ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
Γενικό Τμήμα – Εργαστήριο Χημείας

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΑΜΠΕΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ-ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

Μαρία Αναστασιάδη

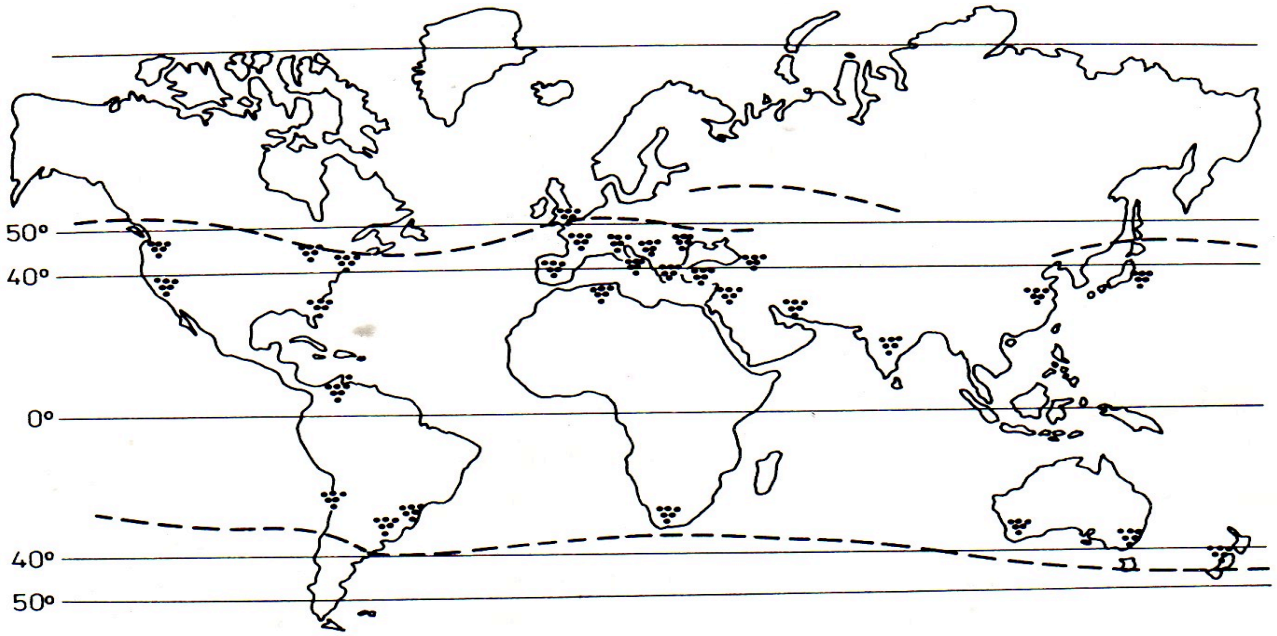
Στόχοι Διατριβής

- Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός του πολυφαινολικού περιεχομένου
  - Μονοποικιλιακών οίνων της ελληνικής παραγωγής.
  - Γηγενών ποικιλιών του είδους *Vitis vinifera*. L
  - Υποπροϊόντων της ελληνικής οινοποιητικής παραγωγής
- Μελέτη βιοδραστικότητας ελληνικών οίνων και εκχυλισμάτων αμπελοκομικών προϊόντων και υποπροϊόντων οινοποίησης
  - Αντιβακτηριακή Δράση
  - Αντιοξειδωτική δράση

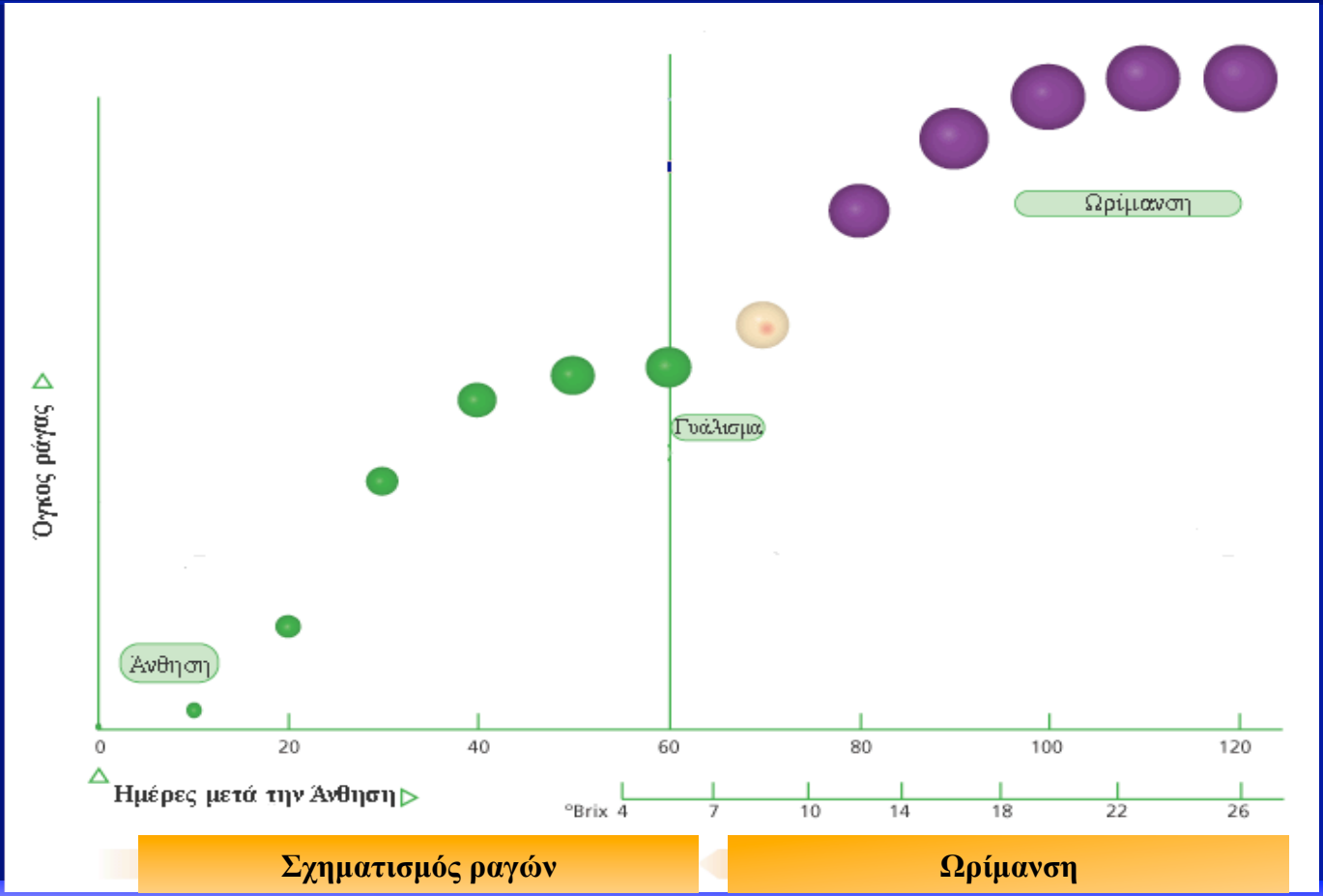
Άμπελος η οινοφόρος (*Vitis vinifera* L.)

Βασίλειο (Kingdom):	***Plantae***
Φύλο (Division):	***Magnoliophyta***
Κλάση (Class):	***Magnoliopsida***
Τάξη (Order):	***Rhamnales***
Οικογένεια (Family):	***Vitaceae***
Γένος (Genus):	***Vitis***
Είδος (Species):	***V. Vinifera***
Διώνυμο όνομα	***Vitis vinifera* L.**
Όνομα σύμφωνα με τον Θεόφραστο:	**Άμπελος**
Κοινή ονομασία	**Αμπέλι**

Γεωγραφική εξάπλωση αμπελοκαλλιέργειας

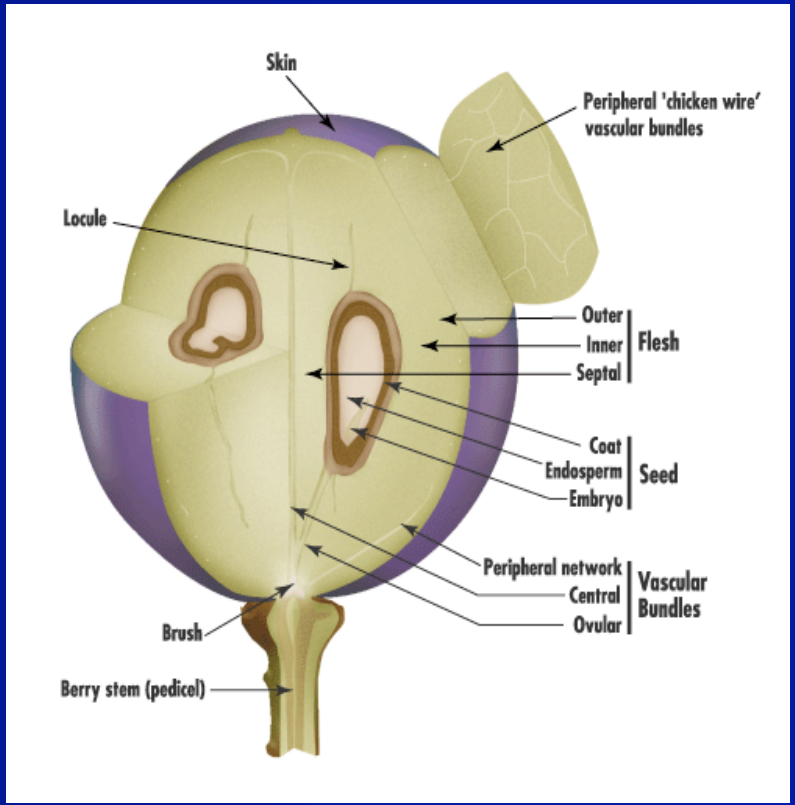


Στάδια ανάπτυξης ραγών



Δομή ραγών

- Φλοιός
  - Επιδερμίδα
  - Υποδερμίδα
- Σάρκα
  - Μεσοκάρπιο
  - Ενδοκάρπιο
- Γίγαρτα
  - Κέλυφος
  - Ενδοσπέρμιο
  - Έμβρυο



Χημική σύσταση σταφυλιών

- Νερό
- Ανόργανα άλατα
- Υδατάνθρακες
- Οξέα
- Νιτρικές ουσίες
- Λιπίδια
- Τερπενοειδή
- Πτητικές ουσίες
- Βιταμίνες
- **Φαινολικά συστατικά**

ΟΙΝΟΣ προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης του χυμού των σταφυλιών

Χρονολογικά, η πρώτη γνωστή καλλιέργεια αμπέλου για την παρασκευή οίνου τοποθετείται μεταξύ 5.000-6.000 πΧ, στην ορεινή περιοχή μεταξύ της Μαύρης και της Κασπίας Θάλασσας.

Έκτοτε, ο οίνος αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα του ανθρώπινου πολιτισμού, εξυπηρετώντας διατροφικούς τελετουργικούς και ιατρικούς σκοπούς

Ο οίνος στην αρχαία Ελλάδα

Οι πρώτες ενδείξεις παραγωγής οίνου στον ελλαδικό χώρο ανάγονται στο 1600 πΧ στην Κρήτη

Ο οίνος στην αρχαία Ελλάδα

Ο οίνος στην αρχαιότητα αποτελούσε κεντρικό αντικείμενο της οικονομικής ζωής, των τεχνών και της θρησκείας.

Η λατρεία του Διονύσου ήταν διαδεδομένη σε όλη την Ελλάδα

Οι αρχαίοι Έλληνες έπιναν τον οίνο με διάφορους τρόπους, συνήθως όμως αναμεμιγμένο με νερό σε αναλογίες 1:3, 1:2 ή και 2:3. Επίσης προσέθεταν διάφορα μπαχαρικά, όπως θυμάρι, μέντα, γλυκάνισο, πιπέρι, σμύρνα ή αψίνθιο (Ιπποκράτειος οίνος)

Τα ελληνικά νησιά ήταν διάσημα για τους ξεχωριστούς οίνους που παρήγαγαν, τους οποίους εξήγαγαν σε όλο το γνωστό κόσμο. Έχουν απαριθμηθεί περισσότεροι από 30 είδη οίνων της αρχαιότητας

Παραδοσιακές φαρμακευτικές χρήσεις του οίνου

Οι θεραπευτικές δράσεις του οίνου είναι γνωστές από την αρχαιότητα. Ο οίνος έχει χρησιμοποιηθεί ως:

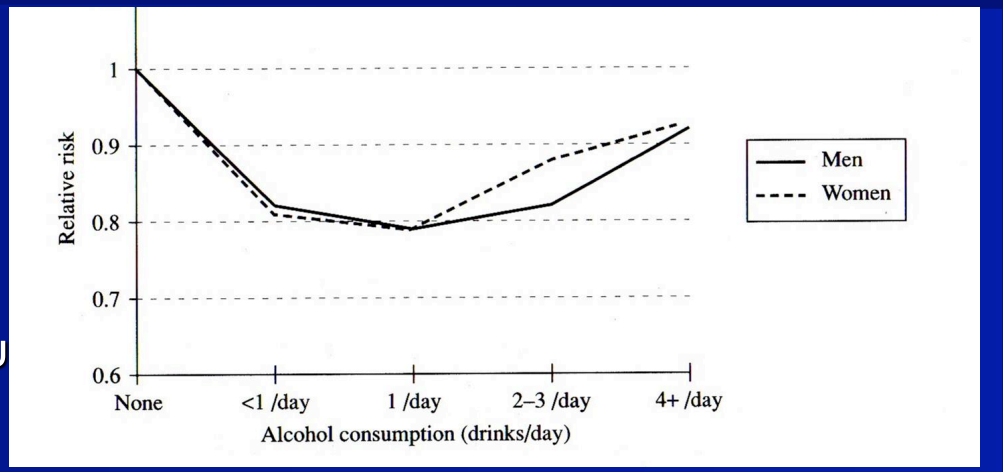
- Αντισηπτικό
- Ηρεμιστικό
- Υπνωτικό
- Αναισθητικό
- Αντιεμετικό
- Θεραπεία της αναιμίας

Στα τέλη του 19ου αιώνα οι φαρμακευτικές χρήσεις του οίνου υποκαταστάθηκαν από τα νέα φάρμακα που παρήγαγαν οι φαρμακοβιομηχανίες, με αποτέλεσμα να ατονήσει σταδιακά ο ιατρικός του ρόλος.

Οίνος και Υγεία: σύγχρονες τάσεις

Επιδημιολογικές μελέτες έχουν συνδέσει την ημερήσια λογική κατανάλωση αλκοόλ με την ελάττωση του κινδύνου ανάπτυξης καρδιαγγειακών νοσημάτων

Ενδείξεις υπεροχής ερυθρού οίνου σε σχέση με άλλα αλκοολούχα ποτά



Γαλλικό Παράδοξο: χαμηλά ποσοστά θνησιμότητας από ισχαιμικές καρδιακές παθήσεις, παρά τα υψηλά ποσοστά πρόσληψης κορεσμένων λιπαρών οξέων μέσω της διατροφής

Παρουσία βιοδραστικών πολυφαινολών, σε αυξημένο ποσοστό στον ερυθρό οίνο

Πολυφαινόλες: Φαινολικοί δευτερογενείς μεταβολίτες

Βιοσυνθετικές οδοί πολυφαινολών:

- Γλυκόλυση
- Οδός της Φωσφορικής Πεντόζης
- Οδός του Σικιμικού οξέος
- Οδός του Οξικού-Μαλονικού οξέος (ή οδός των πολυακετι
- Οδός του Οξικού-Μεβαλονικού οξέος

Ρόλος πολυφαινολών στα φυτά

- **Αντιμυκητιακή δράση**
- **Αντίδραση σε διάφορες μορφές στρες, όπως τραυματισμός των ιστών (επουλωτική δράση)**
- **Φωτοπροστατευτικός ρόλος**

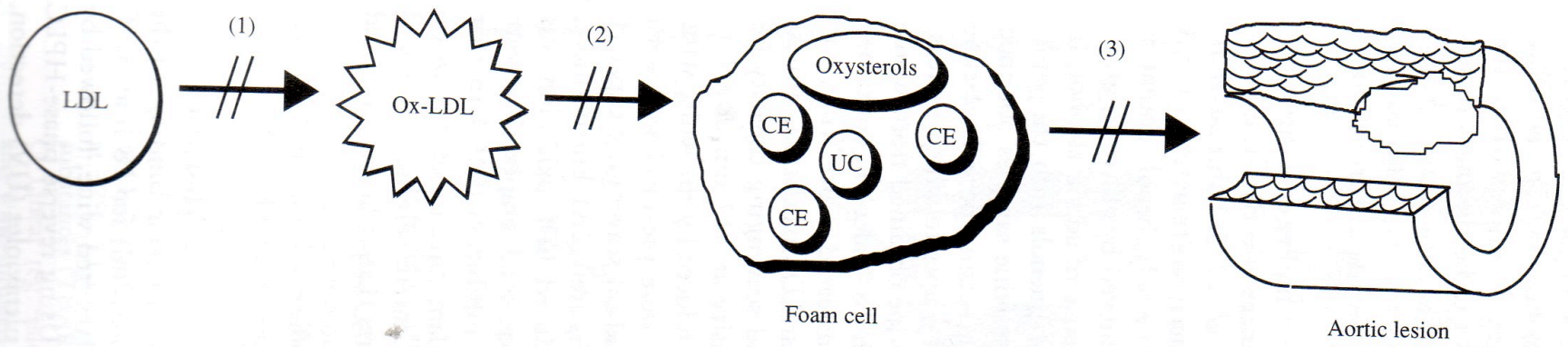
Θεωρία φυτοαλεξινών: «Ένώσεις που παράγονται μετά από προσβολή από ασθένειες και παράγονται υπο την επίδραση δύο μεταβολικών συστημάτων, αυτό του ξενιστή και αυτό του παρασίτου». *Muller. K. O. 1961*

Βιολογική δράση πολυφαινολών

- ✓Αντιοξειδωτική
- ✓Αντιαθηρωματική
- ✓Αντιμικροβιακή
- ✓Αντι-ιική
- ✓Αντιφλεγμονώδη
- ✓Αντιαλλεργική
- ✓Αντιθρομβωτική
- ✓Αντιμεταλλαξιογόνος
- ✓Αγγειοδιασταλτική δράση.

Αντιοξειδωτικές ιδιότητες πολυφαινολών: αποδίδονται στην ικανότητα τους να δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες όπως:

- Υδρόξυ ρίζες (·OH)
- Ιόντα υπεροξειδίων (O^{2-})
- Υπεροξυ ρίζες (RO·)



Σχηματική αναπαράσταση αντιαθηρωματικής δράσης πολυφαινολών του οίνου
M.Aviram & B. Fubrman 2003

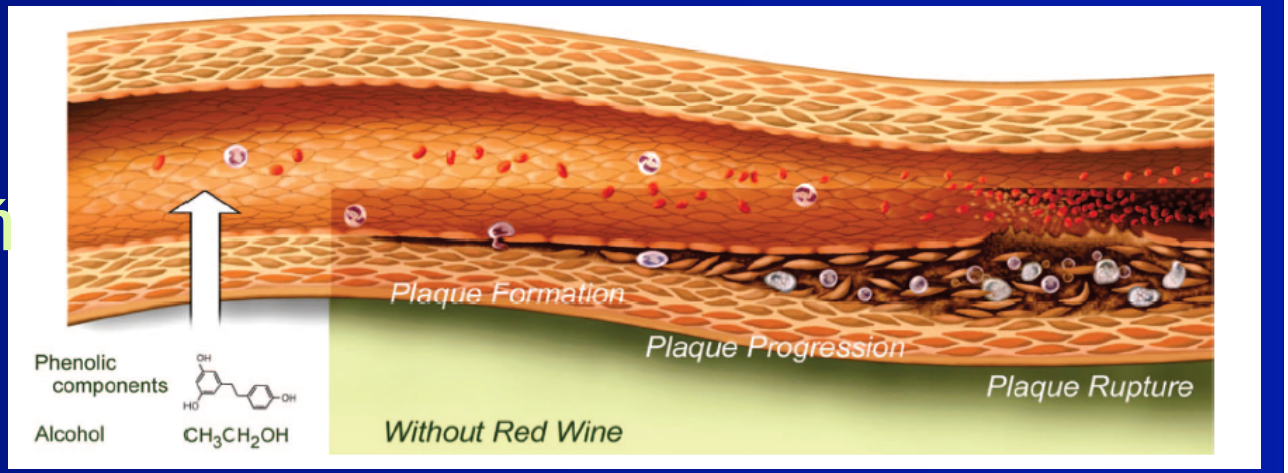
Αντιαθηρωματική δράση ερυθρού οίνου

Στους ερυθρούς οίνους, ο συνδυασμός αιθανόλης με τις πολυφαινόλες επηρεάζει θετικά την ομαλή λειτουργία του ενδοθηλίου, μέσω των παρακάτω δράσεων:

Αντιοξειδωτική

Αγγειοδιασταλτική

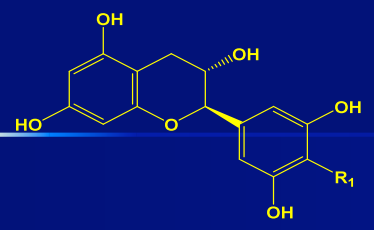
Αντιθρομβωτική



Σχηματική αναπαράσταση του προστατευτικού ρόλου των συστατικών του οίνου στην πρόληψη δημιουργίας αθηρωματικής πλάκας στις αρτηρίες

Κύριες πολυφαινόλες σταφυλιών-οίνων

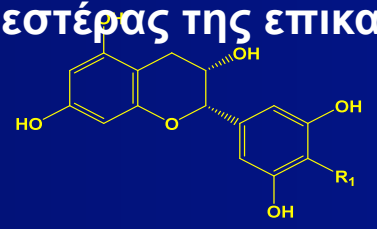
***Φλαβονοειδή:* Φλαβαν-3-ολες**



R_1=H, **(-)-Επικατεχίνη**

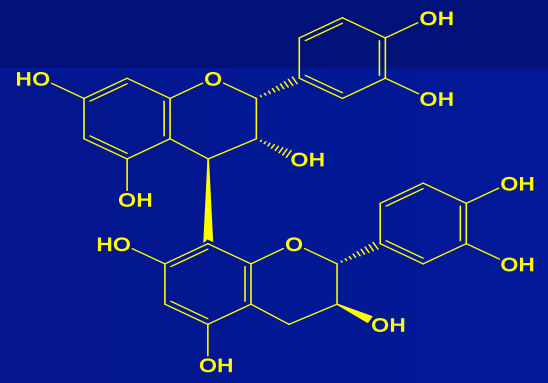
R_1=OH, **(-)-Επιγαλλοκατεχίνη**

R_1=γαλλικό οξύ, **Γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης**

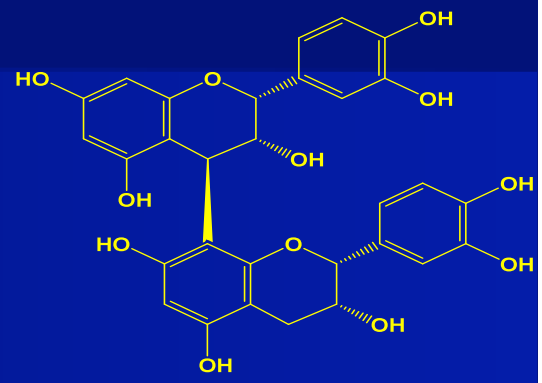


R_1=H, **(+)-Κατεχίνη**

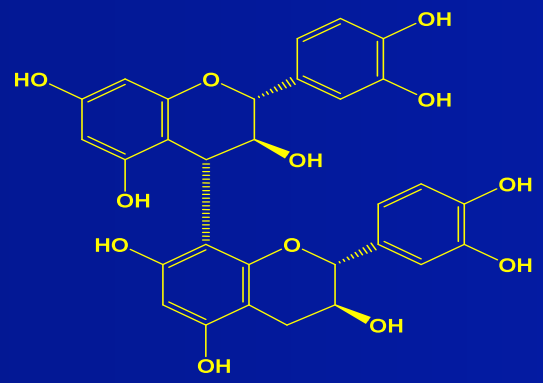
R_1=OH, **(-)-Γαλλοκατεχίνη**



Προκυανιδίνη Β1



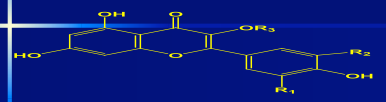
Προκυανιδίνη Β2



Προκυανιδίνη Β3

Κύριες πολυφαινόλες σταφυλιών-οίνων

***Φλαβονοειδή:* Φλαβονόλες**



***Μη-φλαβονοειδή:* Στιλβένια**

***trans*-ρεσβερατρόλη**

R_1=H, R_2=OH, R_3= OH, **Κερκετίνη**

R_1=H, R_2=OH, R_3=H, **Καμφερόλη**

R_1=H, R_2=OH, R_3=γλυκόζη, **Κερκετίνη-γλυκοσίδης**

R_1=H, R_2=OH, R_3=γαλακτόζη, **Κερκετίν-γαλακτοσίδης**

R_1=H, R_2=OH, R_3=ραμνόζη, **Κερκετίνη-ραμνοσίδης**

R_1=H, R_2=OH, R_3=2 μονάδες γλυκόζης, **Κερκετίνη-ρουτινοσίδης**

R_1=H, R_2=OH, R_3=γλυκόζη, **Καμφερόλη-3-γλυκοσίδης**

ε-βινιφερίνη

Κύριες πολυφαινόλες σταφυλιών-οίνων

Μη-φλαβονοειδή-φαινολικά οξέα

Υδροξυβενζοϊκά οξέα

R_1=OH, R_2=OH, R_3= OH, **Γαλλικό**

R_1=OH, R_2=OH, R_3=H, **Πρωτοκατεχικό**

R_1=OCH_3, R_2=OH, R_3=OCH_3 **Συριγγικό**

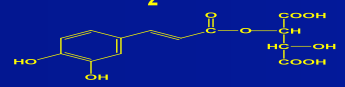
R_1=OCH_3, R_2=OH, R_3=H, **Βανιλικό οξύ**

Υδροξυκιναμμωμικά οξέα

R_1=H, R_2=OH, R_3= H, **π-Κουμαρικό**

R_1=OH, R_2=OH, R_3=H, **Καφεϊκό**

R_1=OCH_3, R_2=OH, R_3=H **Φερουλικό ο**



***trans*-καφεοτρυγικό οξύ (καφταρικό οξύ)**

Ανάπτυξη μεθόδου για τον προσδιορισμό πολυφαινολών με HPLC-DAD

✓Για τις αναλύσεις HPLC χρησιμοποιήθηκε το Σύστημα Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης Thermo Finnigan 3000 εφοδιασμένο με:

Αντλία και θάλαμο ανάμιξης υψηλής πίεσης τεσσάρων καναλιών, Απαερωτή, Αυτόματο δειγματολήπτη , Ανιχνευτή UV-Vis πολλαπλού μήκους κύματος, Ανιχνευτή Diode Array.

✓Για το διαχωρισμό των πολυφαινολών χρησιμοποιήθηκε στήλη Lichrosphere RP-C18 (250mm x 4.1 mm, particle size 5 μm) εφοδιασμένη με προστήλη RP-C18.

