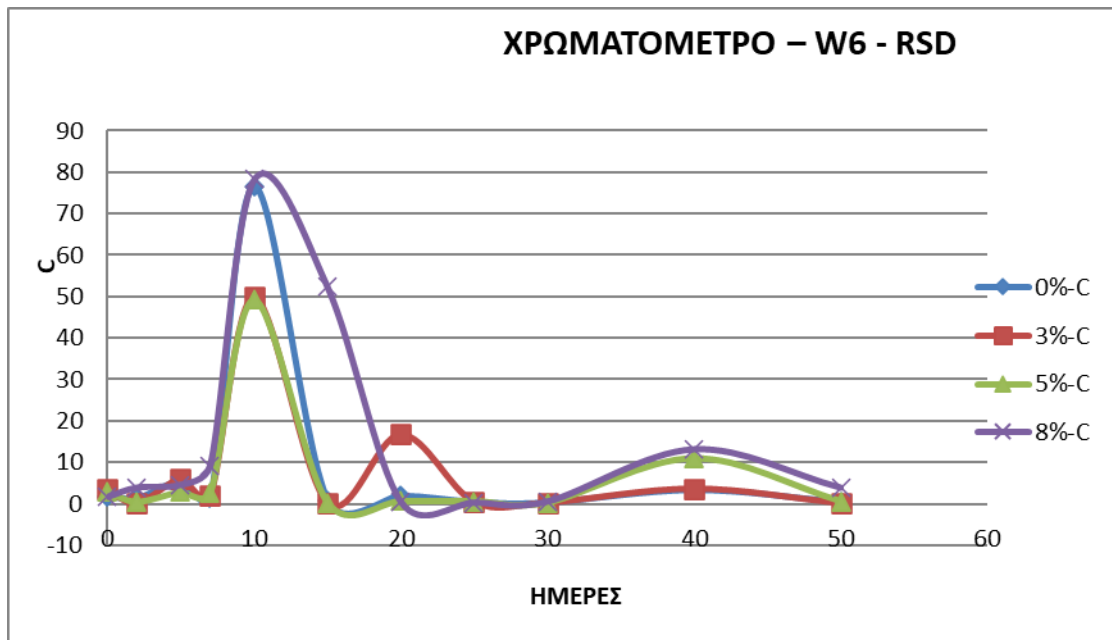
Διάγραμμα 24: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - Average για C - 0%,3%,5%,8%

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η απόχρωση για τα όλα δείγματα των είχε βέλτιστη τιμή την 30^η ημέρα. Η ελάχιστη τιμή παρουσιάζεται την 1^η ημέρα ενώ μετά ακολουθείται μία σχετικά γραμμική αύξηση έως την 30^η ημέρα και έπειτα μία μείωση που δεν αγγίζει έως την 60^η ημέρα τις ελάχιστες αρχικές τιμές.



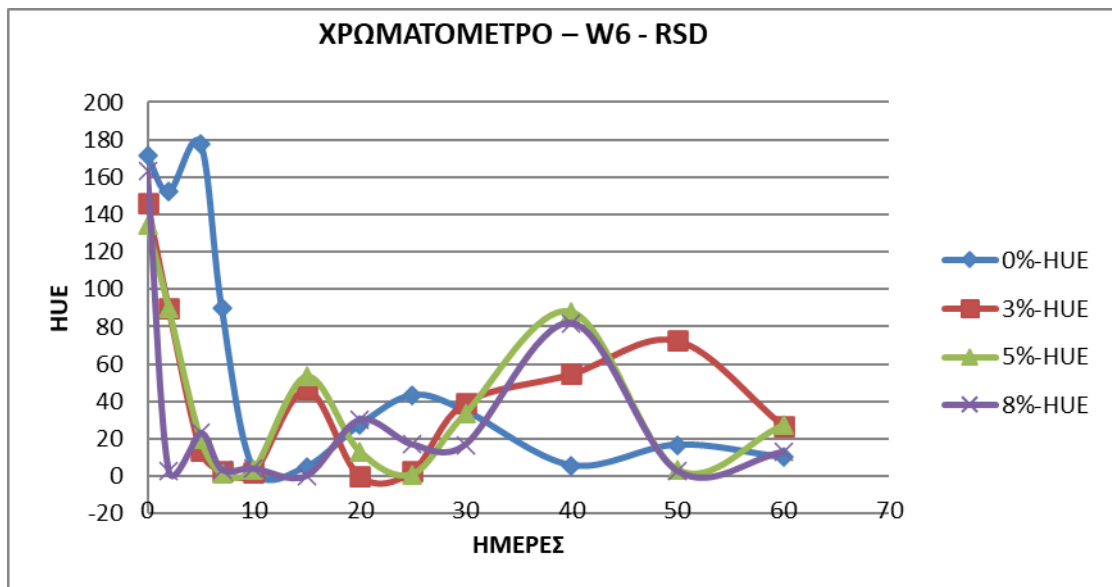
Διάγραμμα 25: Διάγραμμα απορρόφησης W6 - Average για HUE - 0%,3%,5%,8%

