



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ**  
**Σχολή Επιστημών Τροφίμων**  
**Τμήμα Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και**  
**Ποτών**

## **Πτυχιακή Εργασία**

**«Μελέτη της χρήσης φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού  
Fourier (FT-IR) στο διαχωρισμό οίνων  
από περισσότερες από μια ποικιλίες»**

**Φοιτητές: (Γεωργουλάκη Άννα, Στέφου Άννα)**  
**ΑΜ: (161015, 161102)**

**Επιβλέπουσα Καθηγήτρια**

**Μπασαλέκου Μαριάνθη**

**ΑΘΗΝΑ-ΑΙΓΑΛΕΩ, ΜΑΙΟΣ 2021**



**UNIVERSITY OF WEST ATTICA**  
**School of Food Sciences**  
**Department of Wine, Vine and Beverage**  
**Sciences**

**Diploma Thesis**

**«Feasibility study on the use of FT-IR for the discrimination of wine blends»**

**Students: Georgoulaki Anna, Stefou Anna**  
**Registration Number: 161015, 161102**

**Supervisor**

Basalekou Marianthi

**ATHENS-EGALEO, September 2021**



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να εκφράσουμε την ευγνωμοσύνη μας στην επιβλέπουσα καθηγήτρια της παρούσας μελέτης κα.Μαριάνθη Μπασαλέκουγια τη βοήθεια που μας προσέφερε κατά την εκπόνησή της, αλλά και για την ευκαιρία που μας έδωσε να ασχοληθούμε με ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα .

Τέλος ευχαριστούμε το Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων του Γεωπονικού Πανεπιστημίου, όπου έγιναν όλες οι αναλύσεις, για τη συνεργασία.

ΔΙΑΣΑΦΗΣΕΙΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Οι υπογράφωντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη διπλωματική εργασία με τίτλο «**Μελέτη της χρήσης φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) στο διαχωρισμό οίνων από περισσότερες από μια ποικιλίες**» που παρουσιάστηκε από την Γεωργουλάκη Άννα και από την Στέφου Άννα και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή .

ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ <b>Μπασαλέκου Μαριάνθη</b>	
ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ <b>Πετρόπουλος Σοφοκλής</b>	
ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ <b>Χατζηλαζάρου Αρχοντούλα</b>	

Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι, η Γεωργουλάκη Άννα του Κωνσταντίνου , με αριθμό μητρώου 161015, και η Στέφου Άννα του Νικολάου, με αριθμό μητρώου 161102 , φοιτήτριες του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστήμων Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμων Οίνου, Αμπέλου και Ποτών, δηλώνουμε υπεύθυνα ότι:

«Είμαστε συγγραφείς αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχαμε για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμάς αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μας, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μας ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Υπογραφή

Στέφου Άννα



Υπογραφή

Γεωργουλάκη Άννα



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ποικιλία και η προέλευση ενός οίνου αποτελούν παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητά του, καθώς και την τιμή στην οποία θα προωθηθεί στο εμπόριο και την αγορά. Για το λόγο αυτό κρίνεται αναγκαία η ταξινόμηση των οίνων με βάση τα παραπάνω χαρακτηριστικά με στόχευση στην αυθεντικότητα. Τα τελευταία χρόνια η ανάλυση της σύστασης των ελληνικών ποικιλιών έχει αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον αφού γίνεται μια προσπάθεια «χαρακτηρισμού» όλων των καλλιεργήσιμων ποικιλιών παγκοσμίως. Χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες αναλυτικές τεχνικές, για την ταξινόμηση οίνων από διαφορετικές ποικιλίες ή/και περιοχές μπορεί γίνει διάκριση μεταξύ των ποικιλιών και έλεγχος της αυθεντικότητας.

Στην παρούσα πτυχιακή μελέτη αξιολογήθηκε η καταλληλότητα της φασματοσκοπία ζυπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), η οποία έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην ταξινόμηση οίνων με βάση τον τόπο παραγωγής τους, για την ανίχνευση της νοθείας. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν οίνοι από τις ποικιλίες Ξινόμαυρο, Αγιωργίτικο και μίγματα αυτών. Το συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι με την χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR) μπορεί να επιτευχθεί διαχωρισμός των μονοποικιλιακών δειγμάτων από τα μίγματα. Η μέθοδος παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί τόσο για να γίνει διάκριση μεταξύ των ποικιλιών όσο και περιπτώσεις που είναι απαραίτητος ο έλεγχος της αυθεντικότητας.

