



ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ & ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ

Πτυχιακή Εργασία

«Τα αντιοξειδωτικά του κρασιού. Προσδιορισμός
αντιοξειδωτικής ικανότητας κρητικών κρασιών»

Τσακίρης Αντώνιος
ΑΜ: 1889

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή
Σπυριδάκη Ασπασία, Επιβλέπουσα καθηγήτρια
Θαλασσινός Νικόλαος
Τσικαλάκης Γεώργιος

ΣΗΤΕΙΑ, Μάιος 2020



HELLENIC MEDITERRANEAN UNIVERSITY
SCHOOL OF HEALTH SCIENCES
DEPARTMENT OF NUTRITION & DIETETICS SCIENCES

THESIS
for the Undergraduate Degree

«Antioxidants of wine. Determination of the antioxidant capacity
of Cretan wines»

Tsakiris Antonios
YD: 1889

Three-member Examination Committee
Spyridaki Aspasia (supervisor)
Thalassinos Nikolaos
Tsikalakis Georgios

SITIA, May 2020

Υπέθυνα Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν. 1599/1986 και τα άρθρα 2,4,6 παρ. 3 του Ν. 1256/1982, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής εργασίας και δεν προσβάλλει κάθε μορφής πνευματικά δικαιώματα τρίτων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον.

Αποδέχομαι ότι η Βιβλιοθήκη μπορεί, χωρίς να αλλάξει το περιεχόμενο της εργασίας μου, να τη διαθέσει σε ηλεκτρονική μορφή μέσα από την ψηφιακή Βιβλιοθήκη της, να την αντιγράψει σε οποιοδήποτε μέσο ή/και σε οποιοδήποτε μορφότυπο, καθώς και να κρατά περισσότερα από ένα αντίγραφα για λόγους συντήρησης και ασφάλειας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΗΡΙΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Σπυριδάκη Ασπασία για την επίβλεψη της πτυχιακής μου εργασίας και την καθοδήγηση της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ψυλινάκη Εμμανουήλ, ο οποίος, με τις πολλές και πολύτιμες συμβουλές του, με βοήθησε στην διεξαγωγή και κατεύθυνση της εργασίας μου. Επίσης, τον ευχαριστώ για την απεριόριστη εμπιστοσύνη του, αλλά και για την συνολικότερη βοήθεια και υποστήριξή του, για την προσπάθεια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου τόσο για την ψυχολογική, όσο και για την οικονομική τους βοήθεια. Επιπρόσθετα, πρέπει να ευχαριστήσω την Μονή Τοπλού από την περιοχή της Σητείας, τον οινοπαραγωγό και συμπατριώτη κ. Χατζηεμμανουήλ, καθώς και την ένωση αγροτικών συνεταιρισμών Σητείας για την παροχή δειγμάτων κρασιού, που χωρίς την πολύτιμη βοήθεια τους δεν θα ήταν δυνατόν να ολοκληρωθεί η έρευνα μου.

Οφείλω ένα θερμό ευχαριστώ σε όλους τους εκπαιδευτικούς του ΤΕΙ οι οποίοι με στήριξαν στις σπουδές μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ	9
ABSTRACT	10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΣΤΑΦΥΛΙ	16
2.1 ΑΝΑΤΟΜΙΑ ΣΤΑΦΥΛΙΟΥ	16
2.2 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΣΤΑΦΥΛΙΩΝ.....	17
2.2.1 ΣΑΚΧΑΡΑ	17
2.2.2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ	17
2.2.3 ΑΠΛΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ.....	18
2.2.4 ΦΑΙΝΥΛΟΠΡΟΠΑΝΟΪΔΗ	18
2.2.5. ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ.....	18
2.3 ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΣΤΑΦΥΛΙΩΝ	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ	24
3.1 ΛΕΥΚΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ	24
3.1.1. ΑΠΟΒΟΣΤΡΥΧΩΣΗ.....	24
3.1.2. ΕΚΘΛΨΗ.....	24
3.1.3. ΚΡΥΟΕΚΧΥΛΙΣΗ.....	25
3.1.4. ΠΙΕΣΗ	25
3.1.5. ΑΠΟΛΑΣΠΩΣΗ	25
3.1.6. ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΖΥΜΕΣ	25
3.1.7. ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΓΛΕΥΚΟΥΣ.....	25

3.1.8. ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ.....	26
3.1.9. ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΣΕ ΔΡΥΙΝΑ ΒΑΡΕΛΙΑ (ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΠΑΛΑΙΩΣΗ)	26
3.1.10. ΜΗΛΙΚΟΓΑΛΑΚΤΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ	27
3.1.11. ΜΕΤΑΓΓΙΣΗ.....	27
3.1.12. ΑΝΑΜΕΙΞΕΙΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ	27
3.1.13. ΤΡΥΓΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ	27
3.1.14. ΠΡΩΤΕΪΝΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ.....	27
3.1.15. ΦΙΛΤΡΑΡΙΣΜΑ	28
3.1.16. ΕΜΦΙΑΛΩΣΗ.....	28
3.2 ΕΡΥΘΡΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ	28
3.2.1. ΑΠΟΒΟΣΤΡΥΧΩΣΗ	29
3.2.2. ΕΚΘΛΙΨΗ.....	29
3.2.3. ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΓΛΕΥΚΟΥΣ.....	29
3.2.4. ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΖΥΜΕΣ	29
3.2.5. ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ.....	29
3.2.6. ΠΙΕΣΗ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ.....	30
3.2.7. ΜΗΛΙΚΟΓΑΛΑΚΤΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ	30
3.2.8. ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΣΕ ΔΡΥΙΝΑ ΒΑΡΕΛΙΑ (ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΠΑΛΑΙΩΣΗ)	31
3.2.9.ΜΕΤΑΓΓΙΣΗ.....	31
3.2.10.ΑΝΑΜΕΙΞΕΙΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ	31
3.2.11 ΚΟΛΛΑΡΙΣΜΑ	31
3.2.12. ΦΙΛΤΡΑΡΙΣΜΑ	31
3.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΚΡΑΣΙΟΥ.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ	39
4.1.ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ	39

4.2 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΣΤΡΕΣ	41
4.3. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ - ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ.....	42
4.3.1.Φαινολικά οξέα.....	44
4.3.2. Φλαβονοειδή.....	44
4.3.3.Λιγνάνες	46
4.3.4.Στιλβένια.....	47
4.3.5.Ρεσβερατρόλη.....	47
4.4 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΣΤΟ ΣΤΑΦΥΛΙ ΚΑΙ ΤΟ ΚΡΑΣΙ ΚΑΙ Η ΣΥΝΔΕΣΗ ΤΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	48
4.4.1Βιολογική Δραστικότητα των προϊόντων του σταφυλιού.....	48
4.4.2. Τα φλαβονοειδή στα σταφύλια.....	52
4.4.3. Πολυφαινολικές ενώσεις στο κρασί.....	54
4.4.4. Σύνδεση με την υγεία	55
4.4.5.ΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΚΡΑΣΙΟΥ.....	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΤΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ	63
5.1. Επιδράσεις του σταφυλιού/αμπελιού από την ποικιλία και την καλλιέργεια του....	64
5.2 Τοποθεσία και κλιματικοί παράγοντες καλλιέργειας.....	66
5.3 Χρόνος και τεχνολογία οινοποίησης	68
5.3.Προσθήκη θειωδών (SO ₂).....	71
5.5 Παλαίωση και αποθήκευση κρασιού.....	72
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΟΥ ΕΦΑΡΜΟΣΤΗΚΑΝ.....	76
1.1 Προσδιορισμός συνολικού φαινολικού περιεχομένου με την μέθοδο FOLIN- CIOCALTEAU.....	76

1.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ DPPH	78
1.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ABTS (TEAC).....	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 –ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	83
2.1ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΕΡΥΘΡΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ	83
2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΛΕΥΚΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ.....	84
2.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ (DPPH) ΕΡΥΘΡΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ	84
2.4ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ (DPPH) ΛΕΥΚΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ.....	86
2.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ (ABTS) ΛΕΥΚΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ.....	87
2.7 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΚΡΑΣΙΩΝ ΣΗΤΕΙΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΔΙΕΘΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	88
ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	90
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	92

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ

Το κρασί αποτελεί αδιαμφισβήτητα βασικό στοιχείο της παραδοσιακής μεσογειακής διατροφής και του ελληνικού πολιτισμού. Τα τελευταία χρόνια, σε διεθνές κυρίως επίπεδο, έχουν υπάρξει πολλές μελέτες που διερευνούν τις πιθανές ευεργετικές επιδράσεις της κατανάλωσης κρασιού, κυρίως κόκκινου, στην ανθρώπινη υγεία. Πολλές ερμηνείες έχουν διατυπωθεί ως προς τα αντιοξειδωτικά και κυρίως στο φαινολικό περιεχόμενο και την πιθανή τους προστατευτική τους δράση σε πολλές παθολογικές καταστάσεις, όπως οι καρδιαγγειακές παθήσεις και ο καρκίνος.

Στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν δεκαεπτά οίνοι, από τους οποίους οι εννιά ήταν ερυθροί, οι επτά λευκοί και ο ένας ροζέ, από τις περιοχές της Σητείας και της Κω. Η επιλογή των περιοχών έγινε με βάση κριτήρια όπως η αναπτυξη της αμπελοοινικής δραστηριότητας στις συγκεκριμένες περιοχές στο παρελθόν, αλλά και κυρίως στις μέρες μας.

Οι παραμέτροι που μετρήθηκαν στους οίνους, ήταν η περιεκτικότητα τους σε ολικές φαινόλες με τη μέθοδο Folin Ciocalteu, και η μέτρηση της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας με τις μεθόδους DPPH και ABTS διεθνώς γνωστή ως TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity).

Η περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες στους ερυθρούς οίνους που αναλύθηκαν κυμαίνεται από 4.312,96 mgGAE/L έως 2.160,97 mgGAE/L και στους λευκούς οίνους από 1.041,96 mgGAE/L έως 618,57 mgGAE/L. Η αντιοξειδωτική ικανότητα με την μέθοδο DPPH κυμάνθηκε από 18,68 mM trolox/L έως 10 mM trolox /L στους ερυθρούς οίνους, ενώ του λευκούς από 1,05 mM trolox /L έως 0,75 mM trolox /L. Αντίστοιχα, η αντιοξειδωτική ικανότητα με την μέθοδο ABTS κυμάνθηκε από 25,12 mM trolox/L έως 10,89 mM trolox /L στους ερυθρούς οίνους, ενώ του λευκούς από 7,87 mM trolox /L έως 4,5 mM trolox /L. Από τα παραπάνω αποτελέσματα αποδεικνύεται ότι η αντιοξειδωτική ικανότητα του κάθε οίνου συσχετίζεται με την περιεκτικότητά τους σε ολικές φαινόλες.

Λέξεις – Κλειδιά: Οίνος, Αντιοξειδωτική ικανότητα, Φαινόλες

ABSTRACT

Wine is undoubtedly an essential component of the traditional Mediterranean diet and Greek culture. In recent years there have been numerous studies, basically at an international level, investigating the potential health-promoting effects of wine consumption, in particular red wine. According to most studies the potential protective effect of wine consumption against several pathological conditions, such as cardiovascular disease and cancer has been largely attributed to wine antioxidants and especially its phenolic content.

In this specific dissertation seventeen wines, of which nine were red, seven were white and one was rose and from the areas of Sitia and Kos, were examined. The choice of the sites was based on criteria such as the development of the vineyard activity in those areas, not only in the past but also nowadays.

The parameters, which were measured in the wines, corresponded to the wine content in their total phenols found through the Folin Ciocalteu method, and the antioxidant capacity of the wines was measured by the DPPH and ABTS methods internationally known as TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity).

The content of the total phenols in the red wines which were analysed ranged from 4,312.96 mgGAE /L to 2,160.97 mgGAE /L and in the white wines from 1,041.96 mgGAE /L to 618.57 mgGAE /L. The Antioxidant capacity measured by the DPPH method ranged from 18.68 mM trolox /L to 10 mM trolox /L in red wines, whereas in white wines it ranged from 1.05 mM trolox /L to 0.75 mM trolox /L. Correspondingly, the antioxidant capacity measured by the ABTS method ranged from 25.12 mM trolox /L to 10.89 mM trolox /L in red wines, whereas in white ones it ranged from 7.87 mM trolox /L to 4.5 mM trolox /L. The aforementioned results show that the antioxidant capacity of each wine is correlated with the content of total phenols.

Keywords: Wine, Antioxidant capacity, Phenols

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστό γεγονός ότι οι πολυφαινόλες αποτελούν μια μεγάλη οικογένεια φυσικών ενώσεων οι οποίες, από χημικής άποψης, χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός ή περισσότερων υδροξυλίων άμεσα συνδεδεμένων σε βενζολικό δακτύλιο (Harborn 1989). Οι πολυφαινόλες έχουν άμεση σχέση με ορισμένα χαρακτηριστικά των τροφίμων, όπως την γευστικότητα και την θρεπτική τους αξία, και έχουν ιδιαίτερη σημασία για τα χαρακτηριστικά και την ποιότητα των ερυθρών οίνων. Μελέτες *in vitro* και *in vivo* δείχνουν ότι κάποιες πολυφαινόλες εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση και δρουν ως δεσμευτές ελευθέρων ριζών (Frankel και συν. 1993a-1993, Visioli and Galli 1998).

Η κατανάλωση αντιοξειδωτικών έχει πολλά οφέλη για την υγεία, συμπεριλαμβανομένων της προστασίας κατά των καρδιαγγειακών νοσημάτων (Kushi και συν. 1995) και του καρκίνου (Hertog και συν. 1992, Hertog και συν. 1995, Jang και συν. 1997). Το κρασί, ιδιαίτερα το κόκκινο, είναι μια πλούσια πηγή αντιοξειδωτικών πολυφαινολικών ενώσεων. Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι οι διαιτητικές πολυφαινόλες, οι οποίες διαθέτουν αντιοξειδωτική δράση, μπορεί να παίζουν ρόλο στην υγεία του ανθρώπου, ιδιαίτερα σε ασθένειες που περιλαμβάνουν, εν μέρει, την οξείδωση, όπως τη στεφανιαία καρδιακή νόσο, τη φλεγμονή, και την μεταλλαξιογένεση που οδηγεί σε καρκινογένεση.

Σταφύλια, κρασιά, και παράγωγα των σταφυλιών περιέχουν μεγάλα ποσά φαινολικών ενώσεων, κυρίως φλαβονοειδή σε υψηλές συγκεντρώσεις των 1.000 έως 1800 mg/L (Kanner και συν. 1994), παρόλο που η παρουσία και η δομή τους επηρεάζεται από έναν αριθμό παραγόντων, συμπεριλαμβανομένης της ποικιλίας του σταφυλιού, της έκθεσης τους στον ήλιο, τις τεχνικές οινοποίησης, της ωρίμανσης του κρασιού κ.τ.λ. (Kanner και συν. 1994, Price και συν. 1995). Ένα μεγάλο μέρος των φαινολικών στα σταφύλια, στα κρασιά, και στα παραπροϊόντα τους μπορούν να δρουν ως αντιοξειδωτικά.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών ενώσεων ουσιαστικά οφείλεται στην ευκολία με την οποία ένα άτομο υδρογόνου, από μια αρωματική ομάδα υδροξυλίου, μπορεί να διατεθεί σε μια ελεύθερη ρίζα και την ικανότητα των φαινολικών να σταθεροποιήσουν το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, λόγω μετεγκατάστασης γύρω από το σύστημα των π-ηλεκτρονίων (Price και συν. 1995).

Το κόκκινο κρασί περιέχει μεγάλες ποσότητες φαινολικών συστατικών που προέρχονται από τα σταφύλια, ιδιαίτερα τα στέμφυλα, τα οποία απομακρύνονται κατά τη διάρκεια της οиноποίησης του κρασιού (Singleton 1982). Δομικά οι φαινολικές ενώσεις ταξινομούνται σε δύο ομάδες. Τα φλαβονοειδή και τα μη-φλαβονοειδή. Η οικογένεια των μη-φλαβονοειδών ενώσεων περιλαμβάνει δεϋδροξυκιναμικές, υδροξυβενζοϊκές ενώσεις (π.χ., το γαλλικό οξύ) και στιλβένια (π.χ. ρεσβερατρόλη). Τα φλαβονοειδή περιλαμβάνουν 3-φλαβανόλες (κατεχίνες), ανθοκυανίνες, και φλαβονόλες (π.χ. κερκετίνη και ρουτίνη). Ένα σημαντικό ποσοστό του φαινολικού περιεχομένου στο κρασί προέρχεται από τις τανίνες, οι οποίες υποδιαιρούνται σε συμπυκνωμένες και υδρολύσιμες τανίνες. Ωστόσο, το φαινολικό προφίλ του κρασιού δεν είναι ίδιο με εκείνο των νωπών σταφυλιών, καθώς προκύπτουν σημαντικές αλλαγές στη σύνθεση των φαινολικών κατά τη διαδικασία οиноποίησης, τόσο στο στάδιο σύνθλιψης των σταφυλιών όσο και στη διάρκεια της ζύμωσης και ωρίμανσης του (Meyer και συν. 1997).

Τα αντιοξειδωτικά είναι ενώσεις που αναστέλλουν ή καθυστερούν την οξειδωση άλλων μορίων, με την αναστολή της έναρξης ή διάδοσης των οξειδωτικών αλυσιδωτών αντιδράσεων. Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες αντιοξειδωτικών, τα συνθετικά και τα φυσικά. Φυσικά αντιοξειδωτικά υπάρχουν στα τρόφιμα και σε άλλα βιολογικά υλικά και έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της ασφάλειάς τους και των δυνητικών θρεπτικών και θεραπευτικών επιδράσεων. Επειδή η εκτεταμένη και δαπανηρή διαδικασία ελέγχου των προσθετικών των τροφίμων πρέπει να πληρούν τα πρότυπα ασφαλείας, τα συνθετικά αντιοξειδωτικά γενικά έχουν εξαλειφθεί από πολλές εφαρμογές τροφίμων (Frankel και συν. 1995). Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την αναζήτηση για φυσικά υποκατάστατα των συνθετικών αντιοξειδωτικών έχει οδηγήσει στην αντιοξειδωτική αξιολόγηση ενός αριθμού αντιοξειδωτικών από φυτικές πηγές. Πολλές έρευνες σχετικές με αντιοξειδωτική δράση επικεντρώνονται σε φαινολικές ενώσεις, όπως τα φλαβονοειδή (Heinonen και συν. 1998).

Το οξειδωτικό στρες που προκύπτει από μια ανισορροπία στην αντιοξειδωτική κατάσταση του ανθρώπου (δραστικές μορφές οξυγόνου εναντίον του μηχανισμού άμυνας) συμβάλλει στην παθολογία μιας οξειδωτικής ασθένειας, όπως τα καρδιαγγειακά νοσήματα (Kushi και συν. 1995), τον καρκίνο (Hertog και συν. 1993), τη φλεγμονή (Mindleton, Kandaswami 1992) και την εγκεφαλική δυσλειτουργία (Aguoma 1998). Εκτός από την ενδογενή άμυνα,

η κατανάλωση διαιτητικών αντιοξειδωτικών παίζει σημαντικό ρόλο στην προστασία ενάντια σε αυτές τις παθολογικές εκδηλώσεις. Τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στο ασκορβικό οξύ, την τοκοφερόλη, τις τοκοτριενόλες, και το β-καροτένιο (Rice-Evans, Miller 2015). Τα φλαβονοειδή και τα συναφή φαινολικά έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες, οι οποίες μπορεί να βοηθήσουν στην εξήγηση της προστατευτικής επίδρασης των διαίτων πλούσιων σε λαχανικά έναντι της στεφανιαίας καρδιακής νόσου (CHD Ajuoma και συν. 1993, Hertog και συν. 1993a). Πράγματι, τα φλαβονοειδή και τα φαινολικά οξέα βρίσκονται σε φρούτα, λαχανικά, και μερικά ποτά, καθιστώντας τα αναπόσπαστο μέρος της ανθρώπινης διατροφής. Μεταξύ των ποτών, το κόκκινο κρασί έχει αναφερθεί να έχει μεγαλύτερη προστατευτική δράση ως προς τα καρδιακά νοσήματα σε σχέση με άλλα αλκοολούχα ποτά, έτσι επιβεβαιώνει τον πιθανό ρόλο των πολυφαινολών του κόκκινου κρασιού στη μείωση των θρομβωτικών και αθηρογόνων διαδικασιών. Στην πραγματικότητα, είναι ευρέως γνωστό ότι τα φαινολικά συστατικά του κόκκινου κρασιού μπορούν να αναστέλλουν τη συσσωμάτωση των αιμοπεταλίων και να αποτρέψουν την οξείδωση των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας (LDL) (Frankel και συν. 1993, Kanner και συν. 1994, Frankel και συν. 1995). Επιπλέον, κλινικές μελέτες έχουν δείξει ότι η μέτρια κατανάλωση κόκκινου κρασιού αυξάνει τη συνολική αντιοξειδωτική ικανότητα του ανθρώπινου ορού (Maxwell και συν. 1994, Whitehead και συν. 1995). Ως εκ τούτου, το μεγάλο ενδιαφέρον σε αυτά τα φαινολικά συστατικά του κόκκινου κρασιού, συμπεριλαμβάνοντας το γαλλικό οξύ, την trans-ρεσβερατρόλη, την κερκετίνη και την ρουτίνη, έχει διεγερθεί από τις πιθανές ευεργετικές επιδράσεις τους στην υγεία.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Το κρασί έχει ένα αρχαιολογικό υπόβαθρο που χρονολογείται πάνω από 7.500 χρονών. Τα πρώτα υπολείμματα κρασιού προέρχονται από τις αρχές έως τα μέσα της πέμπτης χιλιετίας π.Χ., που ανακάλυψε ο Hajji Firuz Tere, στο βουνό Zagros του Ιράν (McGovern και συν., 1996). Αποδεικτικά στοιχεία από Νεολιθικά κεραμικά από τη Γεωργία δείχνουν ότι η παραγωγή κρασιού ήταν διαδεδομένη σε όλη την περιοχή (McGovern και συν. 2017). Μερικοί ερευνητές τοποθετούν την ανακάλυψη της οινοποίησης, ή τουλάχιστον την ανάπτυξή της, στο νότιο Καύκασο. Θεωρείται επίσης ότι η εξημέρωση της αμπέλου (*Vitis vinifera*) αρχικά εμφανίστηκε στην περιοχή αυτή (Zohary D, Hopf M 1988).

Η παρουσία των υπολειμμάτων κρασιού συνήθως αναγνωρίζεται από την παρουσία καταλοίπων τρυγικού οξέος, αν και πρόσθετες διαδικασίες για τον προσδιορισμό των καταλοίπων τανίνης στα σταφύλια είναι σε εξέλιξη (Garnier και συν. 2003).

Πλήθος αρχαίων και ιστορικών εικόνων με αμπέλια και σταφύλια έχουν βρεθεί ως διακοσμητικά στοιχεία σε αρχαία νομίσματα, ναούς, κεραμικά, γλυπτά, και ψηφιδωτά καταδεικνύοντας τη σημασία των σταφυλιών και των προϊόντων τους στις αρχαίες κοινωνίες σε όλη την υδρόγειο. Για παράδειγμα, στα Βαλκάνια και την Ανατολική Μεσόγειο, το σταφύλι και το κρασί θεωρούνταν θεϊκά και αφιερωμένα σε διάφορες θεότητες: «Ζαγρεύς» από τους Θράκες, «Διόνυσος» από τους Έλληνες και «Βάκχος» από τους Ρωμαίους (Riedel 2012, This P και συν. 2006, Bertelli και συν. 2009). Οι μυστικές δυνάμεις των σταφυλιών και του κρασιού στην κοινωνική ζωή και πολιτιστικές παραδόσεις των αρχαίων δεν ήταν χωρίς λόγο.

Η πρώτη αδιαμφισβήτητη απόδειξη οινοποίησης εμφανίζεται στις παραστάσεις στα πατητήρια από την εποχή του Udimu (Αίγυπτος), περίπου 5000 χρόνια πριν (Petrie, 1923). Έχουν ανακαλύψει επίσης στοιχεία, ότι οινοποιούσαν τόσο λευκό όσο και κόκκινο κρασί σε αμφορείς που βρέθηκαν στον τάφο του βασιλιά Τουταγχαμών (1325 π.Χ.). (Guasch-Jane και συν. 2006)

Από την υπόθεση ότι η προέλευση της είναι από τον Καύκασο, η καλλιέργεια των σταφυλιών και η τέχνη της οινοποίησης πιθανόν ταξίδεψε νότια προς την Παλαιστίνη, τη

Συρία, την Αίγυπτο και τη Μεσοποταμία. Από αυτή τη βάση, η κατανάλωση κρασιού και οι κοινωνικό-θρησκευτικές συνδέσεις της, μεταφέρθηκαν γύρω από τη Μεσόγειο. Το κρασί χρησιμοποιήθηκε για μυστηριακούς σκοπούς στην Αίγυπτο, το αργότερο από την έναρξη της τρίτης χιλιετίας π.Χ., αν και τα στοιχεία δείχνουν ότι δεν παρήχθη εκεί για γενική κατανάλωση για τα επόμενα 2.000 χρόνια.

Παρά το γεγονός ότι τα σταφύλια ζυμώνονται εύκολα, λόγω της επικράτησης των ζυμώσιμων σακχάρων, η ζύμη του κρασιού (*Saccharomyces cerevisiae*) δεν είναι ένα σημαντικό, αυτόχθονο μέλος της χλωρίδας των σταφυλιών. Το φυσικό περιβάλλον των προγονικών στελεχών του *S. cerevisiae* φαίνεται να είναι ο φλοιός και το σφρίγος των εκκριμάτων της βελανιδιάς (Phaff, 1986). Αν η υπόθεση είναι σωστή, η συνήθεια του αμπελιών στην αναρρίχηση των δέντρων, όπως ο δρυς, καθώς και η κοινή συγκομιδή των σταφυλιών και βελανιδιών, μπορεί να οδήγησε στον εμβολιασμό των σταφυλιών και το χυμό των σταφυλιών με *S. cerevisiae*. Η τυχαία ανάμειξη των δύο, *S. cerevisiae* και *V. Vinifera*, μπορεί να βοήθησε στην ανάπτυξη της οινοποίησης στην Ανατολή, καθώς και την επακόλουθη ανάπτυξη και εξάπλωση της.

Στη βόρεια Αμερική άρχισαν να ασχοληθούν με την αμπελουργία. Φραγκισκανοί ιεραπόστολοι φύτεψαν τα πρώτα αμπέλια σε μεγάλης κλίμακα στην Καλιφόρνια μόλις πριν από 200 χρόνια, μετά την κατάργηση της ποτοαπαγόρευσης.

Ένα υποπροϊόν από τους αμπελώνες της Καλιφόρνιας το δέκατο ένατο αιώνα, απείλησε την εξαφάνιση των ευρωπαϊκών αμπελώνων. Το έντομο φυλλοξήρα *vitifoliae*, μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από την Καλιφόρνια, το οποίο προκάλεσε μια πανδημία καταστρέφοντας περίπου 1 εκατομμύριο εκτάρια (2.500.000 στρέμματα) αμπελώνων στη Γαλλία και μόνο. Τελικά, οι αμπελώνες της Ευρώπης μεταφυτεύτηκαν εξ ολοκλήρου με ανθεκτικά στη φυλλοξήρα υποκείμενα (*Vitis labrusca*) από ντόπιες ποικιλίες από τις ανατολικές Ηνωμένες Πολιτείες, πάνω στο οποία μεταμοσχεύθηκαν οινοποιήσιμα Ευρωπαϊκά αμπέλια *Vitis vinifera*.

Τα κρασιά άρχισαν να παίρνουν τις σύγχρονη μορφή τους στο δέκατο έβδομο αιώνα. Η ευρεία χρήση του θείου στη θεραπεία των αμπελώνων, αύξησε σημαντικά την πιθανότητα να παράγουν καλύτερα ποιοτικά κρασιά και βοήθησε στην παράταση της ζωής τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΣΤΑΦΥΛΙ

2.1 ΑΝΑΤΟΜΙΑ ΣΤΑΦΥΛΙΟΥ

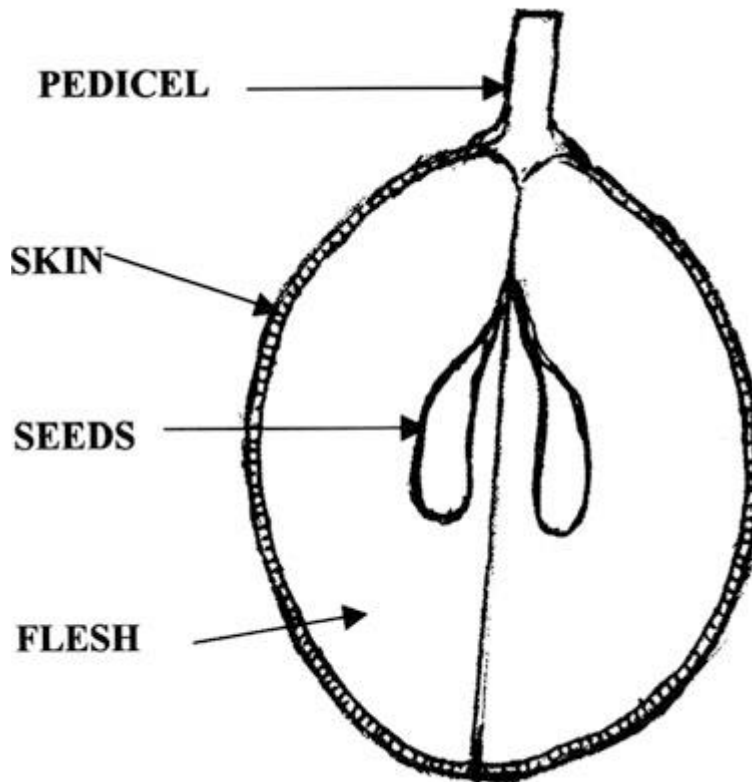
Ένα σταφύλι αποτελείται από τρεις διακριτούς ανατομικά ιστούς: το εξωκάρπιο (ή επικάρπιο), το μεσοκάρπιο και το ενδοκάρπιο ή με άλλα λόγια το μούρο του σταφυλιού αποτελείται από το δέρμα, τη σάρκα και του σπόρους ή από τα υπολείμματα σπόρων (Galet 2000; Viala και Vermorel, 1909).

Το εξωκάρπιο αποτελεί το «δέρμα» του σταφυλιού, το οποίο, ανάλογα με το πάχος του (που ποικίλλει ανά είδος και ποικιλία) και το μέγεθος του μούρου, αποτελεί μεταξύ του 5 και 18% του νωπού βάρους των ώριμων μούρων. Η επιδερμίδα των σταφυλιών περιέχει λιγότερα στόματα από ό, τι τα φύλλα και ως εκ τούτου η θερμοκρασία των σταφυλιών ρυθμίζεται ελάχιστα. Η επίδερμίδα περιέχει τις περισσότερες από τις φαινολικές ενώσεις του δέρματος.

Το μεσοκάρπιο, το οποίο συνήθως ονομάζεται η «σάρκα» του σταφυλιού, σχηματίζεται αμέσως μετά το «δέσιμο» του καρπού και αποτελείται από 25 με 30 στρώματα μεγάλων και λεπτών τοιχωμάτων (100-400 nm). Η σάρκα (μεσοκάρπιο) αποτελείται από μεγάλα κύτταρα με μεγάλα χυμοτόπια. Τα χυμοτόπια μπορούν να αυξήσουν έως και το 99% του όγκου των κυττάρων σε ώριμα μούρα σταφυλιών (Diakou και Carde, 2001) και χρησιμεύουν ως μια εσωτερική δεξαμενή αποθήκευσης σακχάρων, οργανικών οξέων, και θρεπτικών συστατικών.

Ο εσωτερικός ιστός του περικάρπιου, το ενδοκάρπιο είναι συχνά δύσκολο να διακριθεί από το μεσοκάρπιο (Mullins και συν. 1992). Το ενδοκάρπιο, περιβάλλει τους σπόρους και αποτελείται από την εσωτερική επιδερμίδα, της οποίας τα κύτταρα είναι πλούσια με κρυστάλλους οξαλικού ασβεστίου (Fouge`re-Rifot και συν. 1995?. Hardie και συν. 1996b). Υπάρχουν 0 έως 4 σπόροι ανά μούρο και αποτελούνται από το ενδοσπέρμιο και το έμβρυο. Τα σταφύλια που είναι χωρίς κουκούτσια έχουν υπολείμματα σπόρων, που προκύπτουν από την έκτρωση του εμβρύου νωρίς στην καλλιεργητική περίοδο.

Τα λειτουργικά συστατικά του σταφυλιού, τα δέρματα και τα γλεύκη, περιλαμβάνουν φαινολικά όπως μονομερείς φλαβανόλες, κατεχίνες και επικατεχίνες, διμερείς, τριμερείς και πολυμερείς προανθοκυανιδίνες, φαινολικά οξέα (γαλλικό οξύ και ελλαγικό οξύ) και ανθοκυανίνες (Yilmaz , 2004).



Εικόνα 1. Ανατομία της ρόγας του σταφυλιού

2.2 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΣΤΑΦΥΛΙΩΝ

2.2.1 ΣΑΚΧΑΡΑ

Τα σταφύλια περιέχουν την υψηλότερη συγκέντρωση σακχάρων από οποιοδήποτε φρέσκο φρούτο, σε ποσοστό 15-25% του βάρους τους. Η συσσώρευση της γλυκόζης και της φρουκτόζης, στα κενοτόπια των κυττάρων του μεσοκάρπιου, στη σάρκα των μούρων, συμβαίνει μετά την έναρξη της ωρίμανσης. Είκοσι ημέρες μετά την έναρξη της ωρίμανσης, το περιεχόμενο της εξόζης του σταφυλιού είναι κοντά στο 1M, με αναλογία γλυκόζης / φρουκτόζης ίσο με 1 (Swanson and El-Shishiny 1958).

2.2.2 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ

Οι ραγδαίες αλλαγές στην ισορροπία οξέος / σακχάρου συμβαίνουν κατά την έναρξη της ωρίμανσης τους. Το τρυγικό και μηλικό οξύ γενικά αντιπροσωπεύουν το 69-92% του συνόλου των οργανικών οξέων στα μούρα των σταφυλιών και τα φύλλα (Kliewer 1966). Μικρότερες ποσότητες κιτρικού, ηλεκτρικού, γαλακτικού, και οξικού οξέως είναι παρούσα σε ώριμα σταφύλια. Η μείωση της συνολικής περιεκτικότητας των οργανικών

οξέων ξεκινά κατά την έναρξη της ωρίμανσης και συνδέεται με μια ξαφνική επαγωγή της οξειδωσης του μηλικού.

2.2.3 ΑΠΛΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ

Πτητικά φαινολικά, όπως βενζαλδεϋδη, φαινυλακεταλδεϋδη, βενζυλική αλκοόλη, 2-φαινυλαιθανόλη, και βανιλίνη, βρίσκονται κυρίως στα δέρματα των μούρων και είναι υπεύθυνα για τα πρωτογενή αρώματα που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης (Garcia και συν. 2003). Τα βενζοϊκά οξέα με μια απλή δομή C6-C (βενζοϊκό πρωτοκατεχουϊκό και γαλλικό οξύ) βρίσκονται στα σταφύλια, αλλά είναι παρούσα σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Kennedy και συν. 2006).

2.2.4 ΦΑΙΝΥΛΟΠΡΟΠΑΝΟΪΔΗ

Κινναμωμικά οξέα (C6-C3) είναι προϊόντα του μονοπατιού της φαινυλοπροπανοειδούς σύνθεσης. Το κινναμωμικό οξύ παράγεται από την φαινυλαλανίνη, από το ένζυμο λύαση αμμωνίας της φαινυλαλανίνης. Αυτό είναι το σημείο έναρξης για την βιοσύνθεση των φαινολικών και των λιγνίνων.

Το υδροξυκινναμωμικό κουταρικό οξύ και το καφταρικό οξύ είναι το τρίτο πιο άφθονο στην κατηγορία των διαλυτών φαινολικών στα μούρα των σταφυλιών, μετά τις τανίνες και τις ανθοκυανίνες. Είναι παρόντα σε κύτταρα της υποδερμίδας και του μεσοκάρπιου μαζί με τανίνες και ανθοκυανίνες. Σε κάθε μούρο, οι συνολικοί υδροξυκινναμέτες στη αρχή είναι αυξημένοι στο μεσοκάρπιο, ενώ με την ωρίμανση του μούρου μειώνονται, οδηγώντας σε ένα σταθερό ποσό καθώς ωριμάζει ο καρπός. Η γενετική είναι προφανώς πιο σημαντική από την έκθεση ή το κλίμα (Clifford 2000, Singleton και συν. 1986) και οι έρευνες έδειξαν ότι τα επίπεδα των υδροξυκινναμέτων στο χυμό των διαφόρων ποικιλιών *V. vinifera* είναι εξαιρετικά μεταβλητή, από 16 έως 430 mg / L.

2.2.5. ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ

Ως η μεγαλύτερη ομάδα των πολυφαινολών του σταφυλιού, τα φλαβονοειδή είναι τα πιο άφθονα φυτοθεραπευτικά ενεργά βιολογικά συστατικά που βρέθηκαν στα σταφύλια, έχοντας καρδιοπροστατευτικές, νευροπροστατευτικές, αντιμικροβιακές, αντιγηραντικές, αντιφλεγμονώδεις, αντικαρκινικές, αντι-υικές, ηπατοπροστατευτικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες (Xia E και συν. 2010, Raj και συν. 2001, Heim και συν. 2002, Han και συν. 2007, Alzand και συν. 2012). Τα φλαβονοειδή (C3-C6-C3) σχηματίζονται από τη

συμπύκνωση του 4-hydroxycinnamoyl- CoA με 3 μηλονυλ-ΟοΑ που ελέγχεται από το ένζυμο της συνθάσης της χαλκόνης. (Rupprich και Kindl, 1978).

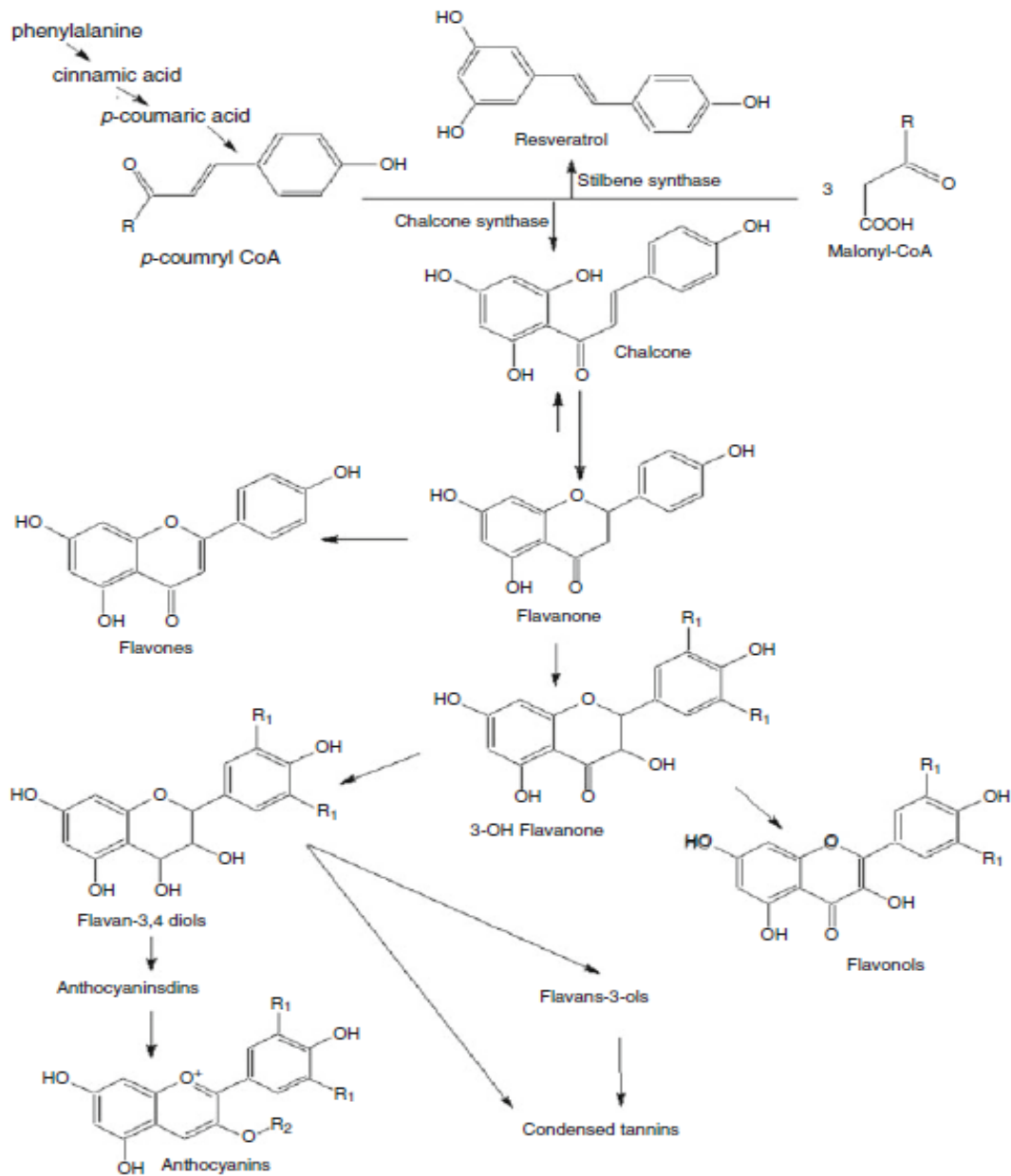


Fig. 1 Biosynthesis of grape resveratrol and flavonoids

Εικόνα 2. Βιοσύνθεση της ρεσβερατρώλης και των φλαβονοειδών στα σταφύλια

Το δέρμα του σταφυλιού περιέχει τανίνες και χρωστικές ουσίες, ο πολτός περιέχει χυμό αλλά συνήθως δεν έχει χρωστικές ουσίες, και οι σπόροι περιέχουν τανίνες. Από βιολογική άποψη, η αδιάλυτη κουτίνη της επιδερμίδας και η αδιάλυτη λιγνίνη του σπόρου είναι φαινολικά, οι οποίες είναι εξίσου σημαντικές με τις τανίνες του δέρματος και χρωστικές ουσίες και τανίνες των σπόρων. Η φλούδα των σταφυλιών αποδείχθηκε ότι είναι πλούσια πηγή σε ανθοκυανίνες, υδροξυκινναμικά οξέα, φλαβονόλες και γλυκοζίτες φλαβονολών (Chicon και συν. 2002), ενώ οι φλαβονόλες παρουσιάζονται κυρίως στον καρπό (Kammerer D και συν. 2004), που θα μπορούσε να ασκούν την αντιβακτηριακή δραστηριότητα (Baydar NG και συν. 2004).