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η φωτεινότητα για τα όλα δείγματα των είχε βέλτιστη τιμή την πρώτη ημέρα και από εκεί και πέρα μειωνόταν με μικρό ρυθμό ώστε την 60^η μέρα να έχει την ελάχιστη αλλά όχι χαμηλή τιμή.



Διάγραμμα 26: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης απορρόφησης W6 - RSD για C - 0%,3%,5%,8%

Σε γενικές γραμμές για τις τιμές της απόχρωσης φαίνεται να υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις σε όλα τα δείγματα από την 8^η έως την 15^η ημέρα. Το αποτέλεσμα της 30^{ης} ημέρας μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστο καθώς δεν υπάρχουν αποκλίσεις στις τιμές.



Διάγραμμα 27: Διάγραμμα τυπικής απόκλισης απορρόφησης W6 - RSD για HUE - 0%,3%,5%,8%

Σε γενικές γραμμές για τις τιμές της φωτεινότητας φαίνεται να υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις σε όλα τα δείγματα για όλες τις ημέρες. Οπότε τα αποτελέσματα δεν μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα.

8. Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη του φαινομένου της οξειδωτικής αμαύρωσης στους λευκούς οίνους. Πρέπει να σημειωθεί το γεγονός ότι η θερμοκρασία πειράματος ($55^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$) η οποία εφαρμόστηκε στα δείγματα για 60 ημέρες δεν καθόρισε τις αντιδράσεις οξειδωτικής αμαύρωσης που θα λάμβαναν χώρα αλλά τον χρόνο πραγματοποίησής τους, μειώνοντας τον.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα λοιπόν, η τιμή της απορρόφησης στα 420nm αυξήθηκε σε σημαντικό βαθμό κατά την διάρκεια της επιταχυνόμενης οξείδωσης, με τις σταθερές αμαύρωσης να ποικίλουν έχοντας εύρος τιμών από 6,3 έως 42,1 για τα δείγματα με θρούμπα, ενώ για τα δείγματα με θυμάρι ποικίλουν έχοντας εύρος τιμών από 0,2 έως 21,2. Οι οίνοι που παρουσίασαν μικρότερο ρυθμό μεταβολής απορρόφησης στα 420 nm είναι αυτοί με την μικρότερη τιμή k.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από τα διαγράμματα, παρατηρήθηκαν τα εξής συμπεράσματα:

- Το χρωματόμετρο έδωσε αποτελέσματα με μεγαλύτερες αποκλίσεις από ότι το φασματοφωτόμετρο, οπότε θεωρούμε τα αποτελέσματα από το χρωματόμετρο λιγότερο αξιόπιστα

Πίνακας 20: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα γραφημάτων

ΔΕΙΓΜΑΤΑ		ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΑΠΟΧΡΩΣΗ (ΗΜΕΡΕΣ)		ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΦΩΤΕΙΝΟΤΗΤΑ (ΗΜΕΡΕΣ)	
		ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ	ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ	ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ	ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ
W3	0%	25	50	1	20
	3%	8	50	1	20
	5%	8	50	1	20
	8%	25	40	1	20
W6	0%	30	40	1	5
	3%	30	52	1	5
	5%	30	40	1	5
	8%	30	40	1	5

- Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα οι τιμές από το φασματοφωτόμετρο και το χρωματόμετρο δε συμπίπτουν στις περισσότερες περιπτώσεις. Οπότε θα πρέπει να γίνουν επιπλέον πειράματα για να αιτιολογήσουν αυτές τις διαφορές
- Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι οι βέλτιστες τιμές των αποχρώσεων εμφανίζονται σε μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ οι βέλτιστες τιμές της φωτεινότητας σε μικρότερο χρονικό διάστημα