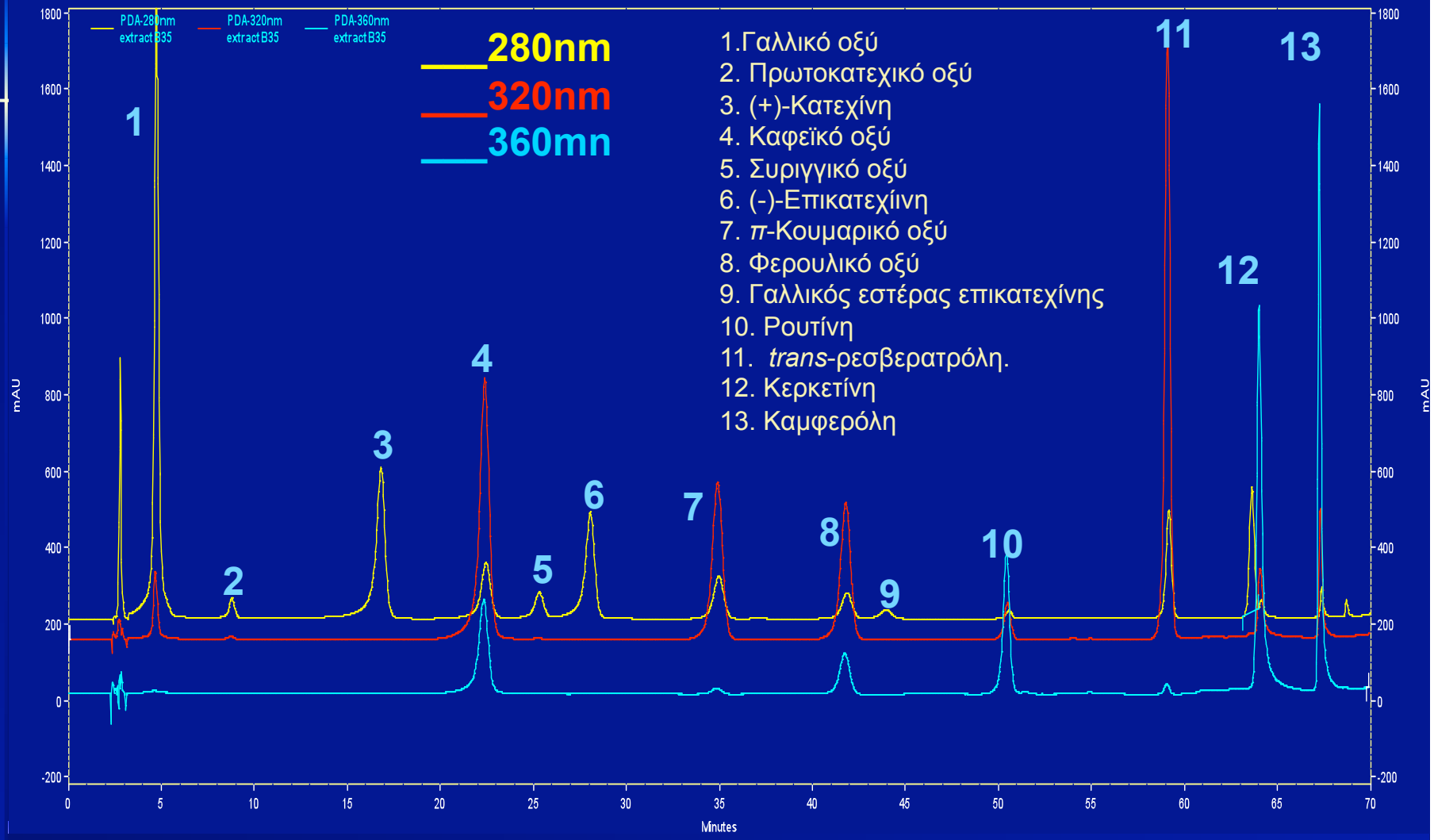
✓Η απορρόφηση των συστατικών καταγραφόταν ταυτόχρονα στα 280, 320 και 360nm.

Συνθήκες ανάλυσης

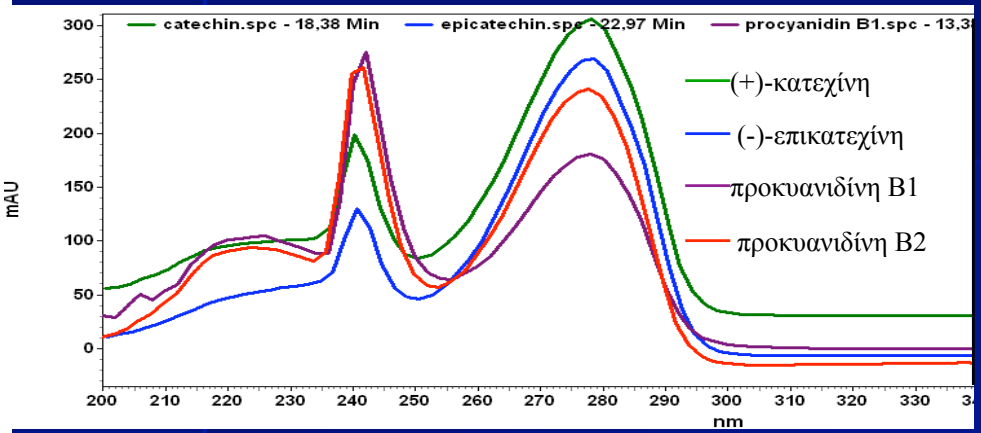
Κινητή Φάση	
Διαλύτης Α	**Διαλύτης Β**
3% AcOH σε υδατικό διάλυμα AcONa (2 mM)	CH_3CN

χρονοδιάγραμμα		
Χρόνος (min)	**Διαλύτης Α (%)**	**Διαλύτης Β (%)**
0	95	5
45	20	80
60	35	65
65	50	50
70	0	100

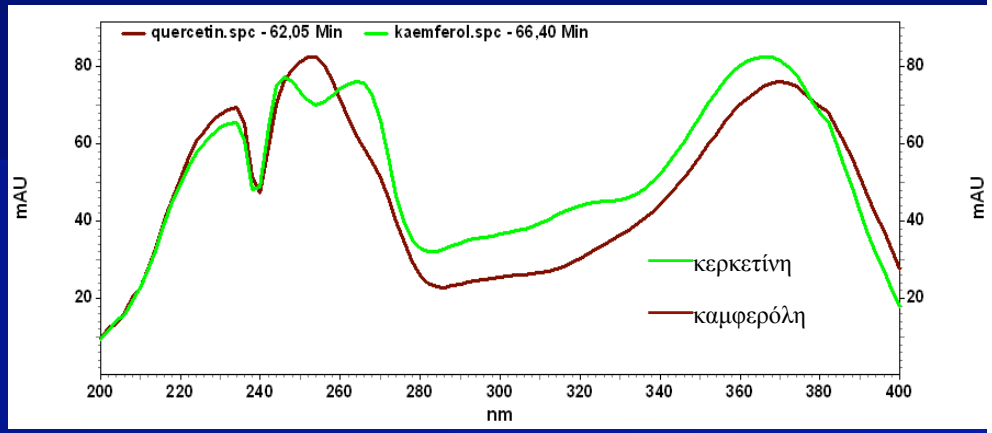
Χρωματογράφημα προτύπων ενώσεων



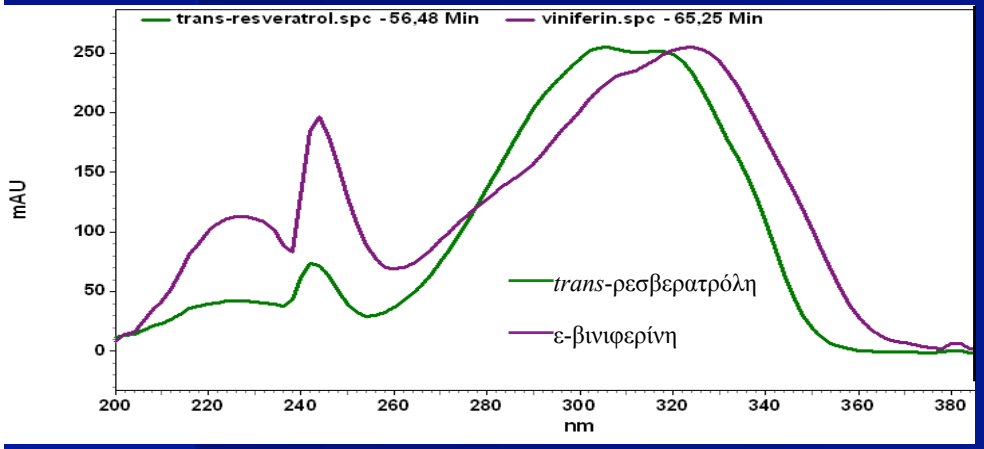
Φάσμα UV-Vis πολυφαινολών



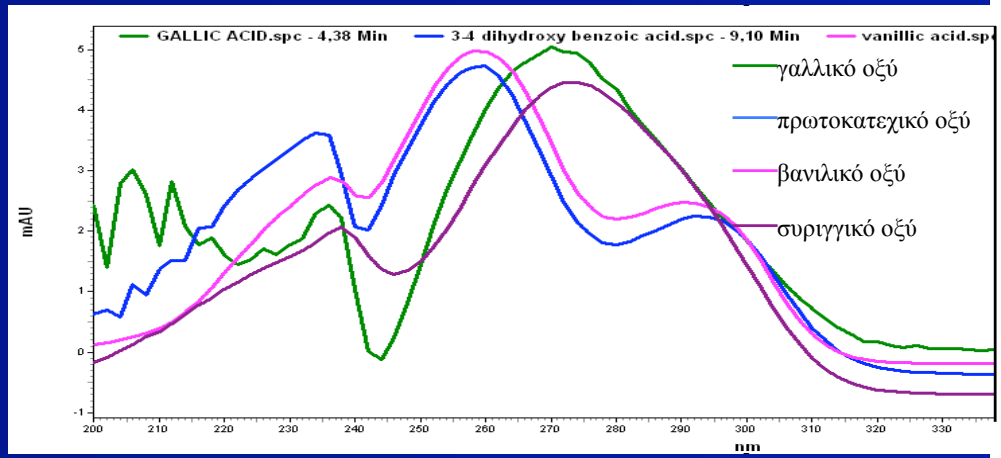
Φλαβανόλες



Φλαβονόλες



Στιλβένια



Υδροξυβενζοϊκά οξέα

Ποιοτικός-ποσοτικός προσδιορισμός πολυφαινολών

✓Η αναγνώριση πραγματοποιήθηκε βάσει του χρόνου συγκράτησης (RT) και του φάσματος απορρόφησης στο υπεριώδες των προτύπων ενώσεων.

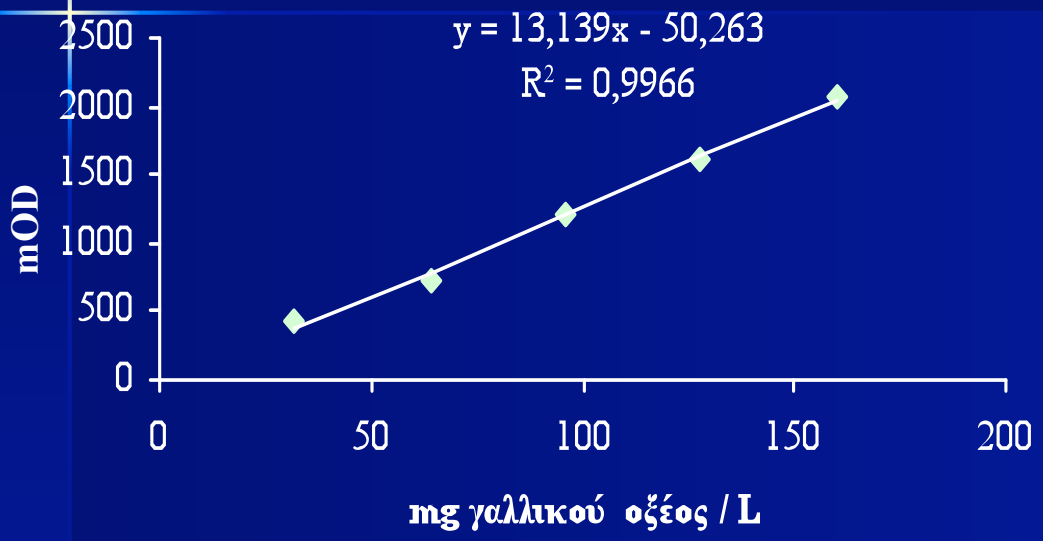
✓Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των πολυφαινολών, κατασκευάστηκαν καμπύλες αναφοράς προτύπων ενώσεων.

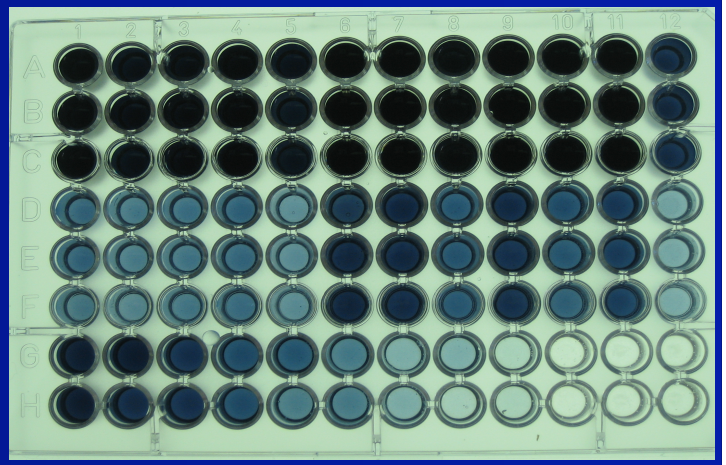
Όριο ανίχνευσης $D.L. = \frac{3{,}3SD}{b}$

Όριο ποσοτικοποίησης $Q.L. = \frac{10SD}{b}$

Πρότυπη Ουσία	Μήκος κύματος (nm)	Εύρος συγκεντ (mg/L)	Εξίσωση	R^2	Όριο ανιχνευσης (mg/L)	Όριο ποσοτ/σης (mg/L)	R.S.D. % χρόνου έκλουσης (n=7)	R.S.D. % εμβαδού κορυφής (n=7)
Γαλλικό οξύ	280	30-0,47	y=249828,7(±785,6) —13898(±845,7)	0,9999	0,019	0,059	0,08	0,51
(+)–κατεχίνη	280	50-0,78	y=61799,7(±517,4) —13619(±270,5)	0,9999	0,025	0,076	0,26	0,77
(–)–επικατεχίνη	280	40-0,62	y=65704,3(±153,3) —11164,2(±1808,2)	0,9999	0,159	0,477	0,22	2,48
ΠροκυανιδίνηΒ2	280	10-0,156	y=75454,3(±2385,8) —1074,3(±420,6)	0,9981	0,032	0,097	0,9	4,96
trans -ρεσβερατρόλη	320	5-0,078	y=639485,3(±1739,5) —8938,3(±212,1)	0,9999	0,002	0,006	0,06	1,02
Κερκετίνη	360	5-0,078	y=242052,7(±2031,3) —23628(±436,6)	0,9959	0,01	0,031	0,03	6,74

Φωτομετρικός προσδιορισμός ολικών πολυφαινολών: Μέθοδος Folin/Ciocalteu





λ=595nm

mg γαλλικού οξέος ανά L οίνου
mg γαλλικού οξέος ανά g εκχυλίσματος

Προσδιορισμός πολυφαινολικού περιεχομένου ελληνικών μονοποικιλιακών οίνων

Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

Περιεκτικότητα πολυφαινολών στον οίνο είναι συνάρτηση της

- ✓ Ποικιλίας σταφυλιών
- ✓ Κλιματολογικών συνθηκών
- ✓ Σύσταση Εδάφους
- ✓ Μυκητιακό Φορτίο
- ✓ Καλλιεργητικές τεχνικές
- ✓ Φάση ωρίμανσης σταφυλιών
- ✓ Οινοποιητικές τεχνικές

Διαδικασία Οινοποίησης

- ✓ Αποβοστρύχωση
- ✓ Σύνθλιψη
- ✓ Θείωση
- ✓ Εκχύλιση **(ΜΟΝΟ ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ)**
- ✓ Πίεση
- ✓ Απολάσπωση
- ✓ Ζύμωση
- ✓ Ωρίμανση/Παλαίωση
- ✓ Διαύγαση
- ✓ Εμφιάλωση

Δείγματα οίνων

Περιοχή	Συνεταιρισμός / Εταιρία	Ποικιλίες Οίνων
Σαντορίνη	Ένωση Συνεταιρισμών Θηραϊκών Προϊόντων (SantoWines)	Μανδηλαριά, Μαυροτράγανο, Βοηδόματο, Αθήρι, Ασύρτικο, Αηδάνι
Ρόδος	Καΐρ-Ρόδος Α.Ε.	Μανδηλαριά, Αθήρι, Μοσχάτο
Κρήτη	Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμών Σητείας	Λιάτικο, Βηλάνα
Πελοπόννησος	Κτήμα Σπυρόπουλου	Αγιωργίτικο, Μοσχοφίλερο
Θεσσαλία	Συνεταιρισμός αγροτικών προϊόντων Τυρνάβου	Μοσχάτο Αμβούργου, Ροδίτης, Μπαντίκι
Νάουσα	Κτήμα Κυρ-Γιάννη	Ξινόμαυρο, Merlot, Syrah

Ανάλυση οίνων με απευθείας εισαγωγή στο HPLC

Προσδιορισμός πολυφαινολών οίνου με LC-MS

✓Για τις αναλύσεις HPLC χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο μάζας τύπου Τριπλού Τετραπόλου Finnigan TSQ εφοδιασμένο με:

Αντλία και θάλαμο ανάμιξης υψηλής πίεσης τεσσάρων καναλιών, Απαερωτή, Αυτόματο δειγματολήπτη , Ανιχνευτή UV-Vis διπλού μήκους κύματος.

✓Για το διαχωρισμό των πολυφαινολών χρησιμοποιήθηκε στήλη Waters XTerra RP-C18 C18 (250mm x 4.1 mm, particle size 5 μm) εφοδιασμένη με προστήλη RP- C18.

✓Απευθείας έγχυση του δείγματος

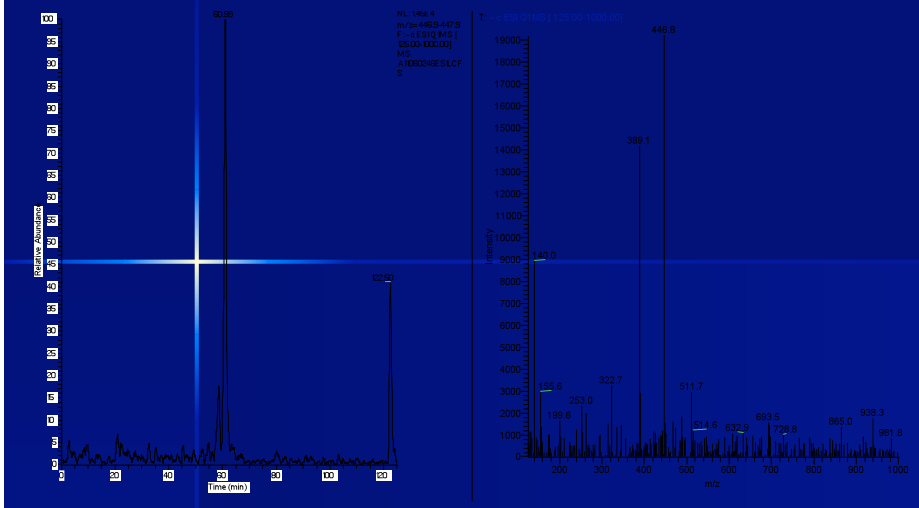
✓Η απορρόφηση των συστατικών καταγραφόταν ταυτόχρονα στα 254, 360 nm.

Συνθήκες ανάλυσης

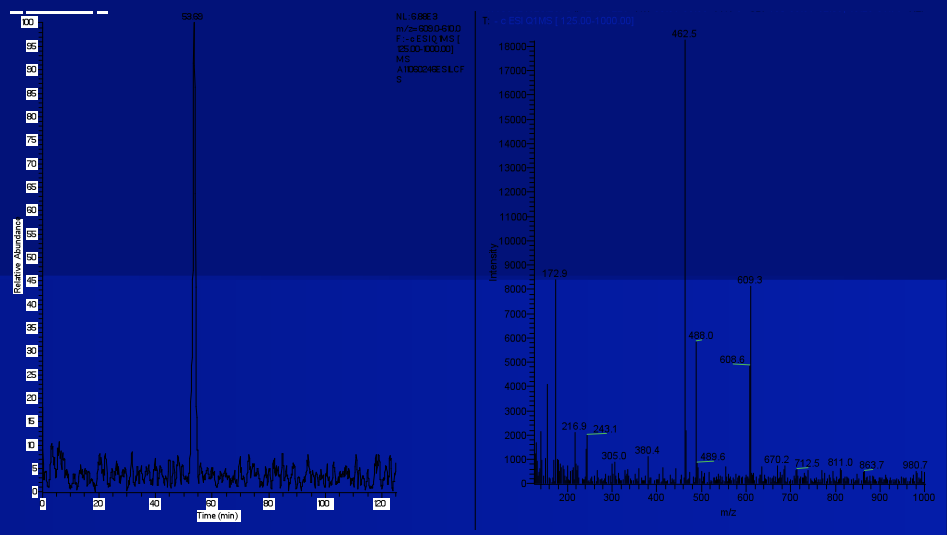
Κινητή Φάση	
Διαλύτης Α	**Διαλύτης Β**
Υδατικό δ/μα 0,005% AcOH	CH_3CN

χρονοδιάγραμμα			
Χρόνος (min)	**Διαλύτης Α (%)**	**Διαλύτης Β (%)**	**Χρόνος (min)**
0	95	5	0,2
10	95	5	0,2
50	85	15	0,2
70	85	15	0,2
100	70	30	0,2
125	40	60	0,2

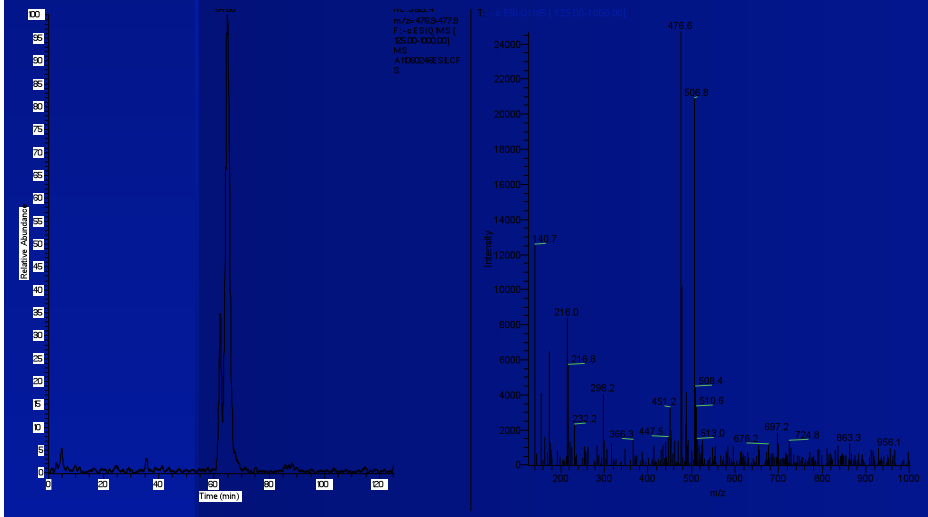
Πολυφαινόλες-Οίνος



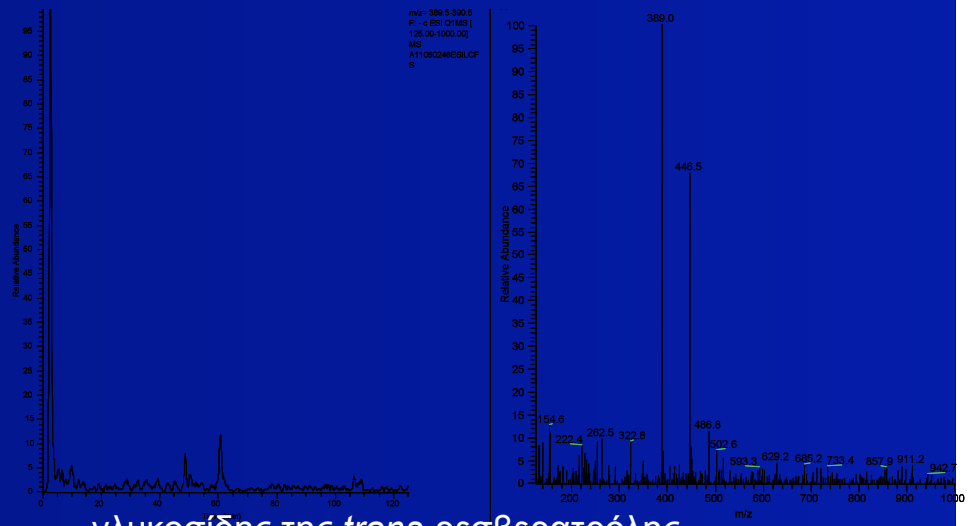
γλυκοσίδης της καμφερόλης.