Στα σταφύλια, τα φλαβονοειδή βρίσκονται κυρίως στο επιδερμικό στρώμα του δέρματος των μούρων και των σπόρων (Bogs J και συν. 2007, Waterhouse A.L 2002, Dixon R.A 2005, Lepiniec L και συν. 2006). Τα περισσότερα από τα φλαβονοειδή βρίσκονται κυρίως στα εξωτερικά επιδερμικά κύτταρα (στο δέρμα των σταφυλιών), ενώ περίπου το 60% - 70% του συνόλου των πολυφαινόλων είναι αποθηκευμένα στους σπόρους των σταφυλιών (Ali K και συν. 2010, Tsao R 2010). Κατά την επεξεργασία του χυμού των σταφυλιών, μόνο περιορισμένες ποσότητες ανθοκυανινών (~ 2%) εξάγονται με την σύνθλιψη του κυττάρου (cell sap) (Caranoglu E και συν. 2013).

Τα φλαβονοειδή είναι οι κύριες ομάδες των διαλυτών φαινολικών στα σταφύλια, καθώς είναι και σημαντικά σε βιολογικές δραστηριότητες σε προϊόντα που προέρχονται από σταφύλια (Conde C και συν. 2007). Τα φλαβονοειδή αποτελούν ένα σημαντικό τμήμα του φαινολικού υλικού στα σταφύλια και περιλαμβάνουν διάφορες κατηγορίες, όπως προανθοκυανιδίνες (τανίνες), ανθοκυανίνες, μονομερής φλαβονο- 3-όλες και φλαβονόλες. Οι φλαβονόλες και οι ανθοκυανίνες παρουσιάζονται ως γλυκοζίτες στα δέρματα των σταφυλιών. Οι τανίνες ή προανθοκυανιδίνες είναι πολυμερής φλαβαν-3-όλες και είναι οι πιο άφθονες διαλυτές πολυφαινόλες στις ρώγες του σταφυλιού. Οι τανίνες προσδίδουν στυπτικότητα στα φρούτα και βρίσκονται στα στρώματα του υποδερμικού δέρματος και του μαλακού παρεγχύματος του σπόρου μεταξύ της επιδερμίδας και του σπόρου (Kennedy και συν. 2006; Adams 2006)..

Table 1 Phenolic components of grape berries

	% of berry weight	Resveratrol (μmol/kg)	Flavans (μmol/g)	Total phenol (mg/g)
Globe = 9.5 g/bry				
Skin	7.6	0.16	22	1.6
Seeds	1.4	3.4	238	8.4
Flesh	90.9	0	0	0.2
Flame = 5.0 g/bry				
Skin	15.9	1.25	19	1.6
Remnants	5.2	0.79	11	1.2
Flesh	78.8	0	0	1.1

Resveratrol analyzed by HPLC, flavans by vanillin reaction, and total phenols by Folin reaction

Εικόνα 3. Φαινολικά συστατικά των σταφυλιών

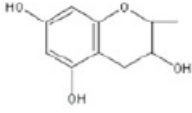
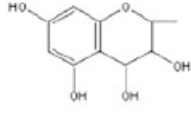
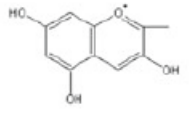
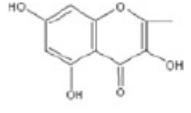
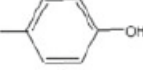
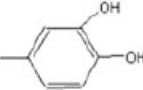
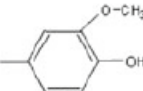
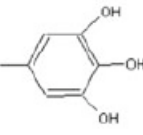
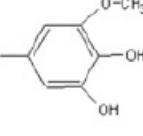
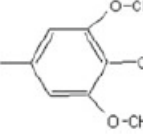
A ring and heterocyclic ring > B ring V	 Flavan-3-ols	 Flavan-3,4-diols	 Anthocyanins	 Flavonols
				Kaempferol-3-glucoside
	Catechin, Epicatechin	Leucocyanidin (as dimers and polymers terminated with a catechin)	Cyanidin-3-glucoside	Quercetin-3-glucoside
			Peonidin-3-glucoside	Isorhamnetin-3-glucoside
	Gallocatechin, Epigallocatechin		Delphinidin-3-glucoside	Myricetin-3-glucoside
			Petunidin-3-glucoside	
			Malvidin-3-glucoside	

Fig. 3 Names of major grape flavonoids

Εικόνα 4. Ονόματα των κύριων φλαβονοειδών στα σταφύλια

2.3 ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΣΤΑΦΥΛΙΩΝ

Το σταφύλι (*Vitis* spp.) είναι ένα από τα πρώτα φρούτα που καλλιεργήθηκαν από τον άνθρωπο. Οι πολυάριθμες χρήσεις του σταφυλιού στην οινοποίηση, σε ποτά, ζελέ, και σε άλλα προϊόντα, το έχει καταστήσει ένα από τα πιο σημαντικά για την οικονομία φυτά σε όλο τον κόσμο (Ali K και συν. 2010). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι σημαντικότερες οινοποιήσιμες ποικιλίες σταφυλιών της Ελλάδας, καθώς και οι διεθνείς, από τις οποίες πολλές σήμερα καλλιεργούνται και στην χώρα μας.

Πίνακας 1. Ελληνικές και διεθνείς ποικιλίες σταφυλιών

Ελληνικές Ποικιλίες			
<u>Αγιωργίτικο</u>	<u>Αθήρι</u>	<u>Αϊδάνι</u>	<u>Ασύρτικο</u>
<u>Βερτζαμί</u>	<u>Βηλάννα</u>	<u>Δαφνί</u>	<u>Κοτσιφάλι</u>
<u>Κρασάτο</u>	<u>Λημιό</u>	<u>Λιάτικο</u>	<u>Μαλαγουζιά</u>
<u>Μαντηλαριά</u>	<u>Μαύρο Μερσενικόλα</u>	<u>Μαυροδάφνη</u>	<u>Μαυροτράγανο</u>
<u>Μαυρούδι</u>	<u>Μονεμβασιά</u>	<u>Μοσχάτο Αλεξάνδρειας</u>	<u>Μοσχάτο Αμβούργου</u>
<u>Μοσχάτο Σάμου</u>	<u>Μοσχοφίλερο</u>	<u>Μπατίκι</u>	<u>Νεγκόσκα</u>
<u>Ντεμπίνα</u>	<u>Ξινόμαυρο</u>	<u>Πλυτό</u>	<u>Ροδίτης</u>
<u>Ρομπόλα</u>	<u>Σαββατιανό</u>	<u>Σταυρωτό</u>	
Διεθνείς Ποικιλίες			
<u>Barolo</u>	<u>Beaujolais</u>	<u>Bordeaux</u>	<u>Burgundy</u>
<u>Cabernet Franc</u>	<u>Cabernet Sauvignon</u>	<u>Carmenere</u>	<u>Chablis</u>
<u>Chardonnay</u>	<u>Chianti</u>	<u>Frascati</u>	<u>Gewurztraminer</u>
<u>Grenache</u>	<u>Grenache Blanc</u>	<u>Grenache Rouge</u>	<u>Merlot</u>
<u>Pinot Gris/Pinot Grigio</u>	<u>Pinot Noir</u>	<u>Refosco</u>	<u>Riesling</u>
<u>Rioja</u>	<u>Sancerre</u>	<u>Sauternes</u>	<u>Sauvignon Blanc</u>
<u>Syrah</u>	<u>Traminer</u>	<u>Viognier</u>	<u>Zinfandel</u>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ

Μετά τον αμπελώνα, η οινοποίηση είναι ο σπουδαιότερος σε σημασία παράγοντας. Από την τεχνολογία και τον μηχανολογικό εξοπλισμό, τις οινολογικές πρακτικές και τις ευρύτερες επιλογές που θα γίνουν κατά τη διάρκεια της οινοποίησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό το τελικό αποτέλεσμα. Σήμερα η τεχνολογία έχει μπει για τα καλά στη ζωή του οινοποιού. Πράγματα που μέχρι πριν λίγα χρόνια φάνταζαν δύσκολα σήμερα εφαρμόζονται στην πράξη. Μόνο ο χρόνος μπορεί να αποδείξει πόσο ευεργετική ή καταστροφική θα αποβεί η εισβολή της τεχνολογίας στη παραγωγή του κρασιού.

3.1 ΛΕΥΚΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ

Είναι δυνατό να φτιάξουμε λευκό κρασί από ερυθρές ποικιλίες; Ναι , είναι δυνατό! Και είναι δυνατό γιατί στην παραγωγή των λευκών κρασιών χρησιμοποιείται μόνο ο χυμός της ρόγας και καθόλου ή σχεδόν καθόλου οι φλούδες, μέσα στις οποίες βρίσκονται οι χρωστικές ουσίες του σταφυλιού. Διαχωρίζοντας, λοιπόν, αμέσως τις φλούδες από τον χυμό, είναι δυνατό να οινοποιήσουμε λευκό κρασί από ερυθρά σταφύλια, παρόλο που η χρησιμοποίηση λευκών ποικιλιών αποδίδει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα.

Η οινοποίηση λευκών κρασιών ήταν πάντοτε μια πολύ ευαίσθητη διαδικασία, που απαιτούσε μεγάλη προσοχή από τον οινοποιό. Η απουσία των τανινών, που προστατεύουν τον μούστο από τις οξειδώσεις, και η λεπτή φύση των αρωμάτων των περισσότερων λευκών ποικιλιών δημιουργούν πολλές φορές κινδύνους για την έκβαση της. (Κωνσταντίνου,2006).

3.1.1. ΑΠΟΒΟΣΤΡΥΧΩΣΗ

Τα σταφύλια φτάνουν στο οινοποιείο και οδηγούνται αμέσως στο εκραγιστήριο (αλεστική), το οποίο διαχωρίζει τις ράγες από τους βοστρύχους (κοτσάνια), που είναι πλούσιοι σε στυφές και πικρές τανίνες, άρα ανεπιθύμητοι για το τελικό προϊόν.

3.1.2. ΕΚΘΛΙΨΗ

Από το εκραγιστήριο στο θλιπτήριο, όπου οι ράγες δέχονται μια μικρή πίεση, η οποία συντελεί στο σχίσιμό τους. Η έκθλιψη των ραγών προετοιμάζει το έδαφος για το πιεστήριο, καθώς το σχίσιμο τους θα επιτρέψει την ευκολότερη εκροή του χυμού κατά τη φάση της πίεσης.

3.1.3. ΚΡΥΟΕΚΧΥΛΙΣΗ

Όταν η ποιότητα των σταφυλιών το επιτρέπει, ο χυμός αφήνεται για μερικές ώρες σε χαμηλή θερμοκρασία (<10 °C) με τις φλούδες, με σκοπό να εμπλουτιστεί αρωματικά και γευστικά. Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής προϋποθέτει την ύπαρξη δεξαμενών με αποτελεσματικό σύστημα ψύξης, καθώς η άνοδος της θερμοκρασίας την ώρα της συμπαραμονής χυμού και φλοιών μπορεί να αποβεί μοιραία για το κρασί.

3.1.4. ΠΙΕΣΗ

Σύγχρονα πιεστήρια, η λειτουργία των οποίων βασίζεται στο γέμισμα μιας φούσκα που βρίσκεται στο εσωτερικό τους με αέρα ή νερό, εξασφαλίζουν ήπιες πιέσεις στο σταφύλι, προστατεύοντας το από τις χρωστικές της φλούδας, οι οποίες σε καμία περίπτωση δεν πρέπει να περάσουν στο μούστο. Το ποσοστό του χυμού που λαμβάνεται από κάθε γέμισμα του πιεστηρίου εξαρτάται από την ποικιλία, την κατάσταση των σταφυλιών και το είδος του κρασιού που ο οινοποιός επιδιώκει να παρασκευάσει. Συνήθως οι οινολόγοι δεν εφαρμόζουν μεγάλες πιέσεις στα σταφύλια, παίρνοντας μόνο το πρόρρωγο, το αρχικό δηλαδή μέρος του χυμού, που εκρέει από το πιεστήριο (Κωνσταντίνου, 2006).

3.1.5. ΑΠΟΛΑΣΠΩΣΗ

Πριν το ξεκίνημα της αλκοολικής ζύμωσης, το γλεύκος (μούστος) αφήνεται σε χαμηλή θερμοκρασία μέσα στην ανοξειδωτή δεξαμενή για περίπου 24 ώρες, για να κατακάτσουν με τη βοήθεια της βαρύτητας οι λάσπες και όλες οι υπόλοιπες ακαθαρσίες που υπάρχουν σ' αυτό. Τα κρασιά που προέρχονται απ απολασπωμένους μούστους είναι πιο καθαρά, με πιο σταθερό και λιγότερο ευαίσθητο στις οξειδώσεις χρώμα.

3.1.6. ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΖΥΜΕΣ

Έτοιμες ζύμες που κυκλοφορούν στο εμπόριο δίνουν πολλές φορές τη θέση τους στις φυσικές, συντελώντας σ' ένα πιο ασφαλές και εν πολλοίς αναμενόμενο αποτέλεσμα. Διαφορετικά στελέχη ζυμομυκήτων απευθύνονται σε διαφορετικά είδη κρασιών ή διαφορετικά είδη κρασοστάφυλων (Κωνσταντίνου, 2006).

3.1.7. ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΓΛΕΥΚΟΥΣ

Παρόλο που η ισορροπία του μούστου θα πρέπει να ρυθμίζεται στο αμπέλι, πολλές φορές προκύπτει η ανάγκη για διόρθωση της, ιδιαίτερα όταν ακραία καιρικά φαινόμενα οδηγούν σε βιαστική, υπερβολική ή ατελή ωρίμανση των σταφυλιών. Στα ξηροθερμικά κλίματα προκύπτει συνήθως η ανάγκη για αύξηση της οξύτητας του γλεύκους, η οποία μειώνεται

κατά τη διάρκεια του κύκλου ωρίμανσης των σταφυλιών. Για την αύξηση της χρησιμοποιείται συνήθως τρυγικό οξύ, το οποίο προστίθεται στο μούστο πριν ή κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Λίγα γραμμάρια τρυγικού οξέος περισσότερα απ'όσα απαιτούνται και το κρασί θα αρχίσει να πικρίζει, θυμίζοντας πως οι ισορροπίες στην οينوποίηση είναι πάντοτε πολύ λεπτές. Ακριβώς η αντίθετη διαδικασία ακολουθείται στα πιο ψυχρά κλίματα, στα οποία οι αμπελουργοί αντιμετωπίζουν πρόβλημα με την ωρίμανση των σταφύλι λόγω της ανεπαρκούς ηλιοφάνειας. Στην περίπτωση αυτή επιδιώκεται από τους οινοποιούς η αύξηση του τελικού αλκοολικού τίτλου του κρασιού, η οποία επιτυγχάνεται με την προσθήκη ζάχαρης στο μούστο, κατά το ξεκίνημα της αλκοολικής ζύμωσης. Σκοπός της προσθήκης αυτής, μια διαδικασία που καλείται “chaptalisation”, είναι μόνο η αύξηση του οινοπνεύματος, η οποία θα συμβάλει στη γευστική ισορροπία του κρασιού, και όχι η αύξηση της γλυκύτητας του, αφού όλη η ζάχαρη θα μετατραπεί από τις ζύμες σε αλκοόλη(Κωνσταντίνου,2006).

3.1.8. ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ

Τα λευκά κρασιά οينوποιούνται συνήθως σε ανοξειδωτες δεξαμενές, με σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας. Η διατήρηση της θερμοκρασίας ζύμωσης σε χαμηλά επίπεδα, μέχρι 18 °C, είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν στην απώλεια των πρωτογενών αρωμάτων του κρασιού , αλλά και στη μείωση της φρεσκάδα του. Κάποια κρασιά οينوποιούνται σε καινούργια δρύινα βαρέλια, μέσα στα οποία ωριμάζουν για 4-6 μήνες μετά την ολοκλήρωση της ζύμωσης. Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης τους στο βαρέλι λαμβάνει χώρα η διαδικασία “batonnage”, δηλαδή το ανακάτεμα του κρασιού με τις οινολάσπες και τις ζύμες, με σκοπό την αύξηση του αρωματικού και γευστικού του πλούτου. Οι ζύμες και γενικότερα οι οινολάσπες προστατεύουν το κρασί από τις οξειδώσεις, διατηρώντας το φρέσκο και ζωντανό(Κωνσταντίνου,2006).

3.1.9. ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΣΕ ΔΡΥΙΝΑ ΒΑΡΕΛΙΑ (ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΠΑΛΑΙΩΣΗ)

Κάποια λευκά κρασιά, όπως προαναφέρθηκε, ζυμώνονται και ωριμάζουν σε δρύινα βαρέλια. Η εντός του βαρελιού ζύμωση δημιουργεί ένα στρώμα οινολασπών, που αποτελείται από νεκρά κύτταρα ζυμών και μικρά κομματάκια σταφυλιού. Η παραμονή του κρασιού πάνω στους οινολάσπες το εμπλουτίζει αρωματικά και γευστικά, ενισχύοντας ταυτόχρονα την ικανότητα του να παλαιώσει. Αυτό συμβαίνει λόγω του φαινομένου της

αυτόλυσης των ζυμών, που οδηγεί στην απελευθέρωση διαφόρων ευεργετικών για το κρασί ουσιών.

3.1.10. ΜΗΛΙΚΟΓΑΛΑΚΤΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ

Συχνά αναφέρεται ως «μηλογαλακτική ζύμωση», από το ξενικό “malolactic fermentation”, ορθότερη, όμως, είναι η χρησιμοποίηση του όρου «μηλικογαλακτική ζύμωση», αφού κατά τη διάρκεια της το δριμύ στη γέυση μηλικό οξύ μετατρέπεται από τα γαλακτικά βακτήρια που υπάρχουν ή προστίθενται στο κρασί σε γαλακτικό οξύ, που είναι σαφώς πιο μαλακό και ήπιο. Η μηλικογαλακτική ζύμωση μειώνει την οξύτητα του κρασιού, συμβάλλοντας στην γευστικότητα του.

3.1.11. ΜΕΤΑΓΓΙΣΗ

Μετά το πέρας της αλκοολικής ζύμωσης, τα κρασιά αφήνονται να ησυχάσουν για μερικές μέρες και στη συνέχεια μεταγγίζονται σε καθαρές δεξαμενές, με σκοπό να διαχωριστούν από τις οινολάσπες (Κωνσταντίνου, 2006).

3.1.12. ΑΝΑΜΕΙΞΕΙΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ

Κάθε δεξαμενή έχει το δικό της αρωματικό και γευστικό χαρακτήρα, έστω κι αν περιέχει κρασί της ίδιας ποικιλίας με αυτό που περιέχουν οι υπόλοιπες. Πιθανώς μία (η περισσότερες) από αυτές να έχει κάποιο ελάττωμα, το οποίο απαιτεί την απόρριψη της από το τελικό χαρμάνι. Όσες διαθέτουν την απαιτούμενη ποιότητα θα αναμειχθούν μεταξύ τους, μετά από πολλά χαρμάνια που θα κάνει ο οινολόγος, για να αποφασίσει ποιο απ' όλα αναδεικνύει καλύτερα το κρασί.

3.1.13. ΤΡΥΓΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Μέσα στο κρασί υπάρχουν σε διαλυμένη μορφή κάποια τρυγικά άλατα, που προέρχονται από το σταφύλι. Τα τρυγικά αυτά άλατα, παρόλο που είναι άοσμα, άγευστα και παντελώς αβλαβή, δεν παύουν να αποτελούν ένα οπτικό μειονέκτημα, συνεπώς θα πρέπει να απομακρυνθούν από τον οίνο. Με τη μείωση της θερμοκρασίας του κρασιού κάτω από τους 0 °C τα άλατα λαμβάνουν αδιάλυτη μορφή, καθιζάνουν και απομακρύνονται έτσι από τον οίνο, με μια μετάγγιση από το πάνω μέρος της δεξαμενής (Κωνσταντίνου, 2006).

3.1.14. ΠΡΩΤΕΪΝΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Τα λευκά κρασιά που ζυμώθηκαν και ωρίμασαν σε δρύινα βαρέλια θα διαυγαστούν, θα αποκτήσουν δηλαδή χρωματική διαύγεια και σταθερότητα, με φυσικό τρόπο, μέσα στο ίδιο το βαρέλι. Τα υπόλοιπα θα αποφύγουν κάθε κίνδυνο θολώματος ή ιζήματος μέσω της

απομάκρυνσης των πρωτεϊνών τους, συνήθως με την προσθήκη μπετονίτη, ο οποίος με την είσοδο του στο κρασί θα συσσωματώσει όλα τα εν αιώρηση σωματίδια πρωτεΐνης, τα οποία έτσι καθιζάνουν στον πάτο της δεξαμενής. Μια μετάγγιση από το άνω μέρος της δεξαμενής θα απαλλάξει πλέον το κρασί από τον κίνδυνο θολώματος ή εμφάνιση ανεπιθύμητου ιζήματος.

3.1.15. ΦΙΛΤΡΑΡΙΣΜΑ

Με το φιλτράρισμα απομακρύνονται από το κρασί και οι τελευταίες ανεπιθύμητες ουσίες (ζύμες, βακτήρια, ιζήματα κ.α.), οι οποίες μπορεί να πλήξουν την εμφάνιση ή την σταθερότητα του μετά την εμφιάλωση.

3.1.16. ΕΜΦΙΑΛΩΣΗ

Τα περισσότερα λευκά δεξαμενής εμφιαλώνονται μερικούς μήνες μετά την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης, σε αντίθεση με τα ομόχρωμα τους που ωριμάζουν σε δρύινα βαρέλια, η εμφιάλωση των οποίων καθυστερεί συνήθως για άλλους 6-8 μήνες (Κωνσταντίνου, 2006).

3.2 ΕΡΥΘΡΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ

Οι διαφορές ανάμεσα στη λευκή και την ερυθρή οινοποίηση είναι πολλές, η πιο σημαντική όμως, είναι η συμπαραμονή των φλοιών, των κουκουτσιών και του χυμού στη δεξαμενή ζύμωσης για κάποιες ημέρες, που οδηγεί στην εκχύλιση (απελευθέρωση) των χρωστικών του σταφυλιού.

Στην ερυθρή οινοποίηση δεν χρησιμοποιείται μόνο ο χυμός της ρόγας, όπως στη περίπτωση της λευκής, αλλά ολόκληρη η ράγα με ό,τι αυτή περιέχει: φλούδα, κουκούτσια, χυμό. Αυτός είναι και ο κύριος λόγος για τον οποίο ο τρύγος των ερυθρών ποικιλιών οινάμπελου προσλαμβάνει μεγαλύτερες διαστάσεις σε σχέση με το τρύγο των λευκών ποικιλιών, αφού στον ερυθρό τρύγο η ποσότητα σακχάρων (και η αναλογία τους ως προς τα οξέα) δεν είναι η μοναδική παράμετρος με βάση την οποία θα αποφασιστεί η έναρξη της συγκομιδής των σταφυλιών. Εξίσου σημαντική παράμετρος στην απόφαση για το ξεκίνημα του τρύγου είναι και η ωρίμανση των φαινολικών συστατικών της ρόγας, η ποιότητα δηλαδή των τανινών που βρίσκονται στη φλούδα και στα κουκούτσια. Το κόκκινο κρασί περιέχει μεγάλες ποσότητες φαινολικών συστατικών που προέρχονται από

τα σταφύλια, ιδιαίτερα στα στέμφυλα , τα οποία απομακρύνονται κατά τη διάρκεια της οινοποίησης του κρασιού (Singleton και συν. 1982).

3.2.1. ΑΠΟΒΟΣΤΡΥΧΩΣΗ

Η απομάκρυνση των βοστρύχων (κοτσανιών) είναι, όπως και στη λευκή οινοποίηση, το πρώτο βήμα του οινοποιού, αν και σε κάποιες πιο ψυχρές περιοχές, όπως η Βουργουνδία, οι βόστρυχοι δεν απομακρύνονται από μερικούς παραγωγούς. Οι άγουρες και δριμείες, στις περισσότερες περιπτώσεις, τανίνες των βοστρύχων είναι σίγουρα ανεπιθύμητες, καθώς δεν έχουν καμία ποσοτική σχέση με τις αντίστοιχες τανίνες που βρίσκονται στους φλοιούς και στα κουκούτσια.

3.2.2. ΕΚΘΛΙΨΗ

Η έκθλιψη των σταφυλιών, αμέσως μετά την αποβοστρύχωσή τους, θα πρέπει να γίνει με πολλή προσοχή, αφού το ζητούμενο για τον οινοποιό είναι το σχίσσιμο των ραγών και όχι η συντριβή τους, η οποία θα οδηγούσε το σπάσιμο των κουκουτσιών και στην απελευθέρωση των εξαιρετικά πικρών ελαίων που περιέχουν (Κωνσταντίνου,2006).

3.2.3. ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΓΛΕΥΚΟΥΣ

Η διόρθωση της σύστασης του γλεύκους είναι μια πρακτική που ακολουθείται και στην περίπτωση της ερυθρής οινοποίησης. Ανάλογα με τις ανάγκες κάθε αμπελουργικής περιοχής ή με τις ανάγκες που δημιουργούν οι κλιματολογικές συνθήκες μιας συγκεκριμένης χρονιάς, απαιτείται η αύξηση της οξύτητας, με προσθήκη τρυγικού οξέος, ή του αλκοολικού τίτλου, με προσθήκη ζάχαρης στον μούστο.

3.2.4. ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΖΥΜΕΣ

Επιλεγμένα στελέχη ζυμομυκήτων επιστρατεύονται από τους οινοποιούς και στην ερυθρή οινοποίηση, με σκοπό τον έλεγχο του ρυθμού της αλκοολικής ζύμωσης, αλλά και της ποιότητας του τελικού αποτελέσματος (Κωνσταντίνου,2006).

3.2.5. ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ

Κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης των ερυθρών οίνων, που συνήθως πραγματοποιείται σε θερμοκρασία που δεν υπερβαίνει τους 30, δεν μετατρέπονται απλώς τα σάκχαρα από τις ζύμες σε αλκοόλη, αλλά τελείται την ίδια ώρα και η διαδικασία της εκχύλισης. Η εκχύλιση συντελείται όταν ο χυμός της ρόγας βρεθεί στην ίδια δεξαμενή με τους φλοιούς και τα κουκούτσια. Στους φλοιούς, αλλά και στα κουκούτσια, βρίσκονται οι χρωστικές (ανθοκυάνες και τανίνες) του σταφυλιού, οι οποίες θα αρχίσουν να

εκχυλίζονται και να περνούν στο χυμό όταν βρεθούν μαζί του σε μια δεξαμενή. Πρώτες θα εκχυλιστούν οι ανθοκυανίνες, που είναι πιο υδατοδιαλυτές, προτού αρχίσουν, με την πρόοδο της αλκοολικής ζύμωσης, να εκχυλίζονται και οι τανίνες, που απαιτούν την παρουσία οينوπνεύματος και αυξημένης θερμοκρασίας για να διαλυθούν και να περάσουν στο κρασί.

Η εκχύλιση υποβοηθείται και εντείνεται μέσω της ανακύκλωσης του μούστο, ο οποίος αντλείται από το κάτω μέρος της ανοξειδωτής δεξαμενής για να ανακυκλωθεί από το άνω μέρος, διαβρέχοντας με αυτό τον τρόπο τα στέμφυλα (φλούδες, κουκούτσια), τα οποία περιέχουν τα φαινολικά συστατικά της ράγας. Η διάρκεια της εκχύλισης εξαρτάται από τον τύπο του παραγόμενου κρασιού. Αν το κρασί πρόκειται να είναι ροζέ, η εκχύλιση θα διακοπεί, θα διαχωριστούν δηλαδή τα στέμφυλα από τον μούστο, μέσω μετάγγισης, μετά από μερικές ώρες, συνήθως 12-24, με σκοπό το χρώμα να παραμείνει ρόδινο, λόγω της περιορισμένης εκχύλισης χρωστικών από τις φλούδες. Αν ο σκοπός του οινοποιού είναι να παρασκευάσει ένα ελαφρύ ερυθρό κρασί, η εκχύλιση θα διαρκέσει για τρεις έως πέντε ημέρες. Αν πάλι επιθυμεί να φτιάξει ένα εξαιρετικό κρασί βαθιάς παλαιώσης, από ικανά να το γεννήσουν σταφύλια, η εκχύλιση μπορεί να κρατήσει από μια εβδομάδα έως ένα μήνα, ανάλογα με την ποικιλία ουναμπέλου και την εν γένει ποιότητά της. Στην περίπτωση αυτή η εκχύλιση θα είναι και μεταζυμωτική, αφού η αλκοολική ζύμωση των περισσότερων ερυθρών οίνων διαρκεί μία περίπου εβδομάδα. Η μεταζυμωτική εκχύλιση εμπλουτίζει το κρασί σε σώμα και τανινικό δυναμικό, απαιτεί όμως μεγάλη προσοχή και εμπειρία εκ μέρους του οινοποιού, για αποφυγή υπερβολών που μπορούν να αποβούν καταστρεπτικές για τον οίνο (Κωνσταντίνου,2006).

3.2.6. ΠΙΕΣΗ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ

Μετά την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης, τα στέμφυλα της δεξαμενής οδηγούνται στο πιεστήριο, απ' όπου θα προκύψει το λεγόμενο «κρασί πίεσης». Το κρασί πίεσης δεν αναμειγνύεται με το υπόλοιπο κρασί, καθώς είναι πάντοτε πιο επιθετικό και ακατέργαστο, μια μικρή όμως συμμετοχή του στο τελικό χαρμάνι μπορεί να ενισχύσει τόσο τη γεύση όσο και τις δυνατότητες παλαιώσης του οίνου.

3.2.7. ΜΗΛΙΚΟΓΑΛΑΚΤΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ

Η μηλικογαλακτική ζύμωση είναι μια συνήθης πρακτική για όλα τα κόκκινα κρασιά παλαιώσης, καθώς το τραχύ στη γεύση μηλικό οξύ «συγκρούεται» γευστικά με τις

ταννίνες. Εξαιρούνται, βεβαίως, της διαδικασίας όλα τα ελαφριά και φρουτώδη κόκκινα κρασιά, που προορίζονται για άμεση κατανάλωση (Κωνσταντίνου, 2006).

3.2.8. ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΣΕ ΔΡΥΙΝΑ ΒΑΡΕΛΙΑ (ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΠΑΛΑΙΩΣΗ)

Κάποια κόκκινα κρασιά, που συνήθως προορίζονται για παλαίωση, περνούν μερικούς μήνες της ζωής τους (12-24) σε δρύινο βαρέλι. Μέσα σ' αυτό το σπίτι το κρασί θα ησυχάσει, θα ωριμάσει αργά και σταθερά, υποβοηθούμενο από το λιγυστό οξυγόνο που σιγά σιγά περνά από τους μικροσκοπικούς πόρους του ξύλου. Μέσα στο βαρέλι το κρασί θα αφήσει, ακόμα, ό,τι παραπανίσιο κουβαλά από την οينوποίηση, θα στρογγυλέψει, θα σμιλευτεί, θα μαλακώσει και, φυσικά, θα αρωματιστεί από αρώματα ξύλου, βανίλιας, καπνού και μπαχαρικών, μια και η δρυς είναι πλούσια σε αρωματικές ενώσεις.

3.2.9. ΜΕΤΑΓΓΙΣΗ

Η μετάγγιση του κρασιού, μετά την αλκοολική ζύμωση, σε τακτά χρονικά διαστήματα, είτε από δεξαμενή σε δεξαμενή είτε από βαρέλι σε βαρέλι, είναι μια απαραίτητη πρακτική για όλα τα ερυθρά κρασιά υψηλών απαιτήσεων, η οποία αποσκοπεί στο φυσικό καθαρισμό τους.

3.2.10. ΑΝΑΜΕΙΞΕΙΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ

Ανάλογα με τον τύπο του κρασιού που ο οينوποιός επιδιώκει να φτιάξει, οι διάφορες δεξαμενές αναμειγνύονται, για να προσεγγίσουν το αρωματικό και γευστικό βέλτιστο.

3.2.11. ΚΟΛΛΑΡΙΣΜΑ

Το ασπράδι αυγών θεωρείται από τη μεγάλη πλειοψηφία των οينوποιών το καλύτερο υλικό για το κολλάρισμα των ερυθρών οινών. Δύο μέχρι πέντε ασπράδια για κάθε δρύινο βαρέλι των 225 λίτρων είναι αρκετά για να διαυγάσουν το κρασί και να απομακρύνουν ένα μέρος των τανινών του. Όσο πιο πολλά ασπράδια μπαίνουν στο κρασί τόσο περισσότερες τανίνες απομακρύνονται. Έναν με δύο μήνες μετά την είσοδο των ασπραδιών στο κρασί, πραγματοποιείται μετάγγιση σε καθαρό βαρέλι ή δεξαμενή (Κωνσταντίνου, 2006).

3.2.12. ΦΙΛΤΡΑΡΙΣΜΑ

Τα περισσότερα ερυθρά κρασιά υπόκεινται σε τρυγική σταθεροποίηση, πριν από το φιλτράρισμα και την εμφιάλωση, αν και όσα προορίζονται για μακρά παλαίωση δεν υποβάλλονται στη κατεργασία αυτή. Το φιλτράρισμα απομακρύνει από το κρασί τα τελευταία ανεπιθύμητα συστατικά, λίγο πριν την εμφιάλωση. Κάποια, ωστόσο, ερυθρά κρασιά δεν περνούν από φιλτράρισμα, καθώς οι οينوποιοί επιθυμούν να κρατήσουν

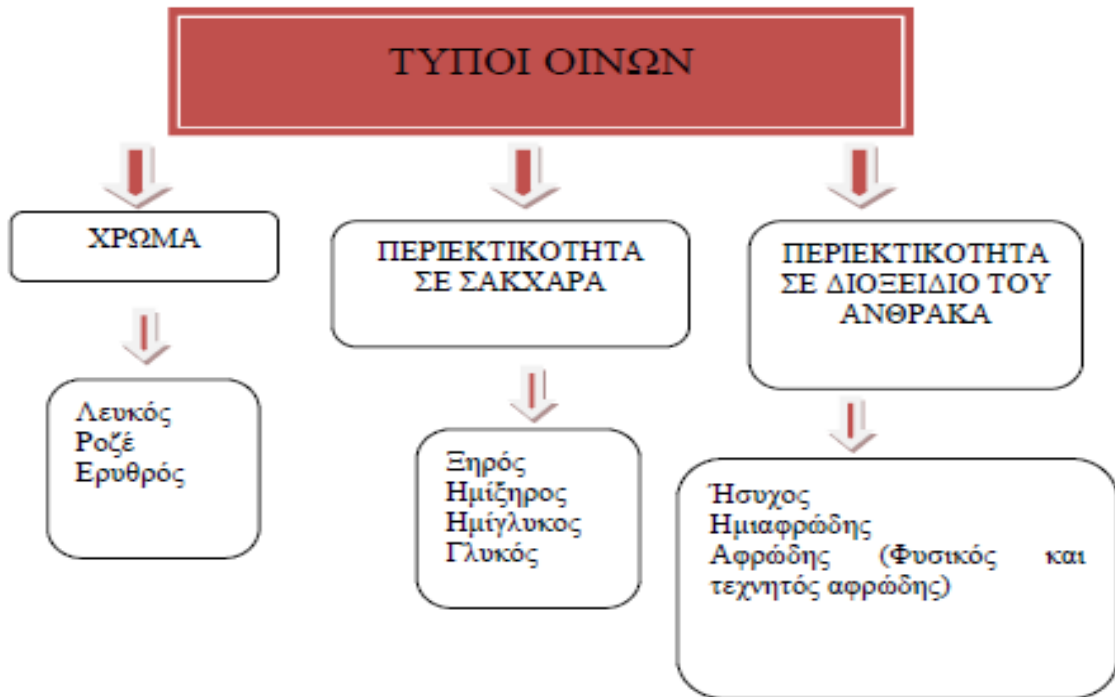
αμείωτο τον αρωματικό και γευστικό τους πλούτο, ο οποίος μειώνεται από ένα φιλτράρισμα, όσο απαλό και αν είναι αυτό. Στην περίπτωση αυτή, η πτώση μια λογική ποσότητας κατακαθιού από τη φιάλη δεν πρέπει να μας ξενίσει, καθώς το κατακάθι αυτό θα αποτελείται, εν μέρει, από τις χρωστικές του κρασιού, που δεν απομακρύνθηκαν μέσω της διαδικασία του φιλτραρίσματος (Κωνσταντίνου,2006).

3.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΚΡΑΣΙΟΥ

Την προσωπικότητα και τον ξεχωριστό χαρακτήρα του κάθε κρασιού, μπορεί να τα επηρεάζουν και να τα διαμορφώνουν ποικίλοι παράγοντες, όπως είναι η ποικιλία των σταφυλιών που θα χρησιμοποιηθεί, το κλίμα που θα επικρατεί στην περιοχή που θα γίνει η καλλιέργεια, ο χρόνος του τρύγου, ο τεχνικές με τις οποίες θα πραγματοποιηθεί η οινοποίηση και τέλος, η διαδικασία και ο τρόπος συντήρησης τους. Επομένως, μόνο με την δοκιμή, μπορεί να επιτευχθεί η πιο σωστή κατηγοριοποίηση των ποικιλιών των οίνων και για να συμβεί αυτό, απαραίτητοι γνώμονες και καθοδηγητές μας, είναι η γεύση, η όραση και η όσφρησή μας.