Πίνακας 21: Αποκλίσεις στις τιμές απόχρωσης και φωτεινότητας ανά όργανο και ανά δείγμα για τις ημέρες όπου παρουσίαζαν βέλτιστες τιμές.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ		ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΑΠΟΧΡΩΣΗ - ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ		ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΦΩΤΕΙΝΟΤΗΤΑ - ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ	
		ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ	ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ	ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ	ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ
W3	0%	ΜΙΚΡΗ	ΜΙΚΡΗ	ΜΕΓΑΛΗ	ΜΙΚΡΗ
	3%	ΜΙΚΡΗ	ΜΙΚΡΗ	ΜΕΓΑΛΗ	ΜΙΚΡΗ
	5%	ΜΙΚΡΗ	ΜΙΚΡΗ	ΜΕΓΑΛΗ	ΜΙΚΡΗ
	8%	ΜΙΚΡΗ	ΜΙΚΡΗ	ΜΕΓΑΛΗ	ΜΙΚΡΗ
W6	0%	ΜΙΚΡΗ	ΜΙΚΡΗ	ΜΕΓΑΛΗ	ΜΕΓΑΛΗ
	3%	ΜΙΚΡΗ	ΜΙΚΡΗ	ΜΕΓΑΛΗ	ΜΙΚΡΗ
	5%	ΜΙΚΡΗ	ΜΙΚΡΗ	ΜΕΓΑΛΗ	ΜΙΚΡΗ
	8%	ΜΙΚΡΗ	ΜΙΚΡΗ	ΜΕΓΑΛΗ	ΜΙΚΡΗ

- Στον παραπάνω πίνακα, οι τιμές με κόκκινο που έχουν μεγάλη απόκλιση, δε θεωρούνται αξιόπιστες. Αυτές αναφέρονται στα αποτελέσματα του χρωματομέτρου για τη βέλτιστη φωτεινότητα οπότε εκεί θα πρέπει να γίνουν περαιτέρω πειράματα

Η τιμή pH έχει άρρηκτη σχέση με την ενζυμική αμαύρωση καθώς επηρεάζει την δράση των πολυφαινολοξειδασών και τον πολυμερισμό των κινονών. Οι πολυφαινολοξειδάσες ενεργούν βέλτιστα σε τιμές pH μεταξύ 4 και 7 και παρουσιάζουν πολύ μικρή δραστηριότητα σε pH μικρότερα του 3. Είναι πιθανόν, η οξείδωση και ο πολυμερισμός των φαινολικών ενώσεων να ευνοούνται από υψηλότερες τιμές pH και αυτό να έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες απορροφήσεις στα 420 nm.

Όπως παρατηρήθηκε παραπάνω με την ανάλυση ολικών φαινολών τα κρασιά με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ολικές φαινόλες είχαν και τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση συμπεράσμα το οποίο συμφωνεί και με τη μελέτη των (Morata A. et al., 2015) και κάτι που φαίνεται στα δείγματα οπτικά καθώς δεν καφέτισαν,

Ενδιαφέρον θα είχε και η μελέτη του ολικού φαινολικού περιεχομένου από την πρώτη ύλη, δηλαδή από σταφύλι, και να δείξουμε την εξέλιξη των φαινολικών οξέων από την διάρκεια της ωρίμανσης του σταφυλιού, την ζύμωση, την οينوποίηση, καθώς και στο νέο κρασί και ποια είναι η πορεία διαμόρφωσης τελικά στο παλαιωμένο κρασί.

Βιβλιογραφία

- Bonechi C., et al. (2018). *Protective effect of quercetin and rutin encapsulated liposomes on induced oxidative stress*.
- Boulton R.B., et al. (2001). *Principles and Practices of Winemaking (Chinese trans.)*.
- Buglione M., Lozano J. (2002). *Nonenzymatic browning and chemical changes during grape juice storage*, *Journal of Food Science*, 67 (4).
- Byarugaba-Bazirake GW. (2008). *The effect of enzymatic processing on banana juice and wine*.
- Capron X., et al. (2007). *Multivariate determination of the geographical origin of wines from four different countries*.
- Cheynier V., et al. (1989). *Mechanism of trans-caffeoyltartaric acid and catechin oxidation in model solutions containing grape polyphenoloxidase* *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37 (4), pp. 1069-1071.
- Choe E., Min D.B. (2005). *Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods* *Journal of Food Science*, 70 (9).
- Danilewicz J.C. (2003). *Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper*, *American Journal of Enology and Viticulture*, 54 (2).
- Danilewicz JC. (2003). *Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper*.
- Doehne M. (2020). *Incentive structures: quality competition and the production of fine Californian wines*.
- Escudero A., et al. (2002). *Sensory and chemical changes of young white wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odorants* *Food Chemistry*, 77 (3).
- Es-Safi N.E., et al. (2000). *Study of the reactions between (+)-catechin and furfural derivatives in the presence or absence of anthocyanins and their implication in food color change*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (12).
- Es-Safi N.E., et al. (2002). *Role of aldehydic derivatives in the condensation of phenolic compounds with emphasis on the sensorial properties of fruit-derived foods*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (20).
- Evans RG, Sadler EJ . (2008). *Methods and technologies to improve efficiency of water use*.