ρουτινοσίδης της κερκετίνης



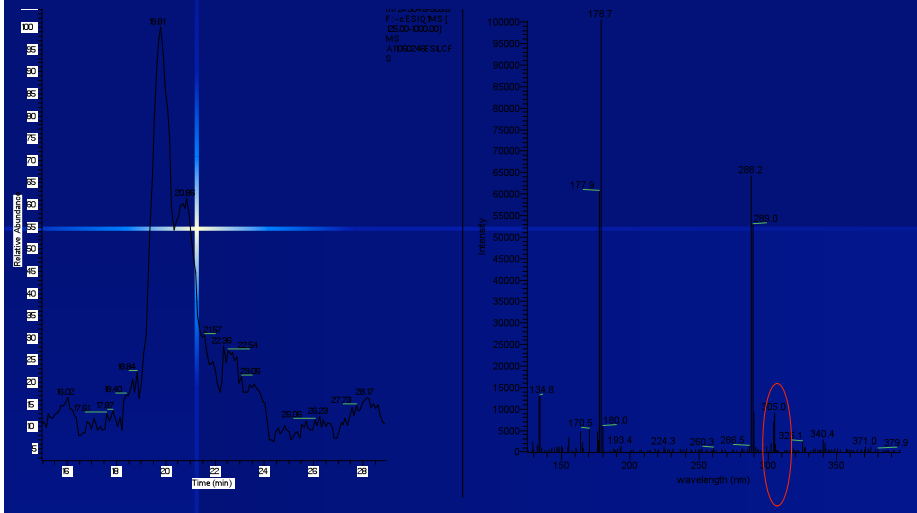
Γλουκουρονίδιο της κερκετίνης,



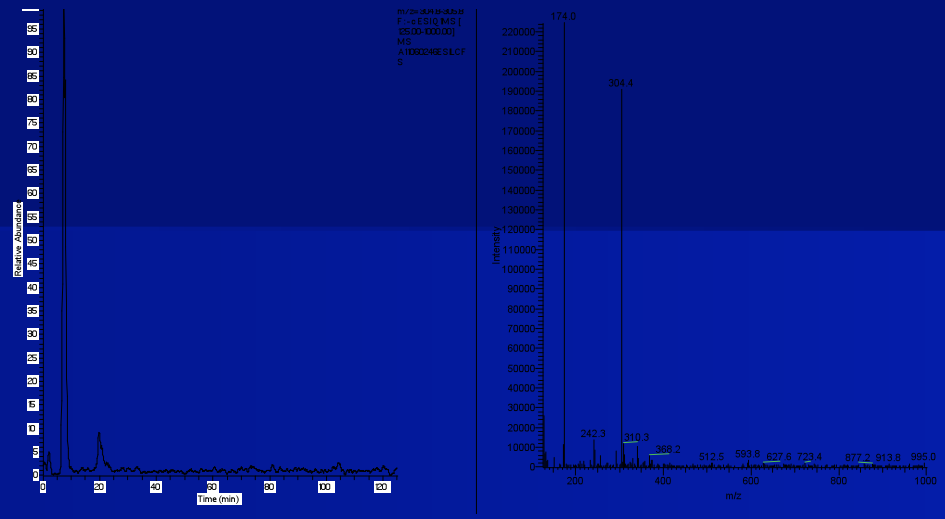
γλυκοσίδης της *trans*-ρεσβερατρόλης (πικείδης),

Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

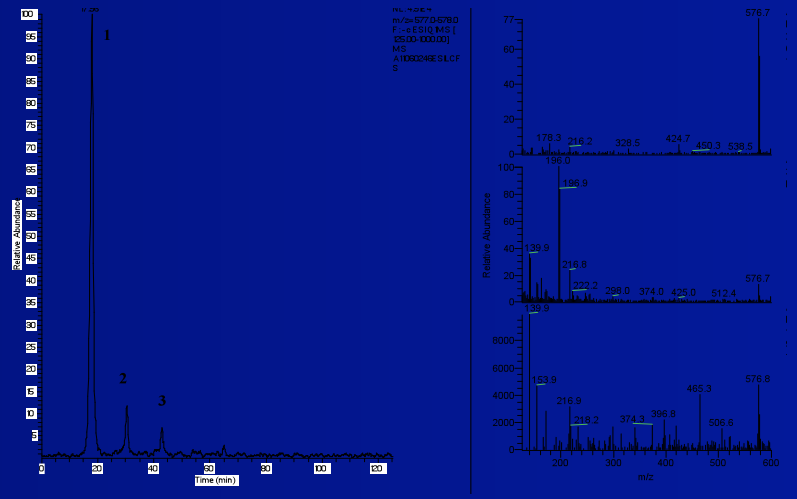
Πολυφαινόλες-Οίνος



(–)–επιγαλλοκατεχίνη



(–)–γαλλοκατεχίνη

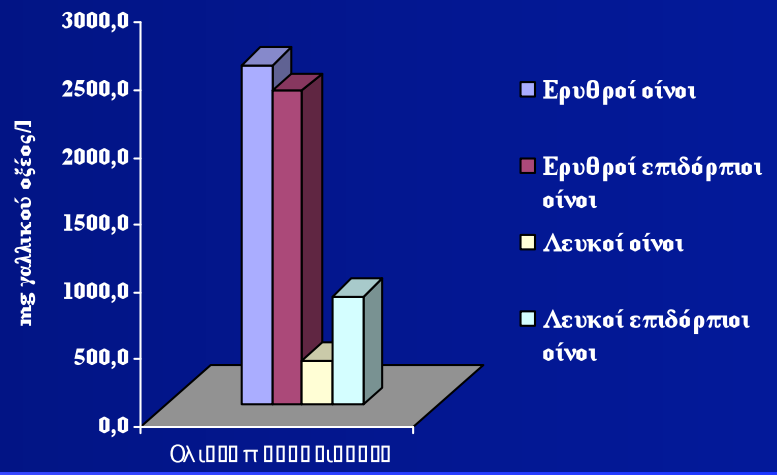


1.Προκυανιδίνη B3, **2**.Προκυανιδίνη B1, **3**.Προκυανιδίνη B2

Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

Μέσοι όροι συγκεντρώσεων πολυφαινολών και ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου σε ελληνικούς επιτραπέζιους και επιδόρπιους οίνων

ΟΙΝΟΙ (mg/L)	Γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	φλαβανόλη-1	trans-ρεσβερατρόλη	ε-βινιφερίνη	Συριγγικό οξύ	καφεϊκό	*trans*-καφταρικό	π-κουμαρικό οξύ	φερουλικό οξύ	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	κερκετίνη	καμφερόλη	Ολικές πολυφαινόλες*
Ερυθροί Επιτραπέζιοι	86,47	52,99	27,23	72,87	10,22	68,13	0,93	2,12	3,91	6,21	36,16	3,85	0,33	8,89	5,3	3,13	5,73	0,78	2521,6
Λευκοί Επιτραπέζιοι	3,29	9,37	3,45	15,21	0,91	3,15	0,32	0,34	0,19	2,94	22,47	1,45	0,4	2,45	2,33	0,59	1,25	0,45	326,2
Ερυθροί Επιδόρπιοι	42,31	15,93	13,96	10,77	ΔΑ**	22,8	1,25	0,41	6,19	6,91	66,74	11,44	0,52	4,6	1,54	1,57	3,08	0,68	2328,7
Λευκοί Επιδόρπιοι	8,35	9,91	7,96	11,07	ΔΑ	8,18	0,55	0,34	0,62	4,1	38,92	3,04	0,32	3,61	2,23	0,61	2,16	0,47	802,1

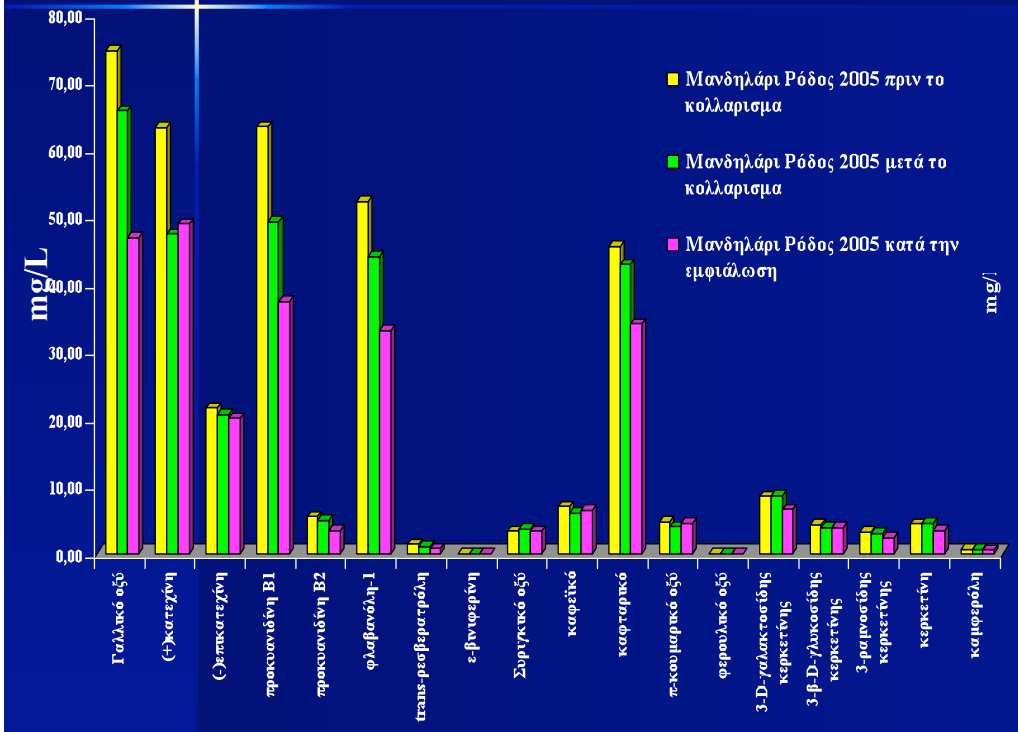


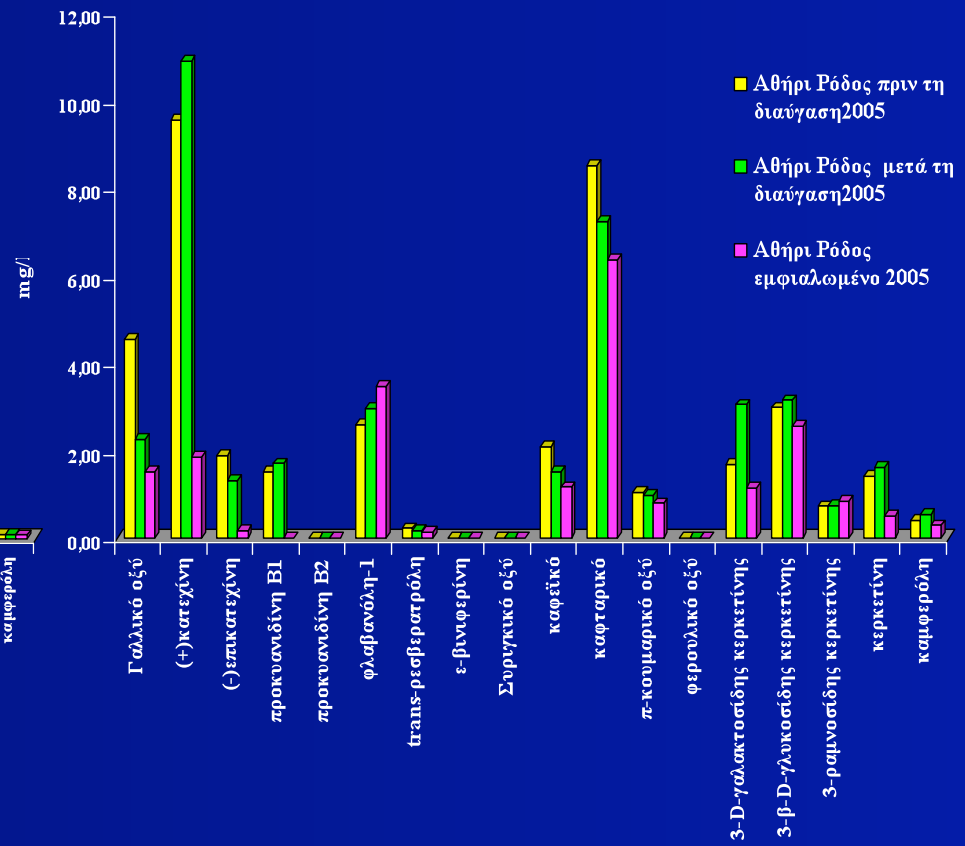
Μεταβολή πολυφαινολικού περιεχομένου οίνων κατά τη διαύγασ

mg/L	Γάλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	φλαβανόλη-1	trans-ρεσβερατρόλη	ε-βινιφερίνη	Συριγγικό οξύ	καφεϊκό	*trans*-καφταρικό	π-κουμαρικό οξύ	φερουλικό οξύ	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	κερκετίνη	καμφερόλη	Ολικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ																			
Μανδηλάρι Ρόδος 2005 πριν το κολλαρισμα	74,72	63,32	21,58	63,35	5,44	52,31	1,37	ΔΑ	3,28	6,98	45,55	4,72	ΔΑ	8,47	4,32	3,17	4,35	0,58	2507,8
Μανδηλάρι Ρόδος 2005 μετά το κολλαρισμα	65,74	47,44	20,64	49,31	4,84	44,08	0,97	ΔΑ	3,57	5,99	42,90	3,95	ΔΑ	8,54	3,80	2,90	4,50	0,61	2299,4
Μανδηλάρι Ρόδος 2005 κατά την εμφιάλωση	46,94	48,92	20,07	37,46	3,43	33,17	0,73	ΔΑ	3,31	6,36	34,09	4,41	ΔΑ	6,52	3,89	2,28	3,35	0,52	1843,5
ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ																			
Αθήρι Ρόδος πριν τη διαύγαση 2005	4,56	9,58	1,89	1,53	ΔΑ	2,61	0,23	ΔΑ	ΔΑ	2,09	8,53	1,05	ΔΑ	1,70	2,99	0,74	1,42	0,42	299,0
Αθήρι Ρόδος μετά τη διαύγαση 2005	2,27	10,91	1,33	1,71	ΔΑ	2,96	0,17	ΔΑ	ΔΑ	1,52	7,26	0,98	ΔΑ	3,05	3,16	0,75	1,62	0,55	302,0
Αθήρι Ρόδος εμφιαλωμένο 2005	1,52	1,87	0,18	ΔΑ	ΔΑ	3,48	0,14	ΔΑ	ΔΑ	1,18	6,38	0,80	ΔΑ	1,17	2,56	0,85	0,51	0,30	166,1
Αθήρι Ρόδος πριν διαυγαση 2004	3,71	10,77	3,76	15,96	ΔΑ	6,02	0,38	ΔΑ	0,16	2,23	8,21	1,08	0,46	2,75	1,27	0,35	0,73	2,10	307,6
	3,72	11,59	11,43	ΔΑ	ΔΑ	5,48	0,38	ΔΑ	ΔΑ	2,22	10,17	1,06	0,48	2,86	1,36	0,34	2,65	0,72	280,3
Αθηρι Ρόδος μετα τη διαυγαση 2004	1,95	4,40	3,31	12,41	ΔΑ	4,75	0,31	0,34	ΔΑ	1,46	9,31	0,49	0,38	1,33	1,70	0,51	ΔΑ	ΔΑ	198,4
	2,49	4,75	2,56	17,74	ΔΑ	ΔΑ	0,33	ΔΑ	0,37	1,96	9,78	0,47	ΔΑ	1,39	1,84	0,52	0,87	0,25	202,6
	2,08	4,59	6,81	1,21	ΔΑ	4,99	0,37	ΔΑ	0,14	1,54	10,08	0,49	0,43	1,35	1,76	0,54	0,85	0,26	195,3
Αθήρι Ρόδος εμφιαλωμένο 2004	1,97	4,62	7,02	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	0,00	ΔΑ	0,00	1,59	10,17	0,51	0,44	1,37	1,79	0,51	0,88	0,24	208,5

ΔΑ= Δεν Ανιχνεύθηκε

Μεταβολή πολυφαινολών οίνων κατά τη διαύγαση



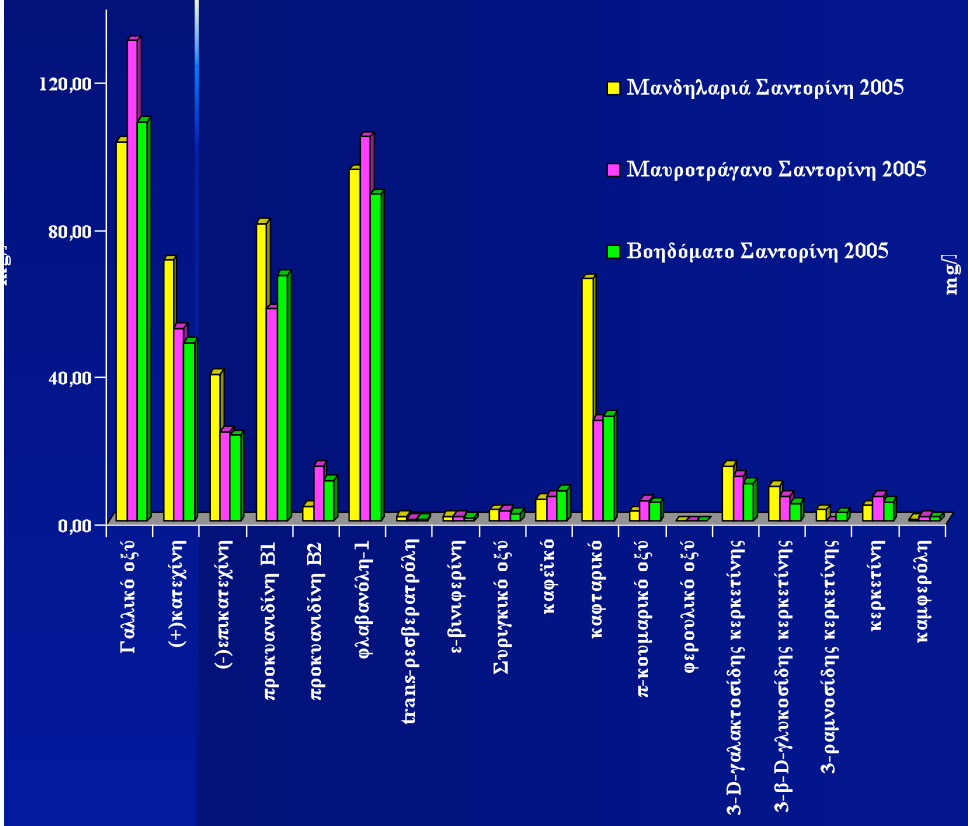


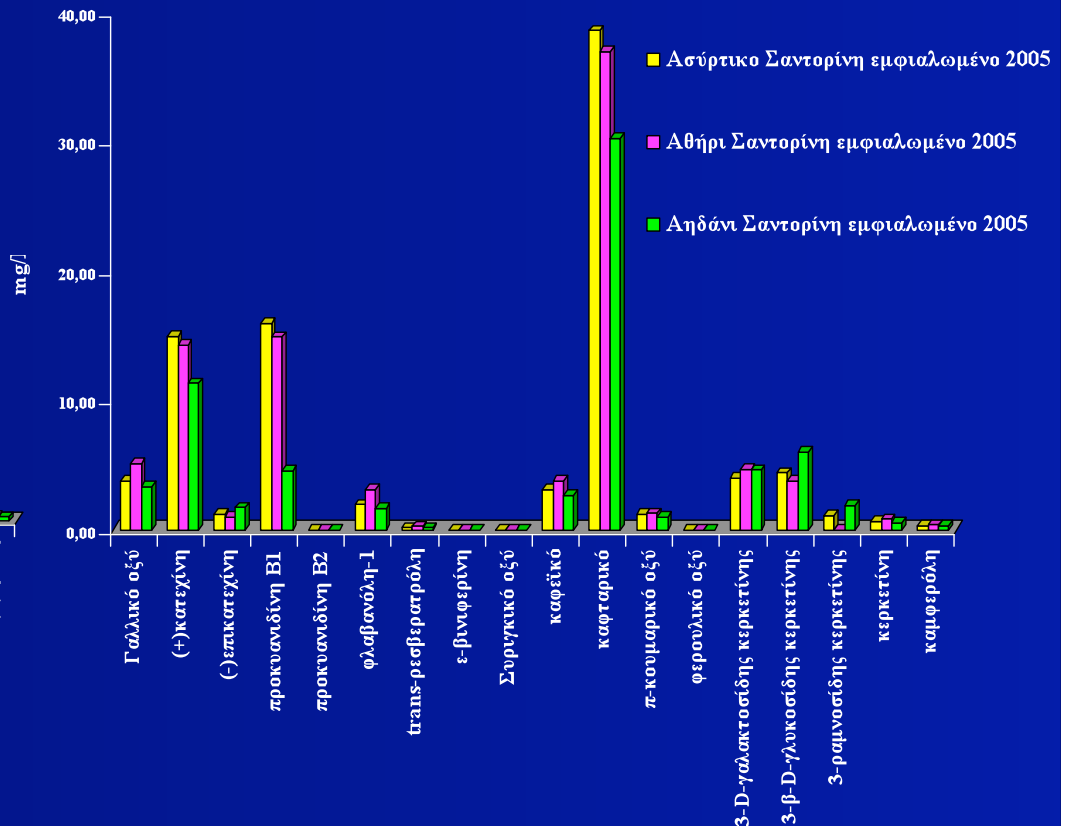
Συσχέτιση πολυφαινολικής σύστασης οίνων –ποικιλίας

Οίνοι Σαντορίνη 2005 (mg/L)	Γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	φλαβανόλη-1	trans-ρεσβερατρόλη	ε-βιντιφερίνη	Σοριγκικό οξύ	καφεϊκό	*trans* -καφταρικό	π -κουμαρικό οξύ	φερουλικό οξύ	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	κερκετίνη	καμφερόλη	Ολικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ																			
Μανδηλαριά	103,20	71,00	39,98	80,99	4,03	95,56	1,38	1,32	3,11	6,09	65,87	2,67	ΔΑ	14,88	9,55	3,02	4,25	0,57	3667,1
Μαυροτράγανο	130,72	52,47	24,45	57,70	14,89	104,58	0,49	1,40	2,87	6,85	27,40	5,50	ΔΑ	12,28	6,76	0,00	6,71	1,34	3052,2
Βοηδόματο	108,55	48,62	23,38	66,77	11,04	88,91	0,54	0,86	2,01	8,37	28,52	5,00	ΔΑ	10,23	4,96	2,34	5,30	1,10	2579,0
ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ																			
Ασύρτικο	3,78	14,95	1,24	16,00	ΔΑ	1,96	0,15	ΔΑ	ΔΑ	3,13	38,61	1,20	ΔΑ	4,05	4,41	1,10	0,63	0,34	495,02
Αθήρι Σαντορίνη	5,16	14,29	1,00	14,93	ΔΑ	3,12	0,27	ΔΑ	ΔΑ	3,81	37,02	1,26	ΔΑ	4,65	3,78	0,00	0,84	0,37	405,1
Αηδάνι Σαντορίνη	3,34	11,35	1,73	4,58	ΔΑ	1,63	0,15	ΔΑ	ΔΑ	2,64	30,29	1,02	ΔΑ	4,62	5,99	1,86	0,59	0,32	423,9

ΔΑ= Δεν Ανιχνεύθηκε

Συσχέτιση πολυφαινολικής σύστασης οίνων –ποικιλίας



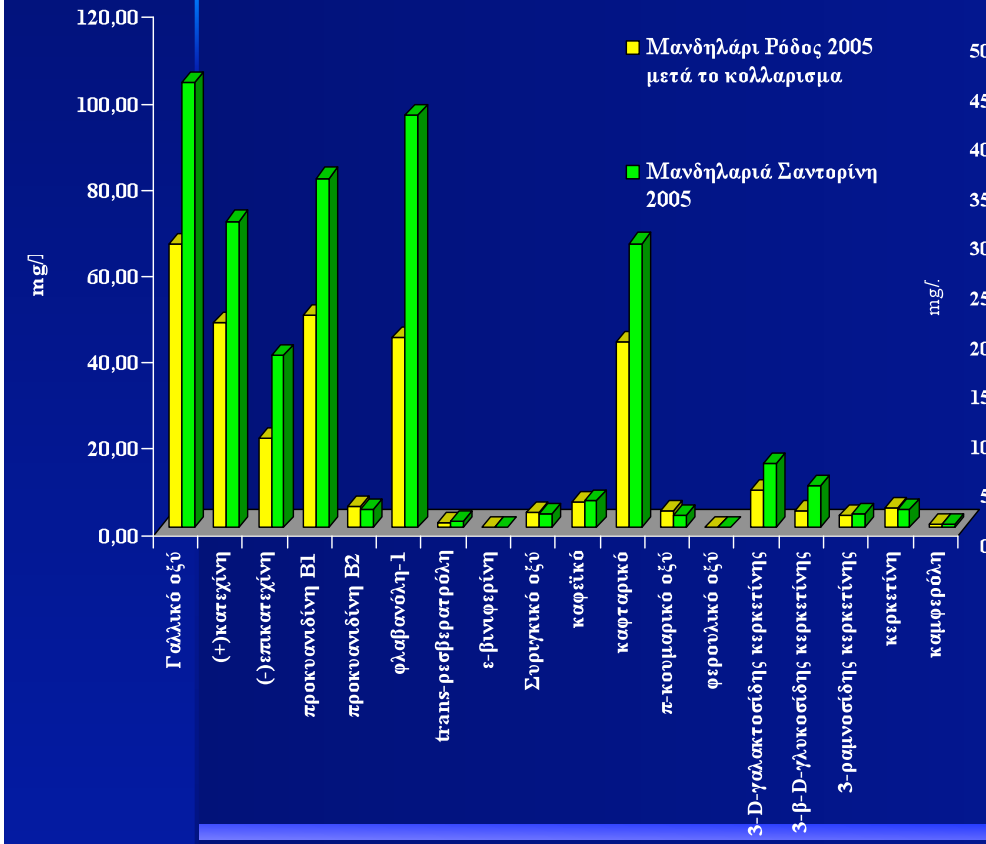


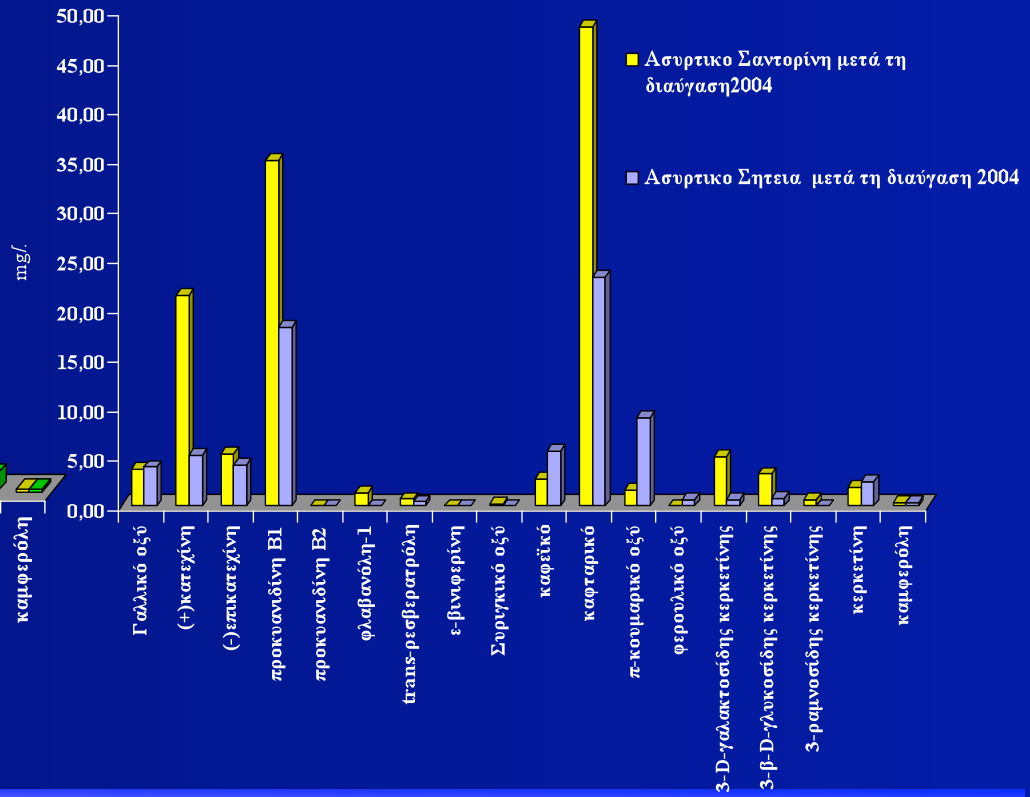
Σύγκριση του πολυφαινολικού περιεχομένου οίνων της ίδιας ποικιλίας και χρονιάς από διαφορετικές περιοχές

mg/L	Γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	φλαβανόλη-1	trans-ρεσβερατρόλη	ε-βινιφερίνη	Συριγγικό οξύ	καφεϊκό	*trans*-καφταρικό	π-κουμαρικό οξύ	φερουλικό οξύ	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	κερκετίνη	καμφερόλη	Ολικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ																			
Μανδηλάρι Ρόδος 2005	74,72	63,32	21,58	63,35	5,44	52,31	1,37	ΔΑ	3,28	6,98	45,55	4,72	ΔΑ	8,47	4,32	3,17	4,35	0,58	2507,8
Μανδηλαριά Σαντορίνη 2005	103,20	71,00	39,98	80,99	4,03	95,56	1,38	ΔΑ	3,11	6,09	65,87	2,67	ΔΑ	14,88	9,55	3,02	4,25	0,57	3667,1
ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ																			
Αθήρι Ρόδος 2005	1,52	1,87	0,18	ΔΑ	ΔΑ	3,48	0,14	ΔΑ	0,00	1,18	6,38	0,80	ΔΑ	1,17	2,56	0,85	0,51	0,30	166,1
Αθήρι Σαντορίνη 2005	5,16	14,29	1,00	14,93	ΔΑ	3,12	0,27	ΔΑ	0,00	3,81	37,02	1,26	ΔΑ	4,65	3,78	0,00	0,84	0,37	405,1
Ασυρτικο Σαντορίνη 2004	3,71	21,27	5,22	34,86	ΔΑ	1,34	0,71	ΔΑ	0,25	2,69	48,42	1,62	ΔΑ	5,01	3,24	0,61	1,93	0,40	430,0
Ασυρτικο Σητεια 2004	3,94	5,16	4,18	18,10	ΔΑ	ΔΑ	0,42	ΔΑ	ΔΑ	5,6	23,1192	8,93	0,63	0,59	0,72	0,00	2,51	0,37	329,4

ΔΑ= Δεν Ανιχνεύθηκε

Σύγκριση πολυφαινολικού περιεχομένου μανδηλαριάς Σαντορίνης-Ρόδου και ασύρτικου Σαντορίνης-Σητείας