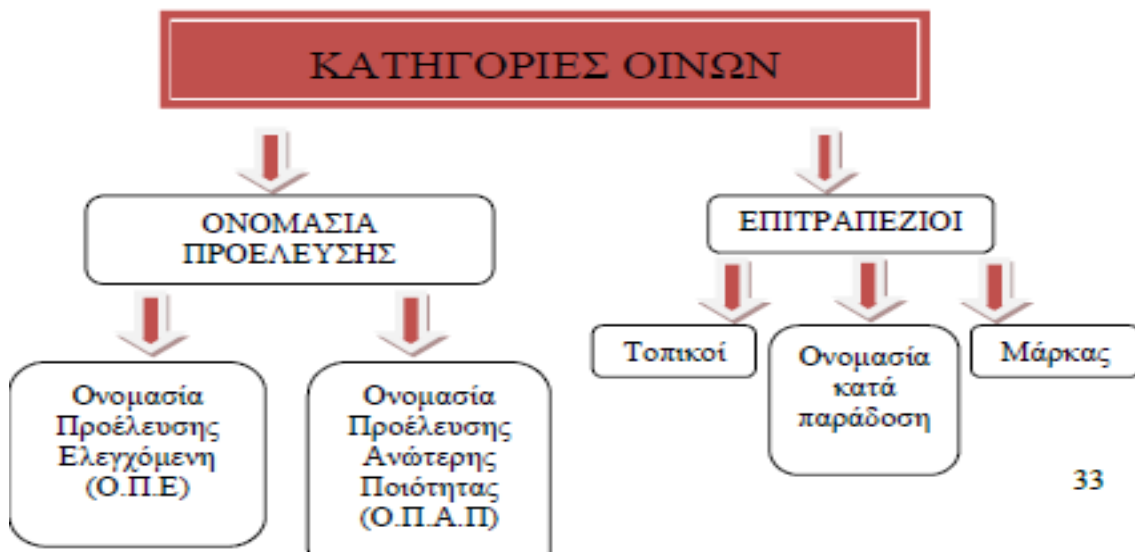
Ο ελληνικός αμπελώνας, αναγνωρίζεται ως ο αρχαιότερος παγκοσμίως με ιστορία και συνέχεια. Στην χώρα μας η αμπελοκαλλιέργεια καταλαμβάνει 1,3 εκατομμύρια στρέμματα, από τα οποία το 48% περίπου κατέχει η οινάμπελος. Στις μέρες μας καλλιεργούνται στην Ελλάδα πολλές ποικιλίες, εκ των οποίων οι πιο πολλές είναι γηγενείς, δηλαδή η καταγωγή τους σε ορισμένες περιοχές προέρχεται από τα βάθη των αιώνων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι με την πάροδο των ετών ο ελληνικός αμπελώνας εμπλουτίστηκε και με άλλες ποικιλίες, νέες ή βελτιωμένες, ενώ βελτίωσε και τις αποδόσεις του. Η μεγάλη αυτή ποικιλία οιναμπέλων δίνει πληθώρα κρασιών, τα οποία έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά, και με βάση αυτά διακρίνονται ανάλογα με το χρώμα, την γλυκύτητα, την περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα, κ.ά., με βάση το παρακάτω σχήμα:

Πίνακας 2. Τύποι οινών (Ροδόπουλος Γ. & Νικολουδάκης Δ., 2006)



Μια άλλη διάκριση η οποία προσδιορίζεται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και υιοθετείται και από την ελληνική, διαχωρίζει τα κρασιά σε δυο βασικές κατηγορίες: στους Οίνους Ποιότητας Παραγόμενους σε Καθορισμένη Περιοχή (V.Q.P.R.D.) και στα Επιτραπέζια κρασιά.

Πίνακας 3. Κατηγορίες οινών (Ροδόπουλος Γ. & Νικολουδάκης Δ., 2006)



Ειδικότερα, τα κρασιά V.Q.P.R.D., χωρίζονται σε κρασιά Ονομασίας Προέλευσης Ανώτερης Ποιότητας (Ο.Π.Α.Π.), και σε κρασιά Ονομασίας Προέλευσης Ελεγχόμενης (Ο.Π.Ε.). Λέγοντας Ονομασία Προέλευσης εννοούμε το τοπωνύμιο, που αναγνωρίζεται ως κοινόχρηστο εμπορικό όνομα των κρασιών μιας περιοχής, όταν αυτά ικανοποιούν συγκεκριμένους όρους, που προσδιορίζουν, όπως:

- ❖ την ζώνη παραγωγής του κρασιού
- ❖ την ποικιλιακή σύνθεση των αμπελώνων
- ❖ τις καλλιεργητικές τεχνικές
- ❖ τις μεθόδους οινοποίησης
- ❖ τον ελάχιστο αλκοολικό τίτλο
- ❖ την στρεμματική απόδοση

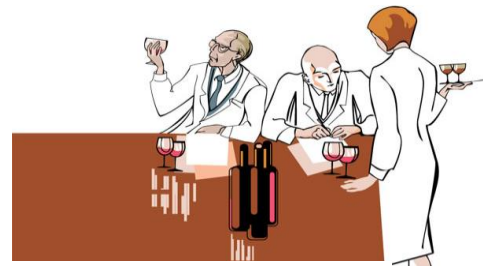
Οι Οίνοι Ποιότητας Παραγόμενοι σε Καθορισμένη Περιοχή (V.Q.P.R.D.) έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- ❖ Προέρχονται από συγκεκριμένη περιοχή μέσα στην οποία καλλιεργείται η συγκεκριμένη ποικιλία αμπέλου και από την οποία παράγεται το κρασί της κάθε περιοχής που φέρει και το όνομα της.
- ❖ Παράγονται από ποικιλίες της περιοχής, που δίνουν κρασιά υψηλής ποιότητας.
- ❖ Έχουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και δική τους προσωπικότητα, που οφείλεται στο οικοσύστημα της περιοχής δηλαδή στις κλιματολογικές συνθήκες, στον τόπο παραγωγής κ.ά..
- ❖ Έχουν συγκεκριμένη μέθοδο παραγωγής και επεξεργασίας.
- ❖ Τα κρασιά ωριμάζουν υπό ειδικές συνθήκες αξιοποιώντας όλα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους(Ροδόπουλος Γ & Νικολουδάκης 2006)

Η Ελλάδα παράγει μεγάλη ποικιλία προϊόντων, τα οποία χαρακτηρίζονται ως προϊόντα με προστατευμένη ονομασία προέλευσης ή προστατευμένης γεωγραφικής ένδειξης. Τα προϊόντα αυτά παράγονται σε συγκεκριμένες περιοχές και η Ελλάδα έχει καταφέρει να τα κατοχυρώσει ως παραγόμενα συγκεκριμένων περιοχών. Τα προϊόντα αυτά χαρακτηρίζονται για την ποιότητα και την αγνότητα των τοπικών παραγωγών, σε αντίθεση με τα προϊόντα, που παράγονται από βιομηχανίες μαζικά και με περιορισμένη ποιότητα. Η Ελλάδα είναι η γενέτειρα του πρώτου οίνου Ο.Π.Α.Π. (Ονομασία Προέλευσης Ανωτέρας Ποιότητας) και πιο συγκεκριμένα τα κρασιά της Χίου και της Θάσου ήταν αυτά που πήραν

αυτόν τον τίτλο καθότι είναι το πιο γνωστό από αρχαιοτάτων χρόνων (Τσακίρης, 2008; Τσακίρης, 1996; Τουλάκης και Τσομπανίδης, 2014). Για λόγους ιστορικούς και κοινωνικούς, αλλά και εξαιτίας φυσικών καταστροφών, η τέχνη της οινοποιίας δεν αναπτύχθηκε απ' τα μέσα του 19ου αιώνα μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1960. Από το 1960 και έπειτα οι αρχαίες παραδόσεις της οινοποιίας αναβίωσαν και πλέον στις μέρες μας υπάρχουν πολλά εξαιρετικά ελληνικά κρασιά, που παράγονται σε όλη τη χώρα. Τα ελληνικά κρασιά χωρίζονται σε 4 κατηγορίες (Κέντρο Ερευνών Παν Πειραιώς, 2005):

- Οίνος με ονομασία προελεύσεως ελεγχόμενη: Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται γλυκά κρασιά, όπως η Μαυροδάφνη της Κεφαλονιάς και της Πάτρας, το Μοσχάτο της Πάτρας, της Λήμνου, της Κεφαλονιάς, της Ρόδου καθώς και το Γλυκό της Σάμου
- Οίνος με ονομασία προελεύσεως ανωτέρας ποιότητας: Περιλαμβάνει τα καλύτερα κρασιά της Ελλάδας. Υπάρχουν 20 περιοχές ως τώρα που έχουν δικαίωμα Ονομασίας Προέλευσης. Στα Ιόνια νησιά, υπάρχει το Ρόμπολα Κεφαλονιάς και στα νησιά της Πάρου, της Λήμνου, της Ρόδου και της Σαντορίνης, υπάρχουν το Πάρος, το Λήμνος, το Ρόδος και το Σαντορίνη, αντίστοιχα.
- Οίνος τοπικός: Περιλαμβάνονται κρασιά με ευχάριστες γεύσεις για τον λάτρη του κρασιού.
- Οίνος επιτραπέζιος: Περιλαμβάνονται κρασιά με ευχάριστες γεύσεις για τον λάτρη του κρασιού.



Εικόνα 5: Μόνο με την δοκιμή, μπορεί να επιτευχθεί η σωστή κατηγοριοποίηση των ποικιλιών των οίνων.

Μία επιπρόσθετη κατηγοριοποίηση των κρασιών, που

κυκλοφορούν στην Ελλάδα, ανάλογα κυρίως την γλυκύτητα των μούστων, που μπορεί να

μετρηθεί κατά την διαδικασία της συγκομιδής, αν και στην πράξη καθορίζεται από το ποσό των αζύμωντων σακχάρων, που παραμένουν στο κρασί, μετά από την ζύμωση, είναι και η ακόλουθη:

- ✓ Ξηρά: Είναι αυτά τα κρασιά, στα οποία η περιεκτικότητα των σακχάρων τους, είναι <1%, με αλκοολικούς βαθμούς >9% vol και με οξύτητα προσδιορισμένη σε τρυγικό οξύ από 3% έως και 7%.

- ✓ Φυσικός Γλυκά: Είναι κρασιά, προερχόμενα από την ζύμωση του μούστου, ο οποίος είναι πλούσιος (με υψηλή περιεκτικότητα) σε διάφορα σάκχαρα, όπου η αναλογία τους στο σύνολο πρέπει να είναι >50% και έχουν αλκοολικούς βαθμούς >13% volt.
- ✓ Ενδυναμωμένα: Είναι κρασιά, που παρασκευάζονται με την προσθήκη του αποστάγματος του κρασιού ή της αλκοόλης, αλλά και με ώριμα υπέρ του δέοντος, λιαστά σταφύλια, και τον μούστο αυτών, ή με κρασί με αλκοολικό τίτλο ίσο με 12% volt, και δημιουργούν στο τέλος ένα τελικό προϊόν, που θα έχει αλκοολικούς βαθμούς από 15% έως 22% volt.
- ✓ Ενισχυμένα: Είναι κρασιά, τα οποία παρασκευάζονται από την προσθήκη είτε αποστάγματος κρασιού είτε αλκοόλης σε μούστο είτε κρασιού με φυσικό αλκοολικό τίτλο $\geq 14\%$ volt, έτσι ώστε να παραχθεί τελικά, ένα τελικό προϊόν, που θα έχει αλκοολικούς βαθμούς από 15% έως 22% volt. Σε αυτή την κατηγορία, διακρίνουμε δύο υποκατηγορίες, που είναι τα γλυκά ενισχυμένα και τα ξηρά ενισχυμένα.
- ✓ Μιστέλια: Είναι τα κρασιά, τα οποία παρασκευάζονται με την προσθήκη αποστάγματος κρασιού ή αλκοόλης σε μούστο, που δεν έχει, όμως, υποστεί ζύμωση και ο οποίος, έχει μέγιστο αλκοολικό βαθμό 1%, διαμορφώνοντας ένα τελικό προϊόν, που θα έχει αλκοολικό τίτλο ίσο με 15% έως 21% volt.

Στην Ελλάδα υπάρχουν 27 κρασιά V.Q.P.R.D., από τα οποία τα 19 είναι Ο.Π.Α.Π. και τα υπόλοιπα είναι Ο.Π.Ε. Τα Επιτραπέζια κρασιά, προέρχονται από περιοχές των οποίων το κλίμα, το έδαφος και οι καλλιεργούμενες ποικιλίες αμπέλου δεν θεωρούνται κατάλληλα για την παραγωγή κρασιών Ονομασίας Προέλευσης. Στην κατηγορία αυτή υπάρχουν οι τοπικοί οίνοι, οι οίνοι ονομασίας κατά παράδοση και τα κρασιά μάρκας. Πιο συγκεκριμένα, οι τοπικοί οίνοι αποτελούν μια νέα κατηγορία κρασιών, τα οποία παράγονται σε συγκεκριμένες περιοχές ή γεωγραφικά διαμερίσματα και κυκλοφορούν στην αγορά με γεωγραφική ένδειξη παραγωγής. Στην κατηγορία των οίνων ονομασίας κατά παράδοση, περιλαμβάνονται τα κρασιά εκείνα, το όνομα των οποίων χρησιμοποιείται αποκλειστικά για το χαρακτηρισμό προϊόντων, που παράγονται μόνο σε μια περιοχή ή χώρα.. Ως κρασιά μάρκας, είναι όλα τα κρασιά, που κυκλοφορούν στην αγορά με εμπορικές ονομασίες, και τα οποία έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, που ορίζονται

από τον οινοποιό, χωρίς να υπάγονται σε άλλη κατηγορία ταυτόχρονα. (Ροδόπουλος Γ. & Νικολουδάκης Δ., 2006).

Τέλος για τα κρασιά τα οποία δέχονται παλαίωση, η οποία βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα τους, υπάρχουν ειδικές ενδείξεις, ανάλογα με την κατηγορία κρασιού, καθώς και τον χρόνο και την μέθοδο παλαίωσής τους. Για τα V.Q.P.R.D. έχουν νομοθετηθεί οι ενδείξεις Reserve και Grande Reserve. Το Reserve αναφέρεται σε κρασιά, που έχουν παλαιωθεί σε ξύλινα βαρέλια και φιάλες, τα μεν λευκά δύο χρόνια συνολικά, τα δε ερυθρά τρία από τα οποία τους έξι μήνες ήταν σε βαρέλια και τους υπόλοιπους σε φιάλες. Την ένδειξη Grande Reserve έχουν τα κρασιά, που έχουν παλαιωθεί για τρία έτη, για τα λευκά, εκ των οποίων ένα χρόνο σε βαρέλια και ένα χρόνο σε φιάλες, και τεσσάρων ετών για τα ερυθρά, από τα οποία τα δύο χρόνια ήταν σε βαρέλια και τα υπόλοιπα σε φιάλες. Για τους λευκούς οίνους, το βαρέλι μπορεί να έχει διάφορα μεγέθη, ενώ για τους ερυθρούς θα πρέπει να είναι μικρότερο των 600 λίτρων. Για τα επιτραπέζια κρασιά υπάρχει ο όρος Κάβα, ο οποίος χρησιμοποιείται από το 1987, και αναφέρεται σε χρόνο παλαίωσης δύο χρόνων για τα λευκά κρασιά, από τον οποίο τους έξι μήνες σε βαρέλια και τους υπόλοιπους σε φιάλες, και τριών ετών για τα ερυθρά κρασιά εκ των οποίων τους 6 μήνες παλαιώνονται σε καινούργια δρύινα βαρέλια μικρότερα των 600 lt ή 1 χρόνο σε παλιά βαρέλια και 2 τουλάχιστον χρόνια σε φιάλη. Μόνο για τους τοπικούς οίνους, μπορούν να χρησιμοποιούνται οι όροι Κτήμα, Μοναστήρι, Αμπελώνας, Βίλλα, Αρχοντικό, από την στιγμή που ο συγκεκριμένος οίνος, προέρχεται αποκλειστικά από σταφύλια, που έχουν παραχθεί σε αμπελώνες της ίδιας αμπελουργικής εκμετάλλευσης, ορισμένης έκτασης και η εμφιάλωση πραγματοποιήθηκε μέσα στην συγκεκριμένη εκμετάλλευση. Οι όροι CHATEAU και Domaine, μπορούν να αναγράφονται μόνο σαν επαναληπτικοί των αντίστοιχων ελληνικών (Ροδόπουλος Γ. & Νικολουδάκης Δ., 2006). Εδώ, αξίζει να σημειωθεί, εν κατακλείδι, ότι η ωρίμανση και η παλαίωση των κρασιών, να μεν μπορεί να είναι δύο πολύ σημαντικές διαδικασίες, αλλά παρ' όλα αυτά, δεν εφαρμόζονται πάντα και σε όλα τα διαφορετικά είδη των κρασιών. Συνήθως, τα ροζέ, τα λευκά και τα ελαφριά ερυθρά κρασιά, επειδή καταναλώνονται αρκετά νωρίς, προκειμένου να καταλαβαίνουμε, την απόφια φρεσκάδα της γεύσης και των αρωμάτων τους, δεν περνούν από βαρέλια ή φιάλες, και έτσι, παρακάμπτουν την διαδικασία της παλαίωσης. Σε αντιδιαστολή, τα "μεγάλα" λευκά κρασιά και τα περισσότερα από τα ερυθρά κρασιά, περνούν από την

διαδικασία της παλαίωσης και αυτό γιατί επιδιώκουν, οι παραγωγοί, να μειώσουν την οξύτητά τους και παράλληλα, να εξευγενίσουν τις πολύ έντονες και επιθετικές τους τανίνες, προκειμένου να μην αποδοθεί στο τελικό προϊόν, η στυφή γεύση, που θα του πρόσδιδαν οι τανίνες, αν ήταν παρούσες σε αυτά (Ροδόπουλος Γ. & Νικολουδάκης Δ., 2006)..



Εικόνα 6: Τα διάφορα είδη και χρώματα, των ποικιλιών των οίνων, που κυκλοφορούν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΤΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ

4.1.ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ

Οι ελεύθερες ρίζες είναι προϊόντα του φυσιολογικού κυτταρικού μεταβολισμού, καθώς και αποτέλεσμα μη φυσιολογικών αντιδράσεων που διεγείρονται από κάποιες διεργασίες του μεταβολισμού, από κάποια ασθένεια, ή άλλες επιδράσεις ξενοβιοτικών. Ως ελεύθερη ρίζα ορίζεται ένα μόριο ή άτομο που έχει ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα σθένους (Jenkins, 1988). Αυτό μπορεί να γίνει είτε με την προσθήκη είτε με την απώλεια ενός ηλεκτρονίου από την εξωτερική ηλεκτρονιακή στιβάδα (Mylonas & Kouretas, 1999). Τα μόρια αυτά είναι ιδιαίτερα ασταθή κι έτσι μπορούν να αντιδρούν με άλλα μόρια οξειδώνοντάς τα. Η αντίδραση αυτή γίνεται με σκοπό να συμπληρωθεί η εξωτερική στιβάδα των ελεύθερων ριζών. Στον οργανισμό οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να αντιδράσουν με διάφορα βιομόρια επηρεάζοντας τη φυσιολογική δράση τους.

Πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει ότι οι ελεύθερες ρίζες έχουν τη δυνατότητα να παράγουν τις περισσότερες αλλαγές στους ιστούς που σχετίζονται με την έκφραση διαφόρων ασθενειών (Roberts και συν., 2010). Ως εκ τούτου, οι ελεύθερες ρίζες έχουν ενοχοποιηθεί ως συνεισφέροντες σε ένα ευρύ φάσμα διαταραχών (Valko και συν., 2007).

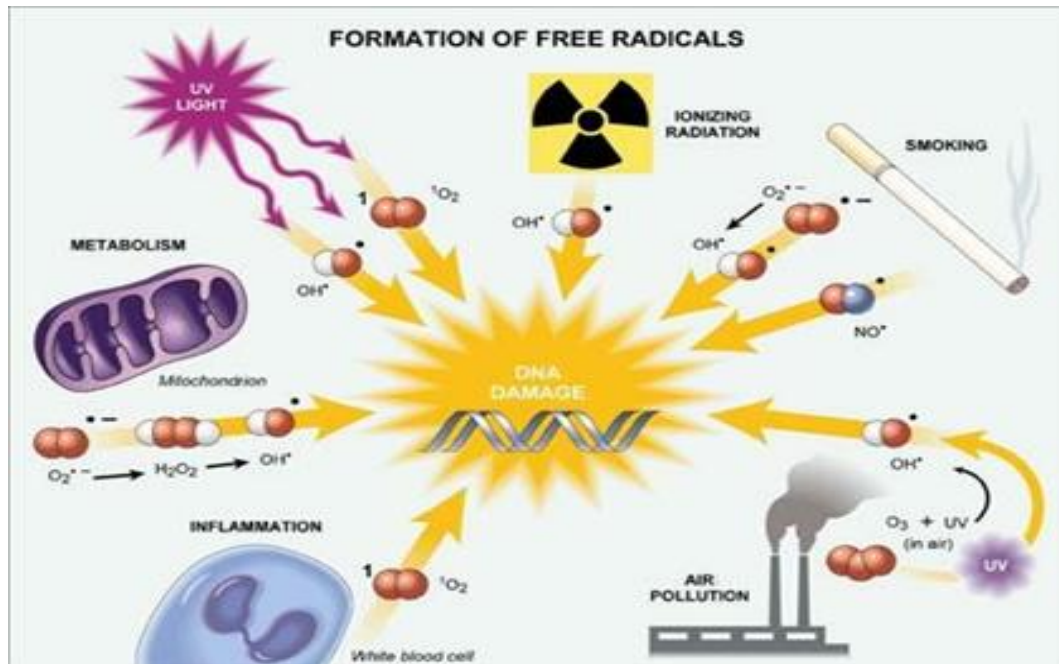
Οι ρίζες μπορεί να είναι φορτισμένες ή μη φορτισμένες. Τα συστήματα ατόμων και μορίων γενικά εξελίσσονται προς στελέχη χαμηλότερης ενέργειας και η σημαντική σταθεροποίηση τους συνήθως μπορεί να επιτευχθεί μέσα από τη σύζευξη δύο ριζών με το σχηματισμό ενός ομοιοπολικού δεσμού. Τρεις γενικοί τύποι των αντιδράσεων των ριζών μπορούν να οριστούν. **Αντιδράσεις Έναρξης** είναι εκείνες οι αντιδράσεις στις οποίες οι αριθμοί των ειδών των ριζών θα αυξηθούν (1), οι **αντιδράσεις πολλαπλασιασμού** είναι εκείνες στις οποίες οι αριθμοί των ριζών δεν αλλάζουν (2), και οι **αντιδράσεις τερματισμού** είναι εκείνες στις οποίες τα προϊόντα δεν περιέχουν είδη ριζών (3).



Εικόνα 7. Αντιδράσεις έναρξης, πολλαπλασιασμού και τερματισμού των ελευθέρων ριζών

Το μοριακό οξυγόνο (τριπλέτα) υπάρχει κυρίως ως διπλή ρίζα και είναι πανταχού παρόν στα αερόβια βιολογικά συστήματα. Ως εκ τούτου, οι ρίζες οξυγόνου είναι κεντρικής σημασίας για πολλές βιολογικές διεργασίες, ιδιαίτερα εκείνες οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τις ελεύθερες ρίζες, με αποτέλεσμα την συχνή χρήση των όρων ριζών και οξειδωτικών εναλλακτικά, ακόμα κι αν οι όροι δεν είναι ισοδύναμοι. Με τον επίσημο ορισμό που προσφέρουν, **η Εξίσωση (4)** θα ήταν μια αντίδραση πολλαπλασιασμού, αν και οι αριθμοί των μορίων της ρίζας και οι αριθμοί των ασύζευκτων ηλεκτρονίων είναι χαμηλότερα στα προϊόντα από ό, τι στα αντιδρώντα.

Οι ελεύθερες ρίζες παράγονται λόγω ενδογενών και εξωγενών παραγόντων. Εδώ περιλαμβάνονται διάφοροι ετερογενείς παράγοντες όπως είναι το όζον, η ατμοσφαιρική ρύπανση, ο καπνός του τσιγάρου, η ηλιακή και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και τα βιομηχανικά απόβλητα. Πολλά φάρμακα, επίσης, ευθύνονται για την παραγωγή ελευθέρων ριζών αλλά και άλλες ξеноβιοτικές ουσίες όπως οι τοξίνες, τα εντομοκτόνα και το αλκοόλ. Η διατροφή μπορεί επίσης να παίζει σημαντικό ρόλο (Ames, 1981; Halliwell & Gutteridge 1998).



Εικόνα 8. Θετικές και αρνητικές επιδράσεις των ελεύθερων ριζών

Οι ρίζες είναι μεσολαβητές ή και προϊόντα πολλών ενζυμικών αντιδράσεων στο εσωτερικό των κυττάρων. Οι ρίζες μπορούν επίσης να σχηματιστούν ως αποτέλεσμα αυτό-οξειδωσης των ενδογενών υποστρωμάτων, όπως οι κατεχολαμίνες. Ενώ ορισμένα είδη ριζών είναι κρίσιμης σημασίας για τη φυσιολογική λειτουργία των κυττάρων, την απελευθέρωση των ελεύθερων ριζών σε άλλα ενδοκυτταρικά διαμερίσματα ή σε εξωκυτταρικά διαστήματα που μπορούν να οδηγήσουν σε βλάβη.

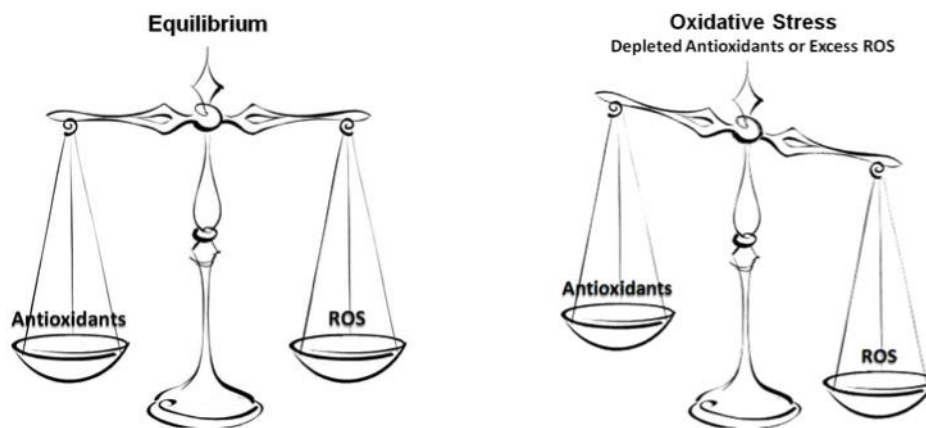
Ωστόσο, η αντιδραστική φύση αυτών των ειδών κάνει όλα τα κυτταρικά μακρομόρια πιθανούς στόχους. Η ικανότητα των ριζών και άλλων δραστικών ειδών να επάγουν κυτταρική βλάβη έχει καταδειχθεί από πολλά πειράματα. Η υπερβολική παραγωγή ελεύθερων ριζών εμπλέκεται με τη δυσλειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος (Halliwell & Gutteridge, 1998), τη μυϊκή καταστροφή (Nikolaidis και συν., 2008) και την κόπωση (Betters και συν., 2004). Έχουν ακόμα συσχετιστεί και με διάφορες ασθένειες όπως το Parkinson, το Alzheimer, την κατάθλιψη και τη γήρανση (Halliwell & Gutteridge, 1998).

4.2 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΣΤΡΕΣ

Ο όρος οξειδωτικό στρες είχε αρχικά οριστεί ως «μια διαταραχή στην ισορροπία οξειδωτικών-αντιοξειδωτικών υπέρ των πρώτων» (Sies, 1985). Ο ορισμός αυτός

επεκτάθηκε αργότερα για να συμπεριλάβει τις αρνητικές συνέπειες μιας τέτοιας αλλαγής ως μια «διαταραχή στην ισορροπία οξειδωτικών-αντιοξειδωτικών υπέρ των πρώτων, οδηγώντας σε πιθανή βλάβη» (Sies, 1991). Αυτός ο ορισμός του «οξειδωτικού στρες», που χρησιμοποιείται ευρύτερα, αφήνει ανοιχτές τις δυνατότητες της διαταραχής που προκύπτουν από την αύξηση της παραγωγής οξειδωτικών.

Η οξείδωση είναι η απομάκρυνση ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από ένα μόριο. Αντιστρόφως, ως αναγωγή ορίζεται η προσθήκη ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων. Μια ισορροπία μεταξύ οξείδωσης και αναγωγής απαιτείται σε όλες τις χημικές αντιδράσεις, έτσι ώστε όταν μία ουσία οξειδώνεται κάποια άλλη πρέπει να αναχθεί. Εντός των βιολογικών συστημάτων, αυτή η ροή ηλεκτρονίων από αναγωγικά, όπως προέρχονται από τα τρόφιμα, σε οξειδωτικά, εκ των οποίων το μοριακό οξυγόνο είναι το κύριο παράδειγμα, έχει ως αποτελέσματα διαφορετικές επιπτώσεις στις λειτουργίες των κυττάρων. Μοριακές αλλαγές που προκαλούνται από αλλαγές στην οξειδο-αναγωγή μπορούν να μεταβάλλουν τις λειτουργίες των κυττάρων.



Εικόνα 9. Ισοζύγιο ελευθέρων ριζών με τα αντιοξειδωτικά

4.3. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ - ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ

Ως αντιοξειδωτικό μπορεί να οριστεί: «κάθε ουσία που, όταν υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με εκείνη ενός οξειδώσιμου υποστρώματος, καθυστερεί σημαντικά ή αναστέλλει την οξείδωση του εν λόγω υποστρώματος» (Halliwell B, Gutteridge JC. The definition and measurement of antioxidants in biological systems. *Free Radic Biol Med* 1995;18:125–6). Τα αντιοξειδωτικά είναι ενώσεις που αναστέλλουν ή καθυστερούν την οξείδωση άλλων μορίων με την αναστολή της έναρξης ή διάδοσης των

οξειδωτικών αλυσιδωτών αντιδράσεων. Τα αντιοξειδωτικά μπορούν να είναι είτε ενδογενείς ενώσεις, που παράγονται από τον οργανισμό ως μέρος της ROS άμυνας, ή μπορεί να είναι εξωγενείς ενώσεις που αποκτήθηκαν από τη διατροφή. (Abravaya και συν., 1992), 1153-64., 4. Blair και συν. 1996).

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες αντιοξειδωτικών, τα συνθετικά και τα φυσικά. Φυσικά αντιοξειδωτικά υπάρχουν στα τρόφιμα και σε άλλα βιολογικά υλικά και έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της υποτιθέμενης ασφάλειάς τους και των δυνητικών θρεπτικών και θεραπευτικών επιδράσεων. Επειδή η εκτεταμένη και δαπανηρή διαδικασία ελέγχου των προσθέτων τροφίμων πρέπει να πληρούν τα πρότυπα ασφαλείας, τα συνθετικά αντιοξειδωτικά γενικά έχουν εξαλειφθεί από πολλές εφαρμογές στα τρόφιμα (Frankel και συν. 1995). Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την αναζήτηση για φυσικούς αντικαταστάτες των συνθετικών αντιοξειδωτικών έχει οδηγήσει στην αντιοξειδωτική αξιολόγηση ενός αριθμού φυτικών πηγών. Οι πιο πρόσφατες έρευνες σχετικά με αντιοξειδωτική δράση επικεντρώνεται σε φαινολικές ενώσεις, όπως τα φλαβονοειδή (Heinonen και συν. 1998).

Είναι γνωστό γεγονός ότι οι πολυφαινόλες αποτελούν μια μεγάλη οικογένεια φυσικών ενώσεων οι οποίες, από χημικής άποψης, χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός ή περισσότερων OH άμεσα συνδεδεμένων σε βενζολικό δακτύλιο (Harborne 1989). Οι πολυφαινόλες έχουν άμεση σχέση με ορισμένα χαρακτηριστικά των τροφίμων, όπως την γευστικότητα και την θρεπτική τους αξία, και έχουν ιδιαίτερη σημασία για τα χαρακτηριστικά και την ποιότητα των ερυθρών οίνων. Μελέτες in vitro και in vivo δείχνουν ότι κάποιες πολυφαινόλες εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση και δρουν ως δεσμευτές ελευθέρων ριζών (Frankel και συν. 1993, Frankel E.N. Waterhouse και συν. 1993, Visioli και συν. 1998).

Αυτά τα μόρια είναι δευτερογενείς μεταβολίτες των φυτών που γενικά εμπλέκονται στην άμυνα έναντι της υπερϊώδους ακτινοβολίας ή την προστασία από παθογόνους μικροοργανισμούς. Αυτές οι ενώσεις μπορούν να ταξινομηθούν σε διαφορετικές ομάδες ως συνάρτηση της χημικής τους δομής. Έτσι, διακρίνονται σε φλαβονοειδή, φαινολικά οξέα, στυλβένια, και λιγνάνες. Εκ των οποίων, οι τρεις τελευταίες ανήκουν στα μη φλαβονοειδή. Τα φλαβονοειδή, διαιρούνται σε 6 υποκατηγορίες: στις φλαβονόλες, στις

φλαβόνες, στις ισοφλαβόνες, στις φλαβανόνες, στις ανθοκυανιδίνες, και στις φλαβανόλες (κατεχίνες και προανθοκυανιδίνες) (Meyer και συν. 1997).

4.3.1. Φαινολικά οξέα

Δύο τάξεις των φαινολικών οξέων μπορούν να διακριθούν: παράγωγα του βενζοϊκού οξέος και των παραγώγων του κινναμωμικού οξέος. Το περιεχόμενο σε υδροξυβενζοϊκό οξύ στα βρώσιμα φυτά είναι γενικά πολύ χαμηλό, με την εξαίρεση ορισμένων κόκκινων φρούτων, μαύρο ραπανάκι, και τα κρεμμύδια, τα οποία μπορούν να έχουν συγκεντρώσεις αρκετές δεκάδες χιλιοστόγραμμα ανά χιλιόγραμμο νωπού βάρους (Shahidi και συν. 1995). Επιπλέον, τα υδροξυβενζοϊκά οξέα είναι συστατικά με πολύπλοκες δομές όπως υδρολύσιμες τανίνες (Clifford MN και συν. 2000).

Τα υδροξυκινναμικά οξέα βρίσκονται πιο συχνά από τα υδροξυβενζοϊκά οξέα και αποτελούνται κυρίως από p-κουμαρικό, καφεϊκό, φεουλικό και σιναπικό οξύ. Αυτά τα οξέα σπάνια βρίσκονται σε ελεύθερη μορφή, εκτός από τα επεξεργασμένα τρόφιμα που έχουν υποστεί κατάψυξη, αποστείρωση, ή ζύμωση.

Το καφεϊκό οξύ είναι γενικά το πιο άφθονο φαινολικό οξύ και αντιπροσωπεύει το 75% και 100% της συνολικής περιεκτικότητας του υδροξυκινναμωμικού οξέος στα περισσότερα φρούτα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις υδροξυκινναμωμικού οξέος βρίσκεται στα εξωτερικά τμήματα ώριμων φρούτων. Οι συγκεντρώσεις μειώνονται γενικά κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, αλλά συνολικές ποσότητες αυξάνονται όσο αυξάνονται σε μέγεθος τα φρούτα.

4.3.2. Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή αποτελούν μια ευρέως διαδεδομένη και κοινή ομάδα φυσικών πολυφαινολών που παράγεται από τη φαινυλπροπανοειδή οδό (Ananga, A και συν. 2013, Vogt T 2010). Παρέχουν προστασία UV, καθορίζουν το χρωματισμό των λουλουδιών, ενθαρρύνοντας τους επικονιαστές, και ενεργούν ως προστάτες των ιστών σε περίπτωση επίθεσης από παθογόνο μικροοργανισμό ή οξειδωτική βλάβη (Ananga, A και συν. 2010).

Οι **Φλαβονόλες** είναι τα πανταχού παρών φλαβονοειδή στα τρόφιμα, και οι κύριοι εκπρόσωποι της είναι η κερκετίνη και η καμπεφερόλη. Είναι γενικά παρούσα σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις: 15- 30 mg / kg νωπού βάρους. Οι πλουσιότερες πηγές είναι τα κρεμμύδια (έως 1,2 g / kg νωπού βάρους), το σγουρό λάχανο, τα πράσα, το μπρόκολο, και τα βατόμουρα. Το κόκκινο κρασί και το τσάι περιέχει επίσης έως και 45 mg φλαβονόλης /

L. Αυτές οι ενώσεις είναι παρούσες σε γλυκοζυλιωμένες μορφές (Macheix και συν. 1990). Αυτές οι φλαβονόλες συσσωρεύονται στους εξωτερικούς ιστούς (δέρμα και φύλλα), επειδή η βιοσύνθεση τους διεγείρεται από το φως. Υπάρχουν έντονες διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων από φρούτο σε φρούτο στο ίδιο δέντρο και ακόμη και μεταξύ των διαφόρων πλευρών ενός φρούτου, ανάλογα με την έκθεση στο ηλιακό φως (Price και συν. 1995).

Οι **φλαβόνες** είναι πολύ λιγότερο συχνές από τις φλαβονόλες στα φρούτα και τα λαχανικά. Οι φλαβόνες αποτελούνται κυρίως από γλυκοζίτες λουτεολίνη και απιγενίνη. Οι μόνες σημαντικές βρώσιμες πηγές φλαβόνων είναι ο μαϊντανός και το σέλινο. Δημητριακά όπως το κεχρί και το σιτάρι περιέχουν C-γλυκοζίτες φλαβόνες (Feng Y 1962, King HGC και συν. 1988, Sartelet H. και συν. 1996).

Οι **φλαβανόνες** βρίσκονται στις ντομάτες και σε ορισμένα αρωματικά φυτά όπως η μέντα, αλλά είναι παρόντα σε υψηλές συγκεντρώσεις και στα εσπεριδοειδή. Οι φλαβανόνες έχουν μία πικρή γεύση, χαρακτηριστική γεύση των γκρέιπφρουτ και των νεραντζιών (Tomas-Barberan FA, Clifford MN 2000). Τα στερεά τμήματα των εσπεριδοειδών, ιδιαίτερα το λευκό σπογγώδες τμήμα τους και οι μεμβράνες διαχωρισμού των τμημάτων τους, έχουν μια πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε φλαβανόνες.

Οι **ισοφλαβόνες** είναι τα φλαβονοειδή με δομικές ομοιότητες με τα οιστρογόνα. Αν και δεν είναι στεροειδή, έχουν ομάδες υδροξυλίου στις θέσεις 7 και 4 σε μια διαμόρφωση ανάλογη με εκείνη των υδροξυλίων στο μόριο της οιστραδιόλης. Αυτό τους προσδίδει μια ψευδο-ορμονική ιδιότητα, όπως είναι η ικανότητα να δεσμεύονται σε υποδοχείς οιστρογόνων, και, κατά συνέπεια, να ταξινομούνται ως φυτοοιστρογόνα. Οι ισοφλαβόνες βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στα ψυχανθή (Coward και συν. 1995).

Οι **φλαβανόλες** υπάρχουν σε μονομερή μορφή (κατεχίνες) και σε πολυμερή μορφή (προανθοκυανιδίνες). Οι κατεχίνες βρίσκονται σε πολλά είδη φρούτων και είναι παρούσες στο κόκκινο κρασί (μέχρι 300 mg / L), αλλά το πράσινο τσάι και η σοκολάτα είναι μακράν οι πιο πλούσιες πηγές (Lakenbrink και συν. 2000). Η κατεχίνη και επικατεχίνη είναι οι κύριες φλαβανόλες στα φρούτα (Arts και συν. 2000).

Οι **προανθοκυανιδίνες**, που είναι γνωστές ως συμπυκνωμένες ταννίνες, είναι διμερή, ολιγομερή και πολυμερή των κατεχινών που συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς C4 και C8 (ή C6) (Guyot και συν. 1998). Μέσω του σχηματισμού συμπλόκων με τις πρωτεΐνες

των σιελογόνων, οι συμπυκνωμένες ταννίνες είναι υπεύθυνες για τον στυπτικό χαρακτήρα των φρούτων (σταφύλια, ροδάκινα, κλπ) και ποτών (κρασί, μηλίτης, τσάι, μπύρα, κλπ) και για την πίκρα της σοκολάτας (Santos-Buelga C, Scalbert A. 2000). Αυτή η στυφή γεύση αλλάζει κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης και συχνά εξαφανίζεται όταν ο καρπός φτάνει στην ωρίμανση του (Tanaka T και συν. 2000). Στον πολυμερισμό των τανινών αποδίδεται η μείωση της συγκέντρωσης τους που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Είναι δύσκολο να εκτιμηθεί το περιεχόμενο προανθοκυανιδίνης στα τρόφιμα επειδή οι προανθοκυανιδίνες έχουν ένα ευρύ φάσμα δομών και μοριακών βαρών. Τα μόνα διαθέσιμα στοιχεία αφορούν τα διμερή και τριμερή, τα οποία είναι τόσο άφθονα όσο οι ίδιες οι κατεχίνες (De Pascual Teresa και συν. 2000).