- Fernández-Zurbano P., et al. (1998). *Role of hydroxycinnamic acids and flavanols in the oxidation and browning of white wines* *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46 (12) (1998), pp. 4937-4944.
- Fernández-Zurbano P., et al. (1995). *Prediction of oxidative browning in white wines as a function of their chemical composition* *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43 (11) (1995), pp. 2813-2817.
- Ferreira A.C. Silva, et al. (2002). *Kinetics of oxidative degradation of white wines and how they are affected by selected technological parameters* *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (21).
- Ferreira A.C. Silva, et al. (2003). *Relationship between potentiometric measurements, sensorial analysis, and some substance responsible for aroma degradation of white wines*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (16).
- Fulcrand H., et al. (1997). *An oxidized tartaric acid residue as a new bridge potentially competing with acetaldehyde in flavan-3-ol condensation*, *Phytochemistry*, 46 (2).
- Fulcrand H., et al. (2006). *Phenolic reactions during winemaking and aging*, *American Journal of Enology and Viticulture*, 57 (3).
- Galati A., et al. (2019). *“Natural wine” consumers and interest in label information: An analysis of willingness to pay in a new Italian wine market segment*.
- Galpin VC. (2006). *A comparison of legislation about wine-making additives and processes*.
- Giovannucci D., et al. (2009). *Guide to Geographical Indications: Linking products and their origins*.
- Gómez Gallego M. A., et al. (2013). *Evolution of the phenolic content, chromatic characteristics and sensory properties during bottle storage of red single-cultivar wines from Castilla La Mancha region*.
- Goode J. (2021). *The science of wine: from vine to glass*.
- Gu Q., Huang S. (2019). *Profiling Chinese wine tourists by wine tourism constraints: A comparison of Chinese Australians and long-haul Chinese tourists in Australia*.
- Hapiot P., et al. (1996). *Oxidation of caffeic acid and related hydroxycinnamic acids*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 405 (1).
- Harding G. (2017). *“Advertisements of Every Kind to Bring Their Brand into Notoriety”: Branding and “Brandolatry” in the Nineteenth-Century Champagne Trade in Britain*.
- Idise OE, Odum EI . (2011). *Studies of wine produced from banana (Musa Sapientum)*.
- Jackson RS. (2000). *Wine, health, and food*.

- Johnson KA. (2019). *Characterization and Fungicide Efficacy of North Carolina Colletotrichum Populations Causing Glomerella Leaf Spot and Fruit Rot on Apple.*
- Joshi VK, Sandhu DK . (2000). *Influence of ethanol concentration, addition of spices extract, and level of sweetness on physico-chemical characteristics and sensory quality of apple vermouth.*
- Koptuyug Evgenia. (2021). *Per capita consumption of beer, wine and spirits in Germany 2008-2020.*
- Kosseva M., et al. (2016). *Science and technology of fruit wine production.*
- Labrouche F.,et al. (2005). *Isomeric influence on the oxidative coloration of phenolic compounds in a model white wine: Comparison of (+)-catechin and (-)-epicatechin, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53 (26).*
- Leone G., et al. (2016). *New formulations to enhance lovastatin release from red yeast rice (RYR).*
- Li H. (2000). *Modern enology People's Press of Shaanxi, Xi'an.*
- Li H., et al. (2005). *Wine chemistry, Scientific Publishing Company, Beijing.*
- Makris D.P., et al. (2006). *Flavonols in grapes, grape products and wines: Burden, profile and influential parameters Journal of Food Composition and Analysis, 19 (5).*
- Meloni G., Swinnen JFM. . (2016). *Bugs, Tariffs and Colonies: The Political Economy of the Wine Trade 1860–1970.*
- Meloni G., Swinnen J. (2013). *The political economy of European wine regulations.*
- Morata A. et al. (2015). *Electron beam irradiation of wine grapes: effect on microbial populations, phenol extraction and wine quality.*
- Nagel CW, Graber WR . (1988). *Effect of must oxidation on quality of white wines.*
- Newton SK., et al. (2018). *Defecting wine club members: an exploratory study.*
- OIV FIRST ESTIMATES. (2020). *2020 WINE PRODUCTION .*
- Onkarayya H., Singh H. (1984). *Screening of mango varieties for Dessert and Madeira-style wines.*
- Orr SC. (1995). *Production practices in the Australian wine industry.*
- Oszmianski J., et al. (1996). *Iron-catalyzed oxidation of (+)-catechin in model systems Journal of Agricultural and Food.*
- Pambianchi D. (2021). *A Comparative Study on the Evolution of Wine Aged for 12 Months in a Flextank vs. a Two-Year-Old Oak Barrel.*