## ABSTRACT

The variety and origin of a wine are factors which define its quality, and consequently the price at which it will be promoted in the marketplace. For that reason it is considered essential to classify wines based on the above criteria with the aim of ensuring its authenticity. In the past few years the analysis of the composition of Greek varieties has acquired great interest as there has been a concerted effort to 'characterize' all the cultivated varieties worldwide. Using the suitable analytical techniques for the classification of wines from different cultivars or regions, distinctions can be made between varieties and authenticity can be determined and controlled. In this diplomatic study the suitability of Fourier transform infrared spectroscopy was evaluated. The forementioned FTIR has been used successfully to classify wines based on their origin and to detect adulteration. Specifically we studied Agiorghitiko and Xynomavro wines and blends of those two varieties. The resultant findings were that using infrared spectroscopy one can detect and distinguish the single variety samples from the blends. The method is of interest because of the ease of spectral reception and could be used as much for identifying different varieties and where it is deemed necessary, as a method to determine and control authenticity.

## Περιεχόμενα

### Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	9
1.1 Οίνος και νομοθεσία.....	9
1.2 Η σύσταση του οίνου .....	10
1.2.1 Νερό .....	10
1.2. 2 Οργανικά οξέα.....	10
1.2.3 Αλκοόλες.....	11
1.2.4 Σάκχαρα .....	14
1.2.5 Φαινολικές ενώσεις .....	14
1.3 Ποικιλίες .....	15
1.4 Ιχνηλασιμότητα και Αυθεντικοποίηση.....	16
1.5 Αυθεντικότητα.....	19
1.6 Φασματοσκοπία.....	22
1.6.1 Υπεριώδης, ορατή και φθορίζουσα φασματοσκοπία - UV-Vis.....	23
1.6.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου IR .....	23
1.6.4 Φασματοσκοπία FTIR ως εργαλείο ελέγχου ιχνηλασιμότητας και αυθεντικότητας των οίνων .....	27
1.7 Χημειομετρία .....	28
1.7.1 Ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) .....	29
1.7.2 Διαχωριστική ανάλυση (DA – Discriminant analysis).....	30
1.7.3 Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα (ANNs) .....	30
Ορισμός.....	30
1.7.3.1 Βασικές αρχές τεχνητών νευρωνικών δικτύων.....	32
1.8 Σκοπός Ερευνητικής Εργασίας.....	34
Κεφάλαιο 2. Πειραματικό Μέρος.....	34
2.1 Υλικά και μέθοδοι .....	34
2.1.1 Δείγματα.....	34
2.1.2 Φασματοσκοπική μελέτη των δειγμάτων .....	35
2.1.3 Στατιστική Επεξεργασία αποτελεσμάτων .....	36
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	36
Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα.....	41

## Κατάλογος εικόνων και πινάκων

Πίνακας 1 Τα κυριότερα οξέα του οίνου (Butnariu and Butu, 2019)

Πίνακας 2 Κυριότερες αρωματικές ενώσεις του οίνου

Πίνακας 3. Διάκριση οίνων ανάλογα με την περιεκτικότητα σε ανάγοντα σάκχαρα ( Πολίτης, 1997) Πολίτης, Φτιάχοντας το κρασί μας, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα, 1997.

Πίνακας 4 Προέλευση, χαρακτηριστικά και απεικόνιση ποικιλιών που μελετήθηκαν στην παρούσα πτυχιακή.

Πίνακας 5 Όρια περιοχών υπερύθρου. Πηγή Skoog et al.2002

Πίνακας 2.1 Αναλυτικές πληροφορίες των δειγμάτων

Σχήμα 1 Η εφοδιαστική αλυσίδα του κρασιού

Σχήμα 2 Αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απόδειξη αυθεντικότητας των οίνων

Σχημα 3. Αναλυτικές τεχνικές για τον καθορισμό της σύστασης και της αυθεντικότητας/ γνησιότητας τροφίμων και ποτών

Σχήμα 4.1Βασική δομή νευρικού κυττάρου (Δενδρίτες: είσοδοι, δέχονται ηλεκτρικά σήματα από άλλους νευρώνες, άξονας: έξοδος, στέλνει ηλεκτρικούς παλμούς σταθερού πλάτους αλλά μεταβλητής συχνότητας, συνάψεις: σημεία ένωσης μεταξύ διακλαδώσεων του άξονα ενός νευρώνα και των δενδριτών από άλλους νευρώνες) (Σπύρου 1997)

Σχήμα 4.2 Βασική δομή τεχνητού νευρώνα (Σπόρου 1997)