Οι **ανθοκυανίνες** είναι χρωστικές ουσίες και βρίσκονται στους επιδερμικούς ιστούς των λουλουδιών και των φρούτων στα οποία προσδίδουν ένα ροζ, κόκκινο, μπλε ή μοβ χρώμα (Mazza G, Maniati E. 1993). Μπορούν να υπάρχουν σε διαφορετικές χημικές μορφές, τόσο ως χρωματιστά όσο και ως άχρωμα, σύμφωνα με το pH. Αν και είναι εξαιρετικά ασταθής στη μορφή αγλυκόνης (ανθοκυανιδίνες), όταν βρίσκονται σε φυτά, είναι ανθεκτικά σε συνθήκες φωτισμού, pH και οξείδωσης. Επιπλέον, οι ανθοκυανίνες σταθεροποιούνται με σχηματισμό συμπλοκών με άλλα φλαβονοειδή (Copigmentation). Στη διατροφή του ανθρώπου, οι ανθοκυανίνες βρίσκονται στο κόκκινο κρασί, σε ορισμένες ποικιλίες σιτηρών και σε ορισμένα φυλλώδη και ριζώδη λαχανικά (μελιτζάνες, λάχανο, φασόλια, κρεμμύδια, ραπανάκια), αλλά είναι πιο άφθονες στα φρούτα. Η κυανιδίνη είναι η πιο κοινή ανθοκυανιδίνη στα τρόφιμα. Το περιεχόμενο της στα τρόφιμα ποικίλει ανάλογα με την ένταση του χρώματος και μπορεί να φτάσει τιμές από 2 έως 4 g / kg. Το κρασί περιέχει περίπου 200 - 350 mg ανθοκυανίνης /L, και αυτές οι ανθοκυανίνες μετασχηματίζονται σε διάφορες σύνθετες δομές ανάλογα από τη παλαίωση του οίνου (Clifford MN. 2000, Es-Safi NE και συν. 2002).

4.3.3.Λιγνάες

Οι λιγνάες σχηματίζονται από 2 μονάδες φαινυλπροπάνιου. Η πλουσιότερη διατροφική πηγή είναι ο λιναρόσπορος (Adlercreutz H, Mazur W. 1997). Οι λιγνάες μεταβολίζονται σε εντεροδιόλη και εντερολακτόνη από την εντερική μικροχλωρίδα.

4.3.4.Στιλβένια

Τα στιλβένια βρίσκονται σε μικρές ποσότητες στη διατροφή του ανθρώπου. Ο κύριος αντιπρόσωπος τους είναι η ρεσβερατρόλη, βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στο κρασί (0,3 έως 7 mg αγλυκόνες / L και 15 mg γλυκοζίτες / L σε κόκκινο κρασί) (Bertelli A και συν. 1998, Bhat KP και συν. 2002, Vitrac X και συν. 2002).

4.3.5.Ρεσβερατρόλη

Αντιμυκητιακές ενώσεις, κυρίως φυτοαλεξίνες, παράγονται από τα φυτά της αμπέλου για την αντιμετώπιση της δημιουργίας αποικιών μυκήτων επάνω και μέσα στους φυτικούς ιστούς (Langcake και Πράις 1976).

Η ρεσβερατρόλη, ένα στιλβένιο, αναφέρθηκε σε φαρμακευτικά φυτά ήδη από τη δεκαετία του 1930 (Takaoka 1940). Στην επιτομή των παραδοσιακών κινεζικών βοτάνων και των χρήσεων τους, στο Barefoot Doctor's Manual (Η Επαναστατική Επιτροπή Υγείας της επαρχίας Χουνάν 1977), έφτιαχναν έμπλαστρα από τα φύλλα και τις ρίζες του Polygonum cuspidatum και χρησιμοποιούνταν για τη θεραπεία της φλεγμονής και τη βελτίωση της ροής του αίματος. Αργότερα μελέτες αυτού του φυτού έδειξαν ότι είναι μια πλούσια πηγή ρεσβερατρόλης. Βιοχημικοί της Ιαπωνίας και της Κορέας απομόνωσαν και μελέτησαν τη δομή της ρεσβερατρόλης και του τρόπου που δρα (Kimura και συν. 1983). Η ρεσβερατρόλη σε ξύλα μελετήθηκε εκτενώς από τον Hillis και την ομάδα του (Hart και Hillis 1974) ως προς όφελος της βιομηχανίας ξυλείας. Μέχρι την έναρξη της λήψης δακτυλικών αποτυπωμάτων DNA, τα στιλβένια, συμπεριλαμβανομένης της ρεσβερατρόλης, χρησιμοποιήθηκαν για τη χημειο-ταξινόμηση των φυτικών ειδών και ποικιλιών (Hathaway 1962).

Το 1976, ο Langcake και ο Πράις (1976) βρήκαν ένα σημαντικό αντιμυκητιακό συστατικό των σταφυλιών στο ξυλώδη ιστό τους και περιγράφηκε ως μια φυτοαλεξίνη στα φύλλα, η δομή του οποίου είναι ταυτόσημη με τη ρεσβερατρόλη που μελετήθηκε το 1930 από το Takaoka (1940). Η ρεσβερατρόλη των φύλλων χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης για τον εντοπισμό της αντίστασης δυνητικών μικροοργανισμών των ποικιλιών της αμπέλου.

Η ρεσβερατρόλη βρέθηκε ότι παράγεται γρήγορα στη φλούδα των μούρων. Αυτή η ανακάλυψη δεν ήταν σημαντική μόνο στην ποιότητα μετά τη συγκομιδή των καρπών, αλλά οδήγησε σε μια νέα ματιά στην ανθεκτικότητα από ασθένειες στους ιστούς των φρούτων. Το 1992, η μελέτη αυτή της ρεσβερατρόλης στα μούρα οδήγησε στην

ανακάλυψη της ρεσβερατρόλης στα κρασιά (Siemann και Creasy 1992) και τις συνδέσεις με τα φαρμακευτικά αποτελέσματα των ασιατικών μελετών (Arichi και συν. 1982).

Το ενδιαφέρον για την παρουσία της ρεσβερατρόλης σε όλα τα φρούτα άνηψε. Η προστιθέμενη αξία των προϊόντων σταφυλιού, όπως σταφίδες, και οι χυμοί σταφυλιών αναλύθηκαν επίσης (Creasy και Creasy 1998). Παρά το γεγονός ότι η ρεσβερατρόλη βρέθηκε να είναι ασταθές σε φως (cis-trans), είναι ανθεκτική στη θερμότητα αποδεικνύοντας το από την παρουσία του σε προϊόντα σταφυλιού που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία. Η ανάλυση σταφίδας έδειξε την επίδραση της μεθόδου ξήρανσης στο περιεχόμενο της ρεσβερατρόλης. Εκτενή ανάλυση της παραγωγής του χυμού των σταφυλιών έδειξε ότι το περιεχόμενο της ρεσβερατρόλης ήταν αμετάβλητο μετά την θέρμανση των μούρων (Creasy, 1998). Τα εκχυλίσματα σπόρων σταφυλιού έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανθρώπινη κατανάλωση και οι καρποί από το πάτημα των σταφυλιών κρασιού ως ζωοτροφές. Οι αναλύσεις των προϊόντων αυτών αντανακλά το γεγονός ότι το αρχικό περιεχόμενο της ρεσβερατρόλης και οι διαδικασίες χειρισμού και επεξεργασίας επηρεάζουν τη συγκέντρωση της ρεσβερατρόλης στα προϊόντα.

Μελέτες Πεδίου παραγωγής της ρεσβερατρόλης έδειξαν ότι αυτή η φυτοαλεξίνη μπορεί να επαχθεί στα μούρα από προσβολή μυκήτων καθώς και με ψεκασμούς μυκητοκτόνων.

Η σύνθεση της ρεσβερατρόλης δεν συνεχίζεται μετά την εκδήλωση της νόσου. Η περίσσεια ρεσβερατρόλης είναι θέμα να γυρίσει πίσω, προστατεύοντας έτσι τα κύτταρα από τοξικές συγκεντρώσεις (Langcake και Πράις 1976).

Ακόμα η ρεσβερατρόλη είναι αναστολέας ελευθέρων ριζών που αναστέλλει τον κίνδυνο καρδιαγγειακών νοσημάτων (Filip και συν. 2003). Άλλοι μηχανισμοί άμυνας από φυτικούς ιστούς υπάρχουν, αλλά κανένας δεν προκάλεσε το ενδιαφέρον ή έχει μελετηθεί όσο η ρεσβερατρόλη (Park και Pezzuto 2015)

4.4 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΣΤΟ ΣΤΑΦΥΛΙ ΚΑΙ ΤΟ ΚΡΑΣΙ ΚΑΙ Η ΣΥΝΔΕΣΗ ΤΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

4.4.1. Βιολογική Δραστηριότητα των προϊόντων του σταφυλιού

Το σύμπλοκο φυτο-χημικών του μούρου χαρακτηρίζεται από μια ευρεία ποικιλία ενώσεων, οι περισσότερες από τις οποίες έχουν αποδειχθεί ότι έχουν θεραπευτικές ή προαγωγικές ιδιότητες για την υγεία. Καλλιεργείται σε όλες τις ηπείρους, στις εύκρατες

περιοχές όπου υπάρχουν επαρκείς βροχοπτώσεις, ζεστά και ξηρά καλοκαίρια, καθώς και σχετικά ήπιοι χειμώνες (Vivier M.A 2000). Οι ιδιότητες των προϊόντων του σταφυλιού χαρακτηρίζονται από τις μεταβολικές συνθέσεις τους.

Αν και τα χημικά συστατικά των σταφυλιών και του οίνου διαφέρουν, έχουν παρατηρηθεί παρόμοια ευεργετικά αποτελέσματα σε διάφορες ποικιλίες του κόκκινου κρασιού, με το λευκό κρασί να έχει μικρότερο όφελος στο καρδιαγγειακό σύστημα από το κόκκινο κρασί. Τα μεγαλύτερα οφέλη για την υγεία του κόκκινου κρασιού μπορεί να σχετίζονται με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις του πολυφαινολικού περιεχομένου του. Επιδημιολογικές μελέτες από πολλούς διαφορετικούς πληθυσμούς δείχνουν ότι τα άτομα με τη συνήθεια της μέτριας καθημερινής κατανάλωσης οίνου παρουσιάζουν σημαντική μείωση σε όλες τις αιτίες και ιδιαίτερα την καρδιαγγειακή θνησιμότητα σε σύγκριση με τους απέχοντες ή με εκείνους που καταναλώνουν υπερβολική ποσότητα αλκοόλ (Guilford & Pezzuto, 2011? Hertog, Feskens, Hollman, Katan, & Kornhout, 1993? Renaud & de Lorgeril, 1992).

Μελέτες παρέμβασης διερευνούν τη μέτρια κατανάλωση κρασιού και υποστηρίζουν τα οφέλη της για την υγεία. Υπολιπιδαιμική, υποτασική και αντί-αθηροσκληρωτική δράση, έχουν αναφερθεί με την βελτίωση της αντιοξειδωτική κατάστασης (Cooper, Chopra, & Thurnham, 2004, Κόρδοβα, Jackson, Berke-Schlessel, & Sumpio, 2005, Perez- Jimenez & Saura-Calixto, 2008). Τα πολυφαινολικά αντιοξειδωτικά του σταφυλιού είναι πολύ αποτελεσματικά στην πρόληψη του καρκίνου και των καρδιαγγειακών νοσημάτων (Bianchini F, και συν. 2003). Αυτά τα φαινολικά έχουν αναφερθεί ότι εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση *in vivo* και *in vitro* σε μια σειρά μελετών (Karakaya S και συν. 2001, Borbalan και συν. 2003, De Beer D και συν. 2003, Dugo G και συν. 2003) και είναι πιο αποτελεσματικές από τη βιταμίνη C και E (Bartolome B, και συν. 2004). Οι υψηλότερες τιμές της αντιοξειδωτικής δράσης, στην αναστολή των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας και των συνολικών πολυφαινολών, προσδιορίστηκαν σε ελαιοπυρήνα, στα σταφύλια και το μούστο (Yildirim HK και συν. 2005). Σε μια έρευνα (Katalinic και συν. 2004), αποσαφηνίζουν τη διαφορετική μείωση στην αντιοξειδωτική δύναμη των λευκών και ερυθρών οίνων λαμβάνοντας υπόψη τη διαφορετική φαινολική τους σύνθεση.

Η σύγχρονη επιστήμη συνεχίζει να αποκρυσταλλώνει τα οφέλη του σταφυλιού ως πλούσια πηγή πολύτιμων φυτοθεραπευτικών συστατικών, με αξιόλογες θετικές επιπτώσεις στην

ανθρώπινη υγεία (Ali K και συν. 2010, Vislocky L.M. και συν.2013, Li H και συν. 2009, Xia E και συν. 2010, Ananga A και συν. 2012). Ο μοναδικός συνδυασμός των φυτοχημικών στα σταφύλια περιλαμβάνει μια ποικιλία βιοδραστικών ενώσεων, όπως απλά φαινολικά, φλαβονοειδή, ανθοκυανίνες, στυλβένια, προανθοκυανιδίνες, και βιταμίνη E (Ali K και συν. 2010, Ananga A και συν. 2013). Περιέχοντας περισσότερες από 500 ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των 160 εστέρων, που έχουν εντοπιστεί στους οίνους, και έχουν ενεργό ρόλο στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων τους (Ali K και συν. 2010).

Το ντόπιο είδος σταφυλιού της βόρειας Αμερικής το *Muscadinia rotundifolia* (Michx.), αναφέρθηκε ότι έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε γαλλικό οξύ (μεταξύ 7 και 10 φορές υψηλότερη) από το Ευρωπαϊκό είδος σταφυλιών (*Vitis vinifera* L., «Chardonnay» και "Merlot" var., αντίστοιχα) (Yilmaz Y 2004). Το γαλλικό οξύ έχει αποδειχθεί ότι έχει διάφορες θεραπευτικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της αντιοξειδωτικής, αντικαρκινικής, αντί-φλεγμονώδης, αντί-μυκητιακής και αντί-υπέρτασης δραστηριότητας (Nguyen D.M. και συν. 2013, Zhao J και συν. 2011, Sameermahmood Z και συν. 2010). Ωστόσο, οι πολυφαινόλες συμπεριλαμβάνοντας τα φλαβονοειδή, τα στυλβένια και τις προανθοκυανιδίνες είναι η πιο σημαντική κατηγορία των βιολογικών δραστικών ενώσεων στα σταφύλια. Το σταφύλι είναι μία από τις πλουσιότερες πηγές πολυφαινόλων μεταξύ των φρούτων. Ωστόσο, όταν οι διαδικασίες ζύμωσης / διαβροχής εμπλέκονται, μεγάλες ποσότητες πολυμερών προϊόντων λαμβάνονται, συμπεριλαμβάνοντας προανθοκυανιδίνες και ολιγοστυλβένια. Αυτές οι πολυμερείς ενώσεις αυξάνουν την σταθερότητα του χρώματος και τις βιολογικές τιμές των προκύπτοντων οίνων (Sun B και συν. 2005). Παρ' όλα αυτά, πάνω από το 70% των πολυφαινόλων του σταφυλιού παραμένουν στον πυρήνα του σταφυλιού (υποπροϊόν της επεξεργασίας χυμού κρασί / σταφυλιών), που γίνεται μια πολύτιμη πηγή φαρμακευτικών προϊόντων διατροφής (Ratnasooriya C.C. 2012). Επιπλέον, οι σπόροι του σταφυλιού μπορούν να διαχωριστούν από τον πυρήνα και να χρησιμοποιηθούν είτε για την παραγωγή ελαίου από σπόρους σταφυλιών ή ως μεμονωμένο συμπλήρωμα διατροφής σε μορφή σκόνης ή ως εκχύλισμα σπόρων σταφυλιού (Chamorro S και συν. 2012).

Τα σταφύλια περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών φαινολικών ενώσεων στα δέρματα, στη σάρκα και στους σπόρους που είναι μόρια (ιδιαίτερα ανθοκυανίνες,

κατεχίνες και ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες) που εξάγονται μερικώς κατά τη διαδικασία της οινοποίησης (Revilla E και συν. 2000). Κατεχίνες ολιγομερές, προανθοκυανιδίνες διμερές και τριμερές, μαζί με άλλα μονομερείς φαινολικά του κρασιού εκχυλίστηκαν και κατόπιν καθαρίστηκαν από τους σπόρους του σταφυλιού (Teissedre PL, Landrault N 2000) και δοκιμάστηκαν για την αναστολή της οξείδωσης της LDL. Μεταξύ των ποικίλων φαινολικών αντιοξειδωτικών που υπάρχουν στο κόκκινο κρασί, η κατεχίνη - επικατεχίνη, προανθοκυανιδίνες, ανθοκυανίνες, η ρεσβερατρόλη, η βαλανοκετόνη και γλυκοσίδιο (ρουτινοζίτης) ρουτίνη είναι πλέον τα πιο ισχυρά, δεδομένου ότι έχει βρεθεί ότι προστατεύουν την οξείδωση της ανθρώπινης LDL πιο αποτελεσματικά από την α-τοκοφερόλη σε μοριακή βάση (Sakkiadi AV και συν. 2001).

Τα τελευταία χρόνια, πολλή προσοχή έχει δοθεί στο ασκορβικό οξύ, την τοκοφερόλη, τις τοκοτριενόλες, και το β-καροτένιο (Rice-Evans C and Miller N. 1997). Πρόσφατα, τα φλαβονοειδή και τα συναφή φαινολικά έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες, οι οποίες μπορεί να βοηθήσουν στην εξήγηση της προστατευτικής επίδρασης των διαιτών πλούσιων σε λαχανικά έναντι της στεφανιαίας καρδιακής νόσου (CHD) (Hertog M.G.L. και συν. 1993, Aruoma O.I. και συν. 1993). Πράγματι, τα φλαβονοειδή και τα φαινολικά οξέα βρίσκονται σε φρούτα, λαχανικά, και μερικά ποτά, καθιστώντας τα αναπόσπαστο μέρος της ανθρώπινης διατροφής.

Μεταξύ των ποτών, το κόκκινο κρασί έχει αναφερθεί να έχει μεγαλύτερη προστατευτική δράση ως προς τα καρδιακά νοσήματα σε σχέση με άλλα αλκοολούχα ποτά, έτσι επιβεβαιώνει τον πιθανό ρόλο των πολυφαινολών του κόκκινου κρασιού στη μείωση των θρομβωτικών και αθηρογόνων διαδικασιών. Στην πραγματικότητα, είναι ευρέως γνωστό ότι τα φαινολικά συστατικά του κόκκινου κρασιού μπορούν να αναστέλλουν τη συσσωμάτωση των αιμοπεταλίων και να αποτρέψουν την οξείδωση των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας (LDL) (Frankel E.N. και συν. 1993, Frankel E.N. Waterhouse et . al. 1993, Kanner J. και συν. 1994, Frankel E.N. και συν. 1995). Επιπλέον, πρόσφατες κλινικές μελέτες έχουν δείξει ότι η μέτρια κατανάλωση κόκκινου κρασιού αυξάνει τη συνολική αντιοξειδωτική ικανότητα του ανθρώπινου ορού (Maxwell S. και συν. 1994, Whitehead T.P. και συν. 1995). Ως εκ τούτου, το μεγάλο ενδιαφέρον σε αυτά τα φαινολικά συστατικά του κόκκινου κρασιού, συμπεριλαμβάνουν το γαλλικό οξύ, την trans-ρεσβερατρόλη, τη

κερκετίνη, και τη ρουτίνη, καθώς είναι πολύ πιθανό να ευθύνονται για τις ευεργετικές επιδράσεις στην υγεία.

Οι ανθοκυανίνες στο κόκκινο κρασί που είναι φτιαγμένο από μπλε σταφύλια *Vitis vinifera* L. περιλαμβάνουν τις μονογλυκοσίδες της δελφινιδίνης, πετουνιδίνης, πεονιδίνης, κυανιδίνης, μαλβιδίνης, και ακυλιωμένα παράγωγά τους. Επί του παρόντος, αρκετές εκατοντάδες διαφορετικές φαινολικές ενώσεις στα κόκκινα κρασιά έχουν ταυτοποιηθεί (Mc Dougall GJ και συν. 2005). Πάνω από είκοσι μεγάλες ανθοκυανίνες (γλυκοζίτες της ανθοκυανιδίνης) που περιέχονται στο κόκκινο κρασί αναφέρθηκαν πρόσφατα της οποίας τα κύρια συστατικά ήταν 3-O-γλυκοζίτες της μαλβιδίνης, πεονιδίνης, πετουνιδίνης, δελφινιδίνης και κυανιδίνης (Krisa S και συν. 1999).

4.4.2. Τα φλαβονοειδή στα σταφύλια

Τα φλαβονοειδή αποτελούν μια μεγάλη οικογένεια δευτερογενών μεταβολιτών και έχουν εντοπιστεί σχεδόν 6.000 δομές στα φυτά (Hichri I. Και συν. 2011). Η ποικιλομορφία στις χημικές δομές τους συμβάλλει στην ευρεία γκάμα των φυσιολογικών και βιολογικών τους δραστηριοτήτων. **Τα φλαβονοειδή που βρέθηκαν σε πληθώρα στα σταφύλια είναι οι ανθοκυανίνες** (3-O-μονογλυκοσίδες ή 3,5-O-διγλυκοζιδίων της μαλβιδίνης, κυανιδίνης, πεονιδίνης, δελφινιδίνης, πελαργονιδίνη και πετουνιδίνο 1-12, καθώς και ακετυλ-, p-coumaroyl- τους και / ή caffeoyl-εστέρες), οι **φλαβονόλες** (3-O-γλυκοζίτες του quercetin 16, kaempferol 17, μυρικετίνη 18, laricitrin, isorhamnetin 19 και syringetin), οι **φλαβανόλες** ((+) - catechin 13, (-) - επικατεχίνη 14, (-) - επικατεχίνη-3-O-gallate), οι **διυδρο-φλαβονόλες** (astilbin και engeletin) και οι **προανθοκυανιδίνες** (He F και συν. 2010). Οι ανθοκυανίνες βρέθηκαν μόνο στις κόκκινες ποικιλίες σταφυλιών. Οι ανθοκυανίνες συσσωρεύονται κυρίως στο δέρμα των σταφυλιών, αλλά σε ορισμένες ποικιλίες είναι γνωστές ως "teinturier" (δηλαδή βαφές), χρωματίζοντας τη σάρκα των σταφυλιών (He F και συν. 2010, Rodríguez Montealegre και συν. 2006). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι υπάρχει στενή συσχέτιση μεταξύ της βιοσύνθεσης ανθοκυανινών και της ανάπτυξης των σταφυλιών (Zhang Z.-Z και συν. 2013). Κάθε είδος σταφυλιού και ποικιλία έχει αντίστοιχα ένα μοναδικό σύνολο ανθοκυανινών (Zhu L και συν. 2012). Τα ευρωπαϊκά σταφύλια παράγουν μόνο ανθοκυανιδίνες 3-O-μονογλυκοσίδες, ενώ το μοσχοστάφυλο παράγει μόνο ανθοκυανιδίνες 3,5-O διγλυκοζιδίων (Zhu L και συν. 2012).

Οι φλαβανόλες είναι παρούσες στα σταφύλια κυρίως με τη μορφή της (+) - κατεχίνης, (-) - επικατεχίνης, και προανθοκυανιδίων. Συσσωρεύονται στους σπόρους του σταφυλιού, αλλά βρίσκονται επίσης και στο δέρμα του σταφυλιού (Cantos E. και συν. 2002). Σε λευκές ποικιλίες σταφυλιών οι φλαβανόλες αντιπροσωπεύουν το 46% έως 56% των συνολικών φαινολικών, ενώ στα κόκκινα σταφύλια αντιπροσωπεύουν το 13% με 30% της συνολικής περιεκτικότητας σε φαινολικά (Cantos E. και συν. 2002). Καθώς το δεύτερο είναι πιο άφθονο σε φλαβονοειδή, οι φλαβανόλες είναι παρούσες μόνο ως 3-O-γλυκοζίτες στη φλούδα των σταφυλιών, αλλά μπορεί να βρεθούν και ως άγλυκα (κερκετίνη, καμφερόλη, μυρκετίνη, ισοχαρμετίνη) στο κρασί και στο χυμό τους, ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης του οξέος κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και της αποθήκευσης (Castillo-Muñoz N και συν. 2007). Παράγωγα κερκετίνης, καμφερόλης και ισοχαρμετίνης βρέθηκαν στα κόκκινα και τα λευκά σταφύλια, ενώ παράγωγα μυρκετίνης βρέθηκαν μόνο σε ερυθρές ποικιλίες (Zhu L και συν. 2012, Castillo-Muñoz N και συν. 2007). Το προφίλ των φλαβονόλων εξαρτάται έντονα από τις ποικιλίες των σταφυλιών, αλλά σε γενικές γραμμές η κερκετίνη-3-O-γλυκοζίτη και η κερκετίνη-3-O-γλυκουρονίδιο είναι οι κυρίαρχες ενώσεις που υπάρχουν στα περισσότερα σταφύλια (Zhu L και συν. 2012). Σε μοσχοστάφυλα σταφύλια, η κερκετίνη-3-O-ραμνοζίδιο και η άγλυκη κερκετίνη έχουν αναγνωριστεί ως οι σημαντικότερες φλαβονόλες (Zhu L και συν. 2012). Οι βιολογικές δραστηριότητες των φλαβονοειδών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από διάφορους παράγοντες όπως το βαθμό γλυκοσυλίωσης, τον τύπο κατάλοιπου του σακχάρου και την ακόλουθη εστεροποίηση σε ακύλιο (Cho M.J και συν. 2004). Συνεπώς, είναι δυνατόν να επιλεγούν διαφορετικές ποικιλίες σταφυλιών με μοναδικό μοτίβο φλαβονοειδών καθώς έχουν διαφορετικές επιδράσεις στη προαγωγή της υγείας.

Ένα σημαντικό ποσοστό του φαινολικού περιεχομένου στο κρασί προέρχεται από τις τανίνες, οι οποίες υποδιαιρούνται σε συμπυκνωμένες και υδρολύσιμες τανίνες. Ωστόσο, το φαινολικό προφίλ του κρασιού δεν είναι ίδιο με εκείνο των νωπών σταφυλιών, καθώς προκύπτουν σημαντικές αλλαγές στη σύνθεση φαινολικών κατά τη διαδικασία οиноποίησης, τόσο στο στάδιο σύνθλιψης των σταφυλιών όσο και στη διάρκεια της ζύμωσης και ωρίμανσης του (Meyer A.S. και συν. 1997).

4.4.3. Πολυφαινολικές ενώσεις στο κρασί

Οι πολυφαινόλες του κόκκινου κρασιού είναι ένα πολύπλοκο μείγμα φλαβονοειδών (όπως ανθοκυανίνες και φλαβαν-3-όλες) και μη φλαβονοειδών (όπως η ρεσβερατρόλη, τα κινναμωμικά οξέα και το γαλλικό οξύ). Οι Φλαβαν-3-όλες είναι οι πιο άφθονες, με τις πολυμερικές προκυανιδίνες (συμπυκνωμένες ταννίνες) να συνθέτουν μέχρι και το 50% του συνόλου των φαινολικών συστατικών (Waterhouse A.L 2002). Αυτές οι ενώσεις δρουν ως ισχυρά αντιοξειδωτικά που μειώνουν την οξείδωση της χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνης (LDL-χοληστερόλης), ρυθμίζουν τα μονοπάτια της κυτταρικής σηματοδότησης, και μειώνουν τη συσσώρευση των αιμοπεταλίων. Το κόκκινο κρασί περιέχει περισσότερες πολυφαινόλες από το λευκό κρασί (περίπου 10 φορές περισσότερες), επειδή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οινοποίησης, το κόκκινο κρασί, σε αντίθεση με το λευκό κρασί, παραμένει για εβδομάδες με το δέρμα το οποίο είναι ένα από τα τμήματα του σταφυλιού με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων (Vinson J.A. και συν. 1995). Οι συγκεντρώσεις στο κόκκινο κρασί έχουν εύρος από περίπου 1,2 έως 3,0 g/L .

Οι φλαβονοειδής και μη φλαβονοειδής φαινολικές ενώσεις είναι οι ενώσεις που οφείλουν τις προστατευτικές επιδράσεις του κρασιού στο καρδιαγγειακό σύστημα. Παρ'όλα αυτά, η ρεσβερατρόλη του στιλβενίου υπήρξε ένας από τα πιο εκτενώς μελετημένα μη φλαβονοειδή ως κρίσιμο συστατικό που συμβάλλει στα οφέλη για την υγεία. Σε πειραματικές μελέτες, η ρεσβερατρόλη επέδειξε τόσο τη καρδιοπροστατευτική και χημειοπροληπτική της δράση, αναστέλλοντας την οξείδωση της LDL και τη συσσώρευση των αιμοπεταλίων σε μελέτες σε ζώα. Αναστέλλει επίσης την ανάπτυξη ορισμένων τύπων όγκων και εμφανίζει αντι-φλεγμονώδη, αντιβακτηριακή, αντιμυκητιακή, αντι-ιική, νευροπροστατευτική, αντιπολλαπλασιαστική και αντι-αγγειογενετική δραστηριότητα (Brown L. και συν. 2009, Nassiri-Asl M. και συν. 2009). Ωστόσο, τα ευεργετικά αποτελέσματα της μέτριας κατανάλωσης του κρασιού μπορεί να αποδοθούν στο συνολικό μίγμα όλων των συστατικών του και όχι σε μια συγκεκριμένη δράση του ενός, όπως η ρεσβερατρόλη. Πράγματι, μπορεί να επιτευχθεί πρόοδος στον τομέα των καρδιαγγειακών, όταν η μονοδιάστατη αντιοξειδωτική άποψη των πολυφαινολών αντικαθίσταται από μια άποψη με την σχετικά πολύπλευρη βιοδραστικότητα τους, όπως οι πολυφαινόλες είναι ένα ευέλικτο βιοδραστικό όχι απλώς ένα αντιοξειδωτικό.

4.4.4. Σύνδεση με την υγεία

Οι γάλλοι έχουν χαμηλή θνησιμότητα σε καρδιαγγειακά νοσήματα με υψηλή κατανάλωση λίπους. Αυτή η επιδημιολογική ανωμαλία είναι γνωστό ως το «γαλλικό παράδοξο» και συνήθως αποδίδεται στην κατανάλωση κόκκινου κρασιού (Sandler M και συν. 2003 , Vinson JA και συν. 2001). Το κόκκινο κρασί είναι ένα πολύπλοκο υγρό που περιλαμβάνει το σταφύλι, τη μαγιά, και τις φαινολικές ενώσεις, η πλειονότητα των οποίων έχουν αναγνωριστεί ως ισχυρά αντιοξειδωτικά (Burns J και συν. 2001). Η αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής δράσης μιας μερίδας βάρους 100 g νωπών φρούτων, λαχανικών και τα ποτών (Paganga G και συν. 1999) επιβεβαιώνει την πολύ υψηλή αντιοξειδωτική δράση του κόκκινου κρασιού: 1 ποτήρι (150 ml) κόκκινο κρασί = 12 ποτήρια λευκό κρασί = 2 φλιτζάνια τσάι = 4 μήλα = 5 μερίδες κρεμμύδι = 5,5 μερίδες μελιτζάνας = 3,5 ποτήρια χυμού φραγκοστάφυλου = 3.5 (500 mL) ποτήρια μύρας = 7 ποτήρια χυμό πορτοκάλι = 20 ποτήρια χυμό μήλου.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα του κρασιού στην οξείδωση της λιποπρωτεΐνης χαμηλής πυκνότητας (LDL) και οι αντι-αιμοπεταλιακές ιδιότητες που σχετίζονται με το περιεχόμενο των πολυφαινολών που περιέχονται στους οίνους, βελτιώνουν τη λειτουργία της αορτής . Το κρασί έχει προστατευτική δράση ενάντια στο οξειδωτικό στρες που οδηγεί σε υπέρταση, αντίσταση στην ινσουλίνη και διαβήτη τύπου 2 (Banini AE και συν. 2006). Το κόκκινο κρασί έχει ευεργετική επίδραση στην τροποποίηση των ενδοθηλιακών προγονικών κυττάρων, τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αναγέννηση των κατεστραμμένων αιμοφόρων αγγείων (Balestrieri ML και συν. 2008). Ανάλυση αντιογκογενετικής δραστηριότητας των τεσσάρων μεγάλων πολυφαινολών του κόκκινου κρασιού αποκάλυψε ότι η κερκετίνη ήταν η πιο αποτελεσματική και το γαλλικό οξύ η λιγότερο αποτελεσματική (Soleas GJ και συν. 2002).

Παρ 'όλα αυτά, τα φαινολικά του κόκκινου κρασιού μπορούν να αλληλεπιδράσουν με σίδηρο και πρωτεΐνη στον αυλό κατά την πέψη και, κατά συνέπεια, να μειώσει την αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών (Argyri K και συν. 2006). Ομοίως, ένα μέρος των πολυφαινολών του κρασιού (35% -60% του συνόλου των πολυφαινολών στο κόκκινο κρασί και περίπου 9% το λευκό κρασί) συνδέονται με διαιτητικές ίνες , που δεν είναι βιο-διαθέσιμες στο ανθρώπινο λεπτό έντερο και φτάνουν στο παχύ έντερο μαζί με διατροφικές φυτικές ίνες (Saura-Calixto F, Diaz-Rubio ME 2007).

Αντιοξειδωτική δράση

Ως αποτέλεσμα του αερόβιου μεταβολισμού, τα ενεργά κύτταρα παράγουν τοξικά υποπροϊόντα γνωστά ως αντιδραστικά είδη οξυγόνου (ROS- Reactive Oxygen Species). Οι ROS αντιπροσωπεύουν ένα ευρύ φάσμα των επιθετικών ελεύθερων ριζών που παράγονται από διάφορες οδούς του μεταβολισμού στα ζωντανά κύτταρα (Murphy και συν. 2011). Υπό κανονικές φυσιολογικές συνθήκες, οι ROS θεωρούνται σημαντικοί ρυθμιστικοί παράγοντες στο πολύπλοκο δίκτυο σηματοδότησης των κυττάρων. Παίζουν σημαντικό ρόλο στην προώθηση της ανάπτυξης των κυττάρων και την διαφοροποίησή τους, στην προσαρμογή στις μεταβολικές και φυσιολογικές πιέσεις, στην ανοσολογική απόκριση καθώς και στην προστασία από την εισβολή παθογόνων παραγόντων (Murphy και συν. 2011, Forman H.J και συν. 2010, Sugamura K και συν. 2011, Panieri, E και συν. 2013). Ωστόσο, αρκετοί παράγοντες μπορεί να προκαλέσουν υπερβολική συσσώρευση των ROS με τη διακοπή της τακτικής κυτταρικής διεργασίας και επομένως εκθέτουν τους ιστούς σε συνθήκες οξειδωτικού στρες.

Αντιφλεγμονώδης δράση

Η φλεγμονή είναι μια προστατευτική απόκριση των ιστών έναντι της κυτταρικής βλάβης, ερεθισμό, εισβολές από παθογόνα, καθώς και με το μηχανισμό της εξάλειψη των κατεστραμμένων και νεκρωτικών κυττάρων (Aggarwal B.B. και συν. 2006, Dantzer R. Και συν. 2008). Αρκετοί περιβαλλοντολογικοί στρεσιογόνοι παράγοντες μπορούν να προκαλέσουν φλεγμονή. Υπό φυσιολογικές συνθήκες, μια σύντομη περίοδο οξείας φλεγμονής μπορεί να ξεπεράσει τις αρνητικές επιπτώσεις στο τραυματισμένο ιστό. Ωστόσο, εάν η φλεγμονή είναι παρατεταμένη, μπορεί να αναπτυχθεί χρόνια φλεγμονή (Aggarwal B.B. και συν. 2006, Dinarello, C.A και συν.2010). Η χρόνια φλεγμονή θεωρείται ότι είναι ο κύριος μεσολαβητής στην ανάπτυξη χρόνιων ασθενειών όπως ο καρκίνος, το Αλτσχάιμερ, οι νευροεκφυλιστικές ασθένειες, η καρδιαγγειακή νόσος, ο διαβήτης, η αρθρίτιδα, οι αυτοάνοσες και πνευμονικές ασθένειες (Aggarwal B.B. και συν. 2006, Dantzer R. Και συν. 2008, Dinarello, C.A και συν.2010, Tabas I και συν. 2013). Η απορρύθμιση του ακριβή μηχανισμού ελέγχου της φλεγμονής οδηγεί σε χρόνια φλεγμονή και την προώθηση της χρόνιας νόσου. Οι πολυφαινόλες του σταφυλιού, έχει αποδειχθεί, ότι μειώνουν τη χρόνια φλεγμονή, είτε από τη διαφοροποίηση των φλεγμονωδών οδών ή από τη μείωση των επιπέδων ROS. Φυσικές ενώσεις, όπως τα φλαβονοειδή του σταφυλιού και οι προανθοκυανιδίνες μπορούν να στοχεύσουν πολλαπλά μονοπάτια για να

ξεπεράσουμε τη χρόνια φλεγμονή, και έτσι είναι πιο αποτελεσματικά σε σύγκριση με τα συνθετικά μονοστοχευμένα αντιφλεγμονώδη φάρμακα (Sung και συν. 2012). Σε λυοφιλιμένο εκχύλισμα του κρασιού (μέθοδος ξήρανσης) από "Jacquez" σταφύλια (*Vitis aestivalis-cinerea* × *Vitis vinifera*), το οποίο περιέχει κυρίως φλαβονοειδή, ανθοκυανίνες, προανθοκυανιδίνες και παράγωγα υδροξυκιναμωμικού οξέως, έδειξαν υψηλότερη αντιφλεγμονώδη δράση σε σύγκριση με τα εμπορικά μη στεροειδή (ΜΣΑΦ), ινδομεθακίνη (Panico A.M και συν. 2006). Έχει επίσης αποδειχθεί ότι οι προανθοκυανιδίνες στους σπόρους των σταφυλιών έχουν υψηλή αντιφλεγμονώδη δράση, επειδή εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες, προλαμβάνοντας την υπεροξειδωση των λιπιδίων και αναστέλλοντας τον σχηματισμό προ-φλεγμονωδών κυτοκινών (Li και συν. 2001; Terra και συν. 2007).

Αντιμικροβιακές- αντικές ιδιότητες

Οι αντιμικροβιακές δράσεις του σταφυλιού, του κρασιού και των υποπροϊόντων που προέρχονται από σταφύλι έχουν συζητηθεί ευρέως (Perumalla και συν. 2011). Έχει αποδειχθεί ότι εκχύλισμα από σπόρους σταφυλιών *V. vinifera* επιδεικνύει ισχυρότερη αντιβακτηριδιακή δραστηριότητα έναντι των Gram-θετικών βακτηριδίων σε σύγκριση με τα Gram-αρνητικά βακτήρια (Jayaprakasha και συν. 2003). Εκχυλίστηκε χυμός σταφυλιού, από το δέρμα και τους σπόρους από μαύρα επιτραπέζια σταφύλια "Ribier" και βρέθηκε να έχουν μια ισχυρή ανασταλτική δράση έναντι της ανάπτυξης της *Listeria* (Rhodes P.L. και συν. 2006). Ισχυρή δραστηριότητα έναντι λιστέριας έχει αποδειχθεί για τα εκχυλίσματα των καρπών του σταφυλιού, οι σπόροι, και τα υπολείμματα, που προέρχονται από το κόκκινο (*V. vinifera* «Μανδηλαρά» και «Βοιδόματο") και το λευκό (*V. vinifera* "Ασύρτικο" και "Αηδάνι"). Οι κύριες δραστικές ενώσεις ήταν η κατεχίνη, η επικατεχίνη και η γαλλό-επικατεχίνη (Anastasiadi και συν. 2009).

Εγκεφαλική λειτουργία

Η κατανάλωση προϊόντων που είναι πλούσια σε φλαβονοειδή του σταφυλιού μπορεί να έχει σημαντική ευεργετική επίδραση στη λειτουργία του εγκεφάλου και του κεντρικού νευρικού συστήματος (Tsuda T. 2012). Τα φλαβονοειδή του σταφυλιού, ειδικά οι ανθοκυανίνες, μπορούν να αποτρέψουν νευροεκφυλιστικές διαδικασίες που ακολουθούνται τόσο από την αναστολή νευρο-φλεγμονής και όσο και από τη μείωση του οξειδωτικού στρες. Πρόσφατα, αποδείχθηκε ότι εκχύλισμα σπόρων σταφυλιού πλούσιο σε πολυφαινόλες έχει σημαντική ικανότητα να διαταράξει και να διασπάσει την υπερδομή

των ζευγαρωμένων ελικοειδών νηματίων (βασικό χαρακτηριστικό της νευροπαθολογικής νόσου του Alzheimer) (Ksiezak-Reding H. και συν. 2012). Οι συγγραφείς έδειξαν ότι η ρεσβερατρόλη ήταν αναποτελεσματική σε αυτή τη διαδικασία, αλλά μάλλον η κατεχίνη και η επικατεχίνη ενεπλάκησαν (Ksiezak-Reding H. και συν. 2012).