- Piperno DR. (2011). *The origins of plant cultivation and domestication in the New World tropics: patterns, process, and new developments.*
- Reddy LVA., Reddy OVS . (2005). *Production and characterization of wine from mango fruit (Mangifera indica L).*
- Ribéreau-Gayon P., et al. (2006). *Handbook of enology (2nd ed.), The microbiology of wine and vinifications, Vol. 1, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, England.*
- Robards K., et al. (1999). *Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits, Food Chemistry, 66 (4).*
- Robards K., P.D. et al. (1999). *Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits.*
- Robinson J., Harding J. (2015). *The Oxford companion to wine.*
- Roozen JP, Van Buren JP . (1979). *Sensory analysis of bitterness in apple wine.*
- Ruck CAP., et al. (2008). *The wild and the cultivated: Wine in Euripides' Bacchae.*
- Ruzic I., et al. (2011). *Phenolic content and antioxidant potential of macerated white wines.*
- Saucier C.T., Waterhouse A.L. (1999). *Synergetic activity of catechin and other antioxidants Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47 (11).*
- Scott JA, O'Reilly AM . (1996). *Co-immobilization of selected yeast and bacteria for controlled flavour development in an alcoholic cider beverage.*
- Shaban–Nejad A., Haarslev V. (2015). *Managing changes in distributed biomedical ontologies using hierarchical distributed graph transformation.*
- Singleton VL., Kramlinga TE. . (1976). *Browning of white wines and an accelerated test for browning capacity.*
- Sioumis N., et al. (2005). *Browning development in white wines: Dependence on compositional parameters and impact on antioxidant characteristics European Food Research and Technology, 220 (3–4).*
- Swami SB., et al. (2014). *Fruit wine production: a review.*
- Swami SB.,et al. (2014). *Fruit wine production: a review.*
- Swami SB.,ET AL. (2014). *Fruit wine production: a review.*
- Swami Shrikant Baslingappa et al. (2014). *Fruit Wine Production: A Review.*
- Tamasi G., et al. (2012). *Copper (I)-alkyl sulfide and-cysteine tri-nuclear clusters as models for metallo proteins: A structural density functional analysis.*

- Toit W.J.d., et al. (2006). *Oxygen in must and wine – A review South African Journal of Enology and Viticulture*, 27 (1) (2006), pp. 76-94.
- Wang Z. (1990). *Food enzymology China Light Industry Press, Beijing*.
- Waterhouse A.L., et al. (2006). *Oxidation of wine phenolics: A critical evaluation and hypotheses, American Journal of Enology and Viticulture*, 57 (3).
- Waterhouse A.L., Laurie V.F. . (2006). *Oxidation of wine phenolics: A critical evaluation and hypotheses*.
- Waye V. (2016). *Regulatory coherence and pathways towards global wine regulation*.
- Yadav R., Jain SK. (2019). *Physico-chemical and Sensory Quality Characteristics of Mandarin (Citrus reticulata Blanco.) Wine as Affected by Initial TSS and Sulphur Dioxide Concentration*.
- Zhai H., et al. (2001). *Cultivating and processing technologies for wine grapes China Agricultural Press, Beijing (2001)*.
- Zoecklein B.C., et al. (1995). *Wine analysis and production, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York*.
- Akubor et al. (2003). *Production and quality evaluation of banana wine*.
- Álamo M., et al. (2006). *Redox potential evolution during red wine aging in alternative systems, Analytica Chimica Acta*, 563 (1–2).
- Anderson K., et al. (2016). *Global wine markets, 1860 to 2016: A statistical compendium*.
- Andjelkovic M. ,et al. (2006). *Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups, Food Chemistry*, 98 (1).
- Benítez P. , et al. (2002). *Influence of metallic content of fino sherry wine on its susceptibility to browning, Food Research International*, 35 (8).
- Berton-Carabin C.C., et al. (2014). *Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Involvement of the interfacial layer. Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* .
- Bode WKH . (1992). *The marriage of food and wine*.
- Bouzdine-Chameeva T., Zhang W. (2013). *Wine distribution channel systems in mature and newly growing markets: Germany versus China*.
- Bradshaw M.P. , et al. (2001). *Ascorbic acid-induced browning of (+)-catechin in a model wine system Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (2).