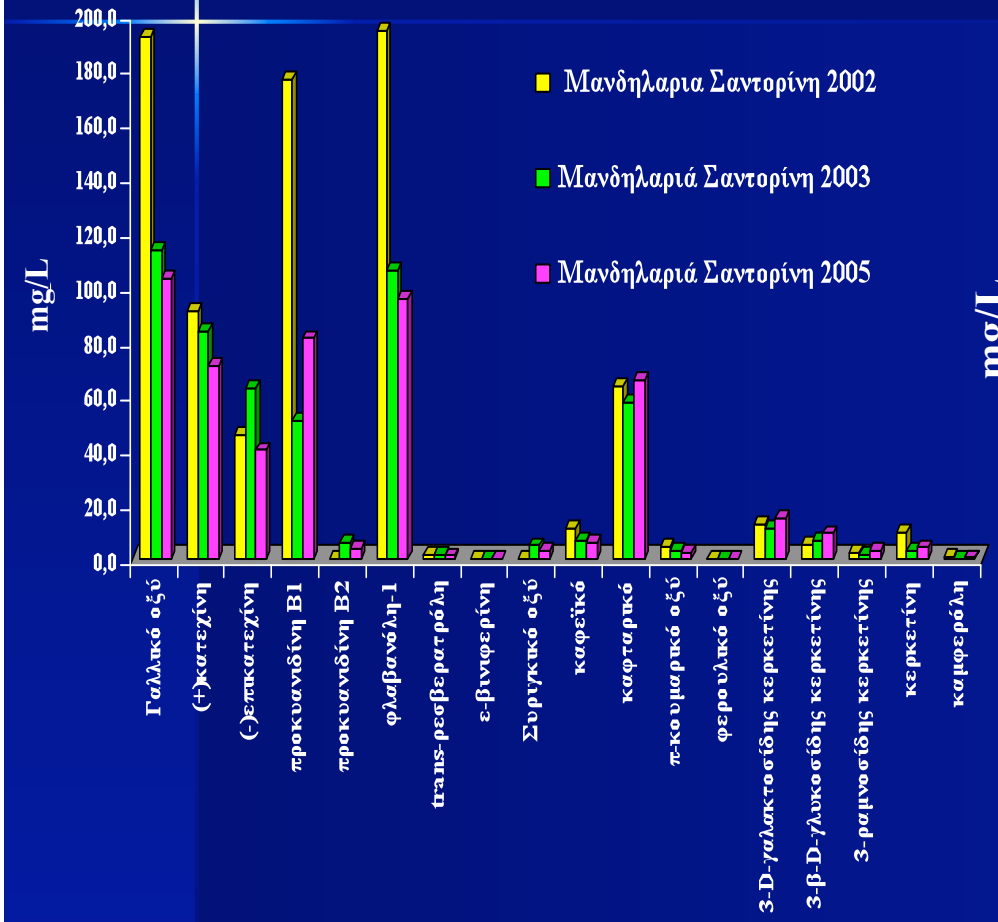
Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

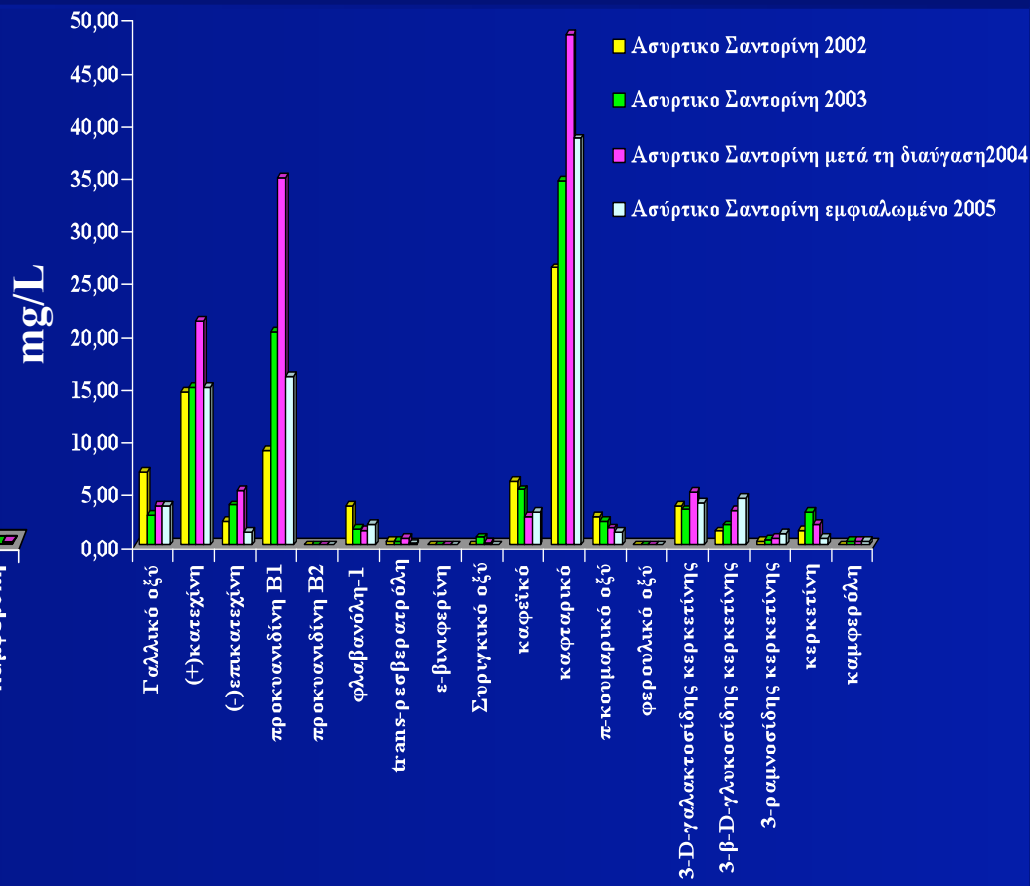
Ετήσια διακύμανση πολυφαινολικού περιεχομένου οίνων

mg/L	Γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	φλαβανόλη-1	trans-ρεσβερατρόλη	ε-βινιφερίνη	Συριγγικό οξύ	καφεϊκό	καφταρικό	π-κουμαρικό οξύ	φερουλικό οξύ	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	κερκετίνη	καμφερόλη	Ολικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ																			
Βοηδόματο Σαντορίνη 2003	135,36	51,64	25,06	55,65	6,52	98,91	0,50	ΔΑ	4,67	7,27	18,47	3,04	ΔΑ	7,30	3,27	1,67	5,00	0,47	2896,5
Βοηδόματο Σαντορίνη 2004	119,52	56,62	39,37	59,18	ΔΑ	99,27	0,88	0,63	2,38	9,82	4,23	3,90	0,62	10,02	6,24	1,73	3,73	0,68	2711,8
Βοηδόματο Σαντορίνη 2005	108,55	48,62	23,38	66,77	11,04	88,91	0,54	ΔΑ	2,01	8,37	28,52	5,00	ΔΑ	10,23	4,96	2,34	5,30	1,10	2579,0
Μανδηλαρια Σαντορίνη 2002	191,54	91,03	45,46	176,10	ΔΑ	193,93	1,67	ΔΑ	ΔΑ	11,13	63,35	4,83	ΔΑ	12,63	5,14	2,69	9,97	0,73	4084,6
Μανδηλαριά Σαντορίνη 2003	113,12	83,86	62,61	41,00	6,15	106,18	1,48	0,23	5,07	6,99	57,30	3,15	ΔΑ	11,20	6,88	1,90	3,30	0,34	3956,1
Μανδηλαριά Σαντορίνη 2005	103,20	71,00	39,98	80,99	4,03	95,56	1,38	ΔΑ	3,11	6,09	65,87	2,67	ΔΑ	14,88	9,55	3,02	4,25	0,57	3667,1
Μαυροτράγανο Σαντορίνη 2003	38,40	47,67	28,40	40,28	2,55	34,11	0,56	ΔΑ	3,43	2,85	17,21	1,99	ΔΑ	6,77	4,97	2,42	4,06	0,52	925,7
Μαυροτράγανο Σαντορίνη 2004	105,05	41,04	36,25	59,04	ΔΑ	94,69	1,13	0,54	2,55	3,54	8,54	6,99	1,05	10,92	9,21	2,56	3,88	0,69	2082,4
Μαυροτράγανο Σαντορίνη 2005	130,72	52,47	24,45	57,70	14,89	104,58	0,49	ΔΑ	2,87	6,85	27,40	5,50	ΔΑ	12,28	6,76	0,00	6,71	1,34	3552,2
ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ																			
Ασυρτικο Σαντορίνη 2002	6,95	14,57	2,27	9,02	ΔΑ	3,72	0,36	ΔΑ	ΔΑ	6,04	26,30	2,69	ΔΑ	3,71	1,32	0,35	1,44	ΔΑ	484,6
Ασυρτικο Σαντορίνη 2003	2,87	14,94	3,80	20,23	ΔΑ	1,54	0,32	ΔΑ	0,74	5,26	34,60	2,28	ΔΑ	3,36	1,89	0,49	3,12	0,41	489,8
Ασυρτικο Σαντορίνη 2004	3,71	21,27	5,22	34,86	ΔΑ	1,34	0,71	ΔΑ	0,25	2,69	48,42	1,62	ΔΑ	5,01	3,24	0,61	1,93	0,40	430,0
Ασύρτικο Σαντορίνη 2005	3,78	14,95	1,24	16,00	ΔΑ	1,96	0,15	ΔΑ	ΔΑ	3,13	38,61	1,20	ΔΑ	4,05	4,41	1,10	0,63	0,34	495,0
Αθήρι Ρόδος 2004	1,97	4,62	7,02	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	0,00	1,59	10,17	0,51	0,44	1,37	1,79	0,51	0,88	0,24	208,5
Αθήρι Ρόδος 2005	5,16	14,29	1,00	14,93	ΔΑ	3,12	0,27	ΔΑ	0,00	3,81	37,02	1,26	ΔΑ	4,65	3,78	0,00	0,84	0,37	405,1
Ροδίτης Τυρνάβου 2004	4,29	7,62	3,77	33,68	ΔΑ	ΔΑ	0,50	ΔΑ	ΔΑ	1,66	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	0,84	ΔΑ	291,7
Ροδίτης Τυρνάβου 2005	3,89	3,39	0,91	0,22	ΔΑ	0,98	0,17	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	1,36	0,00	ΔΑ	0,39	ΔΑ	ΔΑ	0,41	0,26	270,0

ΔΑ= Δεν Ανιχνεύθηκε

Ετήσια διακύμανση πολυφαινολικού περιεχομένου μανδηλαριάς Σαντορίνης





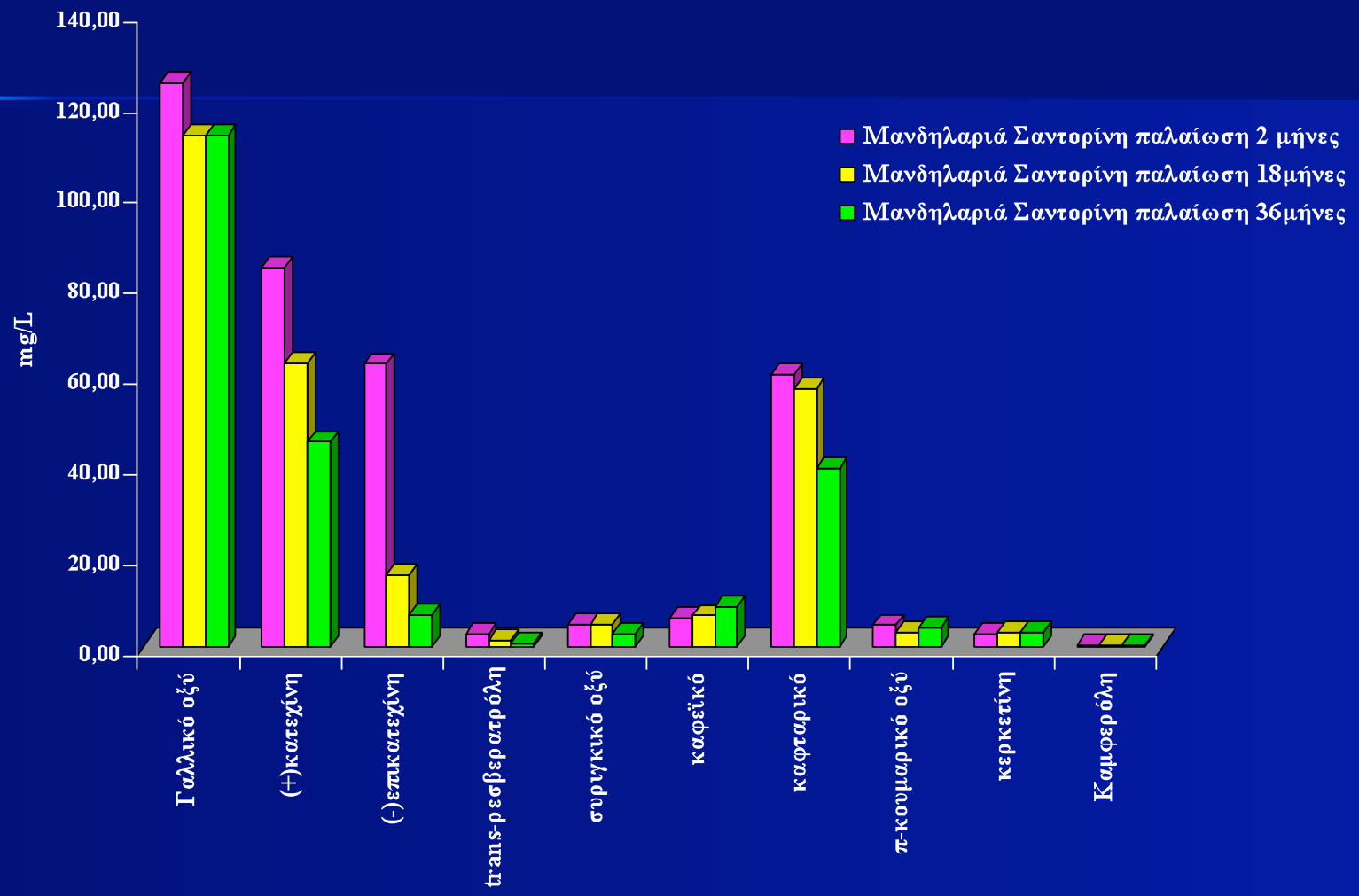
Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

Μεταβολή πολυφαινολικού περιεχομένου ερυθρών οίνων κατά την παλαίωση στη φιά

Οίνοι εσοδείας 2003	Γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	*trans*-ρεσβερατρόλη	συριγγικό οξύ	καφεϊκό	καφταρικό	π-κουμαρικό οξύ	κερκετίνη	Καμφερόλη	Ολικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ											
Βοηδόματο Σαντορίνη παλαίωση 2 μήνες	139,09	63,97	80,20	0,50	4,43	8,12	22,89	3,90	2,68	0,36	2896,5
Βοηδόματο Σαντορίνη παλαίωση 18μήνες	135,36	51,64	25,06	0,50	4,67	7,27	18,47	3,04	5,00	0,47	2656,8
Βοηδόματο Σαντορίνη παλαίωση 36μήνες	128,60	37,04	13,20	0,31	3,21	8,51	9,99	3,40	3,05	0,54	1747,20
Μανδηλαριά Σαντορίνη παλαίωση 2 μήνες	124,84	83,81	62,61	1,48	4,98	6,53	60,21	4,87	2,89	0,50	3956,1
Μανδηλαριά Σαντορίνη παλαίωση 18μήνες	113,12	62,86	15,88	1,13	5,07	6,99	57,30	3,15	3,30	0,34	4278,8
Μανδηλαριά Σαντορίνη παλαίωση 36μήνες	113,24	45,35	7,21	0,76	3,08	8,81	39,56	4,39	3,36	0,47	2596,3
Μαυροτράγανο Σαντορίνη παλαίωση 2 μήνες	42,93	45,68	28,46	1,33	3,31	3,10	15,89	1,55	2,86	1,20	1025,7
Μαυροτράγανο Σαντορίνη παλαίωση 18μήνες	38,40	47,67	9,40	0,56	3,43	2,85	17,21	1,99	4,06	0,52	955,30
Μαυροτράγανο Σαντορίνη παλαίωση 36μήνες	37,36	21,58	4,89	0,41	2,45	3,20	13,52	2,53	3,06	0,65	814,10

ΔΑ= Δεν Ανιχνεύθηκε

Μεταβολή πολυφαινολικού περιεχομένου μανδηλαριάς κατά την παλαίωση στη φιάλη



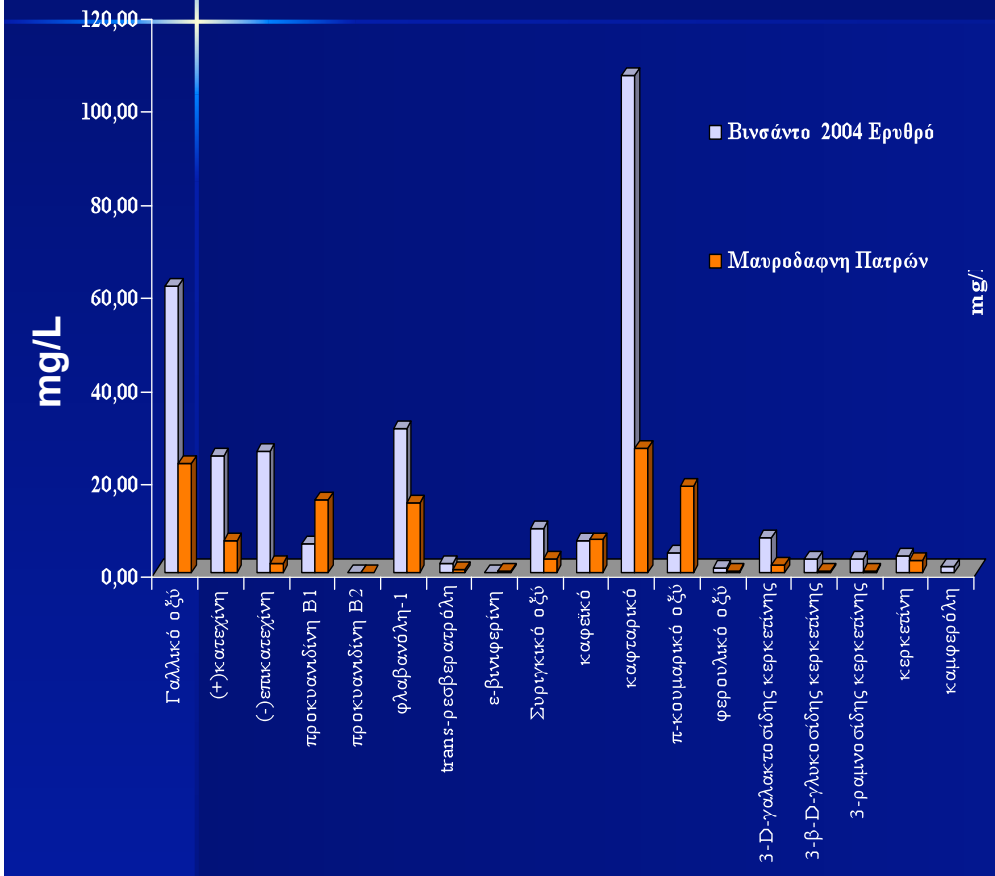
Σύγκριση πολυφαινολικού περιεχομένου επιτραπέζιων και επιδόρπιων οίνων

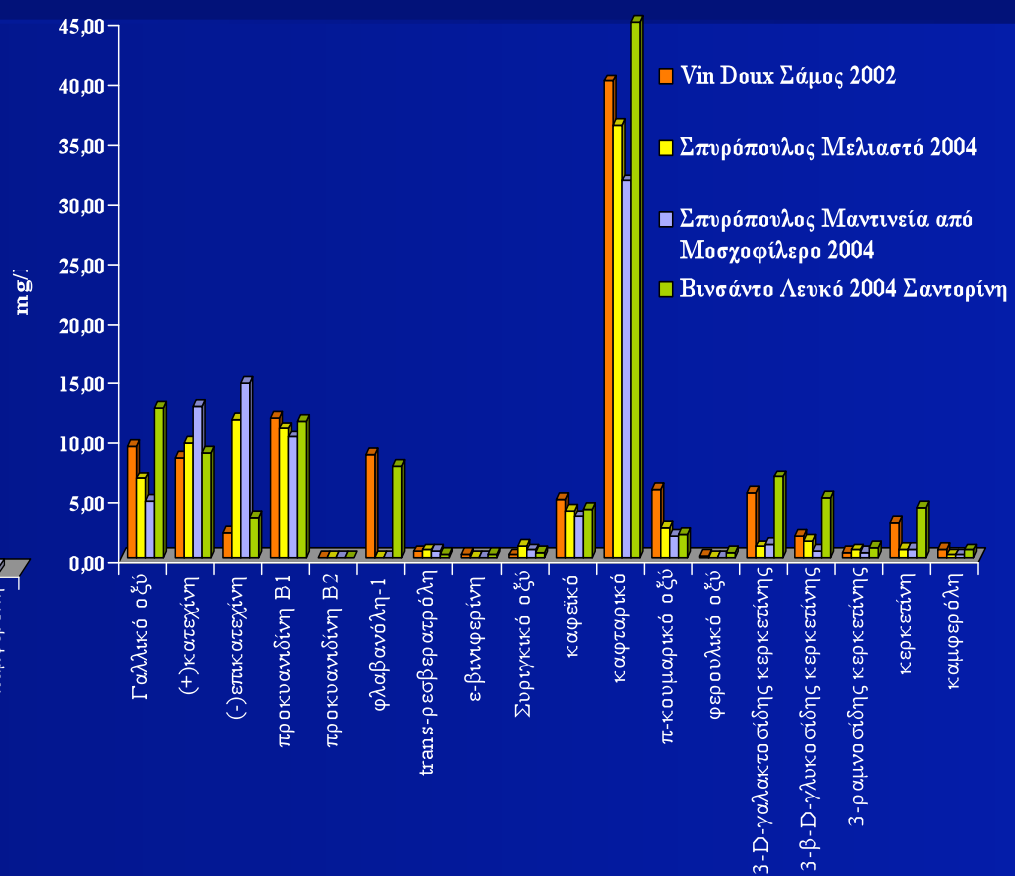
mg/L	Γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	φλαβανόλη-1	trans-ρεσβερατρόλη	ε-βιντιφερίνη	συριγγικό οξύ	καφεϊκό	καφταρικό	π-κουμαρικό οξύ	φερουλικό οξύ	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	κερκετίνη	καμφερόλη	Ολικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ																			
Μανδηλαριά Σαντορίνη εσοδείας 2003	113,12	83,86	62,61	51,00	6,15	106,18	1,48	0,23	5,07	6,99	57,30	3,15	ΔΑ	11,20	6,88	1,90	3,30	0,34	3956,1
Βινσάντο Ερυθρό εσοδείας 2003	61,40	24,95	26,07	6,03	ΔΑ	30,82	1,99	ΔΑ	9,50	6,88	106,8	4,31	0,86	7,53	2,84	2,90	3,67	1,20	2760,0
ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ																			
Ασυρτικο Σαντορίνη εσοδείας 2003	2,87	14,94	3,80	20,23	ΔΑ	1,54	0,32	ΔΑ	0,74	5,26	34,60	2,28	ΔΑ	3,36	1,89	0,49	3,12	0,41	455,9
Βινσάντο Λευκό 2004 εσοδείας 2003	12,59	8,842	3,43	11,46	ΔΑ	7,72	0,34	0,34	0,50	4,10	47,76	2,02	0,46	6,81	5,06	0,85	4,19	0,67	2033,8

ΔΑ= Δεν Ανιχνεύθηκε

Οίνος	5-υδροξυμεθυλο-φουρφουράλη (mg/L)
Μαυροδάφνη Πατρών	17,91
Vin Doux Σάμος 2001 (μοσχάτο)	5,91
Βινσάντο 2004 Ερυθρό (μανδηλαριά)	0,58
Βινσάντο Λευκό 2004 Σαντορίνη (ασύρτικο)	0,81
Σπυρόπουλος Μελιαστό 2004 (μοσχοφίλερο)	0,13
Σπυρόπουλος Μαντινεία από Μοσχοφίλερο 2004	0,14

Σύγκριση πολυφαινολικού περιεχομένου επιδόρπιων οίνων





Προσδιορισμός πολυφαινολικού περιεχομένου ραγών-φλοιών-γιγάρτων γηγενών ποικιλιών *Vitis vinifera* L.

Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

Αναλύσεις Αμπελοκομικών προϊόντων

Περιοχή	Συνεταιρισμός-Εταιρεία	Ποικιλίες
Σαντορίνη	Ένωση Συνεταιρισμών Θηραϊκών Προϊόντων SantoWines	Μανδηλαριά, Μαυροτράγανο, Βοηδόματο, Αθήρι, Ασύρτικο, Αηδάνι
Ρόδος	Καΐρ-Ρόδος Α.Ε.	Μανδηλαριά, Ασύρτικο
Κρήτη	Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμών Πεζών Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμός Σητείας	Μανδηλαριά, Κοτσιφάλι Λιάτικο, Βηλάνα
Πελοπόννησος (Νεμέα)	Κτήμα Σπυρόπουλου	Αγιωργίτικο, Μοσχοφίλερο
Θεσσαλία (Τύρναβος)	Συνεταιρισμός αγροτικών προϊόντων Τυρνάβου	Μοσχάτο Αμβούργου, Ροδίτης
Αττική (Βοτανικός)	Αμπελώνας Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών	Μαυροδάφνη, Λημνιό, Λημνιώνα, Ρωμέικο, Αγιαννιώτικο, Ξινόμαυρο, Βερτζαμί, Ροδίτης, Γουστολίδι, Φιλέρι
Χίος	Συνεταιρισμός αγροτικών προϊόντων Χίου	Μανδηλαριά, Μπεγλέρι

Επεξεργασία δειγμάτων

Σταφύλια

- Δείγματα σταφυλιών ερυθρών και λευκών ποικιλιών –σε διάφορα στάδια ωρίμανσης- συλλέχθηκαν και φυλάχθηκαν σε θερμοκρασία -25 ºC, απουσ φωτός.
- Το στάδιο ωρίμανσης προσδιορίστηκε από το ποσοστό σακχάρων (μονάδες ºBrix).
- Οι ράγες αποκολλήθηκαν μηχανικά, ζυγίστηκαν, ομογενοποιήθηκαν και λιοφιλιοποιήθηκαν.