Παχυσαρκία και διαβήτης

Το μεταβολικό σύνδρομο – είναι μια σειρά από νοσήματα που σχετίζονται με την παχυσαρκία και είναι τα πιο διαδεδομένα ζητήματα που σχετίζονται με τη διατροφή στις Ηνωμένες Πολιτείες (Chuang C.C. και συν. 2011). Τα στοιχεία δείχνουν ότι οι πολυφαινόλες στα σταφύλια και στα προϊόντα του μπορούν να μειώσουν το μεταβολικό σύνδρομο και την πρόληψη της ανάπτυξης της παχυσαρκίας και του διαβήτη τύπου 2, δρώντας ως ρυθμιστές πολλαπλών στόχων με αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώδη δράση (Tsuda T. 2012, Chuang C.C. και συν. 2011). Μια έρευνα η οποία έγινε σε ποντίκια, οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι η σκόνη σταφυλιών βελτιώνει την οξεία ανοχή στη γλυκόζη και χρονίως μειώνει το δείκτη φλεγμονής σε παχύσαρκα ποντίκια (Chuang C-C και συν. 2012). Ανέφεραν επίσης ότι η κερκετίνη-3-O-γλυκοζίτη ήταν η ένωση με την υψηλότερη βιοδιαθεσιμότητα σε εκχυλίσματα σκόνης σταφυλιών και μπορεί να μειώσει διάφορες φλεγμονώδεις δείκτες στα ανθρώπινα λιποκύτταρα (Chuang C-C και συν. 2012). Ακόμη μια μελέτη σε ζώα έδειξε ότι, σε αντίθεση με τις γνωστές αντι-φλεγμονώδης και αντιοξειδωτικές δραστηριότητες του εκχυλίσματος των σπόρων του σταφυλιού, αποτρέπει το Μεταβολικό Σύνδρομο, το διαβήτη τύπου 2 και την παχυσαρκία, με τη ρύθμιση των μεταβολών της ενδοτοξαιμίας και τη βελτίωση της ακεραιότητας του εντερικού φραγμού (Goodrich K.M και συν. 2012).

Ηπατοπροστατευτική δράση

Περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως οι ρύποι, το αλκοόλ, ιογενείς λοιμώξεις, και αφλατοξίνες, μπορούν να προωθήσουν την ανάπτυξη ηπατικής νόσου (Hassan H.M.M και συν. 2012). Οι πολυφαινόλες του σταφυλιού έχουν την ικανότητα να προστατεύουν το ήπαρ, λόγω της αντι-φλεγμονώδης και αντιοξειδωτικής τους ιδιότητας. Πλούσιο σε πολυφαινόλες εκχύλισμα από δέρματα σταφυλιών έχει βρεθεί ότι βελτιώνει τη στεάτωση του συκωτιού και την προστασία έναντι της διατροφής που προκαλεί εναπόθεση λίπους και ηπατικής στεάτωσης (Park H.-J. και συν. 2013). Αυτά τα αποτελέσματα ήταν πιθανώς λόγω της καταστολής των λιπογόνων ενζύμων στο ήπαρ και στο λιπώδη ιστό ,

διαμορφώνοντας το μεταβολισμό των λιπιδίων με τη ρύθμιση της έκφρασης του mRNA των ενζύμων, που συμμετέχουν στην ρύθμιση της λιπογένεσης και της οξείδωσης των λιπαρών οξέων (Park H.-J. και συν. 2013).

Καρδιαγγειακή προστασία

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η κατανάλωση προϊόντων σταφυλιού μπορεί να έχει ευεργετική επίδραση στο καρδιαγγειακό σύστημα με την ενίσχυση της ενδοθηλιακής λειτουργίας, μειώνοντας την οξείδωση της LDL, τη βελτίωση της αγγειακής λειτουργίας, μεταβάλλοντας τα λιπίδια του αίματος, και ρυθμίζοντας τη φλεγμονώδη διαδικασία (23-26, Tsuda T. 2012). Έχει επίσης αποδειχθεί ότι η κατανάλωση, πλούσιων σε φλαβονοειδή, χυμός σταφυλιών μπορεί να μετριάσει τις καρδιαγγειακές παθήσεις και αναστέλλει τη θρόμβωση (Albers, A.R. και συν. 2004)

Πρόληψη καρκίνου

Οι αντικαρκινικές ιδιότητες των σταφυλιών και των προϊόντων σταφυλιού έχουν συζητηθεί ευρέως στην επιστημονική βιβλιογραφία (Ali K. And Maltese F. 2010, Xia E. και συν. 2010, Zhou K. And Raffoul J.J 2012). Η αξιοσημείωτη αντικαρκινική επίδραση των προϊόντων του σταφυλιού θεωρείται ότι οφείλεται στο μοναδικό μίγμα των πολυφαινολικών ενώσεων με διάφορες βιολογικές δραστηριότητες (Zhou K. And Raffoul J.J 2012). Τα φλαβονοειδή είναι η κύρια ομάδα ενεργών αντικαρκινικών συστατικών σε προϊόντα προερχόμενα από το σταφύλι (Zhou K. And Raffoul J.J 2012). Οι ερευνητές έχουν δείξει ότι το εκχύλισμα της φλούδας του σταφυλιού έχει χημειοθεραπευτική αποτελεσματικότητα κατά του καρκίνου του μαστού με μεταστάσεις (Sun T. και συν. 2012). Πρόσφατα, εκχυλίσματα σταφίδας από δύο ποικιλίες σταφυλιών (*V. vinifera* "σταφίδα" και «Σουλτάνα») διερευνήθηκαν για την επίδρασή τους σε ανθρώπινα καρκινικά κύτταρα του παχέος εντέρου (Kountouri A.M και συν. 2013). Οι συγγραφείς βρήκαν ότι και τα δύο εκχυλίσματα εμφάνισαν προληπτική δράση σε καρκινικά κύτταρα του παχέος εντέρου, έχοντας αντιοξειδωτικές και αντιφλεγμονώδεις επιδράσεις (Kountouri A.M και συν. 2013). Σε θεραπεία των ανθρώπινων παγκρεατικών καρκινικών κυττάρων, με προανθοκυανιδίνες από σπόρους σταφυλιών, μείωσε σημαντικά την κυτταρική βιωσιμότητα και την επαγόμενη απόπτωση με μια δόσο-χρονο εξαρτώμενη χορήγηση (Prasad R. και συν. 2013). Οι συγγραφείς απέδειξαν ότι οι προανθοκυανιδίνες των σπόρων του σταφυλιού μπορεί να αναστέλλουν τη μετανάστευση των ανθρώπινων κυττάρων του

καρκίνου του παγκρέατος αδρανοποιώντας τον φλεγμονώδη παράγοντα μεταγραφής NP-κΒ (Prasad R. και συν. 2013).

4.4.5.ΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΚΡΑΣΙΟΥ

Σταφύλια, κρασιά, και παράγωγα των σταφυλιών περιέχουν μεγάλα ποσά φαινολικών ενώσεων, κυρίως φλαβονοειδών σε υψηλές συγκεντρώσεις των 1.000 έως 1800 mg /L (Kanner J. και συν. 1994). Η αντιοξειδωτική δράση του κρασιού αποδίδεται κυρίως στα φαινολικά και πολυφαινολικά του συστατικά.

Μια στενή σχέση μεταξύ του ολικού φαινολικού περιεχομένου και του ολικού αντιοξειδωτικού δυναμικού για τους οίνους, ιδιαίτερα των ερυθρών οίνων in vitro βρέθηκε πρόσφατα.(Minussi RC και συν. 2003, De Beer D και συν.2005). Τα σταφύλια περιέχουν μεγάλο αριθμό διαφορετικών φαινολικών ενώσεων σε δέρματα, πολτό και σπόρους (Lachman και συν. 2009). Ολιγομερή κατεχίνης, διμερή και τριμερή προανθοκυανιδίνης μαζί με άλλα μονομερή φαινολικά του κρασιού εκχυλίστηκαν και στη συνέχεια καθαρίστηκαν από τα σταφύλια και τους σπόρους σταφυλιών (Teissedre RL και συν. 2000) και δοκιμάστηκαν για την αναστολή της οξειδωσης της LDL. Μεταξύ των διαφόρων φαινολικών αντιοξειδωτικών που υπάρχουν στο κόκκινο κρασί, η κατεχίνη, επικατεχίνη, οι προανθοκυανιδίνες, οι ανθοκυανίνες, η ρεσβερατρόλη, η κερκετίνη και η ρουτίνη του γλυκοσιδίου (ρουτίνες) είναι τα πιο ισχυρά (Sakkiadi και συν. 2001). Βρέθηκε ότι προστατεύει την ανθρώπινη LDL από την οξείδωση πιο αποτελεσματικά από την τοκοφερόλη σε μοριακή βάση. Οι ανθοκυανίνες στο κόκκινο κρασί, που παρασκευάζονται από τα μπλε σταφύλια *Vitis vinifera* L, περιλαμβάνουν τους μονογλυκοζίτες της δελφινιδίνης, πετουινιδίνης, πεονιδίνης, κυανιδίνης, μαλβιδίνης, των ακυλιωμένων παραγώγων τους, των πυρανοανθοκυανινών και των πολυμερών μορφών. Επί του παρόντος έχουν εντοπιστεί αρκετές εκατοντάδες διαφορετικές φαινολικές ενώσεις στους κόκκινους οίνους.

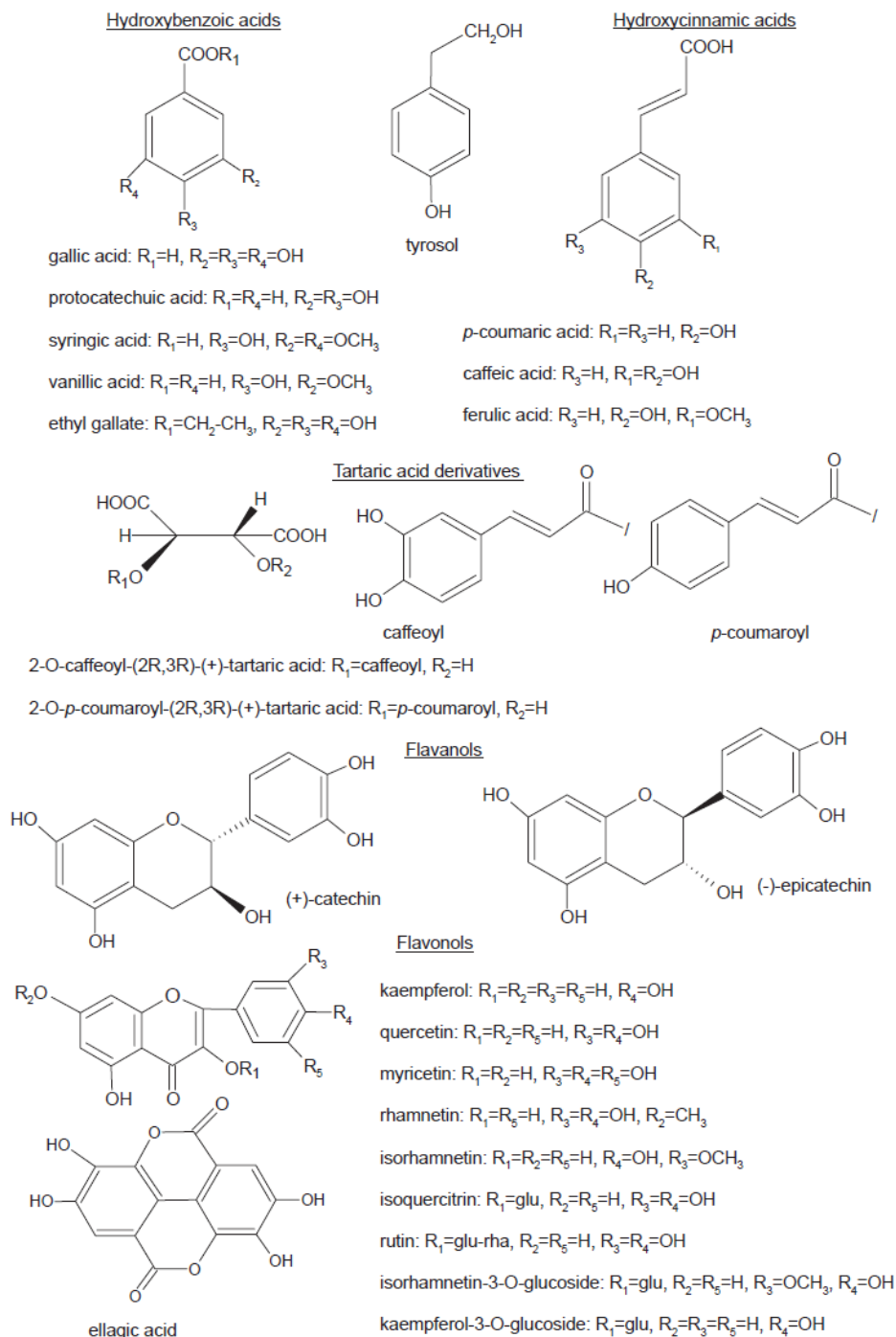


Figure 2 Structure of main phenolic acids and flavanols present in grapes and wines.

Εικόνα 10. Δομή των κύριων φαινολικών οξέων και φλαβονολών που παρουσιάζονται στο σταφύλι και το κρασί

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες (ολιγομερείς και πολυμερείς πολυφαινόλες) θεωρούνται ανώτερα αντιοξειδωτικά καθώς η τελική τους οξείδωση μπορεί να οδηγήσει σε ολιγομερισμό μέσω σύζευξης της φαινόλης και μεγέθυνσης του αριθμού των αντιδρώντων

θέσεων (Bors W και συν. 2002). Επιπλέον, το γαλλικό οξύ, η μονομερής κατεχίνη και η επικικατίνη - τρία κύρια συστατικά της φαινόλης στους σπόρους του σταφυλιού - συμβάλλουν σε μεγαλύτερο βαθμό στην αντιοξειδωτική ικανότητα.

Μια άλλη σημαντική ουσία που περιέχεται στο κρασί και τα σταφύλια είναι η ρεσβερατρόλη, η οποία είναι ένας παράγοντας δέσμευσης ελεύθερων ριζών και αναστέλλει τον κίνδυνο καρδιαγγειακών παθήσεων (Filip V και συν. 2003, Fremont L. Minireview 2000). Η ρεσβερατρόλη περιέχεται κυρίως στα δέρματα σταφυλιών (Schmandke H. 2000). Υψηλές ποσότητες τρανς-ρεσβερατρόλης απαντώνται σε οίνους από το Μπορντό, την Βουργουνδία, την Ελβετία και το Όρεγκον και, αντίθετα, χαμηλότερες ποσότητες είναι χαρακτηριστικές για τις μεσογειακές περιοχές (Filip V και συν. 2003). Κατά τη διάρκεια επίθεσης από τον *Botrytis cinerea* το φυτό σχηματίζει φράγμα ρεσβερατρόλης (Šmidrkal J και συν. 2001).

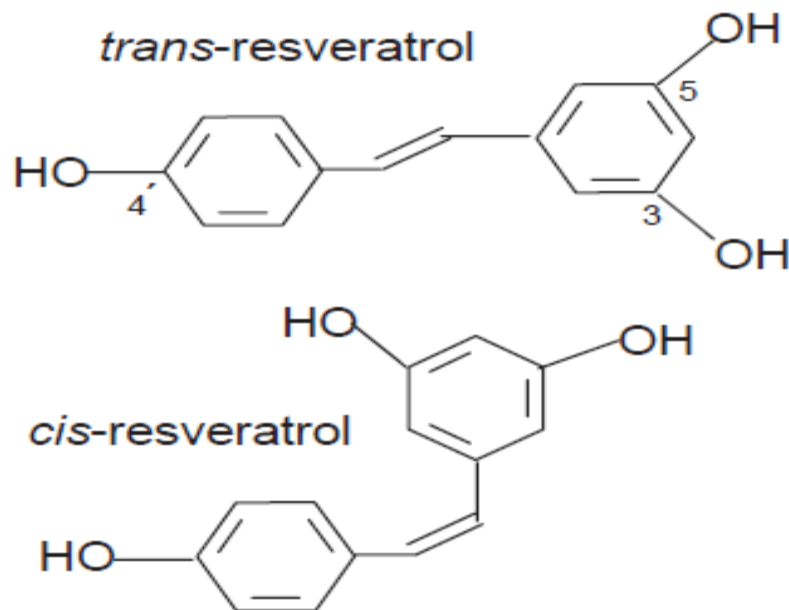


Figure 4 Structures of *trans*- and *cis*-resveratrol.

Εικόνα 11. Λομή της *trans*- και *cis*- ρεσβερατρόλης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΤΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ

Οι πολυφαινολικές ενώσεις του κρασιού αποτελούνται κυρίως από τα φλαβονοειδή και τα μη φλαβονοειδή και εξαρτώνται από την ποικιλία των σταφυλιών, τη θέση του αμπελώνα, το σύστημα καλλιέργειας, το κλίμα, τον τύπο εδάφους, την περίοδο συγκομιδής, τη διαδικασία παραγωγής, και της ωρίμανσης. (Serafini και συν. 1998).

Το πολυφαινολικό περιεχόμενο, η πολύπλοκη σύνθεση των φαινολικών και η αντιοξειδωτική ικανότητα των οίνων, θα μπορούσε να επηρεαστεί από πολλούς εξωγενείς και ενδογενείς παράγοντες, όπως είναι η ποικιλία, η περιοχή και οι κλιματολογικές συνθήκες, η ποιότητα του κρασιού, οι τεχνολογικές διαδικασίες (Faitova K και συν. 2004). Επομένως, σημαντική επίπτωση στην αντιοξειδωτική δράση παίζουν οι ποικιλίες των σταφυλιών, οι αμπελουργικές περιοχές, οι τοποθεσίες, καθώς και οι κλιματικές συνθήκες και η παλαίωση. Ομοίως, οι τρόποι και τα επιμέρους στάδια της διαδικασίας της τεχνολογίας οινοποίησης και οι συνθήκες αποθήκευσης επηρεάζουν το χρώμα, τα ολικά φαινολικά (TP), τα ολικά αντιοξειδωτικά (TA), την αντιοξειδωτική ικανότητα (AA) καθώς και την ποιότητα των παραγόμενων οίνων (Price S.F. και συν., 1995, McDonald M.S. και συν. 1998).

Η εξέλιξη του χρώματος κατά τη διάρκεια της οινοποίησης και παλαίωσης του κρασιού οφείλεται στις προοδευτικές αλλαγές των φαινολικών ενώσεων που προέρχονται από τα σταφύλια (Vivar-Quintana AM και συν. 2002). Αυτό που είναι σημαντικό στην παραγωγή του κρασιού είναι η οξειδωτική δραστηριότητα της πολυφαινολικής οξειδάσης και η απελευθέρωση του φαινολικού περιεχομένου κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης και της διαδικασίας οινοποίησης του κρασιού, οι αλλαγές και η εξέλιξη των πολυφαινολών, και οι αλλαγές στην υδρόφιλη και λιπόφιλη αντιοξειδωτική δράση των λευκών και ερυθρών οίνων κατά τη διάρκεια της οινοποίησης (Pellegrini N και συν. 2000). Μερικοί συγγραφείς δίνουν μεγαλύτερη έμφαση στη διαδικασία εκχύλισης (Echeverry και συν. 2005), άλλοι στην ωρίμανση των σταφυλιών (Jordao και συν. 2001). Κατά την ωρίμανση των αφρωδών οίνων που παράγονται από κόκκινες και λευκές ποικιλίες σταφυλιών (Pozo-Bayon και συν. 2003) οι αλληλεπιδράσεις των ανθοκυανινών και των κατεχινών διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ωρίμανσης του κρασιού (Esparza I και συν. 2004, Monagas M και συν. 2005). Το φαινολικό περιεχόμενο και η αντιοξειδωτική

δράση μπορεί επίσης να επηρεαστεί από τις συνθήκες αποθήκευσης ή τον συμβατικό ή οικολογικό τρόπο παραγωγής κρασιού (Zafrilla P και συν. 2003).

5.1. Η εξάρτηση του αντιοξειδωτικού περιεχομένου του κρασιού από από την ποικιλία και την καλλιέργεια της αμπέλου.

Ο ερυθρός οίνος είναι ένα σύνθετο υγρό που περιέχει φαινολικές ενώσεις, η πλειονότητα των οποίων έχουν αναγνωριστεί ως ισχυρά αντιοξειδωτικά (Burns J και συν. 2001). Η αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής δραστηριότητας ενός ποτηριού κόκκινου κρασιού (150 ml) αντιστοιχεί σε αντιοξειδωτικά με 12 ποτήρια λευκό κρασί, 2 φλιτζάνια τσάι, 4 μήλα, 5 μερίδες κρεμμυδιού, 5,5 μερίδες μελιτζάνας, 3,5 ποτήρια χυμού φραγκοστάφυλου, 500 mL μύρα, 7 ποτήρια χυμού πορτοκαλιού, 20 ποτήρια χυμού μήλου.

Σύμφωνα με τον Nikfardjam (Nikfardjam MSP και συν. 2006) και τα αποτελέσματα του Šulc και των συναδέλφων του (Šulc M και συν. 2005) δείχνουν ότι η ρεσβερατρόλη (RES) εξαρτάται κυρίως από την ποικιλία και το έτος της συγκομιδής. Όπως αναμενόταν, επιβεβαιώθηκαν σημαντικές διαφορές στην ποικιλία και διαφορές μεταξύ των μπλε και λευκών ποικιλιών σταφυλιών. Όλες οι μέσες περιεκτικότητες ολικών φαινολικών (TP) ήταν υψηλότερες στις κυανές ποικιλίες (282,7 mg / g DM στα δέρματα των σταφυλιών, 546,3 mg / g DM στους σπόρους και 326,7 mg / L στα γλεύκη) σε σύγκριση με τις λευκές ποικιλίες (149,6 mg / g DM στα δέρματα, 531,2 mg / g DM στους σπόρους και 242,9 mg / L στο γλεύκος). Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των Pena-Neira και των συναδέλφων τους (Pena-Neira A και συν. 2000) και του Cantos και των συναδέλφων τους (Cantos E και συν. 2002). Τα υψηλότερα περιεχόμενα ολικών φαινολικών (TP) βρέθηκαν στο μπλε Zweigeltrebe, υψηλότερα περιεχόμενα TP βρέθηκαν στις μπλε ποικιλίες αμπέλου Alibernet και St. Laurent. Αντίθετα, μικρότερες περιεκτικότητες TP βρέθηκαν στις λευκές ποικιλίες σταφυλιών.

Το γλεύκος των σταφυλιών περιέχει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε ολικές πολυφαινόλες. Μεταξύ των αναλυμένων κυανών ποικιλιών αμπέλου, η υψηλότερη ποσότητα προσδιορίστηκε στο cv. Royal (427 mg / L), λιγότερη ποσότητα σε πολυφαινόλες βρέθηκε στο Blue Burgundy (231 mg / L) και στο St. Laurent (236 mg / L). Σημαντικά μικρότερα περιεχόμενα βρέθηκαν στις λευκές ποικιλίες: η υψηλότερη περιεκτικότητα είναι χαρακτηριστική για το Muscat Ottonel (267 mg / L), και χαμηλότερη ποσότητα στο Bacchus (116 mg / L) και το Early Red Veltliner (160 mg / L) (Lachman και

συν. 2004). Η αξιολόγηση του φαινολικού περιεχομένου των σταφυλιών Tannat, Cabernet-Sauvignon και Merlot (Gonzales-Neves G και συν. 2004) και η αντιστοιχία του με το χρώμα και τη σύνθεση των αντίστοιχων οίνων οδήγησαν στα σταφύλια Tannat να παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερα επίπεδα ανθοκυανίνης και ολικών πολυφαινόλων. Σε δεκαέξι ποικιλίες κόκκινου σταφυλιού προσδιορίστηκε ισχυρότερη συσχέτιση μεταξύ της αντιοξειδωτικής δραστηριότητας και της συνολικής περιεκτικότητας πολυφαινόλης, σε σχέση με την αντιοξειδωτική δράση και τις συνολικές ανθοκυανίνες (Orak HH 2007).

Στα κόκκινα κρασιά βρέθηκαν σημαντικά υψηλότερες ποσότητες ολικών φαινόλων, φλαβονοειδών και αντιοξειδωτικής δραστηριότητας σε σύγκριση με τους λευκούς οίνους, επιλεγμένους οίνους που παράγονται στα βορειοανατολικά της Ταϊλάνδης (Woraratphoka J και συν. 2007) ή σε λευκά, ροζέ και κόκκινα εμπορικά πορτογαλικά κρασιά από τη Μαδέρα (Paixao N και συν. 2007). Οι μπλε ποικιλίες σταφυλιών περιείχαν υψηλότερες ποσότητες πολυφαινολικών ενώσεων σε σύγκριση με τις λευκές ποικιλίες λόγω της αυξημένης βιοσύνθεσης των χρωστικών και των συμπυκνωμένων τανινών, (Uhlig BA, Clingeleffer PR. 1998, De Beer D και συν. 2003). Η συνολική συγκέντρωση πολυφαινόλων, συσχετίζεται κυρίως με την αντιοξειδωτική ισχύ και την δραστηριότητα έναντι των ελευθέρων ριζών (Makris DP και συν. 2003) και επιβεβαιώθηκε μια καλή συσχέτιση μεταξύ της συνολικής περιεκτικότητας πολυφαινόλης και της αντιοξειδωτικής τους ισχύος (Borbalan AMA και συν. 2003). Τα υψηλότερα επίπεδα της trans ρεσβερατρόλης βρέθηκαν σε μπλε ποικιλίες σε σύγκριση με τις λευκές ποικιλίες (Bianchini F, Vainio H 2003) επειδή η ρεσβερατρόλη είναι πιο ευαίσθητη στην οξείδωση στους λευκούς γλεύκους (Castellari M και συν. 1998). Διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα σε μερικές ποικιλίες, ιδιαίτερα μπλε Βουργουνδία x Bacchus, Royal, Kerner, Welschriesling και Kerner x Royal, St. Laurent, Zweigeltrebe και Royal x Welschriesling. Τα πολύ χαμηλά επίπεδα της trans-ρεσβερατρόλης στα γλεύκη μπορούν να συσχετιστούν με τη δραστηριότητα του ισοενζύμου B5, η δραστηριότητα του οποίου είναι υψηλότερη σε pH 3.0 - 4.0 (Morales και συν. 1997). Οι Abril και οι συνεργάτες τους (Abril M και συν. 2005) αξιολόγησαν τις συγκεντρώσεις των ισομερών trans και cis-ρεσβερατρόλης (Kennedy και συν. 2002) εμπορικών οίνων, διαφορετικής ονομασίας προέλευσης και παλαίωσης, και βρέθηκαν συγκεντρώσεις της trans-ρεσβερατρόλης που κυμαίνονται από 0,32 έως 4,44 mg /L στους κόκκινους οίνους και από 0,12 έως 2,80 mg /L σε ροζέ κρασιά. Κατά τον προσδιορισμό της ρεσβερατρόλης σε 29

κόκκινα ελληνικά κρασιά ονομασίας προέλευσης (Kallithraka S και συν. 2001) οι συγκεντρώσεις βρέθηκαν να ποικίλουν μεταξύ 0,550 και 2,534 mg /L, με την υψηλότερη συγκέντρωση για την ποικιλία σταφυλιών Mandilaria. Η Kallithraka και οι συνάδελφοί της (Kallithraka S και συν. 2006) πρότειναν ότι ορισμένες από τις σπάνιες αυτόχθονες ποικιλίες, περιείχαν αξιόλογες ποσότητες άχρωμων φαινολών καθώς και ανθοκυανίνες που αξίζει να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ποιοτικών οίνων.

Μια άλλη προσέγγιση είναι η ενίσχυση των ολιγομερών προκυανιδίνης στο κόκκινο κρασί Tannat. Στα νεαρά κρασιά, οι προκυανιδίνες βρίσκονται κυρίως σε διμερή και τριμερή μορφή και σε παλαιωμένους οίνους ο σχετικός βαθμός πολυμερισμού αυξάνεται σε 8-10. Υπάρχει ενδιαφέρον για την ανάπτυξη ποικιλιών με υψηλά επίπεδα ανθοκυανίνης με αντιοξειδωτικές και αντι-πολλαπλασιαστικές ιδιότητες μέσω των παραδοσιακών ποικιλιών, επιλεγμένων σταφυλιών με υψηλές ποσότητες πολυφαινόλης (Landrault N και συν. 2001).

5.2 Τοποθεσία και κλιματικοί παράγοντες καλλιέργειας

Η συγκέντρωση ρεσβερατρόλης στο κόκκινο κρασί κυμαίνεται γενικά από 0,1mg/L έως 15mg/L (Fremont και συν. 2000). Η συγκέντρωση της trans-ρεσβερατόλης σε τσέχικα κόκκινα κρασιά από διαφορετικούς παραγωγούς κυμαίνεται από 1,035mg/L (St. Laurent, Mostecka, 1998), έως 6.253 mg/L (Pinot Noir, Roudnicka, 1998) και η συγκέντρωση της cis-ρεσβερατόλης από 0,683mg/L (Blawfrankisch, παραγωγής Mutenice, 1986) έως 2,806mg/L (Pinot Noir, Roudnicka, 1998). Στατιστική ανάλυση έδειξε σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ των αμπελουργικών περιοχών και των ποικιλιών στη συνολική περιεκτικότητα πολυφαινόλης στα δέρματα των σταφυλιών ($p = 0,05$). Η ανάλυση που εφαρμόστηκε στις ενώσεις φαινόλης αποκάλυψε τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές διαφορές στα πολυφαινολικά αντιοξειδωτικά κόκκινων και λευκών ισπανικών οίνων διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης (Pena-Neira A και συν. 2000)

Η Καλλιθράκα και οι συνεργάτες της (Kallithraka S και συν. 2001) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι κόκκινοι οίνοι που παράγονται από ποικιλίες σταφυλιών που καλλιεργούνται στα ελληνικά νησιά ήταν πλουσιότεροι σε trans-ρεσβερατρόλη. Σύμφωνα με τους Σακκιάδη και συνεργάτες (Sakkiadi AV 2001) στα μεσογειακά κρασιά υπάρχουν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις trans-ρεσβερατρόλης. Οι οίνοι της Καλιφόρνιας που παρασκευάζονται από Cabernet Sauvignon ήταν επίσης χαμηλότεροι από τους ελληνικούς

οίνους σε επίπεδο trans-ρεσβερατρόλης 0,46-0,74 mg /L, 0,002 mg /L. 0,05 έως 0,09 mg /L. Ωστόσο, οι οίνοι της Καλιφόρνιας που παρασκευάστηκαν από αναμειγμένες ποικιλίες έδειξαν υψηλότερη περιεκτικότητα σε trans-ρεσβερατρόλη (2.74-5.77 mg /L). Η πλουσιότερη ποικιλία από την Καλιφόρνια ήταν το Pinot Noir που περιείχε από 3,72 έως 7,99 mg /L trans-ρεσβερατρόλη. Τα πορτογαλικά ερυθρά κρασιά είχαν παρόμοια περιεκτικότητα σε trans-ρεσβερατρόλη με τους ελληνικούς οίνους (μέσες τιμές 1,0 mg /L για μονοποικιλιακά κρασιά και 1,5 mg / L για τα αναμειγμένα), ενώ τα γαλλικά (3 mg /L) και οι ισπανικοί οίνοι (5,13 mg /L). Οι ποικιλίες σταφυλιών Noir, 3,99 mg /L και Merlot 2,43 mg /L από την Γρενάδα ήταν οι υψηλότερες σε επίπεδο trans-ρεσβερατρόλης. Ωστόσο, οι ισπανικοί οίνοι που προέρχονται από ποικιλίες σταφυλιών Cabernet Sauvignon (1,42 mg /L) και Tempranillo (1,33 mg / L) είχαν παρόμοια περιεκτικότητα σε trans-ρεσβερατρόλη με τα ελληνικά κρασιά. Για τα ιταλικά κρασιά, κυμαινόταν μεταξύ 0,5 και 10 mg / L ανάλογα με την καλλιέργεια, την καλλιεργούμενη έκταση, το κλίμα και την τεχνολογία οινοποίησης. Οίνοι από σχετικά θερμές και ξηρές κλιματολογικές συνθήκες έτειναν προς τα χαμηλότερα επίπεδα ρεσβερατρόλης. Τα υψηλότερα επίπεδα trans-ρεσβερατρόλης βρέθηκαν στα κρασιά από Pinot Noir και St.Laurent. Τα μέσα επίπεδα της trans-ρεσβερατρόλης σε κόκκινα κρασιά ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό από την μία περιοχή στην άλλη, αλλά καμία συγκεκριμένη περιοχή δεν ήταν σημαντικά διαφορετική από όλες τις άλλες (Sternbo U και συν. 2007). Η υπερϊώδη ακτινοβολία οδηγεί σε πλήρη εξαφάνιση των trans- και cis-ισομερών και σε μεγάλη μείωση της περιεκτικότητας στα ισομερή της ρεσβερατρόλης (Roggero JP 2000).

Έρευνες επίσης απέδειξαν την επίδραση του κλίματος στην περιεκτικότητα πολυφαινόλων στο κρασί. Σε κρασιά της χρονιάς 2001 βρέθηκαν χαμηλότερα επίπεδα ολικών φαινολικών (TP) σε σχέση με το 2002. Το 2002 θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένα εξαιρετικά ζεστό έτος. Και τα δύο έτη θα μπορούσαν να αξιολογηθούν ως υγρά. Οι ολικές συγκεντρώσεις πολυφαινόλης στην επιδερμίδα του μούρου ήταν υψηλότερες στα σταφύλια που εκτέθηκαν στον ήλιο (Uhlig BA 1998). Παρομοίως, το αυξημένο έλλειμμα νερού από το αμπέλι προκαλεί μικρές αυξήσεις στις ανθοκυανίνες και μειώσεις στις φλαβονόλες (Kennedy JA και συν. 2002). Η επίδραση μιας επίθεσης με Botrytis cinerea ως παράγοντα βιοτικού στρες (Montero C και συν. 2003) προκάλεσε προφανώς την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες κατά το έτος 2001.

Βιολογική και συμβατική καλλιέργεια

Κατά τα τελευταία χρόνια, οι οίνοι που παράγονται χρησιμοποιώντας μια περιβαλλοντικά βιώσιμη προσέγγιση, όπως τα βιολογικά κρασιά, έχουν αυξήσει τη δημοτικότητα τους, λόγω των αυξανόμενων αναγκών για υγιεινά προϊόντα.

Οι βιολογικοί χυμοί σταφυλιών έδειξαν στατιστικές διαφορετικές ($p < 0,05$) υψηλότερες τιμές συνολικών πολυφαινολών και ρεσβερατρόλης σε σύγκριση με τους συμβατικούς χυμούς σταφυλιών. Σε διάφορες μελέτες όμως δεν παρουσιάστηκε σημαντική διαφορά μεταξύ των συνολικών συγκεντρώσεων φαινολικών ενώσεων σε συμβατικούς και βιολογικούς, κόκκινους και λευκούς οίνους (Zafrilla P και συν. 2003).

5.3 Χρόνος και τεχνολογία οινοποίησης

Τα επίπεδα φαινόλης στο κρασί και στον χυμό των σταφυλιών επηρεάζονται από πολυάριθμες συνθήκες επεξεργασίας (σύνθλιψη, συμπίεση, προσθήκη θειωδών, επαφή με το δέρμα, παλαίωση του δρυ). Οι Lachman και οι συνεργάτες (Lachman και συν. 2007) μέτρησαν τις τιμές της ολικής αντιοξειδωτικής κατάστασης (TAS) κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οινοποίησης με τη δοκιμασία DPPH και τη δοκιμασία ABTS. Το TAS των λευκών οίνων ήταν σημαντικά μικρότερο σε σύγκριση με τους κόκκινους οίνους. Οι τιμές TAS επηρεάστηκαν έντονα κατά τη διάρκεια της οινοποίησης. Οι υψηλότερες τιμές προσδιορίστηκαν στην ποικιλία St. Laurent με υψηλότερη αύξηση την τέταρτη εβδομάδα (15,0 AAE με προσδιορισμό ABTS) και μεταξύ της 6 και 7 εβδομάδος (3,4 AAE με DPPH).

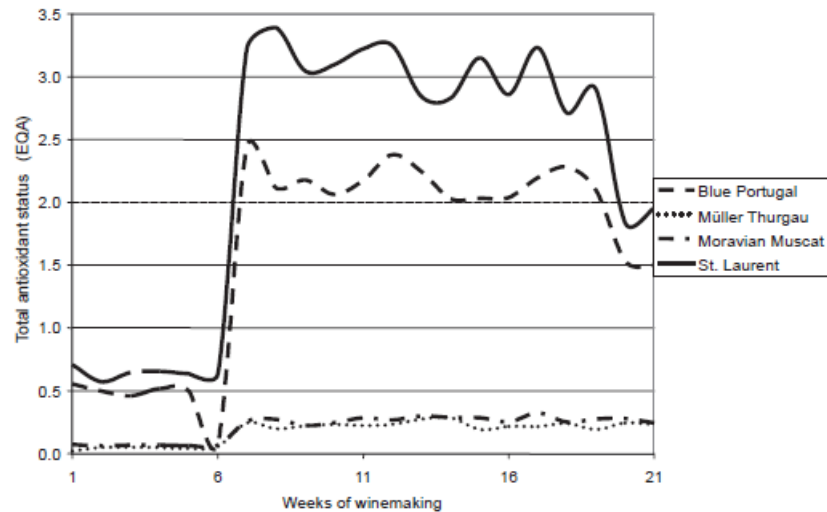


Figure 8 TAS of wines during the winemaking process analyzed by DPPH assay.

Εικόνα 12. Προσδιορισμός της ολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας με την DPPH κατά τη διάρκεια της οινοποίησης.

Η διαδικασία της οινοποίησης επηρέασε έντονα την TAS και είναι σε στενή σχέση με την περιεκτικότητα των πολυφαινολών (Fernandez-Pachon MS και συν. 2006). Στους κόκκινους οίνους που παράχθηκαν από μπλε ποικιλίες σταφυλιών, κυρίως επηρεάστηκαν οι ανθοκυανίνες από τις διαφορετικές μεθόδους οινοποίησης (Gomez-Plaza E και συν. 2006). Επίσης, το στάδιο της διαβροχής επηρεάζει ιδιαίτερα την ολική περιεκτικότητα των πολυφαινολών στους κόκκινους οίνους. Διαφορές στην δυνατότητα εκχύλισης της ανθοκυανίνης και της τανίνης στα σταφύλια, κατά τη διάρκεια της οινοποίησης φαίνονται να είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν την περιεκτικότητα σε ανθοκυανίνες και πολυφαινόλες των οίνων (Ortega-Regules A και συν. 2006 , Netzel A και συν. 2003)

Οι μέθοδοι διαβροχής και ζύμωσης που χρησιμοποιούνται για τους κόκκινους οίνους (ψυχρή διαβροχή για 14 ημέρες) έχουν θετική επίδραση στο αντιοξειδωτικό δυναμικό. Οι ελεύθερες ανθοκυανίνες είναι κυρίως υπεύθυνες για την ολική αντιοξειδωτική ικανότητα και τη δραστηριότητα των κόκκινων κρασιών (Bianchini F και συν. 2003). Σύμφωνα με τις τεχνολογικά διαφορετικές διαδικασίες οινοποίησης των λευκών και των ερυθρών οίνων διαπιστώθηκε ότι στο τέλος της οινοποίησης οι ερυθροί οίνοι περιείχαν κατά μέσο όρο 1.426 g /L ολικών φαινολικών (TP), ενώ οι λευκοί οίνοι μόνο 0.162 g /L. Έτσι, οι ερυθροί οίνοι περιείχαν κατά μέσο όρο δύο φορές περισσότερο TP σε σύγκριση με το γλεύκος

σταφυλιών στην αρχή της οινοποίησης, ενώ η περιεκτικότητα σε TP μειώθηκε στο 86% του περιεχομένου προέλευσης στα γλεύκη σταφυλιών. Ο χρόνος διαβροχής είχε θετική επίδραση στο αντιοξειδωτικό δυναμικό των ερυθρών οίνων ανάλογα με την ποικιλία, και η αύξηση της πίεσης προκάλεσε μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δραστηριότητα στους λευκούς οίνους.