- Bradshaw M.P. , et al. (2003). *Defining the ascorbic acid crossover from anti-oxidant to pro-oxidant in a model wine matrix containing (+)-catechin* *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (14).
- Cartagena LG., et al. (1994). *Interactions of some environmental and chemical parameters affecting the color attributes of wine.*
- Cavalieri D., et al. (2003). *Evidence for S. cerevisiae fermentation in ancient wine.*
- Cheyrier V. , et al. (1995). *Enzymatic browning and its prevention.*
- Cheyrier V. , et al. (2000). *Ossidazione dei polifenoli nei mosti d'uva (Oxidation of polyphenols in wine musts).*
- Cilliers JJL., Singleton VL. (1990). *Caffeic acid autoxidation and the effects of thiols.*
- Danilewicz J.C. . (2007). *Interaction of sulfur dioxide, polyphenols, and oxygen in a wine-model system: Central role of iron and copper*, *American Journal of Enology and Viticulture*, 58 (1).
- DD Crippen, JC Morrison. (1986). *The effects of sun exposure on the compositional development of Cabernet Sauvignon berries.*
- DH Kim, YA Hong, HD Park. (2008). *Co-fermentation of grape must by Issatchenkia orientalis and Saccharomyces cerevisiae reduces the malic acid content in wine.*
- Dordevic N. , et al. (2013). *Detecting the addition of sugar and water to wine.*
- Dordevic N., et al. (2012). *Statistical methods for improving verification of claims of origin for Italian wines based on stable isotope ratios.*
- Downing DL. (2012). *Processed apple products.*
- Dueñas M., et al. (2006). *Formation of anthocyanin–flavanol adducts in model solutions*, *Analytica Chimica Acta*, 563 (1).
- Esteban-Fernández A. , et al. (2018). *Aroma release in the oral cavity after wine intake is influenced by wine matrix composition.*
- Fernández-Pachón M.S. , et al. (2004). *Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition* *Analytica Chimica Acta*.
- FM Rizzini, C Bonghi, P Tonutti. (2009). *Postharvest water loss induces marked changes in transcript profiling in skins of wine grape berries.*
- G de Revel et al. (1999). *Contribution to the knowledge of malolactic fermentation influence on wine aroma.*

- G Spano, A Lonvaud-Funel, O Claisse, S Massa. (2007). *In vivo PCR-DGGE analysis of Lactobacillus plantarum and Oenococcus oeni populations in red wine.*
- Garg N., et al. (2011). *Evaluation of Commercial Mango Cultivars of North India for Wine Preparation.*
- Gen Z. (2021). *Dr. Liz Thach, MW.*
- Gilinsky Jr A., et al. (2015). *Perceived efficacy of sustainability strategies in the US, Italian, and Spanish wine industries: a comparative study.*
- Giugliano D. . (2000). *Dietary antioxidants for cardiovascular prevention Nutrition Metabolism and Cardiovascular Diseases.*
- Gremaud G. et al. (2004). *Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters.*
- H Volschenk, HJJ Van Vuuren, M Viljoen-Bloom. (2006). *Malic acid in wine: Origin, function and metabolism during vinification.*
- Haeck C., et al. (2019). *The Value of Terroir: A Historical Analysis of the Bordeaux and Champagne Geographical Indications.*
- Herderich MJ., Smith PA. (2005). *Analysis of grape and wine tannins: Methods, applications and challenges.*
- Holmberg L. (2010). *Wine fraud.*
- I Capucho, MV San Romao. (1994). *Effect of ethanol and fatty acids on malolactic activity of Leuconostoc oenos.*
- International Organisation of Vine and Wine. (2013). *International code of oenological practices.*
- J Darias-Martín, M Carrillo, E Díaz, RB Boulton. (2001). *Enhancement of red wine colour by pre-fermentation addition of copigments.*
- J.C. Danilewicz . (2003). *Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper.*
- JJ Hunter, HP Ruffner. (2001). *Assimilate transport in grapevines-effect of phloem disruption.*
- Joshi VK., et al. (2017). *Science and technology of fruit wines: an overview.*
- Joshi VK., et al. (2021). *Cider: The Production Technology.*
- KA Loulakis, KA Roubelakis-Angelakis. (2001). *Nitrogen assimilation in grapevine.*
- KC Fugelsang, BW Zoecklein. (2003). *Population dynamics and effects of Brettanomyces bruxellensis strains on Pinot noir (Vitis vinifera L.) wines.*