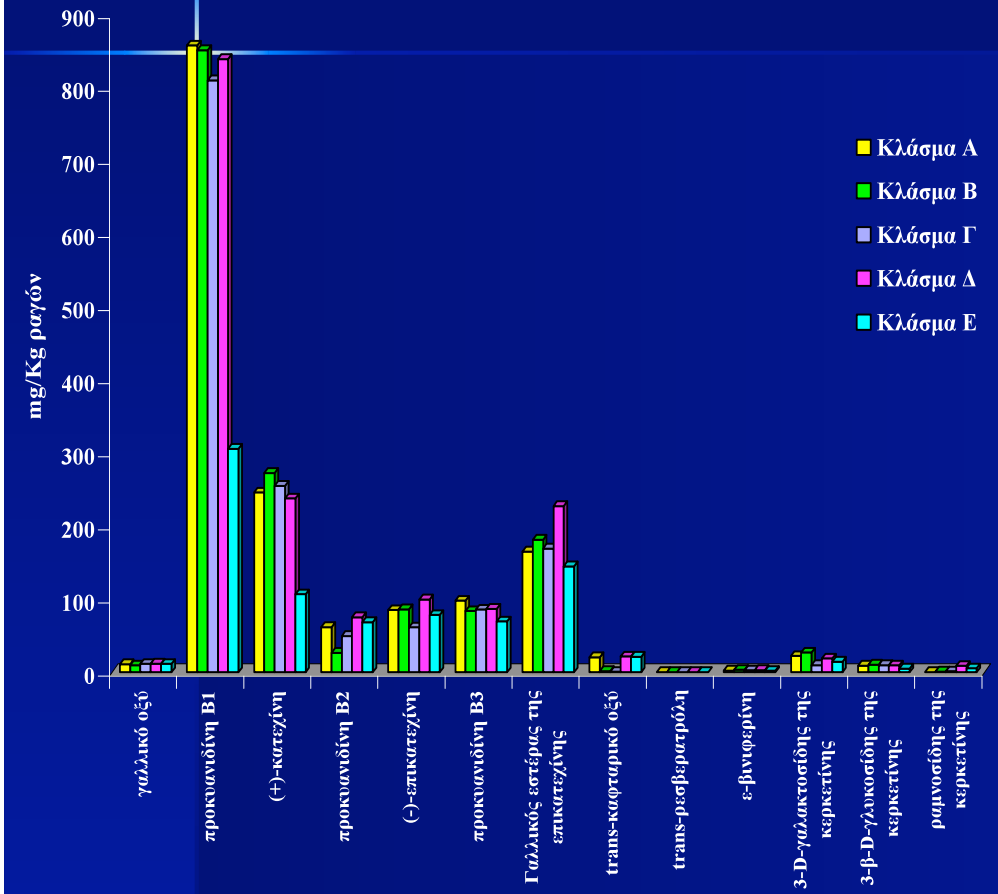
Γίγαρτα και Φλοιοί

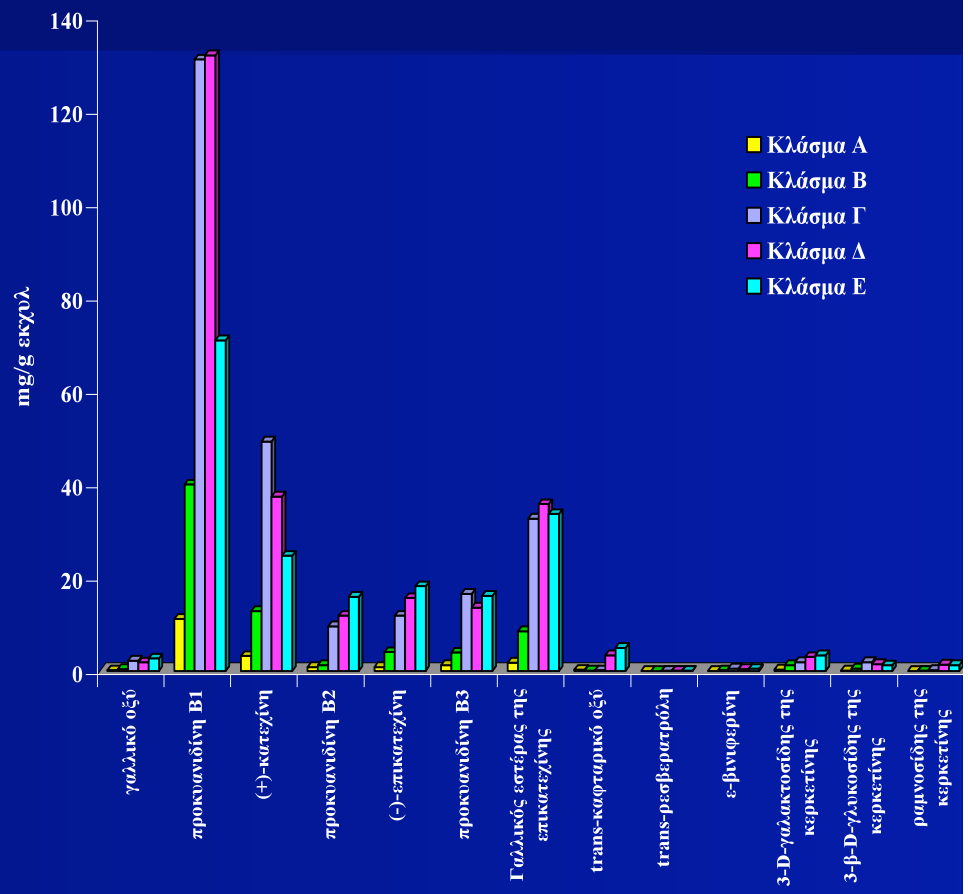
- Μέρος των ραγών χωρίστηκε σε φλοιούς και γίγαρτα.
- Οι φλοιοί λιοφυλιοποιήθηκαν, ζυγίστηκαν και ομογενοποιήθηκαν.
- Τα γίγαρτα ξηράνθηκαν στον ατμοσφαιρικό αέρα, ζυγίστηκαν και κονιοποιήθηκαν.

Επιλογή βέλτιστης μεθόδου εκχύλισης με χρήση υγρών διαλ

	Κλάσμα	γαλλικό οξύ	προκυανιδίνη B1	(+)-κατεχίνη	προκυανιδίνη B2	(-)-επικατεχίνη	προκυανιδίνη B3	Γαλλικός εστέρας της επικατεχίνης	*trans*-καφταρικό οξύ	*trans*-ρεσβεραστρόλη	ε-βινιφερίνη	3-D-γαλακτοσίδης της κερκετίνης	3-*β*-D-γλυκοσίδης της κερκετίνης	ραμνοσίδης της κερκετίνης
		mg/Kg ραγών												
MeOH	A	10,98	858,1	246,0	61,97	85,14	97,93	165,5	20,57	0,17	2,33	22,18	9,00	0,12
BuOH	B	9,33	851,8	273,0	26,76	86,10	83,87	181,6	1,60	0,26	3,23	26,93	10,66	1,17
EtOAc, pH=5	Γ	11,59	810,4	255,4	49,84	61,57	85,80	169,4	0,72	0,28	2,64	9,96	9,75	1,24
EtOAc, pH=2	Δ	11,79	839,5	238,1	75,57	99,50	86,75	227,6	21,60	0,34	2,90	18,97	9,41	8,79
EtOAc, pH=2 θερμανση	E	11,56	305,9	106,7	68,73	78,42	69,65	145,2	21,47	0,23	2,04	14,37	5,15	5,30
		mg/g εκχυλ												
	A	0,14	11,16	3,20	0,81	0,85	1,27	1,76	0,27	0,00	0,03	0,29	0,10	0,01
	B	0,44	39,96	12,81	1,26	4,04	3,93	8,52	0,08	0,01	0,15	1,26	0,55	0,06
	Γ	2,23	131,0	49,18	9,60	11,85	16,52	32,62	0,14	0,05	0,51	1,92	1,88	0,24
	Δ	1,85	131,9	37,36	11,86	15,61	13,61	35,72	3,39	0,05	0,45	2,98	1,48	1,38
	E	2,68	70,82	24,70	15,91	18,16	16,13	33,63	4,97	0,05	0,47	3,33	1,19	1,23

Βελτιστοποίηση μεθόδων εκχύλισης με χρήση υγρών διαλυτών





Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

Δοκιμές Εκχυλίσεων με χρήση Ρητινών και Εκχύλιση Στερεάς Φάσ

Ουσία	Κλάσμα Α EtOAC	Κλάσμα Β XAD4	Κλάσμα Γ SPE
Γαλλικό οξύ	146,85	92,40	109,51
(+)−κατεχίνη	25,43	28,46	24,16
(−)−επικατεχίνη	36,37	33,34	32,55
Φλαβανόλη-1	60,98	69,15	57,93
***trans*-καφταρικό οξύ**	36,78	7,34	8,46
Καφεϊκό οξύ	3,47	4,93	0,80
π-κουμαρικό οξύ	4,82	3,81	1,11
Φερουλικό οξύ	3,57	2,72	*ΔΑ
***trans*-ρεσβερατρόλη**	12,75	7,56	10,73
ε-βινιφερίνη	78,56	54,70	62,27
3-D-γαλακτοσίδης της κερκετίνης	14,05	8,20	12,36
3-β-D-γλυκοσίδης της κερκετίνης	10,60	6,97	8,48
3-ραμνοσίδης της κερκετίνης	8,21	3,38	7,55
Κερκετίνη	19,42	21,65	21,36

*ΔΑ= Δεν Ανιχνεύθηκε

Διαδικασία εκχύλισης ραγών φλοιών και γιγάρτων

- Το στερεό υλικό (κονιοποιημένες ράγες, γίγαρτα και φλοιοί) εκχυλίστηκε διαδοχικά τέσσερις φορές με μίγμα MeOH-H_2O-HCl 0,1N (90:9,5:0,5), σε λουτρό υπερήχων.

- Τα εκχυλίσματα συμπυκνώθηκαν με εξάτμιση υπό κενό (απουσία φωτός σε θερμοκρασία 35 ^oC) και επαναδιαλυτοποιήθηκαν σε μικρή ποσότητα μεθανόλης και φυγοκεντρήθηκαν με σκοπό να απομακρυνθούν τα στερεά υπολείμματα.

- Ακολούθησαν τρεις διαδοχικές εκχυλίσεις με πετρελαϊκό αιθέρα για την απομάκρυνση των λιπών και των χλωροφυλλών. Η μεθανόλη απομακρύνθηκε υπό κενό δίνοντας ένα κολλώδες στερεό υπόλειμμα που επαναδιαλυτοποιήθηκε σε κορεσμένο δ/μα NaCl.

- Ακολούθησαν τέσσερις διαδοχικές εκχυλίσεις με EtOAc. Οι οργανικές στιβάδες ενώθηκαν και ξηράνθηκαν με Na_2SO_4 και ο EtOAc εξατμίστηκε υπό κενό.

- Το στερεό υπόλειμμα αφού ζυγίστηκε επαναδιαλυτοποιήθηκε σε καταλληλη ποσότητα μεθανόλης έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση 2 mg/mL και εισάχθη στη συσκευή HPLC.

Αξιολόγηση της μεθόδου (έλεγχος ανάκτησης των πολυφαινολών)

$$\% \text{ Ανάκτηση} = \frac{\text{Πειραματική συγκέντρωση}}{\text{Θεωρητική συγκέντρωση}} \cdot 100$$

Πρότυπη Ουσία	Θεωρητική Συγκέντρωση mg/L	Πειραματική Συγκέντρωση mg/L	% Ανάκτηση
Εμβολιασμός 1ου δείγματος			
(+)κατεχίνη	4,27	4,62	108,2
(-)επικατεχίνη	99,34	100,45	101,1
Κερκετίνη	0,52	0,55	105,7
trans-ρεσβερατρόλη	0,21	0,25	119,0
Εμβολιασμός 2ου δείγματος			
(+)−κατεχίνη	8,54	9,02	105,6
(-)−επικατεχίνη	198,68	185,29	93,26
Κερκετίνη	1,04	1,20	115,4
trans-ρεσβερατρόλη	0,42	0,51	121,4

Χρωματογράφημα ραγών

1. Γαλλικό οξύ
2. trans-καφταρικό οξύ
3. Προκυανιδίνη Β1
4. (+)Κατεχίνη
5. Προκυανιδίνη Β2
6. (-)-Επικατεχίνη
7. Γαλλικός εστέρας επικατεχίνης
8. Γαλακτοσίδης της κερκετίνης
9. Γλυκοσίδης της κερκετίνης
10. Ραμνοσίδης της κερκετίνης
11. trans-ρεσβερατρόλη

Μέσοι όροι συγκεντρώσεων πολυφαινολών που προσδιορίσθηκαν σε ερυθρές και λευκές ποικιλίες σταφυλιών

Ράγες mg/Kg	γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	προκυανιδίνη B3	γαλλικός εστέρας επικατεχίνης	trans-καφταρικό οξύ	trans-ρεσβερατρόλη	ε-βινιφερίνη	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	*ολικές πολυφαινόλες
2003														
Ερυθρές ποικιλίες	3,83	63,04	41,96	4,10	11,52	ΔΑ	3,31	0,79	1,05	3,56	5,82	4,97	4,47	319,62
Λευκές ποικιλίες	2,34	33,49	21,85	4,00	10,04	ΔΑ	4,87	1,41	0,18	1,85	10,80	11,28	6,10	204,07
2004														
Ερυθρές ποικιλίες	8,70	121,36	88,41	24,14	39,57	15,00	23,46	1,63	0,82	3,70	12,33	11,77	11,27	715,94
Λευκές ποικιλίες	4,48	103,69	56,34	24,54	27,63	13,25	25,17	4,84	0,10	0,45	10,79	11,50	8,84	900,39
2005														
Ερυθρές ποικιλίες	6,415	37,44	72,09	22,5	26,15	20,89	6,12	3,756	1,429	2,138	6,58	16,94	7,726	474,1
Λευκές ποικιλίες	4,207	84,79	49,24	29,92	31,93	11,91	16,43	7,183	0,133	0,314	17,89	16,88	11,89	1052

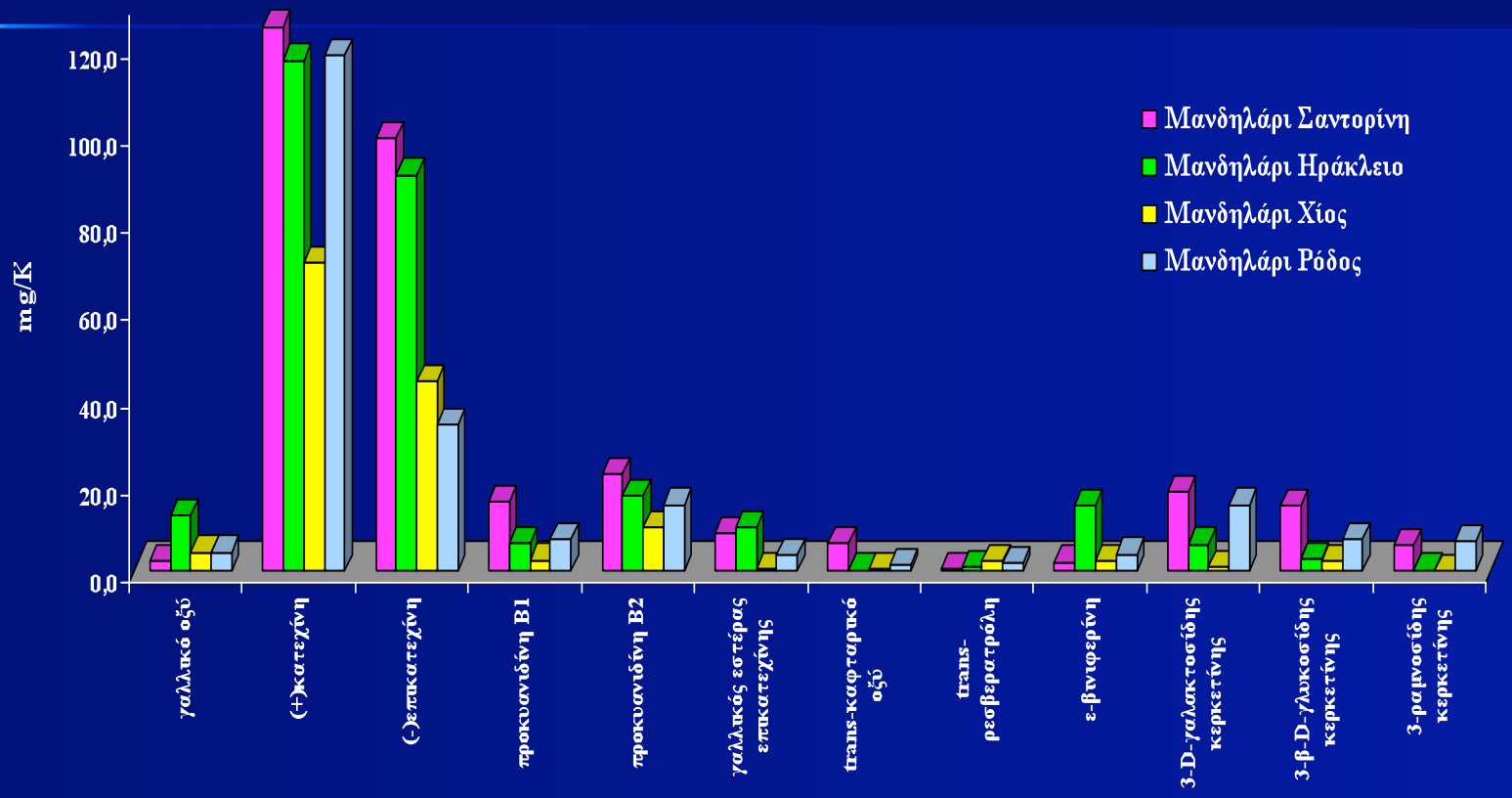
ΔΑ= Δεν Ανιχνεύθηκε

Σύγκριση πολυφαινολικού περιεχομένου μανδηλαριάς από διαφορετικές περιοχές

ΡΑΓΕΣ (mg/Kg)	% Ποσοστό σακχάρων (°Brix)	γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	γαλλικός εστέρας επικατεχίνης	*trans* -καφταρικό οξύ	*trans* -ρεσβερατρόλη	ε-βινιφερίνη	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης
Μανδηλάρι Σαντορίνη 2003	19	2,3	124,51	98,78	15,85	21,97	8,51	6,07	0,23	1,89	17,9	14,67	5,84
Μανδηλάρι Κρήτη 2003	17	12,5	116,75	90,53	6,16	17,05	9,92	0,14	0,74	14,92	5,93	2,42	0,05
Μανδηλάρι Χίος* 2003	17	4,13	70,58	43,43	2,39	9,97	0,16	0,31	2,05	2,05	0,73	2,13	0,04
Μανδηλάρι Ρόδος 2003	17	4,12	118,07	33,2	6,97	15	3,44	1,17	1,56	3,73	15,07	7,11	6,57

*Οι συγκεντρώσεις αναφέρονται στους μέσους όρους των τριών δειγμάτων που συλλέχθηκαν από διαφορετικούς αμπελώνες

Σύγκριση πολυφαινολικού περιεχομένου μανδηλαριάς από διαφορετικές περιοχές



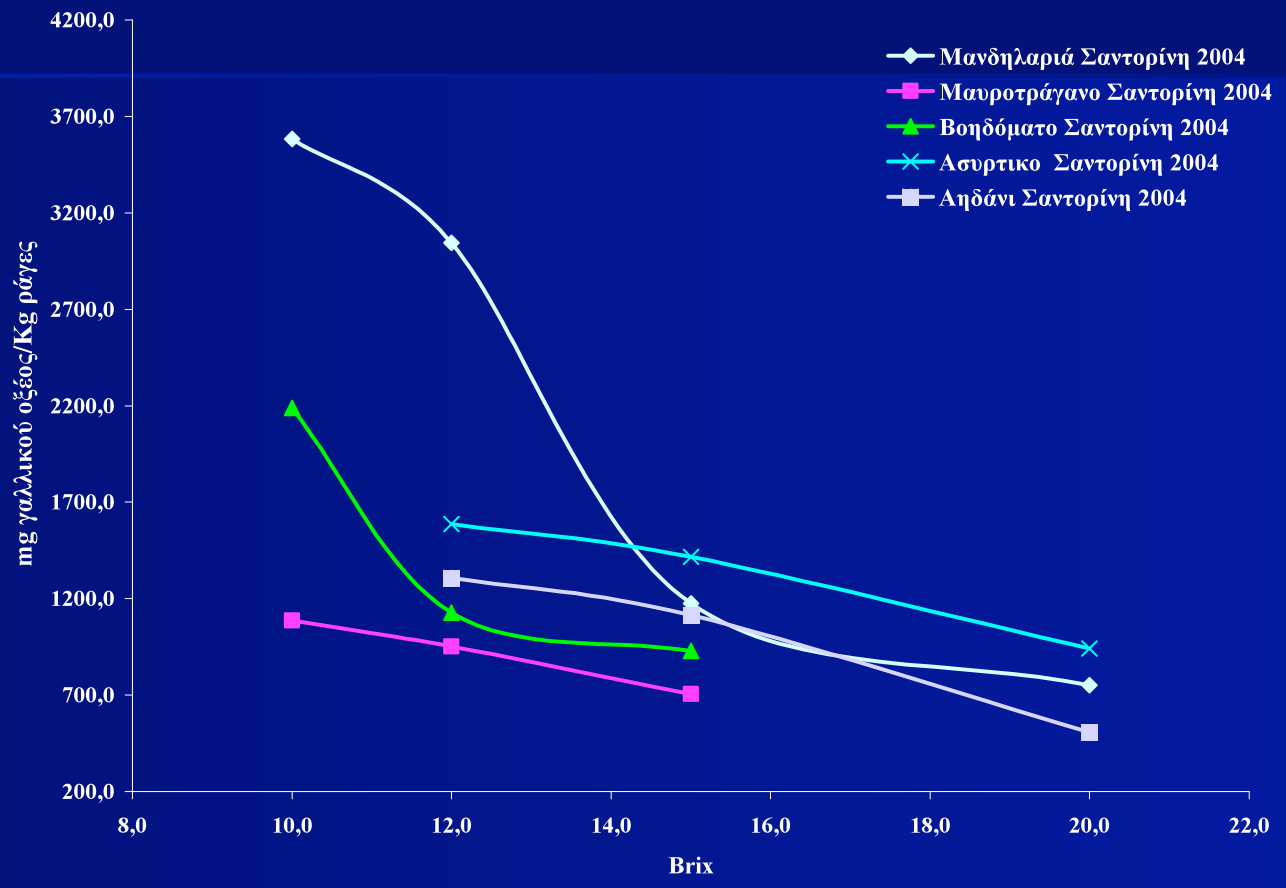
Εποχική Διακύμανση Ραγών

ΡΑΓΕΣ (mg/Kg)	% Ποσοστό σακχάρων (°Brix)	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	προκυανιδίνη B3	γαλλικός εστέρας επικατεχίνης	γαλλικό οξύ	trans-καφταρικό οξύ	trans-ρεσβερατρόλη	ε-βινιφερίνη	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	*ολικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ															
Μανδηλαριά Σαντορίνη 2004	10	945,5	399,1	200,6	171,5	137,4	301,3	17,18	8,04	ΔΑ	4,35	20,96	8,28	2,78	3583
	12	839,5	238,1	75,57	99,5	86,75	227,6	11,79	21,6	0,34	2,9	18,97	9,41	8,79	3044
	15	217	66,36	57,83	68,07	6,28	10,75	7,64	6,13	0,08	4,19	20,75	9,33	4,19	1174
	16	183,7	82,88	81,5	106	0	7,96	7,16	5,56	0,24	ΔΑ**	15,84	7,79	3,45	1005
	19	138,4	75,75	24,24	88,9	13,75	13,38	7,49	2,04	0,47	ΔΑ	13,3	5,75	2,88	751,2
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ															
Αηδάνι Σαντορίνη 2004	14	490,9	187,4	48,53	46,41	63,61	108,8	4,13	3,29	0,03	ΔΑ	6,66	4,5	2,23	1308
	15	409,8	174,9	30,31	40,92	47,24	80,57	5,15	2,02	0,06	ΔΑ	6,83	6,36	5,02	1115
	17	95,83	39,41	20,48	50,98	6,44	12,8	6,82	0,26	ΔΑ	ΔΑ	6,75	17,83	14,93	506,6

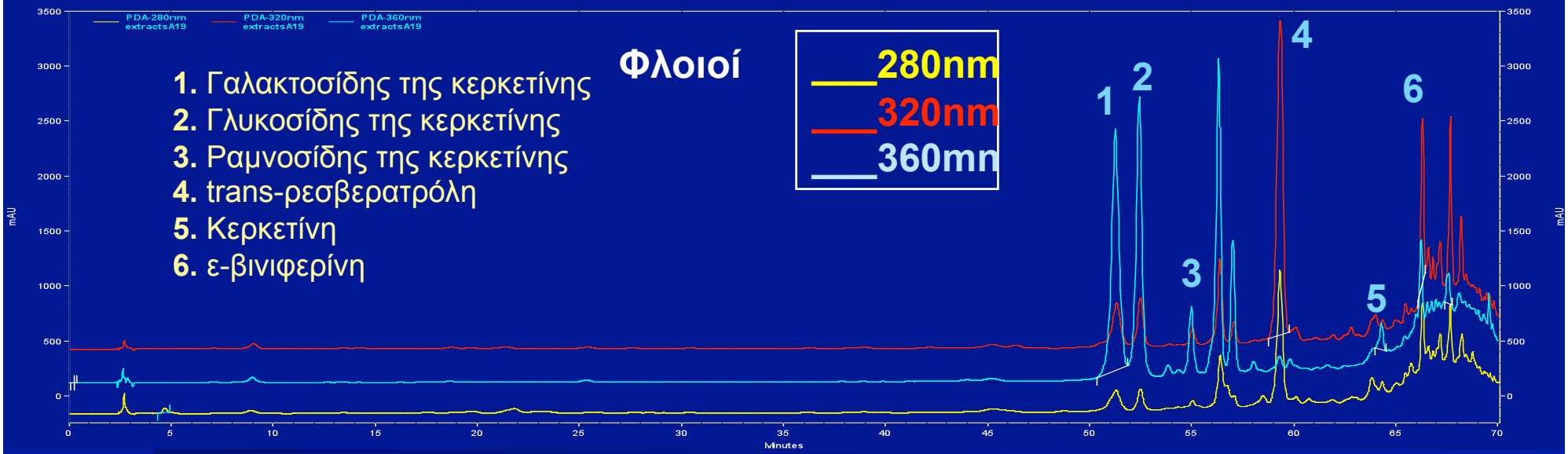
*mg *γαλλικού οξέος* / Kg ραγών

** ΔΑ= Δεν Ανιχνεύθηκε

Εποχική Διακύμανση Ραγών



Χρωματογραφήματα γιγάρτων/φλοιών



Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

Γίγαρτα-Φλοιοί

ΓΙΓΑΡΤΑ (mg/100g γιγάρτων)	γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	προκυανιδίνη B3	γαλλικός εστέρας επικατεχίνης	*ολικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	17,79	285,84	204,03	59,01	112,34	28,68	19,97	2085,16
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	17,33	271,37	129,76	63,92	98,93	31,56	28,55	1905,54

*mg γαλλικού οξέος / 100g γιγάρτων

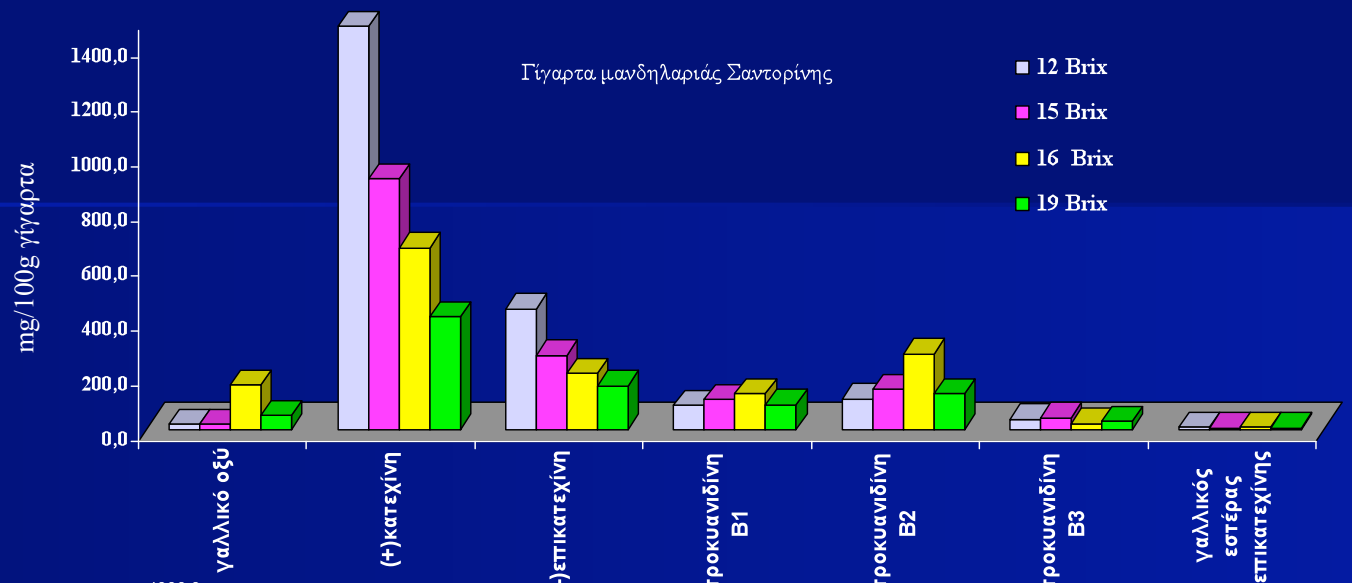
ΦΛΟΙΟΙ (mg/100g φλοιού)	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	κερκετίνη	καμφερόλη	trans-ρεσβερατρόλη	ε-βινιφερίνη	trans-καφταρικό οξύ	καφεϊκό οξύ	γαλλικό οξύ	συριγγικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	ολικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	35,31	31,15	15,51	0,08	0,26	1,59	5,33	0,91	0,79	0,50	1,14	4,38	2,51	444,02
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	27,72	16,75	9,57	0,15	0,12	0,03	1,12	1,18	ΔΑ	0,09	ΔΑ	4,02	1,72	120,91