Ο Fuhrman και οι συνεργάτες του (Fuhrman B και συν. 2001) αναζήτησαν έναν τρόπο παραγωγής λευκού κρασιού με υψηλότερα επίπεδα πολυφαινόλης. Ολόκληρα, θρυμματισμένα σταφύλια αποθηκεύτηκαν για διαφορετικό χρονικό διάστημα πριν απομακρυνθούν τα δέρματα τους και προσπάθησαν να προσθέσουν διάφορες συγκεντρώσεις αιθανόλης για να δουν αν αυτή βοηθούσε στην εκχύλιση πολυφαινόλης. Αφήνοντας τα δέρματα με το χυμό για δύο έως 18 ώρες έδωσε μια σταδιακή αύξηση του περιεχομένου πολυφαινόλης του λευκού κρασιού, αν και ήταν ακόμα 10 φορές λιγότερο από το κόκκινο. Η προσθήκη αλκοόλης έδωσε 60% υψηλότερα επίπεδα πολυφαινόλης, στο κρασί με τελική περιεκτικότητα αλκοόλης 18% και υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα. Η αντιοξειδωτική του ικανότητα ήταν ευθέως ανάλογη με την περιεκτικότητά του σε πολυφαινόλες. Διαπιστώθηκε ότι η επεξεργασία του λευκού κρασιού με την πρόσμιξη αλκοόλ με τα δέρματα των σταφυλιών, οδηγεί στην εξαγωγή πολυφαινολών και παράγει λευκό κρασί πλούσιο σε πολυφαινόλες με αντιοξειδωτικά χαρακτηριστικά παρόμοια με εκείνα του κόκκινου κρασιού.

Σημαντική μείωση της αντιοξειδωτικής ικανότητας διαπιστώθηκε στο στάδιο της διάλυσης (30%–50%) η οποία πιθανώς αποδίδεται στις ουσίες διάλυσης και την επαφή του οίνου με τον αέρα (Girrotti και συν. 2006). Σε μια έρευνα όπου διερευνήθηκε η βιομηχανική χρήση τριών επιλεγμένων *Saccharomyces cerevisiae* στα γλεύκη που προέρχονται από το Tempranillo και το Cabernet Sauvignon (Monagas M και συν. 2007), με εξαίρεση τη συγκέντρωση των υδροξυκιναμικών οξέων, δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη επίδραση στις υπόλοιπες μη ανθοκυανικές ενώσεις.

Η χρήση της R-γλυκοσιδάσης από διαφορετικές πηγές αύξησε την trans-ρεσβερατρόλη σε μερικούς σικελικούς οίνους με την υδρόλυση του γλυκοσιδίου ρεσβερατρόλης piceid (Todaro A και συν. 2008).

5.3. Προσθήκη θειωδών (SO₂)

Ένας άλλος πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αντιοξειδωτική ικανότητα είναι η προσθήκη SO₂.

Σύμφωνα με τους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (Απόφαση n; 606/2009) (ΕΚ, 2009), η συνολική περιεκτικότητα σε διοξείδιο του θείου δεν μπορεί να υπερβαίνει τα 150 mg /L στα συμβατικά κόκκινα κρασιά, και 200 mg /L στα συμβατικά λευκά κρασιά. Σε βιολογικά κρασιά, η συνολική περιεκτικότητα σε διοξείδιο του θείου δεν μπορεί να υπερβαίνει τα 100 mg /L σε κόκκινα κρασιά και 150 mg /L σε λευκά κρασιά. Αυτές οι νομοθετικές διατάξεις, προσέλκυσαν το ενδιαφέρον της επιστημονικής έρευνας, για να μειωθεί και να αντικατασταθεί η ποσότητα των θειωδών αλάτων στους οίνους. Έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για την αφαίρεση ή τη μείωση θειωδών κατά τη διάρκεια της οινοποίησης (García-Ruiz και συν., 2008?.. Pozo-Bayon και συν., 2012). Πρόσφατα, έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην πιθανή χρήση κάποιων φυσικών συστατικών των σταφυλιών και των οίνων, όπως φαινολικές ενώσεις, ως εναλλακτική λύση για τα θειώδη (García-Ruiz, Moreno-Arribas, Martín-Alvarez & Bartolomé, 2011). Παρ' όλα αυτά, περισσότερες μελέτες είναι απαραίτητες για να αξιολογήσουν την δυνατότητα αξιοποίησης των εν λόγω τεχνολογιών στην οινοποίηση.

Ειδικότερα, η παραγωγή βιολογικών οίνων χωρίς προσθήκη διοξειδίου του θείου / θειώδη έχει αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον. Δεν υπάρχουν δεδομένα στη βιβλιογραφία σχετικά με το πολυφαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική δράση στα βιολογικά κρασιά που παράγονται χωρίς διοξείδιο του θείου / θειώδους. Οι μεγαλύτερες ποσότητες πολυφαινολικών ενώσεων και αντιοξειδωτικής δράσης έχουν αναφερθεί σε οργανικά κρασιά, που παράγονται με θειώδη, σε σχέση με τα συμβατικά κρασιά (Miceli, Negro, Tommasi, & De Leo, 2003). Ωστόσο, δεν έχει αναφερθεί ότι οι διαφορές μεταξύ βιολογικών και συμβατικών κρασιών είναι πάντα σημαντικές (Miceli και συν., 2003; Mulero και συν., 2009, 2011).

Στην παραγωγή των βιολογικών ερυθρών οίνων χωρίς τη προσθήκη θειωδών, μπορούν να εντοπιστούν κάποιες κοινές διαδικασίες: η προσεκτική επιλογή των σταφυλιών που καλλιεργούνται με βιολογικό σύστημα κατά τη διάρκεια της συγκομιδής, ο έλεγχος της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια ή / και μετά τη ζύμωση του κρασιού. Η αποθήκευση του σε απουσία οξυγόνου.

Τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι τα βιολογικά κόκκινα κρασιά που παράγονται χωρίς προσθήκη διοξειδίου του θείου / θειώδη διαθέτουν επιπλέον αντιοξειδωτική δράση, φαινολικό προφίλ, ολικές πολυφαινόλες και φλαβονοειδές περιεχόμενο σε σχέση με εκείνων των συμβατικών κόκκινων κρασιών. Συνεπώς, η κατανάλωση οργανικών ερυθρών οίνων που παράγονται χωρίς προσθήκη διοξειδίου του θείου / θειώδη, εκτός από τη μείωση του κινδύνου των ανεπιθύμητων ενεργειών που σχετίζονται με θειώδη, θα μπορούσε να εξασφαλίσει μια πρόσληψη πολυφαινολών, φλαβονοειδών και άλλων σχετικών φαινολικών συγκρίσιμη με εκείνη που λαμβάνεται με τους συμβατικούς ερυθρούς οίνους, προικισμένη με παρόμοια αντιοξειδωτική δράση (Garaguso και Nardini 2015).

5.5 Παλαίωση και αποθήκευση κρασιού

Η παλαίωση είναι ο κυριότερος παράγοντας που επηρεάζει την αντιοξειδωτική δραστηριότητα και την περιεκτικότητα σε TP των οίνων. Κατά την διάρκεια της ωρίμανσης καταγράφηκαν ποσοτικές μεταβολές των κατεχινών και των ολιγομερών προκυανιδινών (Jordao AM και συν. 2001). Διαπιστώθηκαν επίσης διαφορετικά πρότυπα εξέλιξης κατά τη διάρκεια της γήρανσης ανάλογα με την ποικιλία των σταφυλιών (Monagas M και συν.). Η μείωση οφείλεται κυρίως σε αντιδράσεις συμπύκνωσης των φλαβονολών.

Σε δώδεκα φιάλες Traminer διερευνήθηκε η συνολική περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες (TP) και ρεσβερατρόλης (RES) για τον προσδιορισμό στη διακύμανση της περιεκτικότητας σε διάφορες φιάλες της ίδιας παρτίδας και από τον ίδιο κατασκευαστή (Faitova και συν. 2004). Παρόλο που τα μπουκάλια ήταν της ίδιας παρτίδας με ακριβώς τις ίδιες συνθήκες για την εμφιάλωση και την αποθήκευση των φιαλών, το περιεχόμενο των TP και της RES διέφερε ελαφρώς. Οι διαφορές στην περιεκτικότητα των μετρούμενων ουσιών θα μπορούσαν να εξηγηθούν πιθανώς από τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς (π.χ. οι φιάλες που τοποθετούνται στο άνω τμήμα μιας περιοχής αποθήκευσης είναι περισσότερο εκτεθειμένες σε αλλαγές φωτός και θερμοκρασίας από τις φιάλες που αποθηκεύονται στα κατώτερα στρώματα). Οι εξωτερικές συνθήκες (έκθεση σε φωτισμό και θερμότητα) μπορεί να προκαλέσουν αποικοδόμηση των ανθοκυανινών (Bakowska A και συν. 2003). Είναι δυνατόν να συμπεράνουμε ότι η έκθεση στο φως προκαλεί σημαντικές μεταβολές για τις ανθοκυάνες, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν διαφορές

στην περιεκτικότητα σε ολικές πολυφαινόλες. Όπως καθορίστηκε σε νεαρά κόκκινα κρασιά κατά τη διάρκεια της παλαίωσης (26 μήνες) στα μπουκάλια, (Monagas M και συν. 2006) οι ανθοκυανίνες μειώθηκαν αισθητά. Η εμφάνιση αντιδράσεων συμπίκνωσης κατά την παλαίωση μπορεί να εξηγήσει την εξαφάνιση μονομερών ανθοκυανινών, την αύξηση των κατεχινών και των προκυανιδινών και μείωση των μονομερών πολυφαινολών. Τα αποτελέσματα της Kallithraka S και συν. 2009 που αφορούν την επίδραση της παλαίωσης έδειξαν ότι η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, η αντιοξειδωτική δράση, η αναγωγική ισχύς, το χρώμα και οι αλλαγές κατά την αποθήκευση των επιλεγμένων ελληνικών λευκών οίνων σε φιάλες, για περίοδο άνω των εννέα μηνών έδειξαν ότι τα περιεχόμενα των πιο γνωστών φαινολών (καφταρικό, κουταρικό, φερταρικό και γαλλικό οξύ, επικατεχίνη) ελαττώθηκαν με το χρόνο (με εξαιρέσεις το καφεϊκό, φερουλικό και ρ-κουμαρικό οξύ), αλλά η αντιοξειδωτική δράση τους αυξήθηκε με την αποθήκευση, ενώ η αναγωγική ισχύς δεν επηρεάστηκε σημαντικά.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρεται ο τρόπος παρασκευής δειγμάτων για τις φωτομετρικές αναλύσεις, οι μέθοδοι που εφαρμόσαμε για τη συλλογή των αποτελεσμάτων μας, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήσαμε, σκεύη και όργανα που χρειάστηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων. Περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική πορεία και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μας με διαγράμματα. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Χημείας του Τμήματος Διατροφής & Διαιτολογίας. Όλα τα κρασιά προτού χρησιμοποιηθούν στα παρακάτω πειράματα, προκειμένου να ληφθούν τα πολυφαινόλικά τους συστατικά, φυγοκεντρήθηκαν έτσι ώστε να απαλλαγούν από το περίσσιο στερεό υπόλειμμα. Όλες οι μέθοδοι πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν για όλα τα δείγματα κρασιού.

Πίνακας 1: Περιγραφή κρασιών τα οποία αναλύθηκαν

ΕΡΥΘΡΑ ΚΡΑΣΙΑ					
α/α	ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	ΤΥΠΟΣ ΚΡΑΣΙΟΥ/ΧΡΟΝΙΑ	ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ/ΕΙΔΟΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΑΛΚΟΟΛ (%V/V)
1	ΒΣ-Λ	Λιάτικο 100%	Ερυθρός γλυκός /2013	ΣΗΤΕΙΑ/ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ	12,5%
2	ΒΣ-(Λ+ΜΑΝ)8	Λιάτικο 85%+Μαντηλάρι 15%	Ερυθρός ξηρός (8 ημέρες Εκχύλιση) /2013	ΣΗΤΕΙΑ/ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ	13,5%
3	ΒΣ-(Λ+ΜΑΝ)15	Λιάτικο 85%+Μαντηλάρι 15%	Ερυθρός ξηρός (14ημ. Εκχύλιση) /2013	ΣΗΤΕΙΑ/ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ	14%
3	ΒΣ-(S+M)	Syrah 50%+Merlot 50%	Ερυθρός ξηρός/ 2013	ΣΗΤΕΙΑ/ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ	14%
5	ΣΣ-(Λ+ΜΟΣ)	Λιάτικο , + Μοσχάτο	Ερυθρός ξηρός/ 2013	ΣΗΤΕΙΑ/ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ	14%
6	ΣΣ-Λ2008	Λιάτικο 100%	Ερυθρός Γλυκός /2008	ΣΗΤΕΙΑ/ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ	12,5%
7	ΣΣ-(S+Λ)	90% Syrah, + 10% Λιάτικο	Ερυθρός ξηρός/ 2013	ΣΗΤΕΙΑ/ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ	14%
8	Κ-ΡΟΖΕ	grenache rouge 100%	Ροζέ ποικιλία/2014	ΚΩΣ/ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ	13%
9	Κ-(C+S)	Cabernet Sauvignon 50% ,+ Syrah 50%	Ερυθρός ξηρός /2014	ΚΩΣ/ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ	13%
10	Κ-Λ	Λιάτικο 100%	Ερυθρός γλυκός 2014/	ΚΩΣ/ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ	12,5%

ΛΕΥΚΑ ΚΡΑΣΙΑ					
α/α	ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	ΤΥΠΟΣ ΚΡΑΣΙΟΥ/ΧΡΟΝΙΑ	ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ/ΕΙΔΟΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΑΛΚΟΟΛ (%V/V)
1	BΣ-(Θ+B)	Θραψαθήρι 50% , + Βιλάνα 50%	Λευκός ξηρός /2014	ΣΗΤΕΙΑ/ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ	14%
2	BΣ-CH	Chardonnay 100%	Λευκός ξηρός/ 2014	ΣΗΤΕΙΑ/ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ	14%
3	Σ-(B+Θ)>600	Βιλάνα 50%,+ Θραψαθήρι 50% (ορεινές περιοχές)	Λευκός ξηρός/ 2014	ΣΗΤΕΙΑ /ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ (ορεινές περιοχές 600-650 μ)	13,5%
4	Σ-(B+Θ)<600	Βιλάνα 50% , + Θραψαθήρι 50% (πεδινές περιοχές)	Λευκός ξηρός/ 2014	ΣΗΤΕΙΑ /ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ (πεδινές περιοχές 600-650 μ)	13,5%
5	Σ-(ΑΣ+Θ)	Ασύρτικο + ,Θραψαθήρι	Λευκός ξηρός/ 2014	ΣΗΤΕΙΑ /ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ	14%
6	K-(ΜΑΛ+ΑΣ)	Μαλαγουζιά 50% , + Ασύρτικο 50 %	Λευκός ξηρός /2014	ΚΩΣ/ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ	12,5%
7	K-ΑΣ	Ασύρτικο 100%	Λευκός ξηρός /2014	ΚΩΣ/ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ	13%

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΟΥ ΕΦΑΡΜΟΣΤΗΚΑΝ

1.1 Προσδιορισμός συνολικού φαινολικού περιεχομένου με την μέθοδο FOLIN-CIOCALTEAU

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον ποσοτικό προσδιορισμό των συνολικών φαινολικών συστατικών. Τα ολικά φαινολικά που περιέχονται στους αρχικούς οίνους και στα παραγόμενα από αυτούς κλάσματα, προσδιορίζονται με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου υπεριώδους – ορατού (UV-vis) διπλής δέσμης, με τη μέθοδο Folin- Cioalteau και μέτρηση της απορρόφησης στα 765 nm.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ολικών φαινολικών γίνεται με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης γαλλικού οξέος, Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg γαλλικού οξέος /L κρασιού. Στην παρούσα μελέτη ακολουθήθηκε η μέθοδος όπως περιγράφεται από τους Reynertson και συνεργάτες (2008).

Αντιδραστήρια

- Υδατικό διάλυμα 10% NaCO₃.
Ζυγίσαμε 10 gr Na₂CO₃ και προσθέσαμε 80ml απιονισμένου νερού. Το μίγμα θερμαίνεται ήπια υπό ανάδευση έως ότου διαυγάσει. Στο διάλυμα προστίθεται απιονισμένο νερό ώστε να δημιουργήσουμε τελικό όγκο 100 ml.
- Αντιδραστήριο Folin-Cioalteau (FC reagent) 10%
- Πρότυπο διάλυμα (1 και 0,1 mg/ml) γαλλικού οξέως (GA) σε μεθανόλη

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

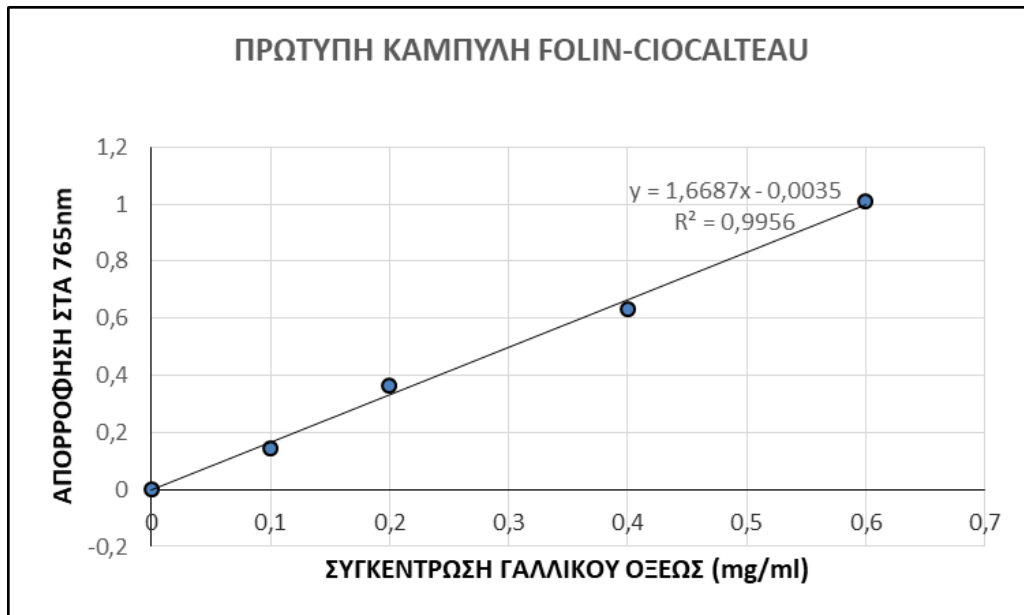
- Ποτήρια ζέσεως
- Απιονισμένο νερό
- Ογκομετρική φιάλη
- Κυψελίδες
- Πιπέτες
- Tips
- Φασματοφωτόμετρο Chemito SPECTRASCAN UV 2600PC
- Αναλυτικός ζυγός της KERN
- Ογκομετρικός κύλινδρος

Κατασκευή πρότυπης καμπύλης

Για το σκοπό αυτό παρασκευάσαμε πρότυπα υδατικά διαλύματα γαλλικού οξέος συγκεντρώσεων 0.1 ,0.2 , 0.3, 0.4 ,0.5 ,0.6, 0.7 ,0.8, 0.9, 1 mg/ml Γαλλικού οξέος.

Σε πλαστικές κυψελίδες φασματοφωτομέτρου, παρασκευάζουμε διαλύματα διαβαθμισμένης συγκέντρωσης γαλλικού οξέος αναμιγνύοντας διαφορετικές ποσότητες από το πρότυπο διάλυμα GA με απιονισμένο νερό.

- Σε κάθε κυψελίδα προστίθεται 1 ml διαλύματος FC και αφήνεται για επώαση 5 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου.
- Στη συνέχεια προστίθεται 1 ml Na_2CO_3 (10%) αφήνεται για επώαση για 90 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου στο σκοτάδι.
- Τέλος λαμβάνονται οι τιμές απορρόφησης των δειγμάτων στα 765 nm.



Εικόνα 13: Πρότυπη Καμπύλη Folin- Ciocalteau

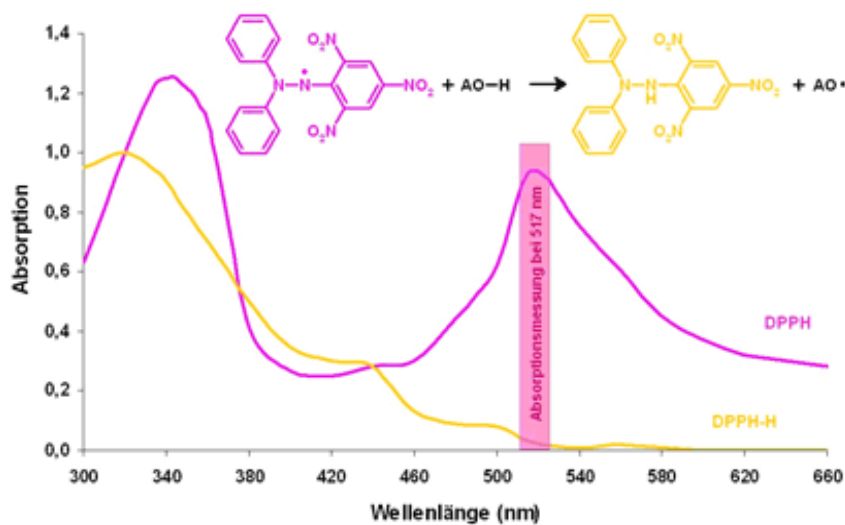
Η πρότυπη καμπύλη παρουσιάζει γραμμικότητα στην περιοχή συγκεντρώσεων από 0.1 έως 0.6 mg/ml γαλλικού οξέος.

1.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ DPPH

The DPPH method: (Brand-Williams, Cuvelier και Berset 1995, Molyneux 2004, Thairong και συν. 2006, Pisoschi, Cheregi και Danet 2009).

Η (2,2-διφαινυλ-1-πικρυλϋδραζυλ) είναι μια σταθερή ελεύθερη ρίζα, λόγω του απεντοπισμού του μονήρους ηλεκτρονίου σε ολόκληρο το μόριο. Έτσι, το DPPH• δεν διμερίζεται, όπως συμβαίνει με τις περισσότερες ελεύθερες ρίζες. Η ρίζα DPPH • εμφανίζει σκούρο μωβ χρώματος, με ζώνη απορρόφησης με μέγιστο περίπου στα 520 nm.

Όταν το DPPH • αντιδρά με ένα δότη υδρογόνου, η μειωμένη (μοριακή) μορφή (DPPH), συνοδεύεται από την εξαφάνιση του μωβ χρώματος. Ως εκ τούτου, η μείωση της απορρόφησης εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού (Pisoschi και Negulescu 2011)



Εικόνα 14: Αρχή της μεθόδου DPPH

Στην παρούσα μελέτη ακολουθήσαμε τη μέθοδο με τις τροποποιήσεις που περιγράφονται στην δημοσίευση των Wen-Jian YANG και συνεργάτες (2009).

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

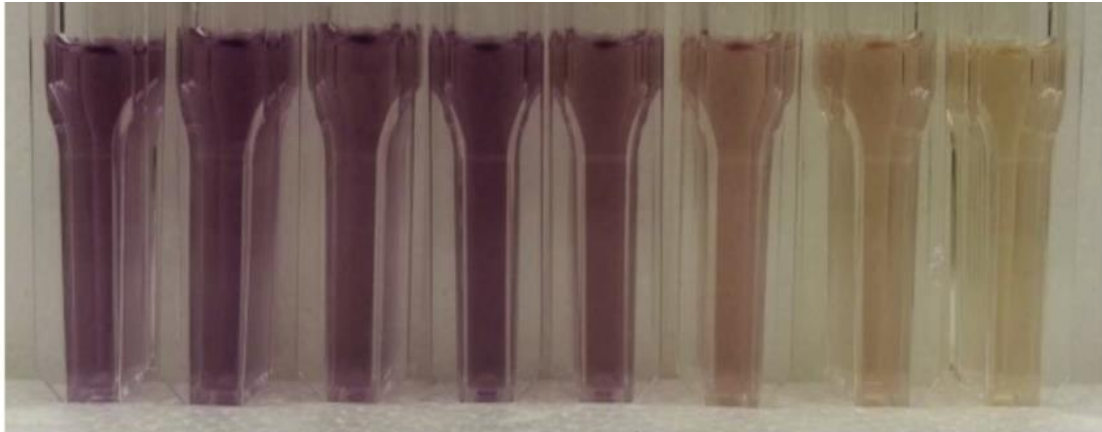
- Κυψελίδες φασματοφωτομέτρου
- Πιπέτες σταθερού όγκου
- Φασματοφωτόμετρο

ΠΟΡΕΙΑ ΜΕΘΟΔΟΥ

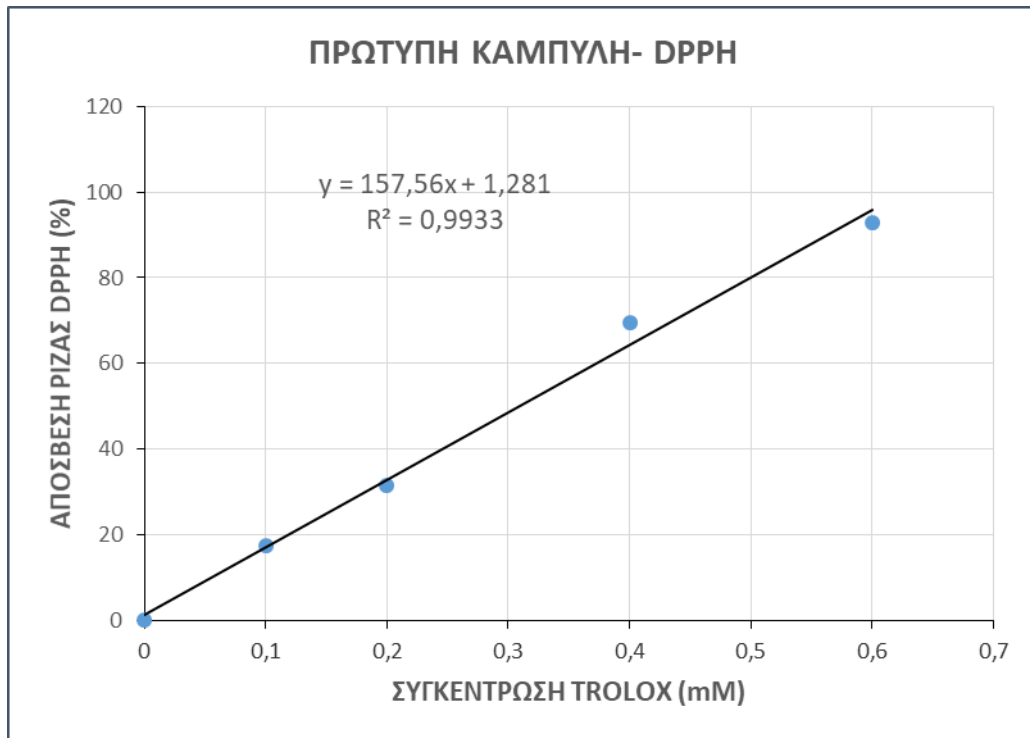
- Παρασκευάζουμε πρότυπο TROLOX 1mM σε νερό.
- Σε πλαστικές κυψελίδες δημιουργώ διαβαθμισμένη συγκέντρωση TROLOX σε τελικό όγκο 1,5 ml.
- Προσθέτουμε σε κάθε κυψελίδα 500 μl δ/τος DPPH (0,06 mM) με έντονη ανάδευση.
- Ακολουθεί επώαση για 30 λεπτά στο σκοτάδι.
- Μέτρηση της απορρόφησης στα 517nm.

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ :

Για το σκοπό αυτό παρασκευάσαμε πρότυπα υδατικά διαλύματα TROLOX συγκεντρώσεων 0.1 , 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 , 0.7, 0.8 mM TROLOX. Η ικανότητα απόσβεσης της ρίζας DPPH υπολογίζετε σύμφωνα με τον τύπο: $(A_{blank}-A)/A_{blank} \times 100$.



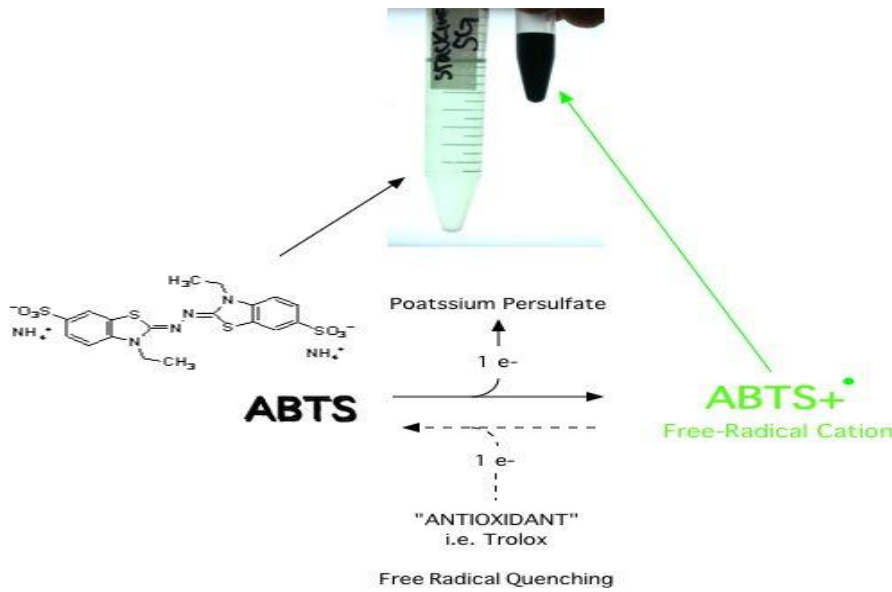
Εικόνα 15: Διαβαθμισμένες συγκεντρώσεις Trolox σε διάλυμα DPPH



Η πρότυπη καμπύλη παρουσιάζει γραμμικότητα στην περιοχή συγκεντρώσεων από 0.1 έως 0.6 mM trolox.

1.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ABTS (TEAC)

Η ABTS ή TEAC μέθοδος (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) στηρίζεται στην αναστολή από τα αντιοξειδωτικά, όπως οι φαινολικές ενώσεις, της απορρόφησης του 2,2-azinobis-(3-ethylbanzothiazoline-6-sulphonate) (ABTS. +), το οποίο παρουσιάζει χαρακτηριστική απορρόφηση στα 734 nm. Η προσχηματισμένη κατιονική ρίζα ABTS είναι ένα πράσινο-μπλε χρωμοφόρο που με προσθήκη αντιοξειδωτικών ανάγεται σε ABTS. Το σταθερό διάλυμα ABTS + παρασκευάζεται με την αντίδραση υδατικού διαλύματος ABTS με διάλυμα potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) και παραμονή του μίγματος στο σκοτάδι για 24 ώρες.



Εικόνα 16: Αρχή της μεθόδου ABTS

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, οι σχηματιζόμενες ρίζες ABTS⁺ αναμειγνύονται με το δείγμα (που περιέχει πολυφαινόλες) σε ένα μέσο αντίδρασης και υπολογίζεται το ποσοστό της αναστολής της απορρόφησης στα 734 nm, το οποίο καθορίζει την ποσότητα των πολυφαινολών. Η χρήση του Trolox ως πρότυπο επιτρέπει την ονομασία της μεθόδου TEAC. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως ισοδύναμο Trolox, που ορίζονται ως τη συγκέντρωση του διαλύματος Trolox (mmol/l), με ένα δυναμικό ισοδύναμο αντιοξειδωτικού σε 1 mmol/l διαλύματος του δείγματος.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

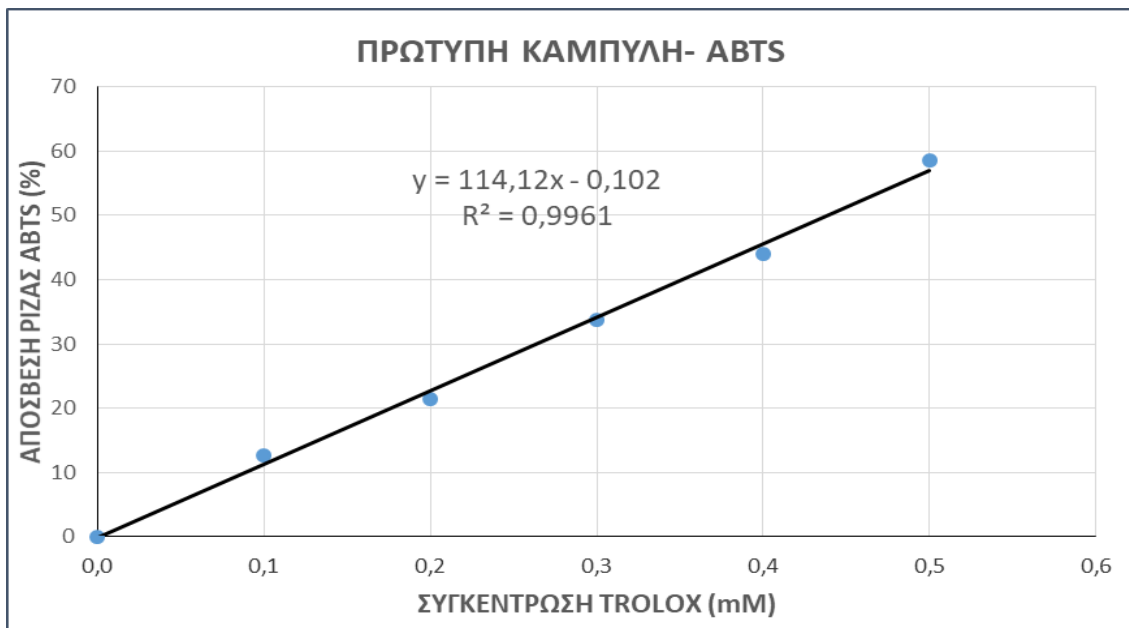
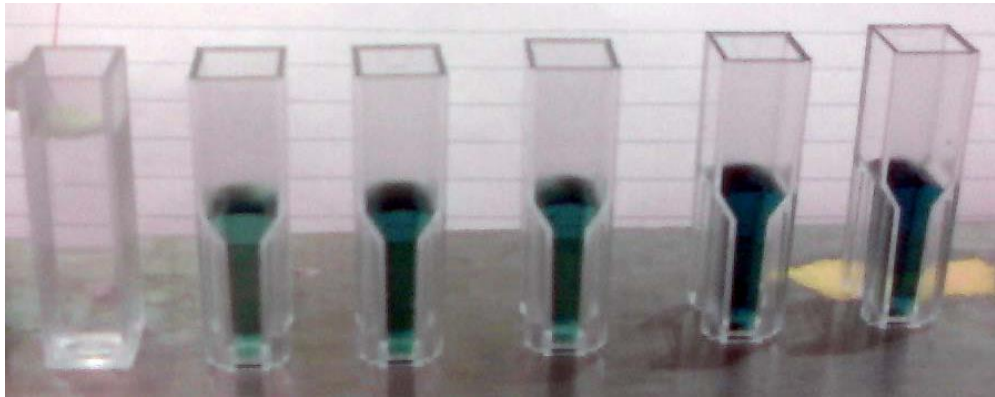
- Κυψελίδες φασματοφωτομέτρου
- Πιπέτες σταθερού όγκου
- Φασματοφωτόμετρο

Πορεία μεθόδου

- Για την δημιουργία της ABTS⁻ ρίζας αναμειγνύεται υδατικό διάλυμα ABTS (7mM) και
- υδατικό διάλυμα υπερθειικού Καλίου (2,46mM) σε αναλογία (1:1).
- Το διάλυμα αφήνεται σε σκοτάδι για 12-16 ώρες.
- Το διάλυμα αραιώνεται ώστε η απορρόφηση αυτού στα 735nm να είναι περίπου 0,7-0,9.
- Παρασκευάζουμε διαβαθμισμένη συγκέντρωση TROLOX (0,1mM-1mM) μέχρι τελικού όγκου 100μl. Σε αυτό προσθέτω 2,4 ml διαλύματος ABTS⁻ και μετρούμε της απορρόφηση μετά από 6 λεπτά.

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ :

Για το σκοπό αυτό παρασκευάσαμε πρότυπα υδατικά διαλύματα TROLOX συγκεντρώσεων 0.1 , 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 , 0.7, 0.8 mM TROLOX. Η ικανότητα απόσβεσης της ρίζας ABTS υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο: $(A_{blank}-A)/A_{blank} \times 100$.

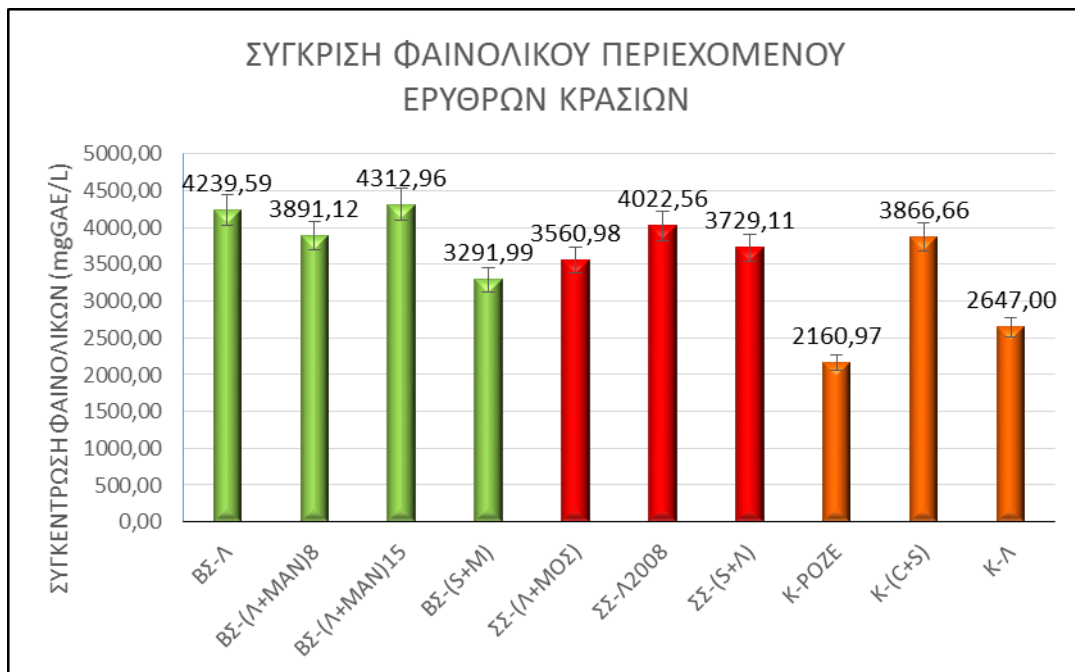


Η πρότυπη καμπύλη παρουσιάζει γραμμικότητα στην περιοχή συγκεντρώσεων από 0.1 έως 0.6 mM trolox.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΕΡΥΘΡΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ

Με βάση την πρότυπη καμπύλη Folin-Ciocalteu υπολογίστηκε το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο των ερυθρών κρασιών σε mg Γαλλικού Οξέος ανά Λίτρο κρασιού (mgGAE/L), το οποίο παρουσιάζεται με το παρακάτω συγκριτικό διάγραμμα



Σχήμα: Συγκριση φαινολικού περιεχομένου ερυθρών κρασιών

Από το ανωτέρω διάγραμμα προκύπτει ότι το υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο εμφανίζουν τα κρασιά από βιολογική καλλιέργεια της Σητείας ακολουθούν εκείνα από συμβατικές καλλιέργειες της Σητείας και τέλος εκείνα από την Κω. Τις πιο υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζουν τα βιολογικά κρασιά: λιάτικο (ΒΣ-Λ) και Λιάτικο 85% – Μανδιλάρι 15% το οποίο εκχυλίστηκε για 15 ημέρες (ΒΣ-(Λ+ΜΑΝ)15). Από τα κρασιά συμβατικής καλλιέργειας της Σητείας το πιο υψηλό φαινολικό περιεχόμενο εμφανίζουν τα κρασιά: Λιάτικο (παραγωγής του 2008) και Κοτσιφάλι 50%-Μανδιλάρι (50%). Από τα κρασιά συμβατικής καλλιέργειας από την Κω την υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών παρουσιάζει το Cabernet Sauvignon 50% - Syrah 50% (Κ-C+S).

2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΛΕΥΚΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η σύγκριση του φαινολικού περιεχομένου των λευκών κρασιών.