- Komaki A, et al. (2016). *Study of the effect of extract of Thymus vulgaris on anxiety in male rats.*
- Kumar M., et al. (2014). *Wine making-a retrospection in Indian perspective.*
- Labrousche F. , et al. (2005). *Isomeric influence on the oxidative coloration of phenolic compounds in a model white wine: Comparison of (+)-catechin and (-)-epicatechin Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53 (26).*
- Lasanta C. ,et al. (2005). *Theoretical model for ion exchange of iron (III) in chelating resins: Application to metal ion removal from wine, Chemical Engineering Science, 60 (13).*
- Laurie V.F. , Waterhouse A.L. (2006). *Oxidation of glycerol in the presence of hydrogen peroxide and iron in model solutions and wine: Potential effects on wine color, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54 (13).*
- Li H. , et al. (2005). *Wine chemistry Scientific Publishing Company, Beijing.*
- Li, Hua et al. (2018). *The worlds of wine: Old, new and ancient.*
- Lodovici M. , et al. (2001). *Antioxidant and radical scavenging properties in vitro of polyphenolic extracts from red wine European Journal of Nutrition.*
- Lopez-Toledano A. ,et al. (2004). *Interaction of yeasts with the products resulting from the condensation reaction between (+)-catechin and acetaldehyde, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52 (8).*
- MacNeil K. (2015). *The wine bible.*
- Main, G. L. . (1992). *Juice fining treatments to reduce browning and use of sulfur dioxide in white wine production. Ph.D. Thesis, University of Arkansas, AR, United States.*
- Main, G. L. . (1992). *Juice fining treatments to reduce browning and use of sulfur dioxide in white wine production. Ph.D. Thesis, University of Arkansas, AR, United States.*
- Marchand S. , et al. (2002). *Possible mechanism for involvement of cysteine in aroma production in wine, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50 (21).*
- McInnes C. (2018). *Old Wine in New Bottles? Use of Twitter by Established UK News Media during the 2014–15 West African Ebola Outbreak.*
- Merida J. , et al. (2005). *Retention of browning compounds by yeasts involved in the winemaking of sherry type wines Biotechnology Letters, 27 (20).*
- Morata A. , et al. (2007). *Formation of the highly stable pyranoanthocyanins (vitisins A and B) in red wines by the addition of pyruvic acid and acetaldehyde, Food Chemistry, 100 (3).*

- MR Sarmiento, JC Oliveira, M Slatner, RB Boulton. (2000). *Influence of intrinsic factors on conventional wine protein stability tests.*
- Munsie J. (2002). *A brief history of the international regulation of wine production.*
- Musyimi et al. (2013). *The influence of process optimization on the fermentation profile of mango wine prepared from the Apple mango variety.*
- Musyimi SM. (2016). *Production and characterization of mango (Mangifera indica) fruit wine.*
- Norrie P . (2018). *The History of Wine as a Medicine: From Its Beginnings in China to the Present Day.*
- Obisanya et al. (1987). *Production of wine from mango (Magnifera indica L.) using Saccharomyces and Schizosaccharomyces species isolated from palm wine.*
- Ogrinc N., et al. (2001). *Determination of authenticity, regional origin, and vintage of Slovenian wines using a combination of IRMS and SNIF-NMR analyses.*
- Oliveira C.M., et al. (2002). *Development of a potentiometric method to measure the resistance to oxidation of white wines and the antioxidant power of their constituents Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50 (7).*
- Our World in Data. . (2020). *Wine consumption per person, 2015.*
- Pavlić B., et al. (2018). *Chemical profile and antioxidant activity of sage herbal dust extracts obtained by supercritical fluid extraction. .*
- Pi Y. . (1987). *Redox titration and potentiometric analysis, Higher Education Press, Beijing.*
- PJ CARLSEN. (2004). *A review of global wine tourism research.*
- Pomarici E., Sardone R. (2020). *EU wine policy in the framework of the CAP: post-2020 challenges.*
- Pomarici Eugenio & Sardone Roberta . (2020). *EU wine policy in the framework of the CAP: post-2020 challenges.*
- RB Beelman, JF Gallander. (1979). *Wine deacidification.*
- Ribéreau-Gayon et al. (2021). *Handbook of Enology, volume 2: The chemistry of wine stabilization and treatments.*
- Robinson J., et al. (2013). *Wine grapes: a complete guide to 1,368 vine varieties, including their origins and flavours.*
- Room R., Mäkelä K. (2000). *Typologies of the cultural position of drinking.*
- Rossi JA., Singleton VL. (1966). *Flavor effects and adsorptive properties of purified fractions of grape-seed phenols.*