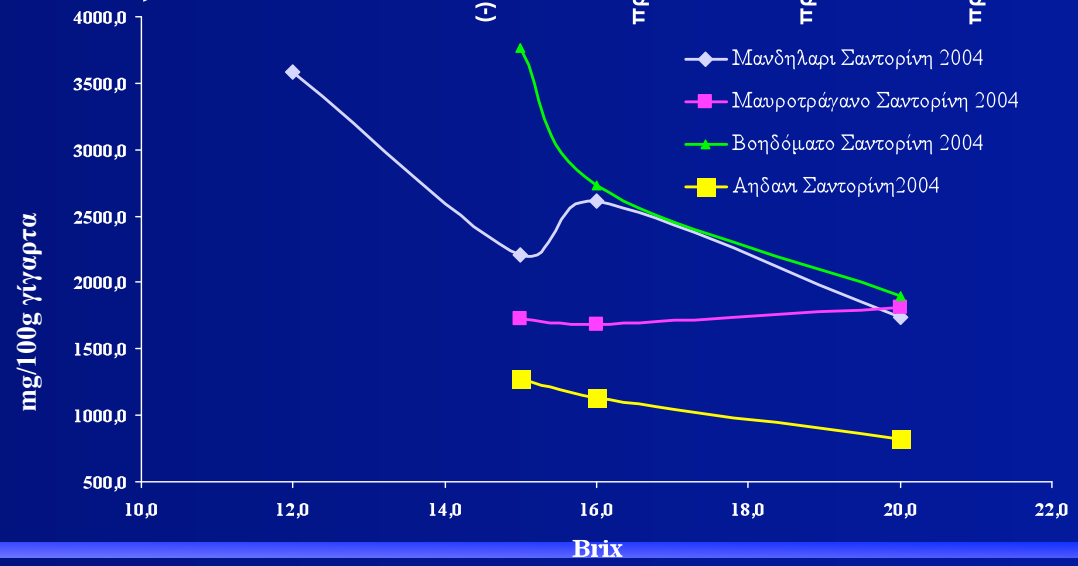
*mg γαλλικού οξέος / 100g φλοιού

Εποχική Διακύμανση Γιγάρτων

ΓΙΓΑΡΤΑ (mg/100g γιγάρτων)	% Ποσοστό σακχάρων (°Brix)	γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	προκυανιδίνη B3	γαλλικός εστέρας επικατεχίνης	*ολικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ									
Μανδηλαρι Σαντορίνη 2004	12	18,08	1470,9	440,18	86,3	109,8	36,2	7,8	3586,5
	15	19,3	914,4	269,6	107,7	145,1	41,1	5,9	2210,1
	16	161,7	661,2	203,3	129,2	275,3	20,4	7,2	2612,5
	19	48,6	411,1	158,9	89	128,6	29,2	5,5	1736,6
Μαυροτράγανο Σαντορίνη 2004	14	33,4	214,5	221,1	73,5	160,6	72,6	18,8	1732,2
	16,5	35,9	279,9	183,5	100,3	143	62,6	16,5	1684,4
	20	1,5	219,3	168,3	35,2	126	31,2	8,8	1808,8
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ									
Ασύρτικο Σαντορίνη 2004	11	7,22	1067	220,5	172,41	74,79	98,59	284,2	3313,5
	16	29,75	1505,2	450,3	146,32	69,57	73,16	118,1	5199,5
	20	8,89	403,35	116	83,12	58,82	22,52	6,06	2711,7
Αηδανι Σαντορίνη2004	14	19,4	513,5	126,3	32,6	82	99,5	49,2	1281,2
	15	10,9	555	168,3	55,6	73,7	146,8	38,5	1127,8
	17	9,35	143,63	89,21	44,37	127,86	32,21	7,39	824,8

Εποχική Διακύμανση Γιγάρτων

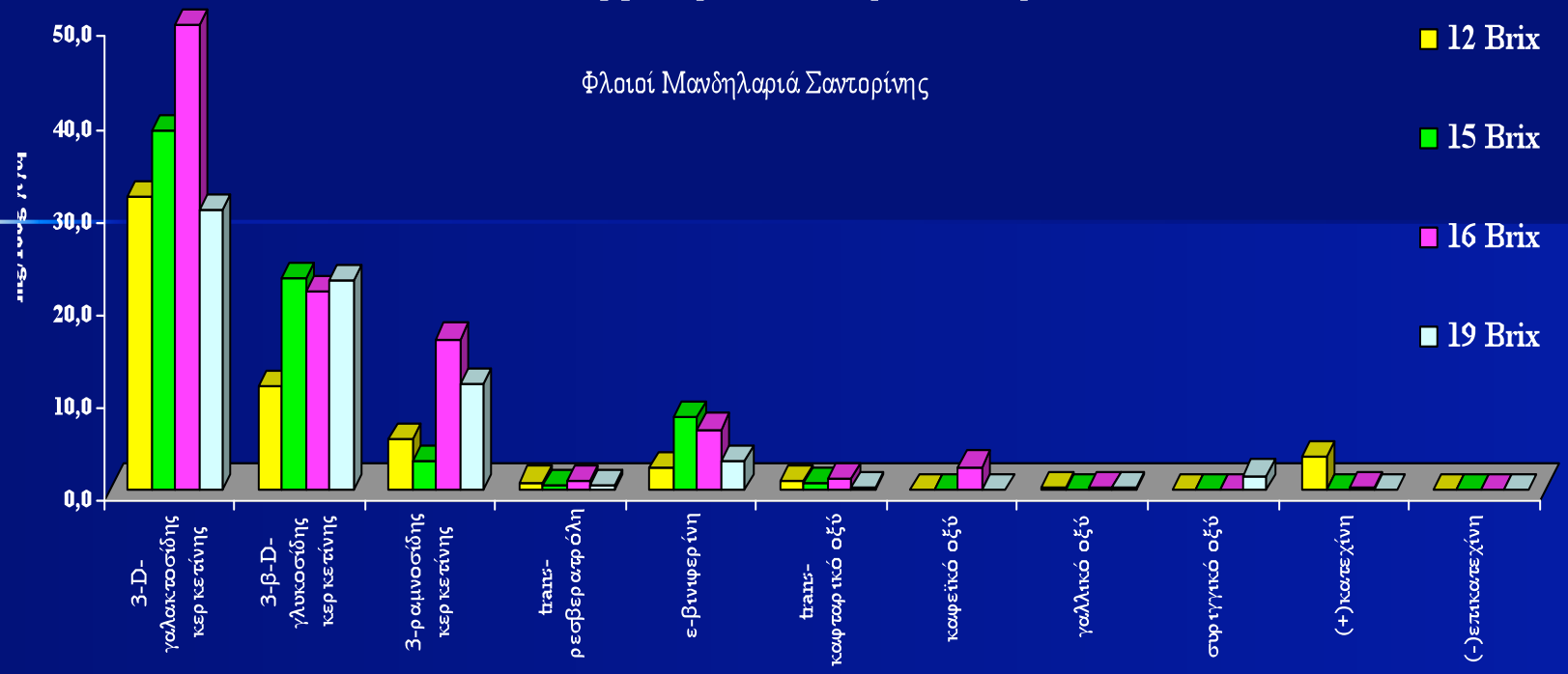


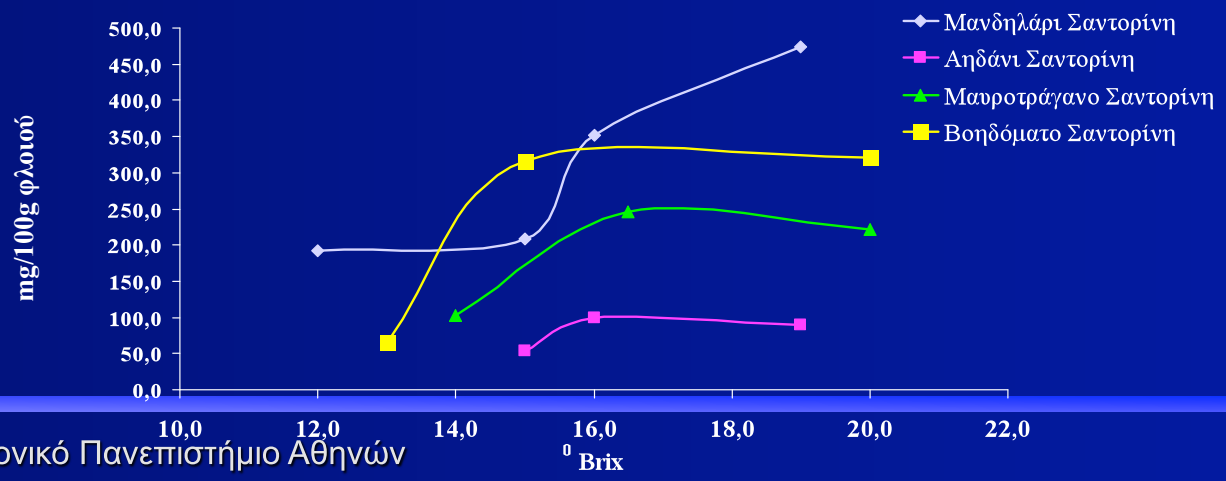


Εποχική Διακύμανση Φλοιών

ΦΛΟΙΟΙ (mg/100g φλοιού)	% Ποσοστό σακχάρων (°Brix)	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	κερκετίνη	καμφερόλη	*trans*-ρεσβερατρόλη	ε-βινιφερίνη	*trans*-καφταρικό οξύ	καφεϊκό οξύ	γαλλικό οξύ	συριγγικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	Ολικές πολυφαινόλες*
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ															
Μανδηλαρι Σαντορίνη 2004	12	31,45	11,06	5,45	ΔΑ**	0,51	0,85	2,38	0,95	ΔΑ	0,22	ΔΑ	3,58	ΔΑ	191,7
	15	38,72	22,72	3,19	ΔΑ	ΔΑ	0,4	7,82	0,77	ΔΑ	0,11	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	208,7
	16	49,94	21,28	16,24	ΔΑ	1,1	0,93	6,53	1,2	2,5	0,17	ΔΑ	0,35	ΔΑ	352
	19	30,14	22,56	11,31	0,08	0,33	0,44	3,14	0,18	ΔΑ	0,19	1,55	ΔΑ	ΔΑ	473,9
Μαυροτράγανο Σαντορίνη 2004	14	10,9	7,91	2,61	ΔΑ	ΔΑ	0,04	1,1	0,09	0,49	0,12	0,34	ΔΑ	ΔΑ	102
	16,5	26,29	21,91	16,97	2,12	0,15	ΔΑ	2,27	0,34	0,32	0,77	1,2	2,18	ΔΑ	246,7
	20	23,71	26,64	15,3	ΔΑ	0,16	ΔΑ	1,77	0,26	0,34	0,69	1,3	2,37	ΔΑ	221,4
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ															
Αηδανι Σαντορίνη 2004	14	16,48	6,12	4,33	0,17	0,19	0,07	0,61	2,04	0,13	0,62	ΔΑ	8,14	1,71	53,2
	15	9,57	3,87	3,91	0,69	0,45	ΔΑ	0,28	0,45	ΔΑ	2,23	ΔΑ	3,31	1,73	99,3
	17	6,53	12,84	13,47	ΔΑ	0,38	ΔΑ	0,51	0,16	ΔΑ	0,02	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	90,4
Ασύρτικο Σαντορίνη 2004	11	50,07	10,72	1,95	0,17	ΔΑ	1,18	1,71	5,86	ΔΑ	0,18	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	119,3
	16	56,66	16,7	2,73	ΔΑ	ΔΑ	0,04	2,2	3,87	ΔΑ	0,09	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	167,7

Εποχική Διακύμανση Φλοιών





Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

Προσδιορισμός πολυφαινολικού περιεχομένου υποπροϊόντων οινοποίησης

Στέμφυλα

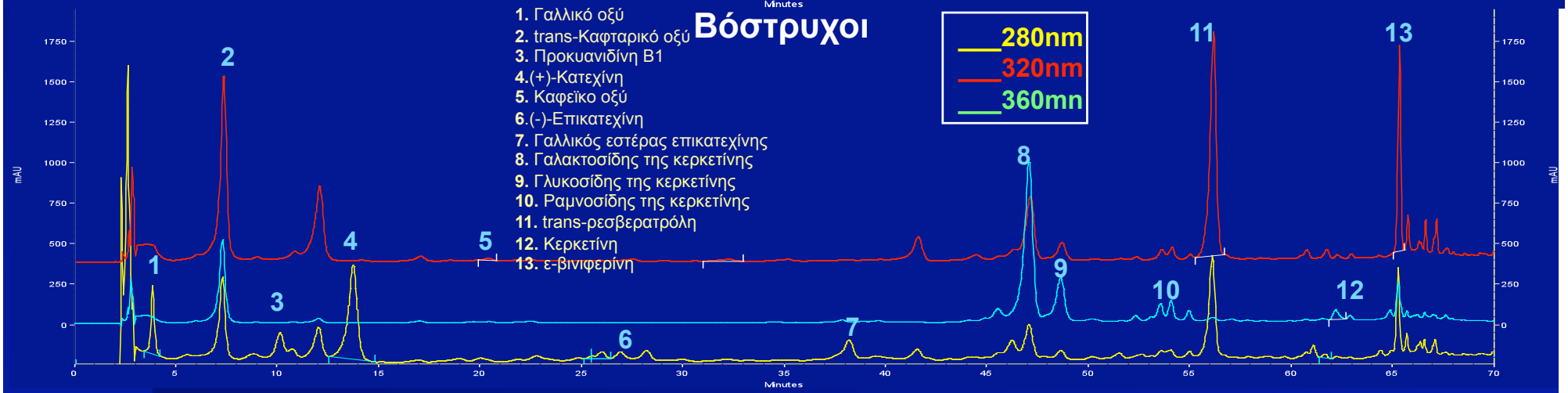
Οινολάσπες

Βόστρυχοι

Διαδικασία εκχύλισης υποπροϊόντων οινοποίησης

- Τα στέμφυλα και οι βόστρυχοι συλλέχθηκαν μετά τη διαδικασία της οινοποίησης και ξηράνθηκαν στον ατμοσφαιρικό αέρα
- Τα δείγματα κονιοποιήθηκαν και εκχυλίστηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία που ήδη περιγράφηκε
- Το τελικά εκχυλίσματα επαναδιαλυτοποιήθηκαν σε μεθανόλη σε συγκέντρωση 1 mg/mL και εισήχθηκαν στο σύστημα HPLC

Στέμφυλα /Βόστρυχοι



Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

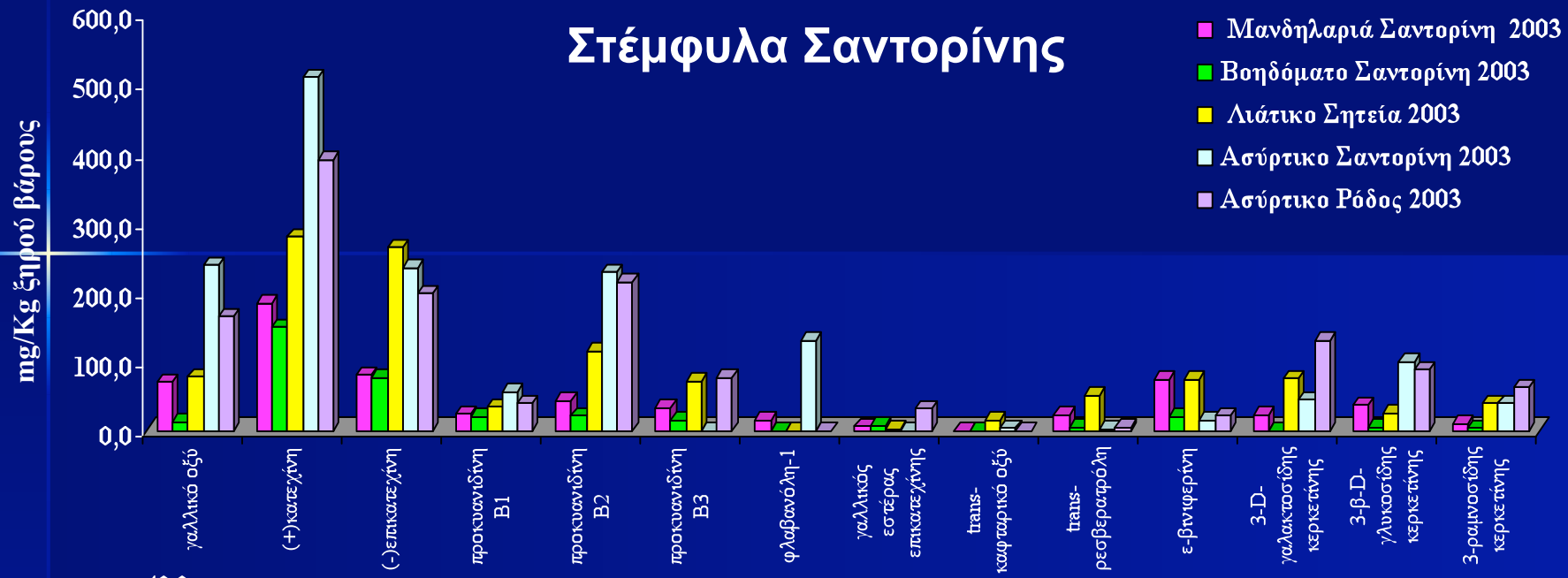
Πολυφαινολικό περιεχόμενο Στεμφύλων

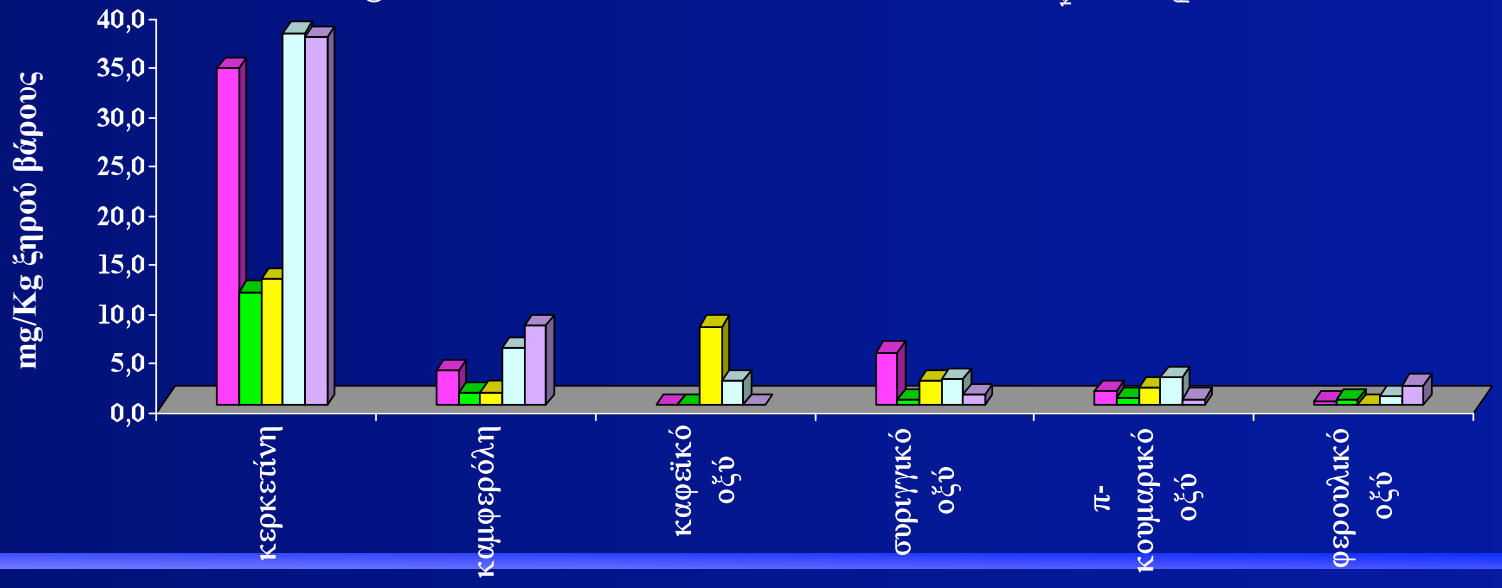
ΣΤΕΜΦΥΛΑ (mg/Kg)	γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	προκυανιδίνη B3	φλαβανόλη-1	γαλλικός εστέρας επικατεχίνης	trans-καφταρικό οξύ	trans-ρεσβερατρόλη	ε-βινιφερίνη	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	κερκετίνη	καμφερόλη	καφεϊκό οξύ	συριγγικό οξύ	π-κουμαρικό οξύ	φερουλικό οξύ	*όλικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ																					
Μανδηλαριά Σαντορίνη 2003	70,5	184,0	81,2	24,8	44,2	34,0	16,1	7,2	**ΔΑ	23,8	74,3	23,6	37,5	11,0	34,2	3,5	ΔΑ	5,4	1,4	0,3	1528,3
Μανδηλαριά Σαντορίνη 2004	190,0	129,8	121,4	50,2	44,9	42,7	110,8	13,6	89,1	27,8	105,1	64,5	36,5	24,8	45,4	0,8	5,3	57,9	6,6	0,9	2877,9
Μανδηλαριά Λιαστά Σαντορίνη 2003	168,4	107,0	51,2	21,0	3,2	ΔΑ	107,1	ΔΑ	3,3	42,2	109,6	31,9	25,6	18,5	28,7	0,6	5,5	13,3	4,9	1,2	1408,8
Μανδηλαριά Λιαστά Σαντορίνη 2004	147,4	177,7	68,3	44,5	74,2	21,6	ΔΑ	15,5	42,0	39,9	99,3	126,6	75,9	35,2	34,9	5,2	12,6	32,8	ΔΑ	ΔΑ	2302,3
Βοηδόματο Σαντορίνη 2003	13,8	149,2	77,5	21,4	21,9	16,4	ΔΑ	8,8	ΔΑ	5,7	21,5	0,4	6,1	4,7	11,5	1,2	ΔΑ	0,6	0,7	0,5	1452,0
Βοηδόματο Σαντορίνη 2004	192,1	103,0	141,3	38,7	73,6	28,1	ΔΑ	13,8	1,1	2,3	18,8	37,2	25,2	8,2	36,0	14,4	ΔΑ	8,9	ΔΑ	ΔΑ	2541,1
Βινσάντο Σαντορίνη 2003	150,1	230,9	74,5	45,2	33,7	ΔΑ	45,8	ΔΑ	2,1	4,6	26,8	25,4	30,4	12,4	38,2	0,1	2,4	3,0	4,5	1,0	1612,5
Μαυροτράγανο Σαντορίνη 2004	137,3	77,7	67,4	18,5	49,2	25,9	ΔΑ	9,9	10,4	4,7	26,6	103,0	76,7	22,2	55,7	16,7	11,5	28,6	2,8	ΔΑ	1516,8
Λιάτικο Σητεία 2003	78,6	279,8	264,2	35,1	115,0	72,0	ΔΑ	3,9	15,7	51,3	74,0	75,7	26,2	40,3	12,8	1,3	8,0	2,5	1,7	ΔΑ	1669,3
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ																					
Λευκές ποικιλίες Σαντορίνη 2003	103,0	73,3	22,1	36,3	2,7	ΔΑ	212,6	ΔΑ	7,8	1,0	51,8	204,6	57,5	18,3	68,5	9,0	0,8	1,3	1,0	0,2	2374,7
Ασύρτικο Σαντορίνη 2003	238,5	509,0	234,3	56,0	229,0	ΔΑ	131,1	ΔΑ	4,8	3,2	15,1	45,6	99,7	40,4	37,8	5,8	2,4	2,7	2,8	0,9	2798,1
	172,5	1689,2	598,3	159,3	384,1	0,0	ΔΑ	46,9	ΔΑ	5,3	13,2	24,9	116,6	53,5	76,0	8,7	0,8	2,6	4,0	0,6	7444,5
Ασύρτικο Ρόδος 2003	164,9	390,2	198,1	39,9	214,6	77,5	ΔΑ	32,4	ΔΑ	6,2	21,9	131,0	88,5	63,3	37,3	8,1	ΔΑ	1,1	0,6	2,0	2052,7

*mg γαλλικού οξέος /Kg ξηρού βάρους,**ΔΑ= Δεν Ανιχνεύθηκε

Πολυφαινόλες-Υποπροϊόντα

Στέμφυλα Σαντορίνης





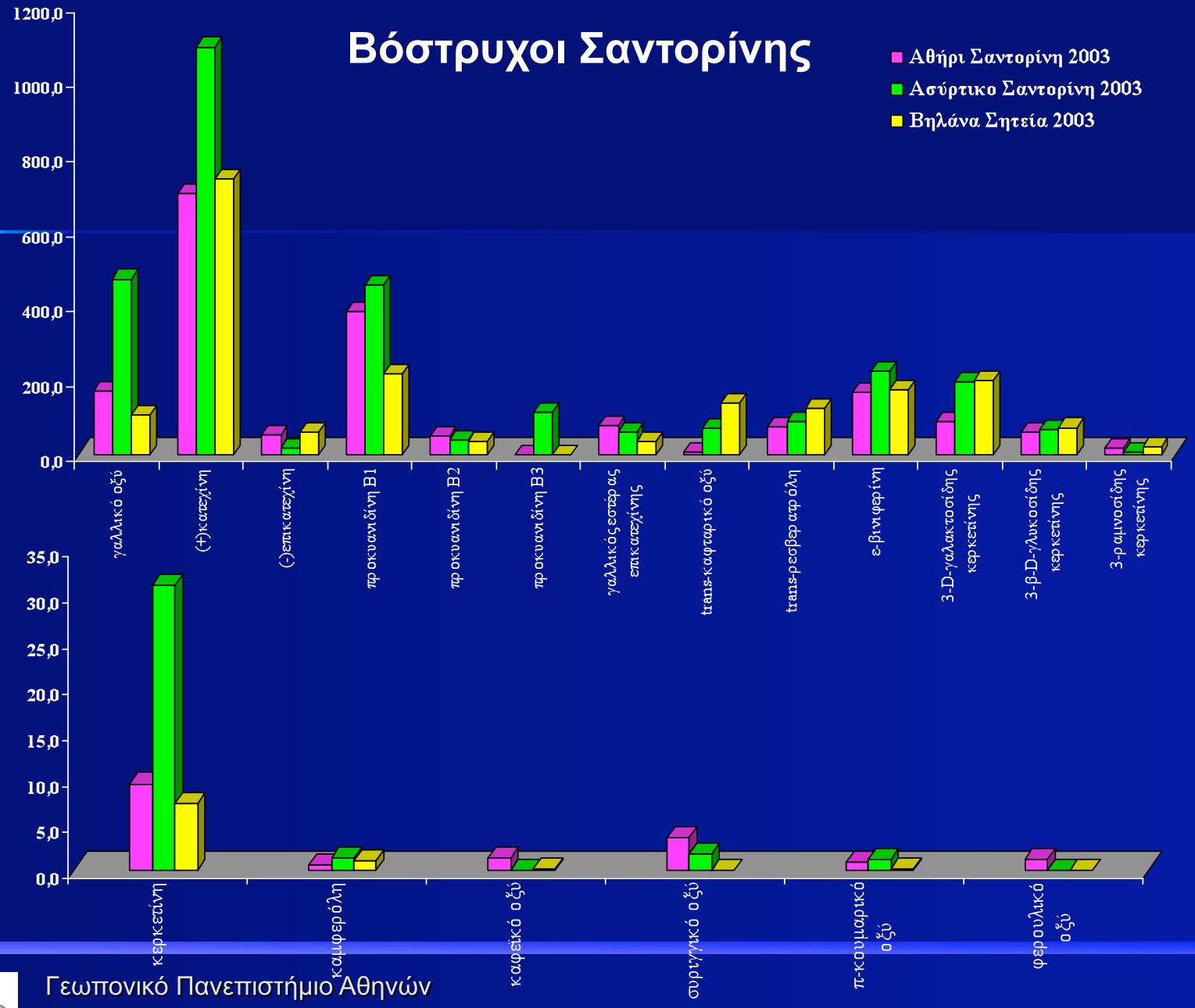
Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