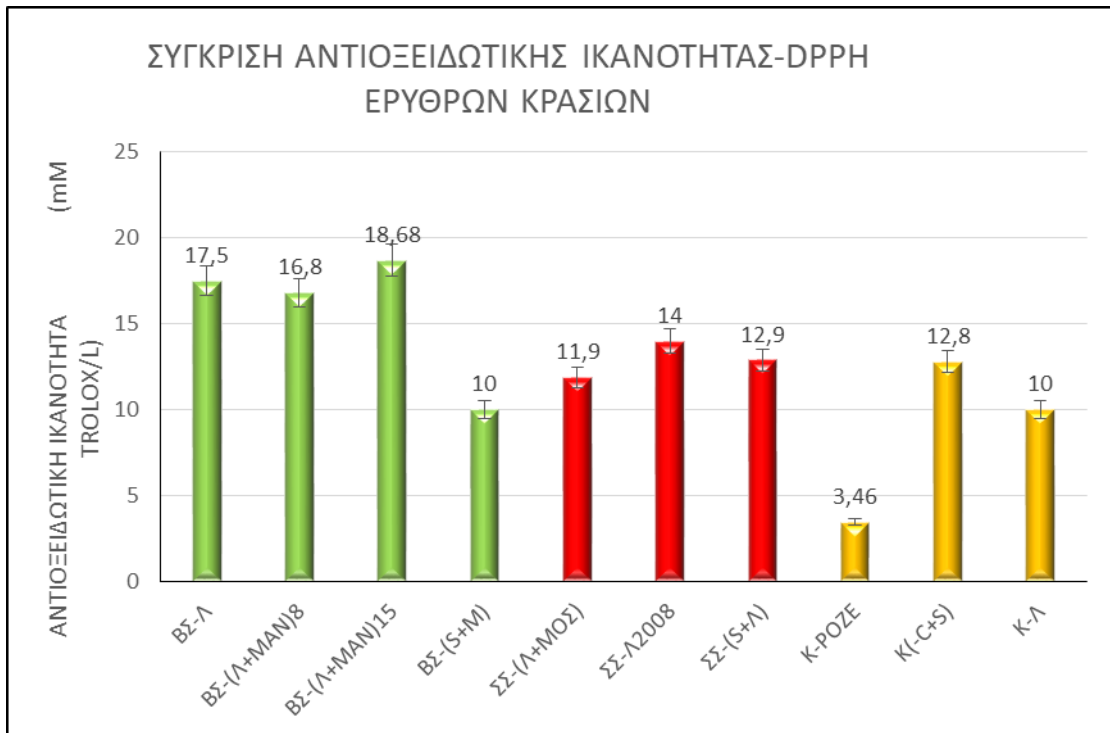
Σχήμα: Σύγκριση φαινολικού περιεχομένου λευκών κρασιών

Γενικά τα λευκά παρουσιάζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις φαινολικών (από 618 έως σε 1041 mgGAE/L) σε σχέση με τα ερυθρά (από 2647 έως 4312 mgGAE/L) το οποίο συμφωνεί με την τρέχουσα βιβλιογραφία και αποδίδεται στη μεγαλύτερη ποσότητα των φαινολικών που περιέχουν τα κόκκινα σταφύλια κυρίως ανθοκυανίνες. Το λευκό κρασί το οποίο ξεχωρίζει καθώς είναι το Chardonnay βιολογικής καλλιέργειας από Σητεία.

2.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ (DPPH) ΕΡΥΘΡΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ

Με την μέθοδο DPPH προσδιορίστηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα των ερυθρών κρασιών η οποία διεθνώς εκφράζεται ως mM TROLOX ανά λίτρο (L) Κρασιού.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται συγκριτικά η αντιοξειδωτική ικανότητα για τα ερυθρά κρασιά της μελέτης.



Σχήμα: Σύγκριση αντιοξειδωτικής ικανότητας - DPPH ερυθρών οινών

Όπως προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα τα κρασιά από βιολογικές καλλιέργειες Σητείας παρουσιάζουν την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σχέση με εκείνα από συμβατικές καλλιέργειες της Σητείας και της Κω. Τις υψηλότερες αντιοξειδωτικές ιδιότητες εμφανίζουν τα κρασιά: Λιάτικο+ Μανδηλάρι το οποίο εκχυλίστηκε για 15 ημέρες, ακολουθεί το Λιάτικο (100%) και Λιάτικο+ Μανδηλάρι το οποίο εκχυλίστηκε για 8 ημέρες. Από τα κρασιά συμβατικών καλλιεργειών Σητείας την υψηλότερη τιμή παρουσιάζει το παλαιωμένο Λιάτικο (2008) και ακολουθούν το Syrah+Λιάτικο και το Λιάτικο + Μοσχάτο. Από τα κρασιά της Κω την υψηλότερη αντιοξειδωτική δραστηριότητα παρουσιάζει το Cabernet Sauvignon 50% + Syrah 50%

2.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ (DPPH) ΛΕΥΚΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ



Σχήμα: Σύγκριση αντιοξειδωτικής ικανότητας - DPPH λευκών οινών

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η αντιοξειδωτική ικανότητα των λευκών κρασιών σύμφωνα με την μέθοδο DPPH. Την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα παρουσιάζουν τα κρασιά από βιολογικές καλλιέργειες Σητείας, ακολουθούν εκείνα από συμβατικές καλλιέργειες Σητείας και από την Κω. Τις υψηλότερες τιμές εμφανίζουν τα βιολογικά κρασιά Chardonnay και Βιλιανα+θραψαθίρι.

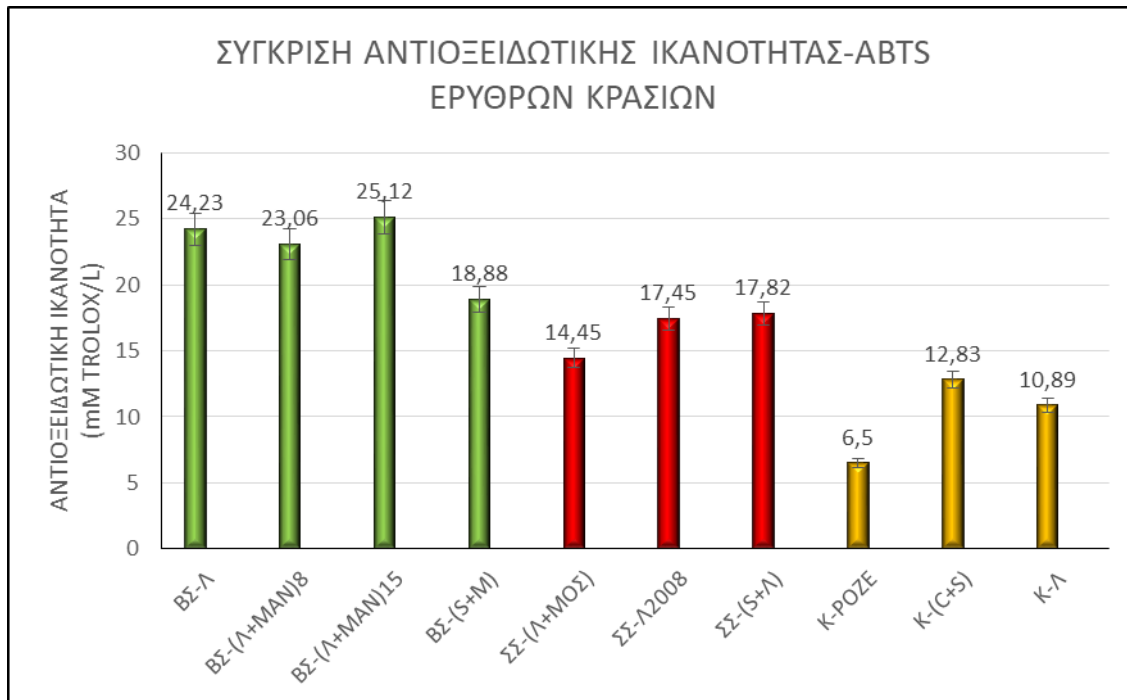
2.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ (ABTS) ΕΡΥΘΡΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ

Με την μέθοδο ABTS προσδιορίστηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα των ερυθρών κρασιών η οποία διεθνώς εκφράζεται σε ισοδύναμα TROLOX (mM) ανά λίτρο (L) Κρασιού γνωστή διεθνώς ως TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity).

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται συγκριτικά η αντιοξειδωτική ικανότητα για τα ερυθρά κρασιά της μελέτης.

Όπως προκύπτει από το παρακάτω διάγραμμα τα κρασιά από βιολογικές καλλιέργειες Σητείας παρουσιάζουν την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σχέση με εκείνα από συμβατικές καλλιέργειες, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από τη μέθοδο DPPH. Τις υψηλότερες αντιοξειδωτικές ιδιότητες εμφανίζουν τα κρασιά: Λιάτικο+ Μανδηλάρι το

οποίο εκχυλίστηκε για 15 ημέρες, ακολουθεί το Λιάτικο (100%) και Λιάτικο+ Μανδηλάρι το οποίο εκχυλίστηκε για 8 ημέρες. Από τα κρασιά συμβατικών καλλιέργειών Σητείας την υψηλότερη τιμή παρουσιάζει το παλαιωμένο Λιάτικο (2008) και το Syrah+Λιάτικο και ακολουθεί το Λιάτικο + Μοσχάτο. Από τα κρασιά της Κω την υψηλότερη αντιοξειδωτική δραστηριότητα παρουσιάζει το Cabernet Sauvignon 50% + Syrah 50%.

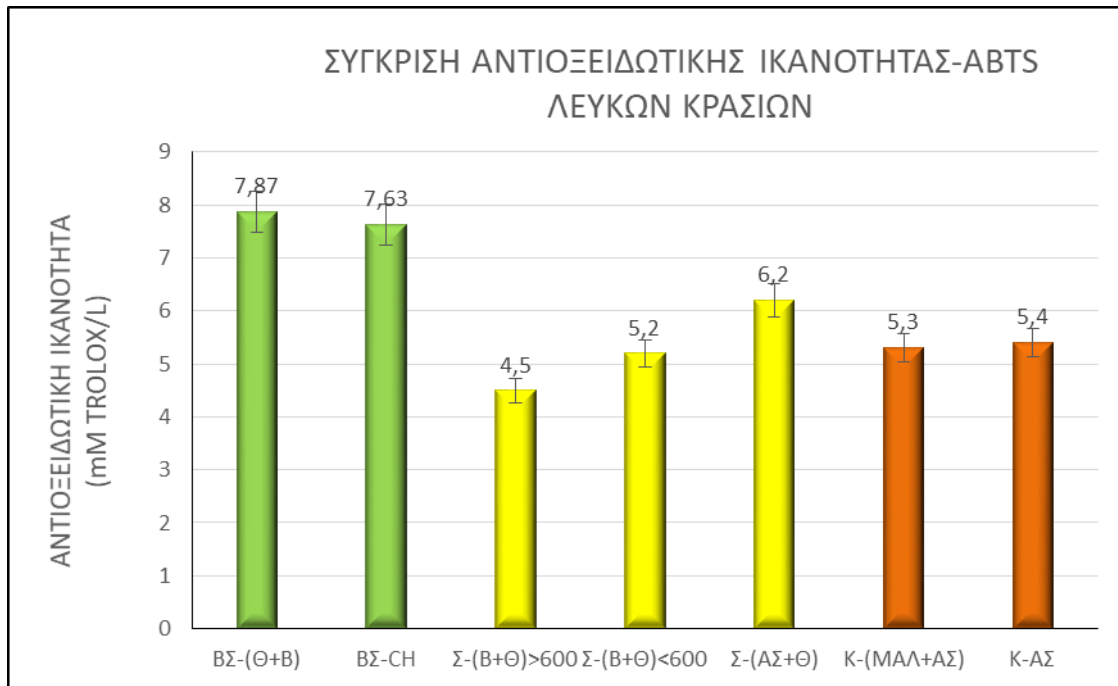


Σχήμα: Σύγκριση αντιοξειδωτικής ικανότητας – ABTS ερυθρών οίνων

2.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ (ABTS) ΛΕΥΚΩΝ ΚΡΑΣΙΩΝ

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η αντιοξειδωτική ικανότητα των λευκών κρασιών σύμφωνα με την μέθοδο ABTS σε ισοδύναμα TROLOX (mM) ανά λίτρο (L) Κρασιού γνωστή διεθνώς ως TEAC. Την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα παρουσιάζουν τα κρασιά από βιολογικές καλλιέργειες Σητείας, ακολουθούν εκείνα από συμβατικές καλλιέργειες Σητείας και από την Κω, επαληθεύοντας τα αποτελέσματα της μεθόδου DPPH. Τις υψηλότερες τιμές εμφανίζουν τα βιολογικά κρασιά Βιλάνα+Θραψαθίρι και Chardonnay. Για τα κρασιά συμβατικής καλλιέργειας Σητείας η αντιοξειδωτική ισχύς είναι:

Ασύρτικο +Θραψαθίρι>Βιλάνα+Θραψαθίρι (πεδινές περιοχές)> Βιλάνα+Θραψαθίρι (ορεινές περιοχές).



Σχήμα: Σύγκριση αντιοξειδωτικής ικανότητας – ABTS λευκών οίνων

2.7 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΚΡΑΣΙΩΝ ΣΗΤΕΪΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΔΙΕΘΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Στη παρούσα εργασία επιχειρείται η σύγκριση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των κρασιών της Σητείας με κρασιά από άλλες χώρες σύμφωνα με τα δημοσιευμένα αποτελέσματα.

Από τους παρακάτω πίνακες προκύπτει ότι τα ερυθρά κρασιά από τη Σητεία έχουν υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα συγκρινόμενα με κρασιά άλλων χωρών. Υψηλότερες τιμές αντιοξειδωτικής δραστηριότητας παρουσιάζουν τα κρασιά από Κίνα και Κροατία και ακολουθούν τα κρασιά της παρούσας μελέτης.

Πίνακας: Σύγκριση αντιοξειδωτικής ικανότητας ερυθρών κρασιών (DPPH)

Μελέτη	ΧΩΡΑ	ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (DPPH)
Seruga και συν. (2011)	ΚΡΟΑΤΙΑ	9.2 - 37.8
Χι και συν. (2013)	ΚΙΝΑ	4.73 - 31.05
Vrcek και συν. (2011)	ΚΡΟΑΤΙΑ	4.94 - 20.64
Yoo και συν. (2011)	ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	8.51 - 18.85
Παρούσα μελέτη	ΣΗΤΕΙΑ –ΕΛΛΑΔΑ	10.00-18.68
Stasko και συν. (2008)	ΑΥΣΤΡΙΑ-ΣΛΟΒΑΚΙΑ	13.22 - 17.74
H. Li και συν. (2009)	ΚΙΝΑ	4.19 - 17.17
M. S. Fernandez-Pachon και συν. (2004)	ΙΣΠΑΝΙΑ	4.65 - 17.41
Ebru Büyüktuncel et. al (2014)	ΤΟΥΡΚΙΑ	7.49 - 15.93
De Beer και συν. (2003)	ΝΟΤΙΑ ΑΦΡΙΚΗ	9.51 - 12.39
Stratil και συν. (2008)	ΤΣΕΧΙΑ	2.91 - 8.62
Radovanovic και συν. (2012)	ΣΕΡΒΙΑ	3.64 - 8.06
Nixdorf και συν. (2010)	ΒΡΑΖΙΛΙΑ	2.6 - 6.3
Jiang και συν. (2012)	ΚΙΝΑ	3.86 - 6.18

Πίνακας: Σύγκριση αντιοξειδωτικής ικανότητας ερυθρών κρασιών (ABTS)

Μελέτη	ΧΩΡΑ	ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (ABTS)
Χι και συν. (2013)	ΚΙΝΑ	7.71 - 44.78
Jordao και συν. (2010)	ΠΟΡΤΟΓΑΛΙΑ	25.60 - 37.42
Stratil και συν. (2008)	ΤΣΕΧΙΑ	13.89 - 34.69
H. Li και συν. (2009)	ΚΙΝΑ	9.10 - 30.51
Παρούσα μελέτη	ΣΗΤΕΙΑ –ΕΛΛΑΔΑ	6.50 - 25.12
Ebru Büyüktuncel et. al (2014)	ΤΟΥΡΚΙΑ	12.02 - 24.73
De Beer και συν. (2003)	ΝΟΤΙΑ ΑΦΡΙΚΗ	13.18 - 15.76
Stasko και συν. (2008)	ΑΥΣΤΡΙΑ-ΣΛΟΒΑΚΙΑ	7.84 - 13.59
Vrcek και συν. (2011)	ΚΡΟΑΤΙΑ	2.87 - 11.7
M. S. Fernandez-Pachon και συν. (2004)	ΙΣΠΑΝΙΑ	3.06 - 11.15

ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν δεκαεπτά οίνοι , από τους οποίους οι εννιά ήταν ερυθροί, οι επτά λευκοί και ο ένας ροζέ, από τις περιοχές της Σητείας και της Κω. Η επιλογή των περιοχών έγινε με βάση κριτήρια όπως η αναπτυξη της αμπελοοινικής δραστηριότητας στις συγκεκριμένες περιοχές στο παρελθόν, αλλά και κυρίως στις μέρες μας.

Οι παραμέτροι που μετρήθηκαν στους οίνους , ήταν η περιεκτικότητα τους σε ολικές φαινόλες με τη μέθοδο Folin Ciocalteu, και η μέτρηση της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας με τις μεθόδους DPPH και ABTS διεθνώς γνωστή ως TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity).

Η περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες στους ερυθρούς οίνους που αναλύθηκαν κυμαίνεται από 4.312,96 mgGAE/L έως 2.160,97 mgGAE/L και στους λευκούς οίνους από 1.041,96 mgGAE/L έως 618,57 mgGAE/L. Η αντιοξειδωτική ικανότητα με την μέθοδο DPPH κυμάνθηκε από 18,68 mM trolox/L έως 10 mM trolox /L στους ερυθρούς οίνους, ενώ στον λευκούς από 1,05 mM trolox /L έως 0,75 mM trolox /L. Αντίστοιχα, η αντιοξειδωτική ικανότητα με την μέθοδο ABTS κυμάνθηκε από 25,12 mM trolox/L έως 10,89 mM trolox /L στους ερυθρούς οίνους, ενώ στον λευκούς από 7,87 mM trolox /L έως 4,5 mM trolox /L. Από τα παραπάνω αποτελέσματα αποδεικνύεται ότι η αντιοξειδωτική ικανότητα του κάθε οίνου συσχετίζεται με την περιεκτικότητα τους σε ολικες φαινόλες.

Το υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο καθώς και αντιοξειδωτική ικανότητα παρουσίασαν τα κρασιά από βιολογικές καλλιέργειες Σητείας. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι στις βιολογικές καλλιέργειες λόγω μη χρήσης ισχυρών χημικών φυτοφαρμάκων, τα σταφύλια αναπτύσσουν μεγαλύτερες ποσότητες φυτοχημικών ουσιών προκειμένου να ανταπεξέλθουν στις μικροβιακές επιθέσεις.

Την υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών και επακόλουθης αντιοξειδωτικής δράσης εμφάνισε ο ερυθρός οίνος λιάτικο και μανδιλάρι, στον οποίο η διαβροχή των σταφυλιών (μούσκεμα) με το χυμό διήρκεσε περισσότερο (15 ημέρες). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μεγαλύτερη ποσότητα κυρίως ανθοκυανινών οι οποίες εκχυλίζονται από το δέρμα των σταφυλιών.

Από την παρούσα μελέτη επίσης προκύπτει ότι τα ερυθρά κρασιά από τη Σητεία που περιέχουν ως κύριο συστατικό το λιάτικο (85% και 100%) έχουν τις υψηλότερες τιμές σε αντιοξειδωτικά συστατικά. Επίσης το λιάτικο παραγωγής του 2008 διατηρεί υψηλό αντιοξειδωτικό περιεχόμενο παρά την παλαίωση του (8 ετών), παρά το γεγονός ότι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών συστατικών φθίνει κατά την παλαίωση λόγω συσσωμάτωσης και καθίζησης των πολυφαινολικών συστατικών. Μια άλλη επίσης παρατήρηση αφορά την διαφορά στο φαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική ικανότητα στο Λιάτικο από Σητεία και Κω. Το κρασί που παράγεται στη Σητεία εμφανίζει αξιοσημείωτα υψηλότερες τιμές γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στο μικροκλίμα της Σητείας και κυρίως στην μεγαλύτερη ηλιοφάνεια η οποία επηρεάζει θετικά τις συγκεντρώσεις των φαινολικών στα σταφύλια. Η ποικιλία αυτή είναι από τις παλαιότερες της Μεσογείου. Στο Λιάτικο βασιζόταν η παραγωγή του φημισμένου βυζαντινού γλυκού κρασιού Μαλβαζία. Αυτή η κρητική ποικιλία καλλιεργείται ιδιαίτερα στο νομό Ηρακλείου και Λασιθίου.

Γενικά τόσο τα ερυθρά όσο και τα λευκά κρασιά από βιολογικές καλλιέργειες της Σητείας γενικά εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις φαινολικών και αντιοξειδωτικών συστατικών συγκριτικά με κρασιά τα οποία έχουν μελετηθεί διεθνώς, καθιστώντας αυτά πολύ καλές πηγές αντιοξειδωτικών συστατικών στην Κρητική διατροφή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αγγλική Βιβλιογραφία

1. Abravaya, K. et al, Genes and Dev. 6(1992), 1153-64., 4. Blair, S.N. et al., JAMA, 276 (1996), 205-10
2. Abril M, Negueruela AI, Perez C, Juan T, Estopanan G. Preliminary study of resveratrol content in Aragon red and rose wines. Food Chem. 2005;92(4):729–736.
3. Adams DO (2006) Phenolics and ripening in grape berries. Am J Enol Vitic 57:249–256
4. Adlercreutz H, Mazur W. Phyto-oestrogens and Western diseases. Ann Med 1997;29:95–120.
5. Adrian M, Rajaei H, Jeandet P, Veneau J, Bessis R. Resveratrol oxidation in Botrytis cinerea conidia. Phytopathol. 1998;88(5):472–47
6. Aggarwal, B.B.; Shishodia, S.; Sandur, S.K.; Pandey, M.K.; Sethi, G. Inflammation and cancer: How hot is the link? Biochem. Pharmacol. 2006, 72, 1605–1621.
7. Albers, A.R.; Varghese, S.; Vitseva, O.; Vita, J.A.; Freedman, J.E. The anti-inflammatory effects of purple grape juice consumption in subjects with stable coronary artery disease. Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol. 2004, 24, e179–e180.
8. Ali, K.; Maltese, F.; Choi, Y.; Verpoorte, R. Metabolic constituents of grapevine and grape-derived products. Phytochem. Rev. 2010, 9, 357–378.
9. Alzand, K.I.; Mohamed, M.A. Flavonoids: Chemistry, biochemistry and antioxidant activity. J. Pharm. Res. 2012, 5, 4013–4012.
10. Ananga, A.; Georgiev, V.; Ochieng, J.; Phills, B.; Tsolova, V. Production of Anthocyanins in Grape Cell Cultures: A Potential Source of Raw Material for Pharmaceutical, Food, and Cosmetic Industries. In The Mediterranean Genetic Code—Grapevine and Olive; Sladonja, B., Poljuha, D., Eds.; InTech: Rijeka, Croatia, 2012; pp. 247–287.
11. Ananga, A.; Georgiev, V.; Tsolova, V. Manipulation and engineering of metabolic and biosynthetic pathway of plant polyphenols. Curr. Pharm. Des. 2013, 19, 6186–6206.
12. Ananga, A.; Williams, C.A. Advances in flavonoid research since 1992. Phytochemistry 2000, 55, 481–504.
13. Anastasiadi, M.; Choriantopoulos, N.G.; Nychas, G.-J.E.; Haroutounian, S.A. Antilisterial activities of polyphenol-rich extracts of grapes and vinification byproducts. J. Agric. Food Chem. 2009, 57, 457–463.
14. Araim O, Ballantyne J, Waterhouse AL, Sumpio BE. Inhibition of vascular smooth muscle cell proliferation with red wine and red wine polyphenols J Vasc Surg. 2002 Jun;35(6):1226-32.
15. Argyri K, Komaitis M, Kapsokefalou M. Iron decreases the antioxidant capacity of red wine under conditions of in vitro digestion. Food Chem. 2006;96(2):281–289.
16. Argyri K, Komaitis M, Kapsokefalou M. Iron decreases the antioxidant capacity of red wine under conditions of in vitro digestion. Food Chem. 2006;96(2):281–289.

17. Artero V, Saveant JM. Toward the Rational Benchmarking of Homogeneous H₂-Evolving Catalysts. *Energy Environ Sci.* 2014 Nov 1;7(11):3808-3814.
18. Arts IC, van De Putte B, Hollman PC. Catechin contents of foods commonly consumed in The Netherlands. 2. Tea, wine, fruit juices, and chocolate milk. *J Agric Food Chem* 2000;48:1752-7.
19. Arts ICW, van de Putte B, Hollman PCH. Catechin contents of foods commonly consumed in The Netherlands. 1. Fruits, vegetables, staple foods, and processed foods. *J Agric Food Chem* 2000;48:1746-51.
20. Aruoma, O.I., Free radicals, oxidative stress and antioxidants in human health and disease, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1998; 75: 199-212.
21. Aruoma, O.I., Murcia, A., Butler, J., and Halliwell, B., Evaluation of the antioxidant and prooxidant actions of gallic acid and its derivatives, *J. Agric. Food Chem.*, 1993; 41: 1880-1885.
22. Aurelia Magdalena Pisoschi and Gheorghe Petre Negulescu «Methods for Total Antioxidant Activity Determination: A Review» *Biochem & Anal Biochem* 2011, 1:1
23. Bakowska A, Kucharska AZ, Oszmianski J. The effects of heating, UV-irradiation, and storage on stability of the anthocyanin – polyphenol copigment complex. *Food Chem.* 2003;81(3):349-355.
24. Balestrieri ML, Fiorito C, Crimi E, και συν. Effect of red wine antioxidants and minor polyphenolic constituents on endothelial progenitor cells after physical training in mice. *Int J Cardiol.* 2008;126(2):295-297.
25. Banini AE, Boyd LC, Allen JC, Hengameh GA, Derrick LS. Muscadine grape products intake, diet and blood constituents of non-diabetics and type 2 diabetic subjects. *Nutrition.* 2006;22(11-12):1137-1145.
26. Bartolome B, Nunez V, Monagas M, Gomez-Cordoves C. In vitro antioxidant activity of red grape skins. *Eur Food Res Technol.* 2004;218(2):173-177.
27. Baydar NG, Ozkan G, Sagdic O. The phenolic contents and antibacterial activities of grape (*Vitis vinifera* L.) extracts. *Food Control.* 2004; 15(5):335-339.
28. Bertelli A, Bertelli AAE, Gozzini A, Giovannini L. Plasma and tissue resveratrol concentrations and pharmacological activity. *Drugs Exp Clin Res* 1998;24:133-8.
29. Bertelli, A.A.A.; Das, D.K. Grapes, wines, resveratrol, and heart health. *J. Cardiovasc. Pharmacol.* 2009, 54, 468-476.
30. Bhat KP, Pezzuto JM. Cancer chemopreventive activity of resveratrol. *Ann N Y Acad Sci* 2002;957:210-29.
31. Bianchini F, Vainio H. Wine and resveratrol: mechanismus of cancer prevention? *Eur J Canc Prev.* 2003;12(5):417-425.
32. Bianchini F, Vainio H. Wine and resveratrol: mechanismus of cancer prevention? *Eur Canc Prev.* 2003;12(5):417-425.
33. Bianchini F, Vainio H. Wine and resveratrol: mechanismus of cancer prevention? *Eur J Canc Prev.* 2003;12(5):417-425.
34. Bogs, J.; Jaffé, F.W.; Takos, A.M.; Walker, A.R.; Robinson, S.P. The grapevine transcription factor vvmypal1 regulates proanthocyanidin synthesis during fruit development. *Plant Physiol.* 2007, 143, 1347-1361.
35. Borbalan AMA, Zorro L, Guillen DA, Barroso CG. Study of the polyphenol content of red and white grape varieties by liquid chromatography – mass spectrometry and its relationship to antioxidant power. *J Chromatog A.* 2003;1012(1):31-38.

36. Borbalan AMA, Zorro L, Guillen DA, Barroso CG. Study of the polyphenol content of red and white grape varieties by liquid chromatography – mass spectrometry and its relationship to antioxidant power. *J Chromatog A*. 2003;1012(1):31–38.
37. Bors W, Michel C. Chemistry of the antioxidant effect of polyphenols. *Alcohol and Wine in Health and Disease*. *Ann N Y Acad Sci*. 2002;957:57–69.
38. Burkitt MJ, Duncan J. Effects of trans-resveratrol on copper-dependent hydroxyl-radical formation and DNA-damage: evidence for hydroxylradical scavenging and a novel, glutathione-sparing mechanism of action. *Arch Biochem Biophys*. 2000;381(2):253–263.
39. Burns J, Gardner PT, Matthews D, και συν. Extraction of phenolics and changes in antioxidant activity of red wines during vinification. *J Agric Food Chem*. 2001;49(12):5797–5808.
40. Burns J, Gardner PT, Matthews D, και συν. Extraction of phenolics and changes in antioxidant activity of red wines during vinification. *J Agric Food Chem*. 2001;49(12):5797–5808.
41. Burns, J., Gardner, T., O’Neil, J., Crawford, S., Morecroft, I., McPhail, D.B., Lister, C., Matthews, D., MacLean, M.R., Lean, M.E.J., Duthie, G.G., and Crozier, A., Relationship among antioxidant activity, vasodilation capacity, and phenolic content of red wines, *J. Agric. Food Chem.*, 2000; 48: 220–230.
42. Cantos E, Espin JC, Tomas-Barberan FA. Varietal differences among the polyphenol profiles of seven table grape cultivars studied by LC/ DAD/MS/MS. *J Agric Food Chem*. 2002;50(20):5691–5696.
43. Cantos, E.; Espín, J.C.; Tomás-Barberán, F.A. Varietal differences among the polyphenol profiles of seven table grape cultivars studied by LC–DAD–MS–MS. *J. Agric. Food Chem*. 2002, 50, 5691–5696.
44. Capanoglu, E.; de Vos, R.C.H.; Hall, R.D.; Boyacioglu, D.; Beekwilder, J. Changes in polyphenol content during production of grape juice concentrate. *Food Chem*. 2013, 139, 521–526.
45. Carochio, M.; Ferreira, I.C.F.R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. *Food Chem. Toxicol*. 2013, 51, 15–25.
46. Castellari M, Spinabelli U, Riponi C, Amati A. Influence of some technological practices on the quantity of resveratrol in wine. *Ztsch Lebensm Unters- Forsch A*. 1998;206(3):151–155.
47. Castillo-Muñoz, N.; Gómez-Alonso, S.; García-Romero, E.; Herмосín-Gutiérrez, I. Flavonol profiles of *Vitis vinifera* red grapes and their single-cultivar wines. *J. Agric. Food Chem*. 2007, 55, 992–1002.
48. Chamorro, S.; Goñi, I.; Viveros, A.; Hervert-Hernández, D.; Brenes, A. Changes in polyphenolic content and antioxidant activity after thermal treatments of grape seed extract and grape pomace. *Eur. Food Res. Technol*. 2012, 234, 147–155.
49. Chicon RM, Sanchez-Palomo E, Cabezudo MD. The colour and polyphenol composition of red wine varieties in Castilla – La Mancha (Spain). *Afinidad*. 2002;59(500):435–443.
50. Cho, M.J.; Howard, L.R.; Prior, R.L.; Clark, J.R. Flavonoid glycosides and antioxidant capacity of various blackberry, blueberry and red grape genotypes determined by high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. *J. Sci. Food Agric*. 2004, 84, 1771–1782.

51. Choi, S.-K.; Zhang, X.-H.; Seo, J.-S. Suppression of oxidative stress by grape seed supplementation in rats. *Nutr. Res. Pract.* 2012, 6, 3–8.
52. Chuang, C.C.; McIntosh, M.K. Potential mechanisms by which polyphenol-rich grapes prevent obesity-mediated inflammation and metabolic diseases. *Ann. Rev. Nutr.* 2011, 31, 155–176.
53. Chuang, C.-C.; Shen, W.; Chen, H.; Xie, G.; Jia, W.; Chung, S.; McIntosh, M.K. Differential effects of grape powder and its extract on glucose tolerance and chronic inflammation in high-fat-fed obese mice. *J. Agric. Food Chem.* 2012, 60, 12458–12468.
54. Clifford MN (2000) Chlorogenicacids and other cinnamates nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. *J Sci Food Agric* 80:1033–1043
55. Clifford MN, Scalbert A. Ellagitannins—occurrence in food, bioavailability and cancer prevention. *J Food Sci Agric* 2000;80:1118–25.
56. Clifford MN. Anthocyanins—nature, occurrence and dietary burden. *J Food Sci Agric* 2000;80:1063–72.
57. Conde, C.; Silva, P.; Fontes, N.; Dias, A.C.; Tavares, R.M.; Sousa, M.J.; Agasse, A.; Delrot, S.; Gerós, H. Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality. *Food* 2007, 1, 1–22.
58. Coward L, Smith M, Kirk M, Barnes S. Chemical modification of isoflavones in soyfoods during cooking and processing. *AmJ Clin Nutr* 1998;68(suppl):1486S–91S.
59. Dantzer, R.; O'Connor, J.C.; Freund, G.G.; Johnson, R.W.; Kelley, K.W. From inflammation to sickness and depression: When the immune system subjugates the brain. *Nat. Rev. Neurosci.* 2008, 9, 46–56.
60. Das DK et al (1999) Cardioprotection of red wine: role of polyphenolic antioxidants. *Drugs Exp Clin Res* 25:115–120
61. De Beer D, Joubert E, Gelderblom WCA, Manley M. Antioxidant activity of South African red and white cultivar wines: Free radical scavenging. *J Agric Food Chem.* 2003;51(4):902–909.
62. De Beer D, Joubert E, Gelderblom WCA, Manley M. Antioxidant activity of South African red and white cultivar wines and selected phenolic compounds: In vitro inhibition of microsomal lipid peroxidation. *Food Chem.* 2005;90(4):569–577.
63. De Beer D, Joubert E, Gelderblom WCA, Manley M. Antioxidant activity of South African red and white cultivar wines: Free radical scavenging. *J Agric Food Chem.* 2003;51(4):902–909.
64. De Beer, D., Joubert, E., Gelderblom, W.C.A. and Manley, M. (2003) Antioxidant Activity of South African Red and White Cultivar Wines: Free Radical Scavenging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 902-909.
65. De Pascual Teresa S, SantosBuelga C, RivasGonzalo JC. Quantitative analysis of flavan-3-ols in Spanish foodstuffs and beverages. *J Agric Food Chem* 2000;48:5331–7.
66. Di Majo D, Guardia ML, Giammanco S, Neve LL, Giammanco M. The antioxidant capacity of red wine in relationship with its polyphenolic constituents, *Food Chem.* 2008;111(1):45–49.
67. Diakou, P., Carde, J.P., 2001. In situ fixation of grape berries. *Protoplasma* 218, 225_235.
68. Dinarello, C.A. Anti-inflammatory agents: Present and future. *Cell* 2010, 140, 935–950.

69. Dixon, R.A. Engineering of plant natural product pathways. *Curr. Opin. Plant Biol.* 2005, 8, 329–336.
70. Dugo G, Salvo F, Dugo P, La Torre GL, Mon dello L. Antioxidants in Sicilian wines: Analytic and compositive aspects. *Drugs Exp Clin Res.* 2003;29(5–6):189–202.
71. Ebru Büyüktuncel, Esra Porgal, Cemil Çolak , Comparison of Total Phenolic Content and Total Antioxidant Activity in Local Red Wines Determined by Spectrophotometric Methods, *Food and Nutrition Sciences*, 2014, 5, 1660-1667
72. Echeverry C, Ferreira M, Reyes-Parada M, και συν. Changes in antioxidant capacity of Tannat red wines during early maturation. *J Food Eng.* 2005;69(2):147–154.
73. Esparza I, Salinas I, Caballero I, και συν. Evolution of metal and polyphenol content over a 1-year period vinification: sample fractionation and correlation between metals and anthocyanins. *Anal Chim Acta.* 2004;524(1–2):215–224.
74. Es-Safi NE, Cheynier V, Moutounet M. Interactions between cyaniding 3-O-glucoside and furfural derivatives and their impact on food color changes. *J Agric Food Chem* 2002;50:5586–95.
75. Faitova K, Hejtmankova A, Lachman J, Dudjak J, Pivec V, Šulc M. Variability of the content of total polyphenols and resveratrol in Traminer bottles of the same batch. *Sci Agric Bohem.* 2004; 35(2):64–68.
76. Faitova K, Hejtmankova A, Lachman J, Pivec V, Dudjak J. The contents of total polyphenolic compounds and trans-resveratrol in white Riesling originated in the Czech Republic. *Czech J Food Sci.* 2004;22(6):215–221.
77. Feng Y, McDonald CE, Vick BA. C-glycosylflavones from hard red spring wheat bran. *Cereal Chem* 1988;65:452–6.
78. Fernandez-Pachon MS, Villano D, Garcia-Parrilla MC, Troncoso AM. Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition. *Anal Chim Acta.* 2004;513(1):113–118.
79. Fernandez-Pachon MS, Villano D, Troncoso AM, Garcia-Parrilla MC. Determination of the phenolic composition of sherry and table white wines by liquid chromatography and their relation with antioxidant activity. *Anal Chim Acta.* 2006;563(1–2):101–108.
80. Fernández-Pachón, M.S., Villano, D., García-Parrilla, M.C. and Troncoso, A.M. (2004) Antioxidant Activity of Wines and Relation with Their Polyphenolic Composition. *Analytica Chimica Acta*, 513, 113-118.
81. Ferry, D.R. and Smith, A., Phase I clinical trial of the flavonoid quercetin: Pharmacokinetics and evidence for in vitro tyrosine kinase inhibition, *Clin. Cancer Res.*, 1996; 2: 659–668.
82. Filip V, Plockova M, Šmidrkal J, Špic̣kova Z, Melzoch K, Schmidt S. Resveratrol and its antioxidant and antimicrobial effectiveness. *Food Chem.* 2003;83(4):585–593.
83. Filip V, Plockova M, Šmidrkal J, Špic̣kova Z, Melzoch K, Schmidt S. Resveratrol and its antioxidant and antimicrobial effectiveness. *Food Chem.* 2003;83(4):585–593
84. *Food Sciences Nutrition*, 64, 444-451.
85. Forman, H.J.; Maiorino, M.; Ursini, F. Signaling functions of reactive oxygen species. *Biochemistry* 2010, 49, 835–842.