- RS Jackson. (2016). *Wine tasting: a professional handbook*.
- S Bastian, P Dry. (2008). *The effect of crop load and extended ripening on vine balance and wine quality in Cabernet Sauvignon*.
- S Charters, S Pettigrew. (2007). *The dimensions of wine quality*.
- S Rainieri, IS Pretorius. (2000). *Selection and improvement of wine yeasts*.
- Saeidi A., Unwin T. (2004). *Persian wine tradition and symbolism: Evidence from the medieval poetry of Hafiz*.
- Scollary, G. R. . (2002). *Factors determining wine oxidation: The critical role of ascorbic acid. National Wine & Grape Industry Centre. Final report to Grape and Wine Research & Development Corporation, 31 May 2002*.
- Sevda SB , Rodrigues L. (2011). *Fermentative behavior of Saccharomyces strains during guava (Psidium guajava L) must fermentation and optimization of guava wine production*.
- Shapin S. (2016). *A taste of science: Making the subjective objective in the California wine world*.
- Sharangi A.B., Guha S. (2013). *Wonders of leafy spices: Medicinal properties ensuring human health*. . Sci. Int. .
- Singleton V.L. . (1987). *Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: Observations and practical implications American Journal of Enology and Viticulture*.
- Singleton V.L. . (1987). *Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: Observations and practical implications American Journal of Enology and Viticulture, 38 (1) (1987), pp. 69-77*.
- Sioumis N. , et al. (2005). *Browning development in white wines: Dependence on compositional parameters and impact on antioxidant characteristics European Food Research and Technology, 220 (3–4) (2005), pp. 326-330*.
- SP Robinson, C DAVIES. (2000). *Molecular biology of grape berry ripening*.
- Spagna G. , et al. (2000). *Fining treatments of white wines by means of polymeric adjuvants for their stabilization against browning Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48 (10)*.
- Spano G., et al. (2007). *In vivo PCR-DGGE analysis of Lactobacillus plantarum and Oenococcus oeni populations in red wine*.

- Sullivan, P. J. . (2002). *The effects of microoxygenation on red wines*. M.S. Thesis, California State University, Fresno, CA, United States.
- T Henick-Kling, GS Stoewsand. (1993). *Lead in wine*.
- Timberlake C.F. , Bridle P. . (1976). *Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines*, *American Journal of Enology and Viticulture*, 27 (3).
- Villarrea Mariana Ruiz . (2021). *Traditional Fermented Beverages of Mexico: A Biocultural Unseen Foodscape*.
- Vivas N. , et al. (1995). *Identification by mass spectrometry of the linoleic acid autoxidation products in hydroalcoholic solutions*, *Sciences des Aliments*, 15 (1).
- Wachter H., et al. (2009). *Verifying authenticity of wine by Mahalanobis distance and hypothesis testing of stable isotope pattern—a case study using the EU wine databank*.
- Waterhouse A.L. , et al. (2006). *Oxidation of wine phenolics: A critical evaluation and hypotheses* *American Journal of Enology and Viticulture*, 57 (3).
- WM Kliever. (1970). *Free amino acids and other nitrogenous fractions in wine grapes*.
- Y Margalit . (2012). *Concepts in wine technology: small winery operations*.
- Y Margalit. (1997). *Must and wine composition*.
- Y Margalit. (2012). *Concepts in wine chemistry*.
- Yang X. , et al. (2003). *Chemistry of tea polyphenols* Science and Technology Press of Shanghai, Shanghai.
- Zhai H. , et al. (2001). *Cultivating and processing technologies for wine grapes*, China Agricultural Press, Beijing.
- Zhou D. , et al. (2004). *Review on the function and application of sulphite in food processing* *Food Science in China*, 25 (12).
- Zoecklein, B. W. (2000). *Effects of fruit rot on wine stability*. *Vintner's corner*, Vol. 15, No. 5.