Πολυφαινολικό περιεχόμενο Βοστρύχων

ΒΟΣΤΡΥΧΟΙ (mg/Kg)	γαλλικό οξύ	(+)κατεχίνη	(-)επικατεχίνη	προκυανιδίνη B1	προκυανιδίνη B2	προκυανιδίνη B3	γαλλικός εστέρας επικατεχίνης	trans-καφταρικό οξύ	trans-ρεσβερατρόλη	ε-βινιφερίνη	3-D-γαλακτοσίδης κερκετίνης	3-β-D-γλυκοσίδης κερκετίνης	3-ραμνοσίδης κερκετίνης	κερκετίνη	καμφερόλη	καφεϊκό οξύ	συριγγικό οξύ	π-κουμαρικό οξύ	φερουλικό οξύ	*ολικές πολυφαινόλες
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ																				
Μανδηλαριά Σαντορίνη 2003	777,6	1226,8	81,4	488,0	96,6	**ΔΑ	59,0	91,4	236,8	378,1	153,8	38,7	6,3	63,7	5,9	6,4	8,6	0,7	0,8	9086,4
Λιαστα Μανδηλαριας Σαντορίνη 2003	193,9	1295,7	6,5	476,4	ΔΑ	60,3	117,4	24,5	265,1	474,5	100,1	69,6	7,0	9,1	3,0	ΔΑ	1,0	1,2	0,5	10253,8
Λιαστα Βινσάντο Σαντορίνη 2003	70,4	1691,1	94,6	992,8	46,4	224,6	71,3	41,1	76,2	181,6	243,3	130,0	4,2	10,3	0,7	ΔΑ	ΔΑ	1,5	0,6	14343,2
Μαυροτράγανο Σαντορίνη 2003	181,8	1077,4	79,8	887,3	307,7	ΔΑ	130,2	166,1	87,8	258,3	222,9	86,5	27,5	2,0	0,7	9,2	10,2	4,0	1,5	10110,8
Μαυροτράγανο Σαντορίνη 2004	111,6	888,1	69,8	281,9	45,1	ΔΑ	35,9	31,3	64,9	212,0	147,9	78,2	8,5	12,8	2,3	0,7	0,2	1,0	ΔΑ	4933,9
	68,2	1065,2	59,0	204,8	43,5	ΔΑ	90,0	125,4	128,1	258,8	150,8	61,9	8,3	6,1	1,3	0,5	0,4	1,3	ΔΑ	5223,3
Βοηδόματο Σαντορίνη 2003	195,3	794,5	189,4	349,3	ΔΑ	ΔΑ	95,3	273,8	92,9	217,4	205,0	65,6	15,3	13,7	ΔΑ	8,6	2,4	2,0	ΔΑ	8401,6
Βοηδοματο Σαντορίνη 2004	278,3	711,7	ΔΑ	138,2	ΔΑ	32,8	64,9	53,9	173,7	414,4	126,2	61,4	23,8	19,6	2,3	0,5	0,0	0,7	ΔΑ	3100,0
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ																				
Αθήρι Σαντορίνη 2003	170,6	699,1	51,6	383,3	48,8	ΔΑ	77,0	7,6	74,0	167,3	87,2	57,7	17,3	9,4	0,5	1,4	3,5	0,9	1,1	10725,9
Ασύρτικο Σαντορίνη 2003	468,8	1089,4	18,2	453,6	36,2	113,7	59,1	69,6	87,6	223,1	193,4	65,1	4,6	31,0	1,3	ΔΑ	1,8	1,1	ΔΑ	6480,7
Ασύρτικο Σαντορίνη 2004	47,2	1831,5	27,9	798,5	66,1	144,4	86,5	57,2	136,5	227,1	241,7	137,1	18,8	5,0	ΔΑ	0,4	ΔΑ	1,2	ΔΑ	15271,4
	43,6	1884,7	ΔΑ	494,6	163,9	143,0	85,5	234,9	219,0	278,6	368,5	137,3	29,4	6,1	0,8	ΔΑ	ΔΑ	0,2	ΔΑ	7020,8
Βηλάνα Σητεία 2003	121,5	384,7	ΔΑ	161,0	55,2	24,5	53,9	5,1	96,0	414,9	141,8	50,9	15,8	7,7	1,4	0,5	0,4	0,6	ΔΑ	3998,8
Αθήρι Σαντορίνη 2004	104,8	737,4	58,0	215,2	36,0	ΔΑ	34,2	135,6	124,0	174,3	196,9	71,5	19,3	7,3	1,0	0,1	ΔΑ	0,1	ΔΑ	7219,8

Πολυφαινόλες-Υποπροϊόντα

Βόστρυχοι Σαντορίνης

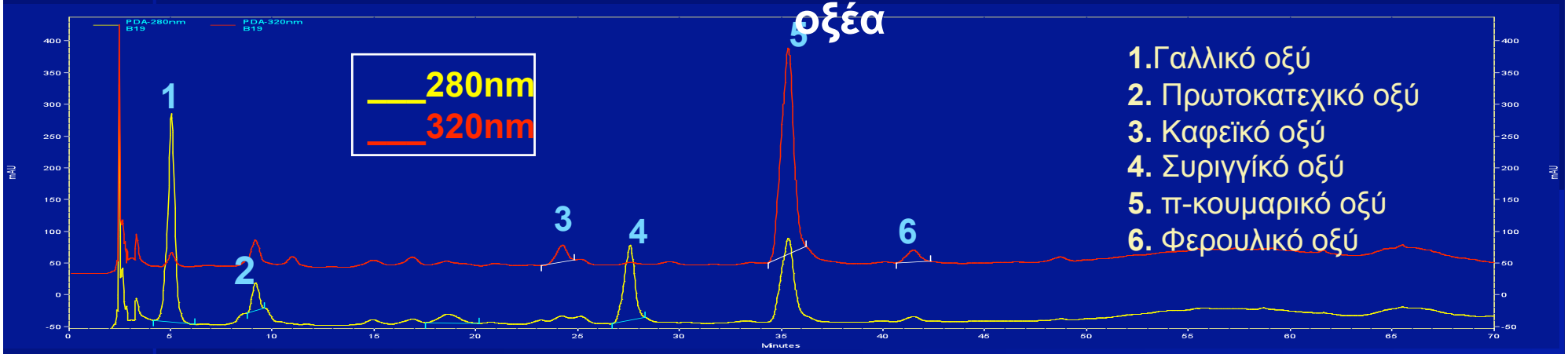


Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

Υδρόλυση εστέρων των φαινολικών οξέων

- Μετά τη διαδικασία εκχύλισης στο στερεό υπόλειμμα που απέμεινε προστέθηκε δ/μα NaOH 4N και ακολούθησε ανάδευση για 4 h.
- Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 2,0 με δ/μα HCl 6N και διηθήθηκε.
- Το διήθημα εκχυλίστηκε τέσσερις φορές διαδοχικά με με EtOAc. Οι οργανικές στιβάδες ενώθηκαν και ξηράνθηκαν με Na_2SO_4 και ο EtOAc εξατμίστηκε υπό κενό
- Το στερεό υπόλειμμα αφού ζυγίστηκε επαναδιαλυτοποιήθηκε σε κατάλληλη ποσότητα μεθανόλης έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση 2 mg/mL και εισήχθη στη συσκευή HPLC

Υδρολυμένα φαινολικά οξέα



	γαλλικό οξύ	συριγγικό οξύ	π-κουμαρικό	πρωτοκατεχικό	βανιλλικό οξύ	καφεϊκό οξύ	φερουλικό οξύ	άγνωστο
ΡΑΓΕΣ/ΣΤΕΜΦΥΛΑ (mg/Kg)								
Μανδηλαριά Σαντορίνη 2004	93,34	ΔΑ	3,69	2,81	ΔΑ	6,84	0,55	0,66
	9,41	0,90	1,07	1,63	0,64	4.90	0,48	ΔΑ
ΣΤΕΜΦΥΛΑ								
Στέμφυλα λιαστά μανδηλαρια Σαντορίνη 2003	179,45	238,49	183,79	25,32	11,60	21,77	11,61	ΔΑ
Στέμφυλα λιαστά μανδηλαρια Σαντορίνη 2004	805,88	ΔΑ	395,00	55,78	ΔΑ	90,37	30,02	ΔΑ
ΦΛΟΙΟΙ (mg/100g)								
Μανδηλαρι Σαντορίνη 2004	1,08	16,18	14,31	7,60	2,31	0,70	1,67	5,20
	2,25	21,27	22,28	20,87	5,55	1,29	3,37	44,33
ΓΙΓΑΡΤΑ (mg/100g)								
Μανδηλαρι Σαντορίνη 2004	2,36	ΔΑ	11,68	7,70	4,55	ΔΑ	1,03	6,59
	9,57	ΔΑ	2,68	ΔΑ	ΔΑ	0,08	0,28	4,23

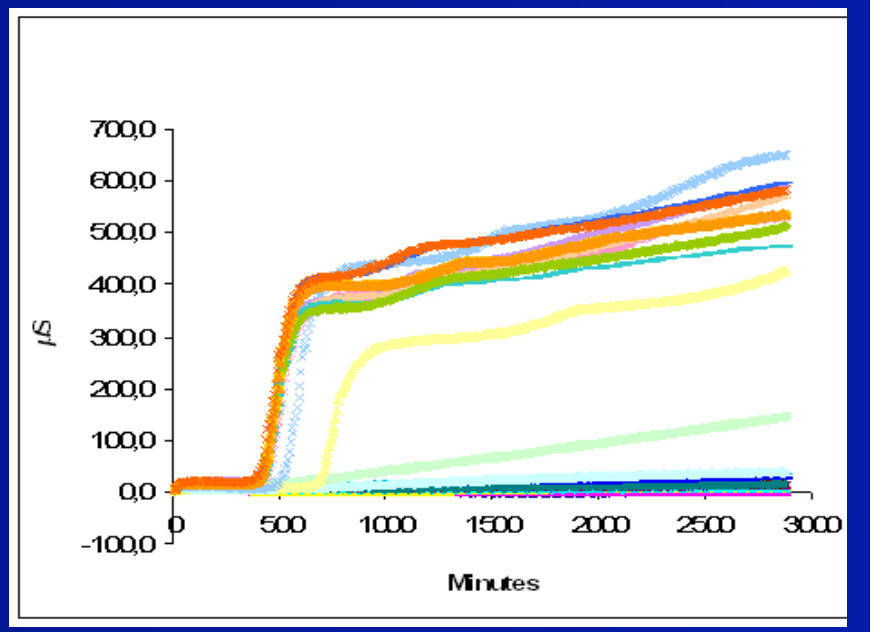
Μελέτη Βιοδραστικότητας οίνων και εκχυλισμάτων

Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Γενικό Τμήμα, Εργαστήριο Χημείας

Αντιβακτηριακή δράση

- Μέθοδος Τρυβλίων
- Μέθοδος Αγωγιμότητας

Gram(+) Μικροοργανισμός:
Listeria monocytogenes Scott A



Αποτελέσματα

Εκχύλισμα	Συγκέντρωση, (w/v)	Χρόνος ανίχνευσης (h)	Μέγιστη τιμή Αγωγιμότητας (μS)	Πληθυσμός μικροοργανισμού Log (cfu/ml)	Ολικές πολυφαινόλες *
ΡΑΓΕΣ					
Βοηδόματο Σαντορίνη 2004	1%	–	–	<1	472±3,8
	0,40%	19,9±0,7	375±15	8,54	
	0,10%	9,7±0,1	410±10	8,78	
ΓΙΓΑΡΤΑ					
Βοηδόματο Σαντορίνη 2004	1%	–	–	<1	811,9±12,7
	0,40%	–	–	3,22	
	0,10%	10,4±0,3	405±10	8,81	
ΣΤΕΜΦΥΛΑ					
Βοηδόματο Σαντορίνη 2004	1%	–	–	<1	367,71±2,84
	0,40%	18,4±0,9	385±5	8,76	
	0,10%	9,7±0,1	420±0	8,88	
ΒΟΣΤΡΥΧΟΙ					
Μανδηλαριά Σαντορίνη 2004	1%	–	–	<1	536,8±11,3
	0,40%	–	–	5,16	
	0,10%	10,5±0,1	410±10	8,8	

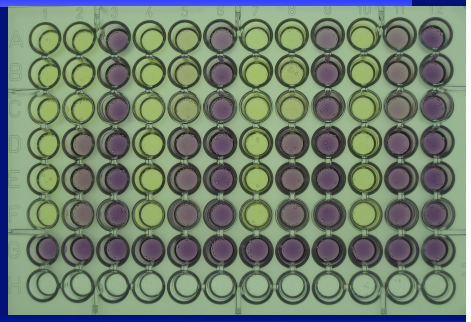
Υπολογισμός ΕΑΣ (Ελάχιστη Ανασταλτική Συγκέντρωση MIC)

Εκχυλίσματα	Μέθοδος Αγωγιμότητας* ΕΑΣ %w/v	Μέθοδος Τρυβλίων* ΕΑΣ %w/v
Γίγαρτα Βοηδόματο Σαντορίνη 2004	0,261±0,008	0,261±0,022
Βόστρυχοι Μανδηλαριά Σαντορίνη 2004	0,339±0,014	0,345±0,019

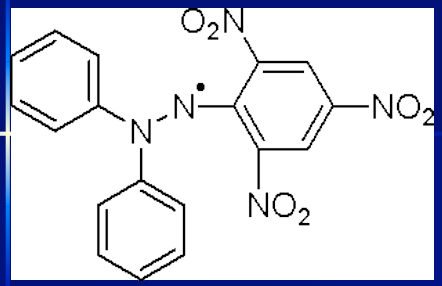
* Οι τιμές ΕΑΣ αποτελούν το μέσο όρο τριών επαναλήψεων

In vitro Αντιοξειδωτική δράση

- ✓ Μέθοδος DPPH
- ✓ Μέθοδος FRAP



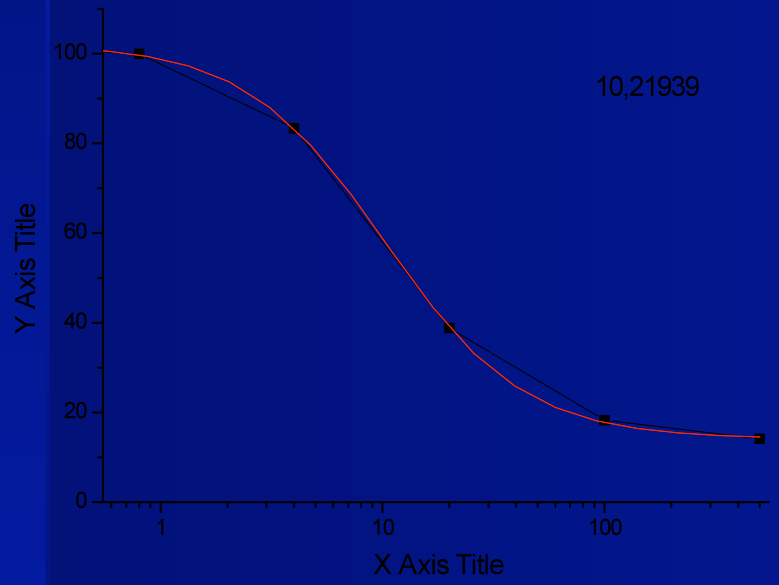
Μέθοδος DPPH



2,2-διφαινυλο-1-πικρυλυδραζύλιο

$$\%I\ (DPPH^{\cdot}) = \frac{A_{sample}}{A_{blank}} \cdot 100$$

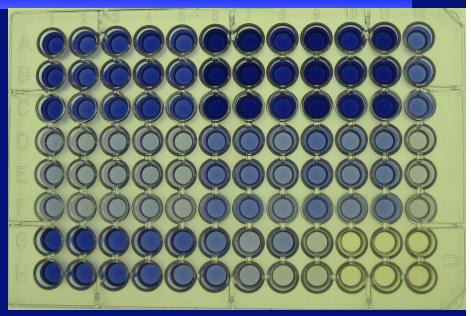
λ=492nm

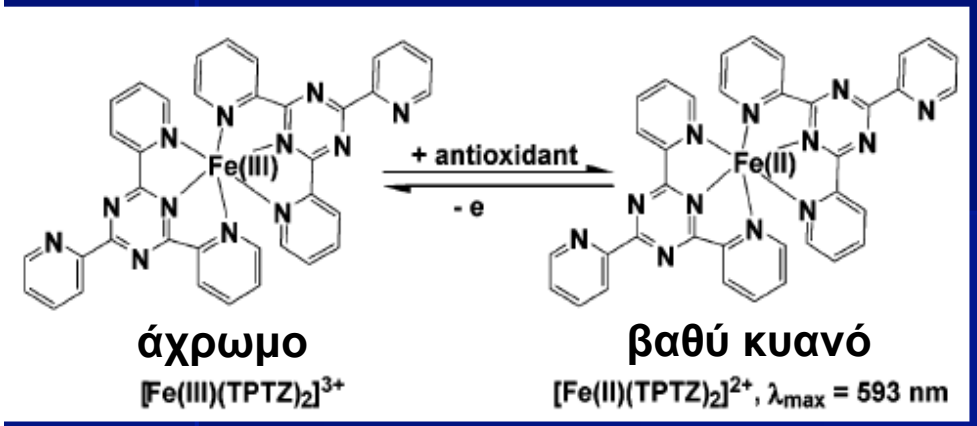


Εκχυλίσματα : IC_{50} =η συγκέντρωση του εκχυλ(μg/ml) που απαιτείται για τη δέσμευση του 50% της ελεύθερης ρίζας

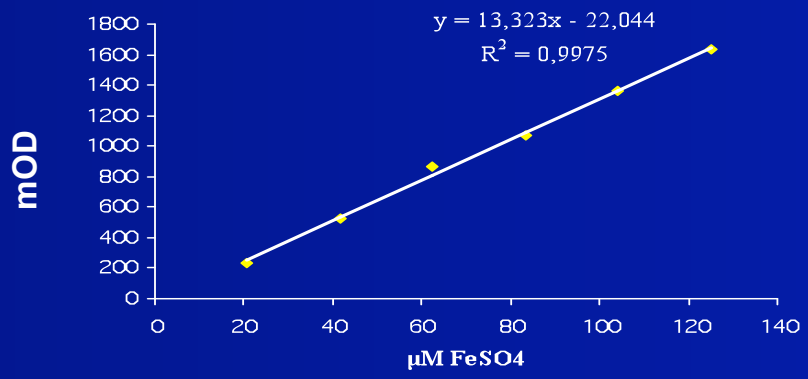
Οίνοι: IC_{50} =η συγκέντρωση οίνου (% v/v) που απαιτείται για τη δέσμευση του 50% τη ελεύθερης ρίζας

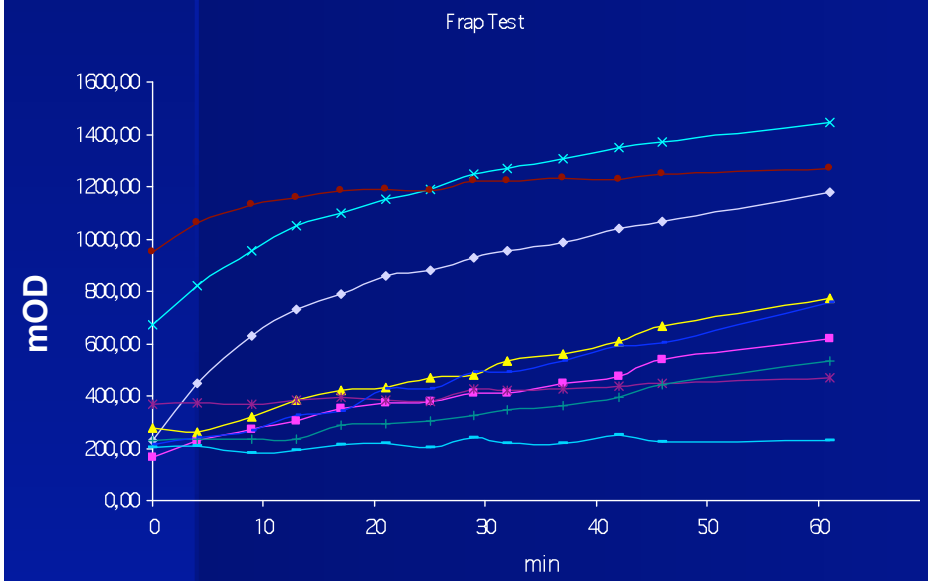
Μέθοδος FRAP





λ=595nm





"Τιμή FRAP" (μM $FeSO_4$)

Εκχυλίσματα: "Τιμή FRAP" η μέγιστη συγκέντρωση διαλύματος Fe(III), που μπορεί να αναχθεί πλήρως σε Fe(II), από ένα διάλυμα εκχυλίσματος 100 μg/ml

Οίνοι: "Τιμή FRAP" ικανότητα του αδιάλυτου οίνου, να προκαλέσει αναγωγή του Fe(III)→ Fe(II)

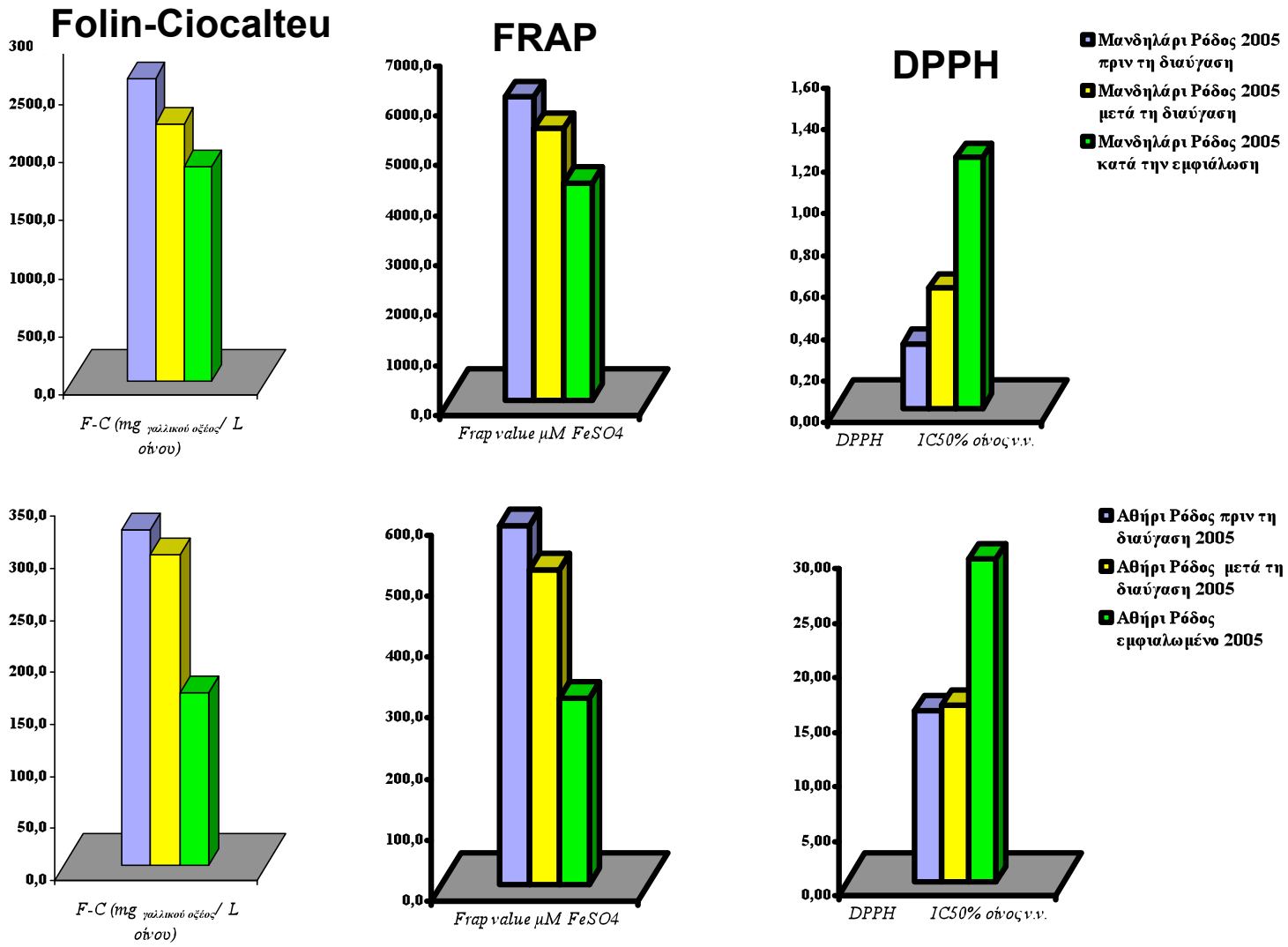
Αποτελέσματα-Οίνοι

ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΟΙΝΩΝ	F-C mg *γαλλικού οξέος* /L οίνου	ΤΙΜΗ FRAP μM $FESO_4$	DPPH IC_{50} % οίνος v/v
ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ	2257,61	5434,05	1,30
ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ	311,23	545,02	18,44
ΓΛΥΚΕΙΣ ΟΙΝΟΙ	1087,99	2183,93	7,26

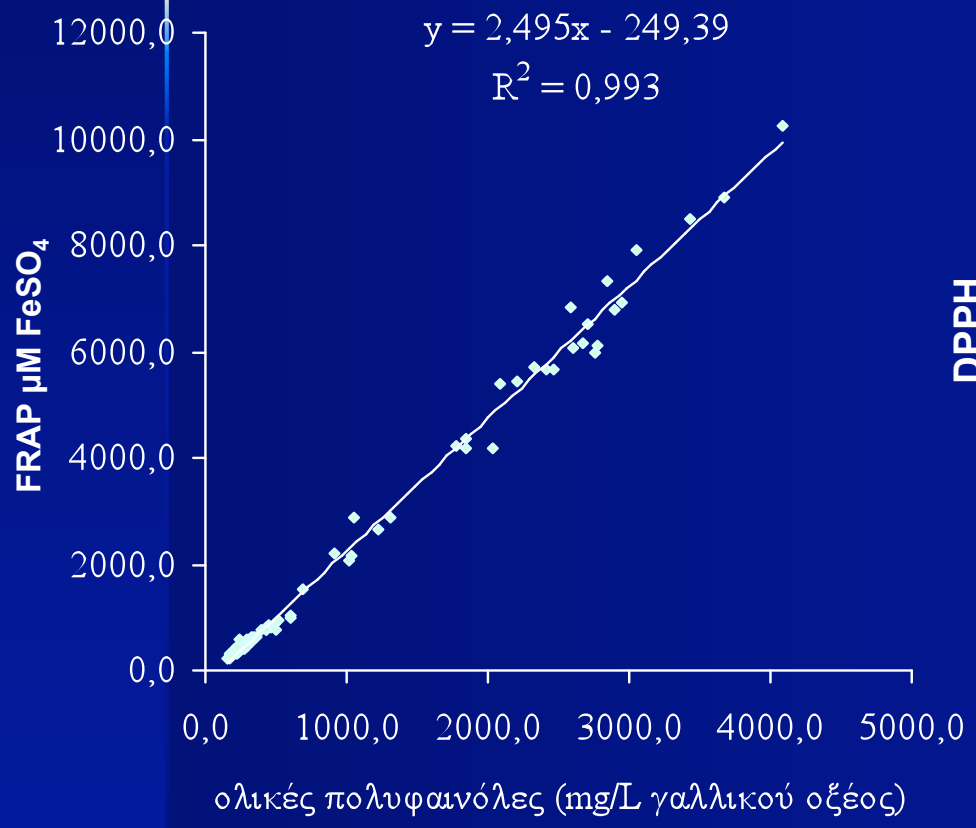
Επίδραση διαδικασίας διαύγασης στην αντιοξειδωτική ικανο