86. Fougère-Rifot, M., Park, H.S., Bouard, J., 1995. Données nouvelles sur l'hypoderme et la pulpe des baies normales et des baies millerandées d'une variété de *Vitis vinifera* L., le Merlot noir. *Vitis* 34, 1_7.
87. Frankel, E.N., Kanner, J., German, J.B., Parks, E., and Kinsella, J.E., Inhibition of oxidation of human lowdensity lipoprotein by phenolic substances in red wine, *Lancet*, 1993a; 341: 454–457.
88. Frankel, E.N., Waterhouse, A.L., and Kinsella, J.E., Inhibition of human LDL-C oxidation by resveratrol, *Lancet*, 1993; 341: 1103–1104.
89. Frankel, E.N., Waterhouse, A.L., and Teissedre, P.L., Principal phenolic phytochemicals in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low density lipoproteins, *J. Agric. Food Chem.*, 1995; 43: 890–894.
90. Fremont L. Minireview. Biological effects of res veratrol. *Life Sci.* 2000;66(8):663–673.
91. Fremont L. Minireview. Biological effects of res veratrol. *Life Sci.* 2000;66(8):663–673.
92. Fuhrman B, Volkova N, Suraski A, Aviram M. White wine with red wine-like properties: increased extraction of grape skin polyphenols improves the antioxidant capacity of the derived white wine. *J Food Agric Chem.* 2001;49(7):3164–3168.
93. Galet, P., 2000. General Viticulture (J. Smith, Trans.). Oenoplurimédia, Chaintré, France.
94. Garcia E, Chacón JL, Martínez J, Izquierdo PM (2003) Changes in volatile compounds during ripening in grapes of Airen, Macabeo and Chardonnay white varieties grown in La Mancha region (Spain). *Food Sci Technol Int* 9:33–41
95. Girotti S, Fini F, Bolelli L, Savini L, Sartini E, Arfelli G. Chemiluminescent determination of total antioxidant capacity during winemaking. *Luminiscence.* 2006;21(4):233–238.
96. Goldberg, D.M., Karumanchiri, A., Soleas, G.J., and Tsang, E., Concentrations of selected polyphenols in white commercial wines, *Am. J. Enol. Vitic.*, 1999; 50: 185–193.
97. Gomez-Plaza E, Minano A, Lopez-Roca JM. Comparison of chromatic properties, stability and antioxidant capacity of anthocyanin-based aqueous extracts from grape pomace obtained from different vinification methods. *Food Chem.* 2006;97(1):87–94.
98. Gonzales-Neves G, Charamelo D, Balado J, και συν. Phenolic potential of Tannat, Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes and their correspondence with wine composition. *Anal Chim Acta.* 2004;513(1): 191–196.
99. Goodrich, K.M.; Fundaro, G.; Griffin, L.E.; Grant, A.Q.; Hulver, M.W.; Ponder, M.A.; Neilson, A.P. Chronic administration of dietary grape seed extract increases colonic expression of gut tight junction protein occludin and reduces fecal calprotectin: A secondary analysis of healthy wistar furth rats. *Nutr. Res.* 2012, 32, 787–794.
100. Guarda E, Godoy I, Foncea R, και συν. Red wine reduces oxidative stress in patients with acute coronary syndrome. *Int J Cardiol.* 2005;104(1):35–38.
101. Guyot S, Marnet N, Laraba D, Sanoner P, Drilleau J-F. Reversed-phase HPLC following thiolysis for quantitative estimation and characterization of the four main classes of phenolic compounds in different tissue zones of a French cider

- apple variety (*Malus domestica* Var. Kermerrien). *J Agric Food Chem* 1998;46:1698–705.
102. Halliwell B, Gutteridge JC. The definition and measurement of antioxidants in biological systems. *Free Radic Biol Med* 1995;18:125–6.)
103. Han, X.; Shen, T.; Lou, H. Dietary polyphenols and their biological significance. *Int. J. Mol. Sci.* 2007, 8, 950–988.
104. Harborne, J.B., General procedures and measurement of total phenolics. In: Harborne, J.B. Ed. *Methods in Plant Biochemistry 1, Plant Phenolics*. New York, Academic Press, 1989, 1–28.
105. Hardie, W.J., O'Brien, T.P., Jaudzems, V.G., 1996b. Morphology, anatomy and development of the pericarp after anthesis in grape, *Vitis vinifera* L. *Aust. J. Grape Wine Res.* 2, 97_142.
106. Hassan, H.M.M. Hepatoprotective effect of red grape seed extracts against ethanol-induced cytotoxicity. *Glob. J. Biotechnol. Biochem.* 2012, 7, 30–37.
107. He, F.; Mu, L.; Yan, G.-L.; Liang, N.-N.; Pan, Q.-H.; Wang, J.; Reeves, M.J.; Duan, C.-Q. Biosynthesis of anthocyanins and their regulation in colored grapes. *Molecules* 2010, 15, 9057–9091.
108. Heim, K.E.; Tagliaferro, A.R.; Bobilya, D.J. Flavonoid antioxidants: Chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *J. Nutr. Biochem.* 2002, 13, 572–584.
109. Heinonen, I.M., Meyer, A.S., and Frankel, E.N., Antioxidant activity of berry phenolics on human lowdensity lipoprotein an liposome oxidation, *J. Agric. Food Chem.*, 1998; 46: 4107–4112.
110. Heo, J.-H.; Lee, H.; Lee, K.-M. The possible role of antioxidant vitamin c in Alzheimer's disease treatment and prevention. *Am. J. Alzheimer's Dis. Other Dement.* 2013, 28, 120–125.
111. Hertog, M.G.L., Feskens, E.J.M., Hollman, P.C.H., Katan, M.B., and Kromhout, D., Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen elderly study, *Lancet*, 1993a; 342: 1007– 1011.
112. Hertog, M.G.L., Hollman, P.C.H., and Van de Putte, B., Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of tea infusions, wines, and fruit juices, *J. Agric. Food Chem.*, 1993b; 41: 1242–1246.
113. Hertog, M.G.L., Hollman, P.C.H., and Venema, D.P., Optimization of a quantitative HPLC determination of potentially anticarcinogenic flavonoids in vegetables and fruit, *J. Agric. Food Chem.*, 1992; 40: 1591–1598.
114. Hertog, M.G.L., Kromhout, D., Aravanis, C., Blackburn, E., Buzina, R., Fidanza, F., Giampaoli, S., Jansen, A., Menotti, A., Nedeljkovic, S., Pakkarinen, M., Simic, B.S., Toshima, H., Feskens, E.J.M., Hollman, P.C.H., and Katan, M.B., Flavonoid intake and long term risk of coronary heart disease and cancer in the seven countries study, *Arch. Intern. Med.*, 1995; 155: 381–386.
115. Hichri, I.; Barrieu, F.; Bogs, J.; Kappel, C.; Delrot, S.; Lauvergeat, V. Recent advances in the transcriptional regulation of the flavonoid biosynthetic pathway. *J. Exp. Bot.* 2011, 62, 2465–2483.
116. Ivana Garaguso, Mirella Nardini Polyphenols content, phenolics profile and antioxidant activity of organic red wines produced without sulfur dioxide/sulfites addition in comparison to conventional red wines *Food Chemistry* 179 (2015) 336–342

117. Jang, M.L., Cai, W.C., Udeani, G.O., Slowing, K.V., Thomas, C.F., Beecher, C.W.W., Fong, H.H.S., Farnsworth, N.R., Kinghorn, A.D., Mehta, R.G., Moon, R.C., and Pezzuto, J.M., Cancer chemo-preventative activity of resveratrol, a natural product derived from grapes, *Science*, 1997; 275: 218–220.
118. Jayaprakasha, G.K.; Selvi, T.; Sakariah, K.K. Antibacterial and antioxidant activities of grape (*Vitis vinifera*) seed extracts. *Food Res. Int.* 2003, 36, 117–122.
119. Jiang, B. and Zhang, Z.W. (2012) Comparison on Phenolic Compounds and Antioxidant Properties of Cabernet Sauvignon and Merlot Wines from Four Wine Grape-Growing Regions in China. *Molecules*, 17, 8804–8821.
120. Jordao AM, Ricardo-Da-Silva JM, Laureano O. Evolution of catechins and oligomeric procyanidins during grape maturation of Castelao Frances and Touriga Francesa. *Am J Enol Vitic.* 2001;52(3):230–234.
121. Jordao AM, Ricardo-Da-Silva JM, Laureano O. Evolution of catechins and oligomeric procyanidins during grape maturation of Castelao Frances and Touriga Francesa. *Am J Enol Vitic.* 2001;52(3):230–234.
122. Jordao, A.M., Goncalves, F.J., Correia, A.C., Cantao, J., Rivero-Perez, M.D. and SanJose, M.L.G. (2010) Proanthocyanidin Content, Antioxidant Capacity and Scavenger Activity of Portuguese Sparkling Wines (Bairrada Appellation of Origin). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90, 2144–2152.
123. Kallithraka S, Arvanytoianis I, El-Zajouli A, Kefalas P. The application of an improved method for trans-resveratrol to determine the origin of Greek red wines. *Food Chem.* 2001;75(3):355–363
124. Kallithraka S, Salacha MI, Tzourou I. Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: Accelerated browning test versus bottle storage. *Food Chem.* 2009;113(2):500–505.
125. Kallithraka S, Tsoutsouras E, Tzourou E, Lanaridis P. Principal phenolic compounds in Greek red wines. *Food Chem.* 2006;99(4):784–793.
126. Kammerer D, Claus A, Carle R, Schieber A. Polyphenol screening of pomace from red and white grape varieties (*Vitis vinifera* L.) by HPLC-DAD-MS/MS. *J Agric Food Chem.* 2004;52(14):4360–4367.
127. Kanner, J., Frankel, E., Granit, R., German, B., and Kinsella, E., Natural antioxidants in grapes and wines, *J. Agric. Food Chem.*, 1994; 42: 64–69.
128. Karakaya S, El SN, Tas AA. Antioxidant activity of some foods containing phenolic compounds. *Int J Food Sci Nutr.* 2001;52(6):501–508.
129. Katalinic V, Milos M, Modun D, Music I, Boban M. Antioxidant effectiveness of selected wines in comparison with (+)-catechin. *Food Chem.* 2004;86(4):593–600.
130. Kennedy JA, Matthews MA, Waterhouse AL. Effect of maturity and vine water status on grape skin and wine flavonoids. *Am J Enol Vitic.* 2002;53(4):268–274.
131. Kennedy JA, Saucier C, Glories Y (2006) Grape and wine phenolics: history and perspective. *Am J Enol Vitic* 57:239–248
132. Khlebnikov, A.I.; Schepetkin, I.A.; Domina, N.G.; Kirpotina, L.N.; Quinn, M.T. Improved quantitative structure–activity relationship models to predict antioxidant activity of flavonoids in chemical, enzymatic, and cellular systems. *Bioorg. Med. Chem.* 2007, 15, 1749–1770.
133. King HGC. Phenolic compounds of commercial wheat germ. *J Food Sci* 1962;27:446–54.

134. Kliewer, W.M., 1966. Sugars and organic acids of *Vitis vinifera*. *Plant Physiol.* 41, 923_931.
135. Kolouchova-Hanzlikova I, Melzoch K, Filip V, Šmidrkal J. Rapid method for resveratrol determination by HPLC with electrochemical and UV detections in wines. *Food Chem.* 2004;87(1):151–158.
136. Kountouri, A.M.; Gioxari, A.; Karvela, E.; Kaliora, A.C.; Karvelas, M.; Karathanos, V.T. Chemopreventive properties of raisins originating from Greece in colon cancer cells. *Food Funct.* 2013, 4, 366–372.
137. KriengsakThaipong, UnarojBoonprakob, KevinCrosby, LuisCisneros Zevallos, DavidHawkins Byrne, «Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts», *Journal of Food Composition and Analysis* Volume 19, Issues 6–7, September–November 2006, Pages 669-675
138. Krisa S, Teguo PW, Decendit A, Deffi eux G, Vercauteren J, Merillon JM. Production of ¹³C-labelled anthocyanins by *Vitis vinifera* cell suspension cultures. *Phytochemistry.* 1999;51(5):651–656.
139. Ksiezak-Reding, H.; Ho, L.; Santa-Maria, I.; Diaz-Ruiz, C.; Wang, J.; Pasinetti, G.M. Ultrastructural alterations of alzheimer’s disease paired helical filaments by grape seed-derived polyphenols. *Neurobiol. Aging* 2012, 33, 1427–1439.
140. Kurt A.Reynertson ,HuiYang,BeiJiang,Margaret J.Basile,Edward J.Kennelly, «Quantitative analysis of antiradical phenolic constituents from fourteen edible Myrtaceae fruits», *Food Chemistry* Volume 109, Issue 4, 15 August 2008, Pages 883-890
141. Kushi, L.H., Lenart, E.B., Willet, W.C., Sacks, S., Trichopoulou, A., Drescher, G., FerroLuzzi, A., Helsin, E., and Trichopoulos, D., Mediterranean diet pyramida cultural model for healthy eating, *Am. J. Clin. Nutr.*, 1995; 61: 1402S–1406S.
142. Lachman J, Šulc M, Hejtmankova A, Pivec V, Orsak M. Content of polyphenolic antioxidants and trans-resveratrol in grapes of different varieties of grapevine (*Vitis vinifera* L.). *Hortic Sci (Prague).* 2004;31(2):63–69.
143. Lachman J, Šulc M, Schilla M. Comparison of the total antioxidant status of Bohemian wines during the wine-making process. *Food Chem.* 2007;103(3):802–807.
144. Lachman J, Šulc M. Phenolics and antioxidant activity of wines during the winemaking process. *Bornimer Agrartech Ber.* 2006;14(55): 161–168.
145. Lakenbrink C, Lapczynski S, Maiwald B, Engelhardt UH. Flavonoids and other polyphenols in consumer brews of tea and other caffeinated beverages. *J Agric Food Chem* 2000;48:2848–52.
146. Lakshmi, B.V.S.; Sudhakar, M.; Aparna, M. Protective potential of black grapes against lead induced oxidative stress in rats. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2013, 35, 361–368.
147. Landrault N, Poucheret P, Ravel P, Gasc F, Cros G, Teissedre P. Antioxidant capacities and phenolics levels of French wines from different varieties and vintages. *J Agric Food Chem.* 2001;49(7):3341–3348.
148. Landrault N, Poucheret P, Ravel P, Gasc F, Cros G, Teissedre P. Antioxidant capacities and phenolics levels of French wines from different varieties and vintages. *J Agric Food Chem.* 2001;49(7):3341–3348

149. Langcake, P., Pryce, R.J., 1976. The production of resveratrol by *Vitis vinifera* and other members of the Vitaceae as a response to infection or injury. *Physiol. Plant Pathol.* 9, 77_86.
150. Lepiniec, L.; Debeaujon, I.; Routaboul, J.M.; Baudry, A.; Pourcel, L.; Nesi, N.; Caboche, M. Genetics and biochemistry of seed flavonoids. *Ann. Rev. Plant Biol.* 2006, 57, 405–430.
151. Li, H., Wang, X.Y., Li, Y., Li, P.H. and Wang, H. (2009) Polyphenolic Compounds and Antioxidant Properties of Selected China Wines. *Food Chemistry*, 112, 454-460.
152. Li, H.; Förstermann, U. Red wine and cardiovascular health. *Circ. Res.* 2012, 111, 959–961. 25. Nassiri-Asl, M.; Hosseinzadeh, H. Review of the pharmacological effects of *Vitis vinifera* (grape) and its bioactive compounds. *Phytother. Res.* 2009, 23, 1197–1204.
153. Li, W.G.; Zhang, X.Y.; Wu, Y.J.; Tian, X. Anti-inflammatory effect and mechanism of proanthocyanidins from grape seeds. *Acta Pharmacol. Sin.* 2001, 22, 1117–1120.
154. Macheix J-J, Fleuriet A, Billot J. Fruit phenolics. Boca Raton, FL: CRC Press, 1990.
155. Makris DP, Psarra E, Kallithraka S., Kefalas P. The effect of polyphenolic composition as related to antioxidant capacity in white wines. *Food Res Int.* 2003;36(8):805–814.
156. Manach, C.; Scalbert, A.; Morand, C.; Rémésy, C.; Jiménez, L. Polyphenols: Food sources and bioavailability. *Am. J. Clin. Nutr.* 2004, 79, 727–747.
157. Maxwell, S., Cruickshank, A., and Thorpe, G., Red wine and antioxidant activity in serum, *Lancet*, 1994; 344: 193–194.
158. Mazza G, Maniati E. Anthocyanins in fruits, vegetables, and grains. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.
159. Mc Dougall GJ, Fyffe S, Dobson P., Stewart D. Anthocyanins from red wine – Their stability under simulated gastrointestinal digestion. *Phytochemistry.* 2005;66(21):2540–2548.
160. McDonald, M.S., Hughes, M., Burns, J., Lean, M.E.J., Matthews, D., and Crozier, A., Survey of the free and conjugated myricetin and quercetin content of red wines of different geographical origins, *J. Agric. Food Chem.*, 1998; 46: 368–375.
161. McGovern, P.E.; Glusker, D.L.; Exner, L.J.; Voigt, M.M. Neolithic resinated wine. *Nature* 1996, 381, 480–481.
162. Meyer, A.S., Yi, O.S., Pearson, D.A., Waterhouse, A.L., and Frankel, E.N., Inhibition of human lowdensity lipoprotein oxidation in relation to composition of phenolic antioxidants in grapes (*Vitis vinifera*), *J. Agric. Food Chem.*, 1997; 45: 1638–1643.
163. Miceli, A., Negro, C., Tommasi, L., & De Leo, P. (2003). Polyphenols, resveratrol, antioxidant activity and ochratoxin A contamination in red table wines, controlled denomination of origin (DOC) wines and wines obtained from organic farming. *Journal of Wine Research*, 14, 115–120.
164. Middleton, E. and Kandaswami, C., Effects of flavonoids on immune and inflammatory cell functions, *Biochem. Pharmacol.*, 1992; 43: 1167– 1179.
165. Minussi RC, Rossi M, Bologna L, και συν. Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines. *Food Chem.* 2003;82(3):409–416.

166. Monagas M, Bartolome B, Gomez-Cordoves C. Evolution of polyphenols in red wines from *Vitis vinifera* L. during aging in the bottle – II. Non-anthocyanin phenolic compounds. *Eur Food Res Technol.* 2005;220(3–4):331–340.
167. Monagas M, Bartolome B, Gomez-Cordoves C. Evolution of polyphenols in red wines from *Vitis vinifera* L. during aging in the bottle – II. Non-anthocyanin phenolic compounds. *Eur Food Res Technol.* 2005;220(3–4):331–340.
168. Monagas M, Gomez-Cordoves C, Bartolome B. Evaluation of different *Saccharomyces cerevisiae* strains for red wine-making. Influence on the anthocyanin, pyranoanthocyanin and non-anthocyanin phenolic content and colour characteristics of wines. *Food Chem.* 2007;104(2):814–823.
169. Monagas M, Gomez-Cordoves C, Bartolome B. Evolution of the phenolic content of red wines from *Vitis vinifera* L. during ageing in bottle. *Food Chem.* 2006;95(3):405–412.
170. Montero C, Cristescu SM, Jimenez JB, και συν. trans-Resveratrol and grape disease resistance. A dynamical study by high-resolution laserbased techniques. *Plant Physiol.* 2003;131(1):129–138.
171. Morales M, Alcantara J, Barcelo AR. Oxidation of trans-resveratrol by a hypodermal peroxidase isoenzyme from Gamay rouge grape (*Vitis vinifera*) berries. *Am J Enol Vitic.* 1997;48(1):33–39.
172. Mulero, J., Pardo, F., & Zafrilla, P. (2009). Effect of principal polyphenolic components in relation to antioxidant activity in conventional and organic red wines during storage. *European Food Research and Technology*, 229, 807–812.
173. Mulero, J., Zafrilla, P., Cayuela, J. M., Martinez-Cacha, A., & Pardo, F. (2011). Antioxidant activity and phenolic compounds in organic red wine using different winemaking techniques. *Journal of Food Science*, 76, C436–C440.
174. Mullins, M.G., Bouquet, A., Williams, L.E., 1992. *Biology of the Grapevine.* Cambridge University Press, Cambridge, UK.
175. Murphy, M.P.; Holmgren, A.; Larsson, N.G.; Halliwell, B.; Chang, C.J.; Kalyanaraman, B.; Rhee, S.G.; Thornalley, P.J.; Partridge, L.; Gems, D.; και συν. Unraveling the biological roles of reactive oxygen species. *Cell Metab.* 2011, 13, 361–366.
176. Netzel A, Strass G, Bitsch I, Konitz R, Christmann M, Bitsch R. Effect of grape processing on selected antioxidant phenolics in red wine. *J Food Eng.* 2003;56(2–3):223–228.
177. Nguyen, D.M.; Seo, D.J.; Lee, H.B.; Kim, I.S.; Kim, K.Y.; Park, R.D.; Jung, W.J. Antifungal activity of gallic acid purified from *Terminalia nigrovenulosa* bark against *Fusarium solani*. *Microb. Pathog.* 2013, 56, 8–15.
178. Nikfardjam MSP, Laszlo M, Avar P, Figler M, Ohmacht R. Polyphenols, anthocyanins, and trans resveratrol in red wines from the Hungarian Villa'ny region. *Food Chem.* 2006;98(3):453–462.
179. Nixdorf, S.L. and Hermosin-Gutierrez, I. (2010) Brazilian Red Wines Made from the Hybrid Grape Cultivar Isabel: Phenolic Composition and Antioxidant Capacity. *Analytica Chimica Acta*, 659, 208–215.
180. of aqueous phase radicals and as chain breaking antioxidants, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1995; 322: 339–346.
181. Orak HH. Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations. *Sci Hortic.* 2007;111(3):235–241.

182. Ortega-Regules A, Romero-Cascales I, Ros-Garcia JM, Lopez-Roca JM, Gomez-Plaza E. A first approach towards the relationship between grape skin cell-wall composition and anthocyanin extractability. *Anal Chim Acta*. 2006;563(1-2):26-32.
183. Pace-Asciak, C.R., Hahn, S., Diamandis, E.P., Soleas, G., and Doldberg, D.M., The red wine phenolics transresveratrol and quercetin block human platelet aggregation and eicosanoid synthesis: Implications for protection against coronary heart disease, *Clin. Chim. Acta*, 1995; 235: 207-219.
184. Paganga G, Miller N, Rice-Evans CA. The polyphenolic content of fruit and vegetables and their antioxidant activities. What does a serving constitute? *Free Rad Res*. 1999;30(2):153-162.
185. Paganga G, Miller N, Rice-Evans CA. The polyphenolic content of fruit and vegetables and their antioxidant activities. What does a serving constitute? *Free Rad Res*. 1999;30(2):153-162.
186. Paixao N, Perestrelo R, Marques JC, Camara JS. Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rose and white wines. *Food Chem*. 2007;105(1):204-214.
187. Panico, A.M.; Cardile, V.; Avondo, S.; Garufi, F.; Gentile, B.; Puglia, C.; Bonina, F.; Santagati, N.A.; Ronsisvalle, G. The in vitro effect of a lyophilized extract of wine obtained from jacquez grapes on human chondrocytes. *Phytomedicine* 2006, 13, 522-526.
188. Panieri, E.; Gogvadze, V.; Norberg, E.; Venkatesh, R.; Orrenius, S.; Zhivotovsky, B. Reactive oxygen species generated in different compartments induce cell death, survival, or senescence. *Free Radic. Biol. Med*. 2013, 57, 176-187.
189. Park, H.-J.; Jung, U.J.; Lee, M.-K.; Cho, S.-J.; Jung, H.-K.; Hong, J.H.; Park, Y.B.; Kim, S.R.; Shim, S.; Jung, J.; και συν. Modulation of lipid metabolism by polyphenol-rich grape skin extract improves liver steatosis and adiposity in high fat fed mice. *Mol. Nutr. Food Res*. 2013, 57, 360-364.
190. Pellegrini N, Simonetti P, Gardana C, Brenna O, Brighenti F, Pietta P. Polyphenol content and total antioxidant activity of Vini novelli (young red wines). *J Agric Food Chem*. 2000;48(3):732-735.
191. Pena-Neira A, Hernandez T, Garcia-Valejjo C, Suarez JA. A survey of phenolic compounds in Spanish wines of different geographical origin. *Eur Food Res Technol*. 2000;210(6):445-448.
192. Perumalla, A.V.S.; Hettiarachchy, N.S. Green tea and grape seed extracts— Potential applications in food safety and quality. *Food Res. Int*. 2011, 44, 827-839.
193. Philip Molyneux, «The use of the stable free radical diphenylpicryl- hydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity», *Songklanakar J. Sci. Technol.*, 2004, 26(2) : 211-219
194. Pietta, P.-G. Flavonoids as antioxidants. *J. Nat. Prod*. 2000, 63, 1035-1042.
195. Pinder RM, Sandler M. Alcohol, wine and mental health: focus on dementia and stroke. *J Psychopharm*. 2004;18(4):449-456.
196. Pisoschi, Cheregi και Danet , «Total antioxidant capacity of some commercial fruit juices: electrochemical and spectrophotometrical approaches», *Molecules*. 2009 Jan 20;14(1):480-93.
197. Pozo-Bayon MA, Hernandez MT, Martin-Alvarez PJ, Polo MC. Study of low molecular weight phenolic compounds during the aging of sparkling wines

- manufactured with red and white grape varieties. *J Agric Food Chem.* 2003;51(7):2089–2095.
- 198.Prasad, R.; Katiyar, S.K. Grape seed proanthocyanidins inhibit migration potential of pancreatic cancer cells by promoting mesenchymal-to-epithelial transition and targeting nf- κ b. *Cancer Lett.* 2013, 334, 118–126.
- 199.Price SF, Breen PJ, Valladao M, Watson BT. Cluster sun exposure and quercetin in Pinot noir grapes and wine. *Am J Enol Vitic* 1995;46: 187–94.
- 200.Price, S.F., Breen, P.J., Valladao, M., and Watson, B.T., Cluster sun exposure and quercetin in Pinot noir grapes and wines, *Am. J. Enol. Vitic.*, 1995; 46: 187–194.
- 201.Prior, R.L.; Wu, X.; Schaich, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 4290–4302.
- 202.Procházková, D.; Boušová, I.; Wilhelmová, N. Antioxidant and prooxidant properties of flavonoids. *Fitoterapia* 2011, 82, 513–523.
- 203.Radovanovic, A.N., Jovancicevic, B.S., Radovanovic, B.C., Mihajilov-Krstev, T. and Zvezdanovic, J.B. (2012) Antioxidant and Antimicrobial Potentials of Serbian Red Wines Produced from International Vitis Vinifera Grape Varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92, 2154-2161.
- 204.Raj, N.K.; Sripal, R.M.; Chaluvadi, M.R.; Krishna, D.R. Bioflavonoids classification, pharmacological, biochemical effects and therapeutic potential. *Indian J. Pharmacol.* 2001, 33, 2–16.
- 205.Rather, S.A.; Sarumathi, A.; Anbu, S.; Saravanan, N. Gallic acid protects against immobilization stress-induced changes in wistar rats. *J. Stress Physiol. Biochem.* 2013, 9, 136–147.
- 206.Ratnasooriya, C.C.; Rupasinghe, H.P.V. Extraction of phenolic compounds from grapes and their pomace using β -cyclodextrin. *Food Chem.* 2012, 134, 625–631.
- 207.Revilla E, Ryan JM. Analysis of several phenolic compounds with potential antioxidant properties in grape extracts and wines by highperformance liquid chromatography – photodiode array detection without sample preparation. *J Chromatog A.* 2000;881(1–2):461–469.
- 208.Revilla E, Ryan JM. Analysis of several phenolic compounds with potential antioxidant properties in grape extracts and wines by highperformance liquid chromatography – photodiode array detection without sample preparation. *J Chromatog A.* 2000;881(1–2):461–469.
- 209.Rhodes, P.L.; Mitchell, J.W.; Wilson, M.W.; Melton, L.D. Antilisterial activity of grape juice and grape extracts derived from Vitis vinifera variety ribier. *Int. J. Food Microbiol.* 2006, 107, 281–286.
- 210.Rice-Evans, C. and Miller, N., Measurement of the antioxidant status of dietary constituents, low-density lipoproteins and plasma, Prostaglandins, Leukot. Essent. Fatty Acids, 1997; 57: 499–505.
- 211.Rice-Evans, C. and Miller, N.J., Total antioxidant status in plasma and body fluids, *Methods. Enzymol.*, 1994; 234: 279–293.
- 212.Riedel, H.; Saw, N.M.M.T.; Akumo, D.N.; Kütük, O.; Smetanska, I. Wine as Food and Medicine. In *Scientific, Health and Social Aspects of the Food Industry*; Valdez, B., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2012; pp. 399–418.
- 213.Rodríguez Montealegre, R.; Romero Peces, R.; Chacón Vozmediano, J.L.; Martínez Gascueña, J.; García Romero, E. Phenolic compounds in skins and

- seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. *J. Food Compos. Anal.* 2006, 19, 687–693.
214. Roggero JP. Study of the ultraviolet irradiation of resveratrol and wine. *J Food Comp Anal.* 2000;13(1):93–97.
215. Rupprich N, Kindl H (1978) Stilbene synthases and stilbenecarboxylate synthases, I. Enzymatic synthesis of 3,5,4-trihydroxystilbene from p-coumaroyl coenzyme A and malonyl coenzyme A. *Hoppe Seyler's Z Physiol Chem* 359:165–172
216. Sakkiadi AV, Haroutounian SA, Stavrakakis MN. Direct HPLC assay of five biologically interesting phenolic antioxidants in varietal Greek red wines. *Lebensm-Wiss Technol.* 2001;34(6):410–413.
217. Salah, N., Miller, N.J., Paganga, G., Bolwell, G.P., and Rice-Evans, C., Polyphenolic flavonols as scavengers
218. Sameermahmood, Z.; Raji, L.; Saravanan, T.; Vaidya, A.; Mohan, V.; Balasubramanyam, M. Gallic acid protects β -cells from glucolipotoxicity by its antiapoptotic and insulin-secretagogue actions. *Phytother. Res.* 2010, 24, S83–S94.
219. Sancho SC, Ouchi T Cell Differentiation and Checkpoint. *Int J Cancer Res Mol Mech.* 2015 Aug;1(2). doi: 10.16966/2381-3318.107. Epub 2015 Jul 2.
220. Sandler M, Pinder R, editors. *Wine: A Scientific Explanation*. New York: Taylor and Francis; 2003.
221. Santos-Buelga C, Scalbert A. Proanthocyanidins and tannin-like compounds: nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. *J Sci Food Agric* 2000;80:1094–117.
222. Sartelet H, Serghat S, Lobstein A, και συν. Flavonoids extracted from Fonio millet (*Digitaria exilis*) reveal potent antithyroid properties. *Nutrition* 1996;12:100–6.
223. Saura-Calixto F, Diaz-Rubio ME. Polyphenols associated with dietary fibre in wine. A wine polyphenols gap? *Food Res Int.* 2007;40(5):613–619.
224. Schmandke H. Resveratrol and piceid in grapes and soybeans and products made from them. *Ernhr Umsch.* 2002;49(9):349–352.
225. Scola, G.; Scheffel, T.; Gambato, G.; Freitas, S.; Dani, C.; Funchal, C.; Gomez, R.; Coitinho, A.; Salvador, M. Flavan-3-ol compounds prevent pentylenetetrazol-induced oxidative damage in rats without producing mutations and genotoxicity. *Neurosci. Lett.* 2013, 534, 145–149.
226. Serafini M, Maiani M, Ferro-Luzzi A. Alcohol-free red wine enhances plasma antioxidant capacity in humans. *J Nutr.* 1998;128(6):1003–1007.
227. Seruga, M., Novak, I. and Jakobek, L. (2011) Determination of Polyphenols Content and Antioxidant Activity of Some Red Wines by Differential Pulse Voltammetry, HPLC and Spectrophotometric Methods. *Food Chemistry*, 124, 1208- 1216.
228. Shahidi F, Naczk M. *Food phenolics, sources, chemistry, effects, applications*. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co Inc, 1995.
229. Sharma, M. Chemokines and their receptors: Orchestrating a fine balance between health and disease. *Crit. Rev. Biotechnol.* 2010, 30, 1–22.
230. Singleton VL, Zaya J, Trousdale EK (1986) Caftaric and coutaric acids in fruit of *Vitis*. *Phytochemistry* 25:2127–2133
231. Singleton, V.L., *Grapes and wine phenolics: background and prospects*. In: Webb, A.D. Ed. *Proceedings University California, Davis, Wine Grape Centennial*

- Symposium. Department of Viticulture and Enology, University of California, Davis, 1982.
- 232.Šmidrkal J, Filip V, Melzoch K, Hanzlikova I, Buckiova D, Kriša B. Resveratrol. *Chem Listy*. 2001;95(10):602–609.
- 233.Soleas GJ, Grass L, Josephy PD, Goldberg DM, Diamandis EP. A comparison of the anticarcinogenic properties of four red wine polyphenols. *Clin Biochem*. 2002;35(2):119–124.
- 234.Stasko, A., Brezova, V., Mazur, M., Certik, M., Kalinak, M. and Gescheidt, G. (2008) A Comparative Study on the Antioxidant Properties of Slovakian and Austrian Wines. *LWT—Food Science and Technology*, 41, 2126-2135.
- 235.Stervbo U, Vang O, Bonnesen C. A review of the content of the putative chemopreventive phytoalexin resveratrol in red wine. *Food Chem*. 2007;101(2):449–457.
- 236.Stratil, P., Kuban, V. and Fojtova, J. (2008) Comparison of the Phenolic Content and Total Antioxidant Activity in Wines as Determined by Spectrophotometric Methods. *Czech Journal of Food Sciences*, 26, 242-253.
- 237.Sugamura, K.; Keaney, J.J.F. Reactive oxygen species in cardiovascular disease. *Free Radic. Biol. Med*. 2011, 51, 978–992.
- 238.Šulc M, Lachman J, Hejtmankova A, Orsak M. Relationship between antiradical activity, polyphenolic antioxidants and free trans-resveratrol in grapes (*Vitis vinifera* L). *Hortic Sci (Prague)*. 2005;32(4):154–162.
- 239.Sun, B.; Spranger, M.I. Review: Quantitative extraction and analysis of grape and wine proanthocyanidin and stilbenes. *Ciência Téc. Vitiv*. 2005, 20, 59–89.
- 240.Sun, T.; Chen, Q.Y.; Wu, L.J.; Yao, X.M.; Sun, X.J. Antitumor and antimetastatic activities of grape skin polyphenols in a murine model of breast cancer. *Food Chem. Toxicol*. 2012, 50, 3462–3467.
- 241.Sung, B.; Prasad, S.; Gupta, S.C.; Patchva, S.; Aggarwal, B.B. Regulation of Inflammation-Mediated Chronic Diseases by Botanicals. In *Advances in Botanical Research: Recent trends in Medicinal Plants Research*; Shyur, L.-F., Ed.; Academic Press: Oxford, UK, 2012; Volume 62, pp. 57–132.
- 242.Swanson CA, El-Shishiny EDH (1958) Translocation of sugars in the Concord grape. *Plant Physiol* 33:33–37
- 243.Tabas, I.; Glass, C.K. Anti-inflammatory therapy in chronic disease: Challenges and opportunities. *Science* 2013, 339, 166–172.
- 244.Tanaka T, Takahashi R, Kouno I, Nonaka G. Chemical evidence for the de-astringency (insolubilization of tannins) of persimmon fruit. *JChem Soc (Perkin 1)* 1994;3013–22.
- 245.Teissedre PL, Landrault N. Wine phenolics: contribution to dietary intake and bioavailability. *Food Res Int*. 2000;33(6):461–467.
- 246.Teissedre PL, Landrault N. Wine phenolics: contribution to dietary intake and bioavailability. *Food Res Int*. 2000;33(6):461–467.
- 247.Terra, X.; Valls, J.; Vitrac, X.; Mérrillon, J.-M.; Arola, L.; Ardèvol, A.; Bladé, C.; Fernández-Larrea, J.; Pujadas, G.; Salvadó, J.; και συν. Grape-seed procyanidins act as anti-inflammatory agents in endotoxin-stimulated raw 264.7 macrophages by inhibiting nfkb signaling pathway. *J. Agric. Food Chem*. 2007, 55, 4357–4365.
- 248.This, P.; Lacombe, T.; Thomas, M.R. Historical origins and genetic diversity of wine grapes. *Trends Genet*. 2006, 22, 511–519.

249. Todaro A, Palmeri R, Barbagallo, RN, Pifferi PG, Spagna G. Increase of trans-resveratrol in typical Sicilian wine using β -Glucosidase from various sources. *Food Chem.* 2008;107(4):1570–1575.
250. Tomas-Barberan FA, Clifford MN. Flavanones, chalcones and dihydrochalcones—nature, occurrence and dietary burden. *J Sci Food Agric* 2000;80:1073–80.
251. Tsao, R. Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols. *Nutrients* 2010, 2, 1231–1246.
252. Tsuda, T. Dietary anthocyanin-rich plants: Biochemical basis and recent progress in health benefits studies. *Mol. Nutr. Food Res.* 2012, 56, 159–170.
253. Uhlig BA, Clingeffer PR. Ripening characteristics of the fruit from *Vitis vinifera* L. drying cultivars sultana and Merbein seedless under furrow irrigation. *Am J Enol Vitic.* 1998;49(4):375–382.
254. Uhlig BA. Effects of solar radiation on grape (*Vitis vinifera* L.) composition and dried fruit colour. *J Hort Sci Biotechnol.* 1998;73(1):111–123.
255. Viala, P., Vermorel, V., 1901_1909. *Ampélographie*. Tomes I-VII. Masson, Paris.
256. Vinson JA, Teufel K, Wu N. Red wine, dealcoholized red wine, and especially grape juice, inhibit atherosclerosis in a hamster model. *Atherosclerosis.* 2001;156(1):67–72.
257. Visioli, F. and Galli, C., Olive oil polyphenols and their potential effects on human health, *J. Agric. Food Chem.*, 1998a; 46: 4292–4296.
258. Vislocky, L.M.; Fernandez, M.L. Grapes and grape products: Their role in health. *Nutr. Today* 2013, 48, 47–51.
259. Vitrac X, Moni JP, Vercauteren J, Deffieux G, Mérillon JM. Direct liquid chromatography analysis of resveratrol derivatives and flavanonols in wines with absorbance and fluorescence detection. *Anal Chim Acta* 2002;458:103–10.
260. Vivar-Quintana AM, Santos-Buelga C, Rivas-Gonzalo JC. Anthocyanin-derived pigments and colour of red wines. *Anal Chim Acta.* 2002; 458(1):147–155.
261. Vivier, M.A.; Pretorius, I.S. Genetic improvement of grapevine: Tailoring grape varieties for the third millennium—A review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 2000, 21, 5–26.
262. Vogt, T. Phenylpropanoid biosynthesis. *Mol. Plant* 2010, 3, 2–20.
263. Vrcek, I.V., Bojic, M., Zuntar, I., Mendas, G. and Medic-Saric, M. (2011) Phenol Content, Antioxidant Activity and Metal Composition of Croatian Wines Deriving from Organically and Conventionally Grown Grapes. *Food Chemistry*, 124, 354-361.
264. W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier and C. Berse «Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity» Academic Press Limited 28.25-30 (1995)
265. Waterhouse, A.L. Wine phenolics. *Ann. N. Y. Acad. Sci* 2002, 957, 21–36.
266. Whitehead, T.P., Robinson, D., Allaway, S., Syms, J., and Hale, A., Effect of red wine ingestion on the antioxidant capacity of serum, *Clin. Chem.*, 1995; 41: 32–35.
267. Woraratphoka J, Intarapichet KO, Indrapichate K. Phenolic compounds and antioxidative properties of selected wines from the northeast of Thailand. *Food Chem.* 2007;104(4):1485–1490.
268. Xi, Z.M., Meng, J.F., Huo, S.S., Luan, L.Y., Ma, L.N. and Zhang, Z.W. (2013) Exogenously Applied Abscisic Acid to Yan73 (*V. vinifera*) Grapes Enhances Phenolic Content and Antioxidant Capacity of Its Wine. *International Journal of*

269. Xia, E.-Q.; Deng, G.-F.; Guo, Y.-J.; Li, H.-B. Biological activities of polyphenols from grapes. *Int. J. Mol. Sci.* 2010, 11, 622–646.
270. Yildirim HK, Akcay YD, Guvenc U, Altindisli A, Sozmen EY. Antioxidant activities of organic grape, pomace, juice, must, wine and their correlation with phenolic content. *Int J Food Sci Technol.* 2005;40(2):133–142.
271. Yilmaz Y, Toledo RT. Health aspects of functional grape seed constituents. *Trends Food Sci Technol.* 2004a;15(9):422–433.
272. Yilmaz Y, Toledo RT. Major flavonoids in grape seeds and skins: Antioxidant capacity of catechin, epicatechin, and gallic acid. *J Agric Food Chem.* 2004;52(2):255–260.
273. Yilmaz, Y.; Toledo, R.T. Major flavonoids in grape seeds and skins: Antioxidant capacity of catechin, epicatechin, and gallic acid. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 255–260.
274. Yoo, Y.J., Prenzler, P.D., Saliba, A.J. and Ryan, D. (2011) Assessment of Some Australian Red Wines for Price, Phenolic Content, Antioxidant Activity, and Vintage in Relation to Functional Food Prospects. *Journal of Food Science*, 76, C1355-C1364.
275. Zafrilla P, Morillas J, Mulero J, και συν. Changes during storage in conventional and ecological wine: Phenolic content and antioxidant activity. *J Agric Food Chem.* 2003;51(16):4694–4700.
276. Zhang, Z.-Z.; Che, X.-N.; Pan, Q.-H.; Li, X.-X.; Duan, C.-Q. Transcriptional activation of flavan-3-ols biosynthesis in grape berries by UV irradiation depending on developmental stage. *Plant Sci.* 2013, 208, 64–74.
277. Zhao, J.; Khan, I.A.; Fronczek, F.R. Gallic acid. *Acta Crystallogr. Sect. E* 2011, 67, 316–317.
278. Zhou, K.; Raffoul, J.J. Potential anticancer properties of grape antioxidants. *J. Oncol.* 2012, 2012, 803294.
279. Zhu, L.; Zhang, Y.; Lu, J. Phenolic contents and compositions in skins of red wine grape cultivars among various genetic backgrounds and originations. *Int. J. Mol. Sci.* 2012, 13, 3492–3510.
280. Zohary D, Hopf M: *Domestication of Plants in the Old World.* Oxford Univ. Press, Oxford, 1988

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. ΓΙΑΝΝΗΣ ΚΩΣΤΑΝΤΙΝΟΥ, «ΑΝΑΚΑΛΥΠΤΩ ΤΟ ΚΡΑΣΙ», 2006 ΜΕΤΑΙΧΜΙΟ
2. Κέντρο Ερευνών Παν Πειραιώς. (2005). «Παράγοντες επιτυχίας επιχειρηματικών σχημάτων ανάδειξης, προβολής και ανάπτυξης τοπικών προϊόντων – Η ελληνική και η ευρωπαϊκή εμπειρία», Παν Πειραιώς, σελ. 27.
3. Ροδόπουλος, Γ., & Νικολουδάκης, Δ. (2006). «Μελέτη του ελληνικού κλάδου οινοποιίας», ΤΕΙ Κρήτης, σελ. 5-11.
4. Τουλάκης Παναγιώτης, Τσομπανίδης Βαλέριος. (2014). Παραγωγή και εξαγωγή των Ελληνικών κρασιών στο πλαίσιο της επιστήμης της εφοδιαστικής

- (Logistics). Πτυχιακή Διατριβή. Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα. Τμήμα Εμπορίας και Διαφήμισης. Θεσσαλονίκη.
5. Τσακίρης Αργύρης Ν. (1996). Οινολογία: Από το σταφύλι στο κρασί. Εκδόσεις Ψυχάλου
 6. Τσακίρης Αργύρης Ν. (2008). Οινολογία: Από το σταφύλι στο κρασί. Εκδόσεις Ψυχάλου