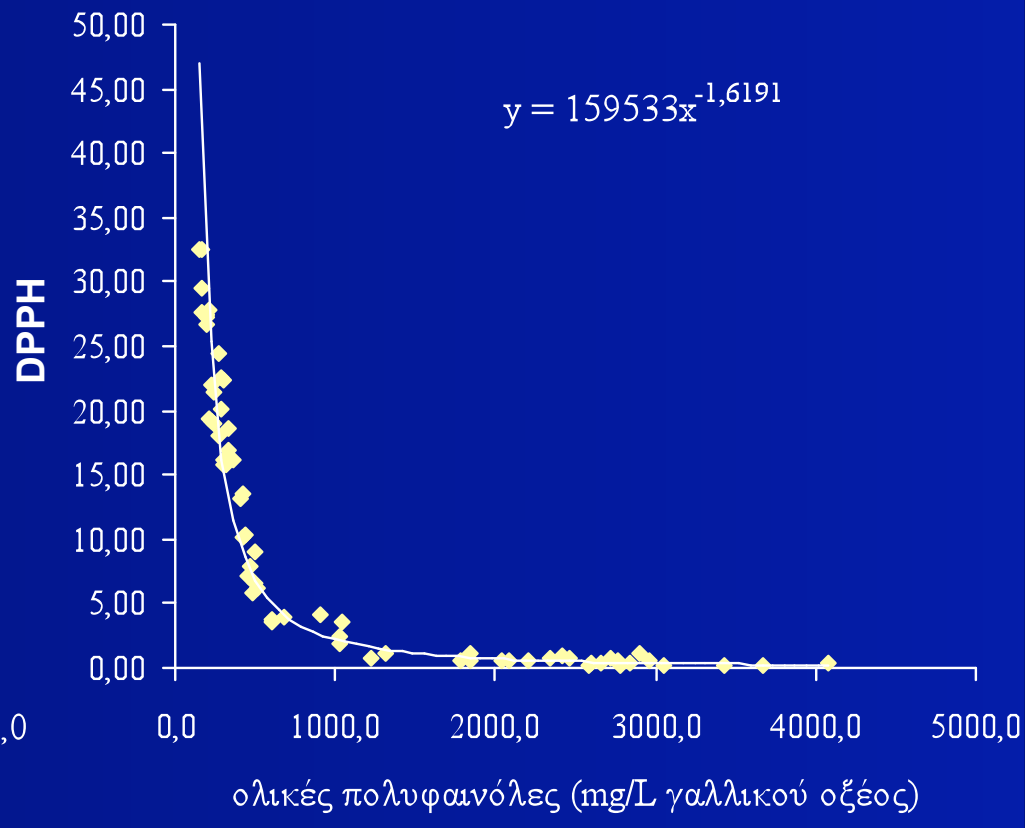
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΟΙΝΩΝ	F-C mg/L οίνου	FRAP ΤΙΜΗ μM FeSO4	DPPH IC_{50} % οίνος v/v
ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ			
Μανδηλάρι Ρόδος 2005 πριν τη διαύγαση	2599,4 ± 10,5	6074,2 ± 38,70	0,31 ± 0,06
Μανδηλάρι Ρόδος 2005 μετά τη διαύγαση	2207,8 ± 37,1	5440 ± 98,22	0,58 ± 0,00
Μανδηλάρι Ρόδος 2005 κατά την εμφιάλωση	1843,5 ± 4,2	4351,9 ± 38,77	1,2 ± 0,21
ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ			
Αθήρι Ρόδος πριν τη διαύγαση 2005	322 ± 1,6	590 ± 2,53	15,7 ± 1,76
Αθήρι Ρόδος μετά τη διαύγαση 2005	299 ± 3,6	517,7 ± 2,04	16,17 ± 1,96
Αθήρι Ρόδος εμφιαλωμένο 2005	166,1 ± 0,9	306 ± 3,56	29,6 ± 4,93
Αθήρι Ρόδος πριν διαυγαση 2004	307,6 ± 5,1	573 ± 4,03	22,45 ± 0,24
	290,3 ± 3,4	564,8 ± 4,16	22,48 ± 3,82
Αθηρι Ρόδος μετα τη διαυγαση 2004	198,4 ± 4,0	354 ± 1,14	27,2 ± 3,60
	202,6 ± 0,1	311 ± 6,11	26,7 ± 2,15
	195,3 ± 3,6	335 ± 1,61	27,4 ± 2,08
Αθήρι Ρόδος εμφιαλωμένο 2004	208,5 ± 3,9	409,4 ± 2,56	27,81 ± 1,94
Ασυρτικο Σαντορίνη πριν τη διαύγαση 2004	469,4 ± 13,4	807 ± 0,79	7,9 ± 0,81
Ασυρτικο Σαντορίνη μετά τη διαύγαση 2004	430 ± 6,2	766,8 ± 7,59	10,2 ± 1,49
Ασύρτικο Σαντορίνη πριν τη διαύγαση 2005	495,02 ± 12,0	887 ± 12,71	6,5 ± 0,13
Ασύρτικο Σαντορίνη εμφιαλωμένο 2005	515,6 ± 4,9	939 ± 13,92	6,14 ± 0,53

Επίδραση διαδικασίας διαύγασης στην αντιοξειδωτική ικανότητα



Συσχέτιση αντιοξειδωτικών μεθόδων FRAP και DPPH με F-C

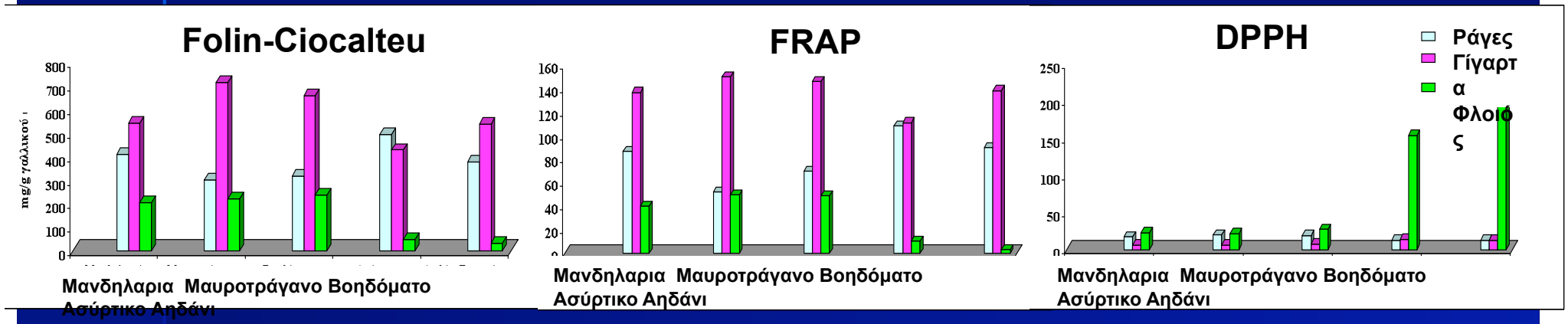




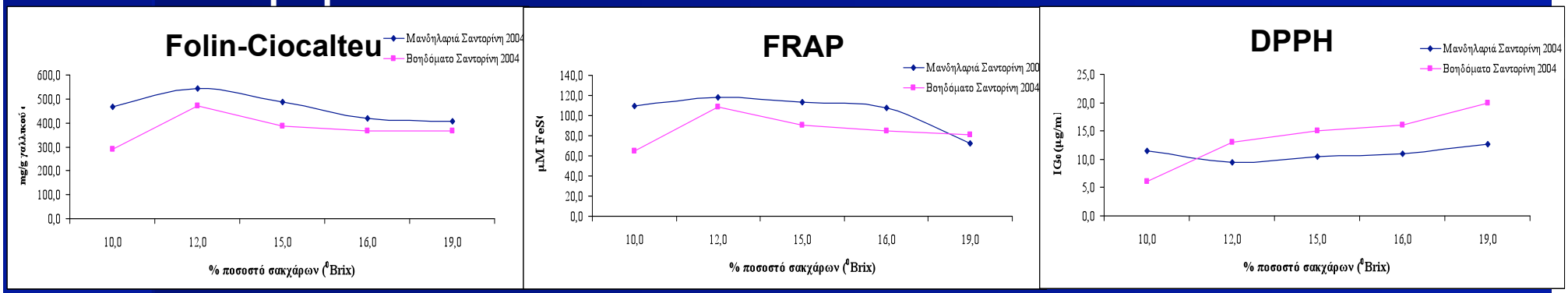
Αποτελέσματα-Εκχυλίσματα

ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ	FOLIN-CIOCALTEU mg/g εκχυλ	FRAP VALUE (μM FeSO4)	DPPH IC_{50} (μg/g εκχυλ.)
ΡΑΓΕΣ			
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	379,79	88,09	15,27
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	341,25	82,98	18,19
ΓΙΓΑΡΤΑ			
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	582,49	130,35	7,65
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	506,35	124,83	13,17
ΦΛΟΙΟΙ			
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	149,42	30,49	59,87
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	69,97	13,57	154,65
ΒΟΣΤΡΥΧΟΙ			
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	507,71	101,99	13,75
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	481,23	95,15	12,33
ΣΤΕΜΦΥΛΑ			
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	272,35	64,17	25,83
ΛΕΥΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	351,43	76,79	22,68
ΟΙΝΟΛΑΣΠΕΣ			
ΕΡΥΘΡΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ	74,31	16,50	133,32

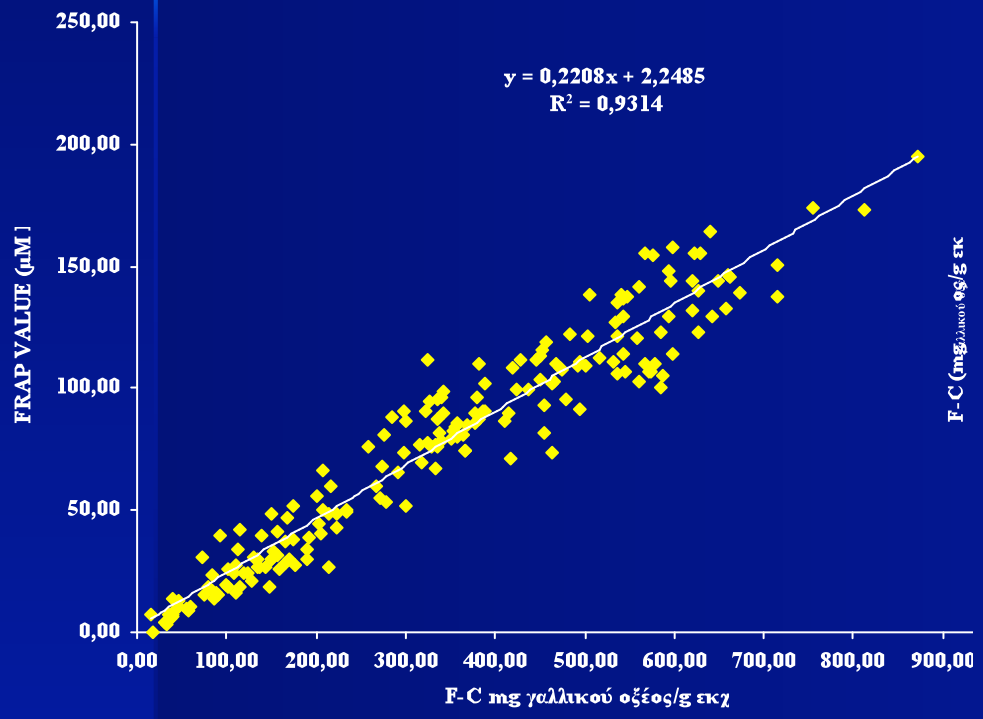
Σύγκριση αντιοξειδωτικής ικανότητας εκχυλισμάτων ραγών, γιγάρτων και φλοιών του ίδιου δείγματος

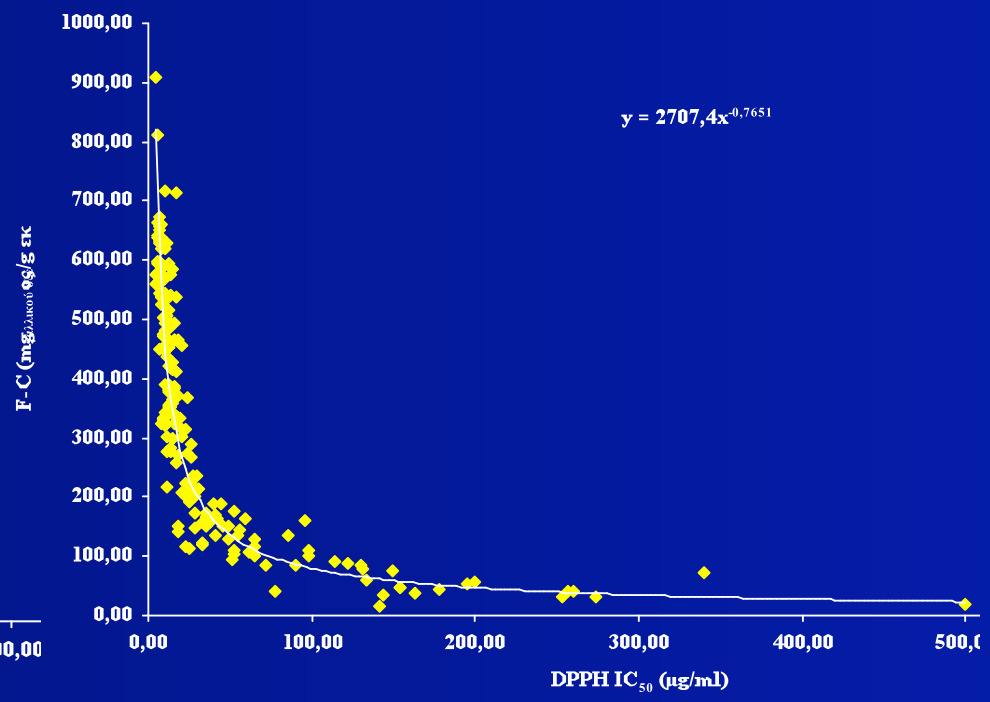


Εποχική μεταβολή αντιοξειδωτικής ικανότητας εκχυλισμάτων ραγών



Συσχέτιση αντιοξειδωτικών μεθόδων FRAP και DPPH με F-C

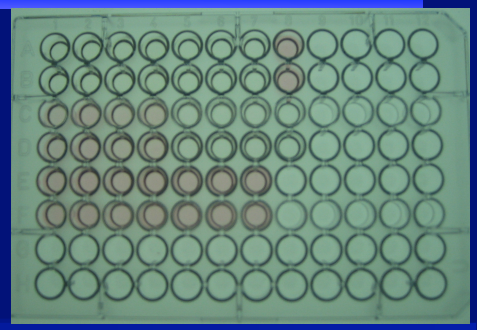




In vitro Αντιοξειδωτική δράση

- ✓ Μέθοδος προστασίας οξείδωσης LDL παρουσία Cu(II)
- ✓ Μέθοδος μέτρησης ενδοκυτταρικών ROS (Ενεργές Μορφές Οξυγόνου)

Μέθοδος προστασίας οξείδωσης LDL παρουσία Cu(II)

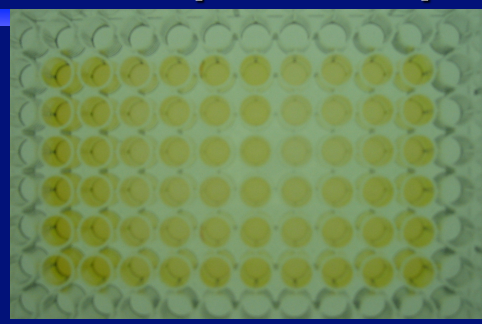


λ=550nm

$$\%LDL_{ox}=\left(\frac{A_{sample}-A_{positive}}{A_{negative}-A_{positive}}\right)\cdot 100$$

Έγχρωμο προϊόν αντίδρασης TBA και MDA

Εκχυλίσματα : IC_{50} =η συγκέντρωση του εκχυλ(μg/ml) που απαιτείται για την παρεμπόδιση της οξείδωσης του 50% της LDL-χοληστερόλης



Μέθοδος μέτρησης ενδοκυκυτταρικών ROS

(Ενεργές Μορφές Οξυγόνου)

$$H_2DCF\text{-}DA \xrightarrow{\text{Εστεράσες}} H_2DCF \xrightarrow{\text{Οξείδωση}} DCF$$

διχλωρο-διυδρο-φλωρεσκινη-διοξικό → διχλωρο-διυδρο-φλωρεσκινη → διχλωρο-φλωρεσκινη

Αγγειακά λεία μυϊκά κύτταρα

Διέγερση 485 nm
Εκπομπή 520 nm

$$\%ROS = \frac{F_{sample}}{F_{control}} \cdot 100$$

Εκχυλίσματα : IC_{75} =η συγκέντρωση του εκχυλ(μg/ml) που απαιτείται για μείωση των ενδοκυτταρικών ROS κατά 25%

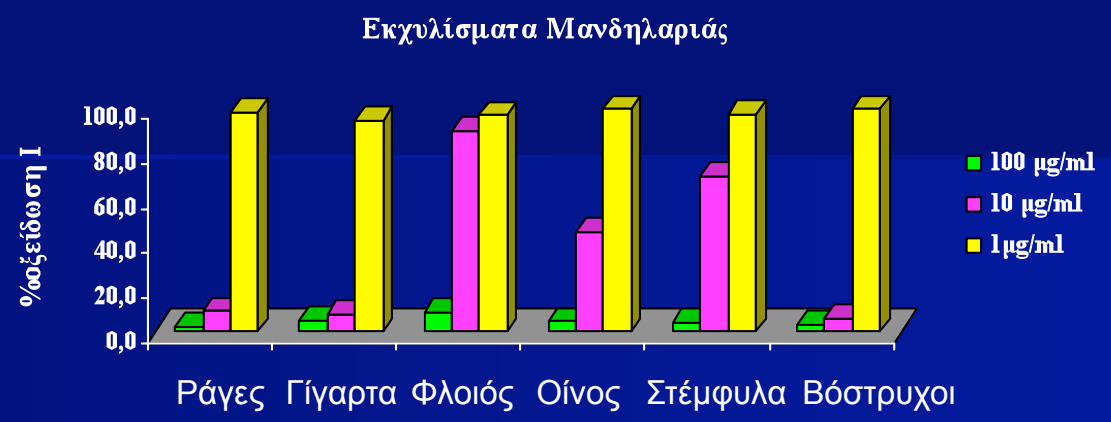
Μελέτη Κυτταροτοξικότητας: Δοκιμή Τετραζολίου $\frac{A_{sample}}{A_{blank}} \leq 1$

Αποτελέσματα μεθόδου LDL και μέτρησης ενδοκυτταρικών ROS

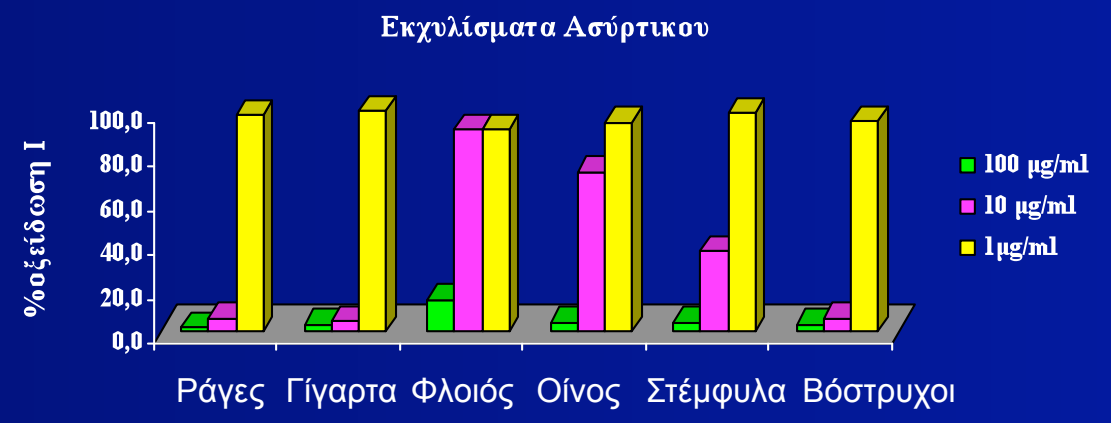
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ	LDL IC_{50} (μg/g εκχυλ.)	DCFHDA IC_{75} (μg/g εκχυλ.)
ΣΤΕΜΦΥΛΑ		
Λιατικο Σητεία 2003	6,80 ± 0,42	24,58 ± 0,07
Λιαστά Μανδηλαριά Σαντορίνη 2003	9,31 ± 0,82	17,02 ± 1,46
Ασύρτικο Σαντορίνη 2004	76,80 ± 0,50	27,64 ± 2,19
ΒΟΣΤΡΥΧΟΙ		
Λιαστά Μανδηλαριά Σαντορίνη 2004	2,32 ± 0,02	14,14 ± 1,17
Βηλάνα Σητεία 2003	2,21 ± 0,82	17,21 ± 1,25
Ασύρτικο Σαντορίνη 2003	6,93 ± 0,13	18,28 ± 1,57
ΓΙΓΑΡΤΑ		
Αγιαννιώτικο Αμπελώνας ΓΠΑ	1,71 ± 0,45	16,51 ± 3,68
Ροδιτης Τυρναβου 2004	2,04 ± 0,06	4,30 ± 0,25
Μανδηλαρι Ηράκλειο 2004	3,98 ± 0,48	7,69 ± 1,64
Αηδανι Σαντορίνη 2004	1,53 ± 0,53	4,72 ± 1,81
ΦΛΟΙΟΙ		
Μανδηλαρι Σαντορίνη 2004	23,20 ± 0,34	41,93 ± 1,23
Αηδάνι Σαντορίνη 2004	49,64 ± 3,18	68,00 ± 4,85
Ασύρτικο Σαντορίνη 2004	57,70 ± 8,29	74,02 ± 0,76
ΣΤΑΦΥΛΙΑ		
Μοσχοφίλερο Αρκαδία 2004	2,33 ± 0,47	4,59 ± 0,08
Μανδηλάρι Σαντορίνη 2004	1,91 ± 0,39	11,67 ± 0,90
Αηδανι Σαντο 2δειγμα 30/07/04	1,92 ± 0,02	7,75 ± 0,99
Ασυρτικο Σαντορίνη 2004	2,55 ± 0,11	8,21 ± 2,46
ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ ΟΙΝΩΝ		
Εκχυλισμα μανδηλαρι 2002 Σαντορινη	8,34 ± 1,98	5,37 ± 0,17
Εκχυλισμα ασυρτικο 2002 Σαντορινη	20,25 ± 0,75	23,71 ± 0,37
Εκχυλισμα μανδηλαρι 2002 Ρόδος	5,79 ± 0,21	±

Πρότυπη Ένωση	DCFHDA IC_{75} (μM)
(+)– Κατεχίνη	12,51± 1,34
Κερκετίνη	8,78± 0,78
Τρόλοξ	>250
Πυκνογενόλη	—

Αποτελέσματα μεθόδου LDL



Βόστρυχοι > Γίγαρτα >Ράγες >Οίνος >Στέμφυλσ> Φλοιός



Γίγαρτα>Βόστρυχοι >Ράγες >Οίνος >Στέμφυλσ> Φλοιός

Κύρια σημεία

- Ανάπτυξη μεθόδου HPLC για τον προσδιορισμό πολυφαινολών σε οίνους και εκχυλίσματα
- Ανάπτυξη βελτιστοποιημένης μεθόδου παραλαβής πολυφαινολών από φυτικούς ιστούς.
- Μέτρηση ολικών πολυφαινολών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu
- Μέτρηση αντιβακτηριακής ικανότητας με
  - Μέθοδο Αγωγιμότητας
  - Μέθοδο Τρυβλίων
- Μέτρηση αντιοξειδωτικής ικανότητας με
  - Μέθοδο DPPH
  - Μέθοδο FRAP
  - Μέθοδο προστασίας οξείδωσης LDL
  - Μέθοδο μέτρησης ενδοκυτταρικών ROS

Συμπεράσματα

1 Οίνοι

- Μείωση πολυφαινολικού περιεχομένου οίνων κατά τη διαύγαση
- Οίνοι της Σαντορίνης > ομολόγους άλλων περιοχών
- Λευκοί επιδόρπιοι οίνοι > λευκούς επιτραπέζιους
- Παλαίωση στη φιάλη → μείωση πολυφαινολικού περιεχομένου

2 Σταφύλια-Υποπροϊόντα οινοποίησης

- Εξάρτηση εδαφοκλιματολογικών συνθηκών – πολυφανολικού περιεχομένου
- Διαφορετική σύσταση φλοιών-γιγάρτων
- Υψηλό πολυφαινολικό περιεχόμενο γιγάρτων
- Μείωση πολυφαινολικού περιεχομένου ραγών-γιγάρτων κατά την ωρίμανση
- Αύξηση πολυφαινολικού περιεχομένου φλοιών κατά την ωρίμανση

Συμπεράσματα

- Στέμφυλα λευκών ποικιλιών > ερυθρών ποικιλιών
- Υψηλό πολυφαινολικό περιεχόμενο βοστρύχων
- Βόστρυχοι: Σημαντικές ποσότητες *trans*-ρεσβερατρόλης

3 Βιοδραστικότητα

- Ισχυρή αντιοξειδωτική ικανότητα ερυθρών οίνων
- Ισχυρή αντιοξειδωτική ικανότητα εκχυλισμάτων γιγάρτων, βοστρύχων ραγών
- Εξάρτηση αντιοξειδωτικής ικανότητας —ολικού πολυφανολικού περιεχομένου
- Εκχυλίσματα → Μεγάλη ικανότητα αναστολής οξείδωσης LDL
- Εκχυλίσματα → Ικανότητα μείωσης ενδοκυτταρικών ROS

Ευχαριστίες

Καθηγητή Σ. Χαρουτουνιάν, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο, τη συνεχή παρακολούθηση, την ενθάρρυνση και την έμπρακτη υποστήριξη και καθοδήγηση που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της διδακτορικής μου διατριβής.

Καθηγητή Α.-Λ. Σκαλτσούνη για την αρμονική συνεργασία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, παρέχοντας μου την ευκαιρία να εργαστώ στο εργαστήριο Φαρμακογνωσίας του Ε.Κ.Π.Α.

Τον Ερευνητή Δ. Κλέτσα για την φιλοξενία του κατά την παραμονή μου στο εργαστήριο Κυτταρικού Πολλαπλασιασμού και Γήρανσης του ινστιτούτου Βιολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος,, και την εμπιστοσύνη του και για τη δημιουργία ευχάριστου και ζεστού κλίματος εργασίας.
Τον Ερευνητή Χ. Πρατσίνη για τη βοήθεια στη διεξαγωγή των αντιοξειδωτικών τεστ, την αμέριστη συμπαράσταση, τη γενναιοδωρία και τη φιλία του.

Επίσης ευχαριστώ:

Το μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, Καθηγητή Γ.-Ι. Νυχά για την πραγματοποίηση των αντιμικροβιακών τεστ στο εργαστήριο Μικροβιολογίας Τροφίμων και Βιοτεχνολογίας του ΓΠΑ.

Τα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής :

Τον Καθηγητή Μ. Πολυσίου, τον Αναπλ. Καθηγητή Κ. Γεωργίου, την Αναπλ. Καθηγήτρια Σ. Μητάκου, τον Λέκτορα Π. Μαγιάτη, που δέχτηκαν να κρίνουν τη διατριβή μου

Ευχαριστίες

Τον Αναπλ. Καθηγητή Α. Τσαρμπόπουλο και το Δόκτορα Β. Γκίκα για την πραγματοποίηση των πειραμάτων LC- MS στο ερευνητικό κέντρο ΓΑΙΑ

Τον κ. Νικόλαο Χωριανόπουλο για τη βοήθεια του στην πραγματοποίηση των αντιμικροβιακών τεστ και τη φιλία του.

Τη Δόκτορα Μ. Χαλαμπαλάκη και τη Δόκτορα Σ. Κουλοχέρη για τη συνεργασία τους

Τον Οινολόγο της Ένωσης Θηραϊκών Προϊόντων κ. Κανελλακόπουλο

Τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο Χημείας του ΓΠΑ και Φαρμακογνωσίας Κ. Κασιώτη, Χ. Κανάκη, Γ. Καζαντζόγλου, Α. Παληογιάννη, R. Grougnet και Μ. Κριτσανίδα για τη συνεργασία τους, το ευχάριστο κλίμα εργασίας και τη φιλική διάθεση που επέδειξαν.

Ευχαριστώ τη ΓΓΕΤ και την ΚΕΟΣΟΕ που χρηματοδότησαν αυτή την ερευνητική προσπάθεια. στα πλαίσια του προγράμματος ΠΕΝΕΔ 2001 01ΕΔ 227 (Οίνος και Υγεία)

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου για την ενθάρρυνση, την καθοδήγηση και την ηθική και υλική υποστήριξη που μου προσέφεραν από την αρχή των σπουδών μου.

Τον κ. Μ. Νάκο για τη συμπαράσταση και τη βοήθεια του