Σχήμα 3.1 Τυπικά FTIR φάσματα οίνων από τις ποικιλίες Ξινόμαυρο και Αγιωργήτικο

Σχήμα 3.2 FTIR φάσματα δειγμάτων

Σχήμα 3.3 FTIR φάσματα δειγμάτων

Σχήμα 3.4 Ανάλυση PCA για τον διαχωρισμό των οίνων

Εικόνα 1 Λειτουργία Φασματοσκοπίου Uv-Vis Πηγή: Rochaetal.2018

Εικόνα 2 Επιτρεπτές μοριακές δονήσεις (Shadid,2014)

Εικόνα 3 Σχηματική απεικόνιση συστήματος FTIR (Perkins,1986)

Εικόνα 2.1 Δημιουργία δειγμάτων

Εικόνα 2.2 Δημιουργία δειγμάτων

Εικόνα 3.1 OMNIC αποτελέσματα φασμάτων



## Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Η ιστορία του ελληνικού κρασιού καλύπτει μία πολύ μεγάλη χρονική περίοδο, όσον αφορά τη συνεχόμενη καλλιέργεια της αμπέλου και τη διαχρονική παραγωγή οίνων ενώ ο κλάδος της οινοποιίας αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους τομείς της ελληνικής οικονομίας αλλά και παγκόσμια η αγορά του τυποποιημένου οίνου θεωρείται ιδιαίτερα ανταγωνιστική και πολύπλοκη.

Γενικότερα, το κρασί είναι ένα πολύ διαδεδομένο ποτό το οποίο καταναλώνεται ευρέως ανά τον κόσμο (Fabanietal.,2010) , προσφέροντας πολλά οικονομικά οφέλη για τις χώρες που το παράγουν (Horiietal.,2011). Το κρασί αποτελεί ένα πολύπλοκο μίγμα καθώς εκτός από νερό, περιέχει μια ποικιλία οργανικών και ανόργανων συστατικών, σάκχαρα και αιθανόλη (Fabanietal.,2010). Η σύσταση και η περιεκτικότητα του οίνου εξαρτάται άμεσα από πολλούς παράγοντες όπως είναι ο τόπος και η χρονική περίοδος (έτος) της καλλιέργειας, η ποικιλία του αμπελιού, το έδαφος, το κλίμα, η κουλτούρα του τόπου, οι ζύμες, η πρακτική οινοποίησης καθώς και η μεταφορά και αποθήκευση του. Όλα τα χαρακτηριστικά αυτά, επηρεάζουν τόσο την ποιότητα όσο και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του, και αποτελούν στοιχεία σημαντικά για το χαρακτηρισμό του και τη διαφοροποίηση του (Paladeetal. 2014).

### 1.1 Οίνος και νομοθεσία

Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία «οίνος» καλείται το ποτό που προέρχεται αποκλειστικά από ολική ή μερική αλκοολική ζύμωση νωπών σταφυλών ή γλεύκους εκ νωπών σταφυλών (Νόμος 396/76 ΦΕΚ 198/Α/31-7-1976). Στην νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης δίνεται ο ίδιος ορισμός με κάποιες διευκρινήσεις: *Οίνος* ή *κρασί* καλείται το προϊόν που παράγεται αποκλειστικά με αλκοολική ζύμωση, ολική ή μερική, νωπών σταφυλιών, σπασμένων ή όχι, ή γλεύκους σταφυλιών (Κανονισμός (Ε.Ο.Κ.) 822/87, Παράρτημα Ι. Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L 84/27-3-1987).

## 1.2 Η σύσταση του οίνου

Ο οίνος από την πλευρά της χημείας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένα υδατικό διάλυμα στο οποίο περιέχεται αιθανόλη και οργανικές ενώσεις όπως είναι τα οξέα και οι φαινολικές ενώσεις. Ωστόσο η σύσταση κάθε κρασιού είναι διαφορετική καθώς ανάλογα με την ύπαρξη ή όχι μιας πληθώρας ενώσεων αλλά και με τις σχετικές τους συγκεντρώσεις σ' αυτό, το κρασί αποκτά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του. Η παρουσία και η συγκέντρωση αυτών των ενώσεων στο κρασί εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι για παράδειγμα η γεωγραφική περιοχή, το κλίμα, οι εδαφολογικές συνθήκες, οι καλλιεργητικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται, οι ποικιλία του σταφυλιού, οι οινοποιητικές μέθοδοι και άλλες παράμετροι. (Abreu et al., 2021) Επομένως ο οίνος εκτός από το νερό το οποίο αποτελεί το μεγαλύτερο σε ποσότητα συστατικό του, περιέχει ακόμα τις παρακάτω οργανικές ενώσεις: οργανικά οξέα, αλκοόλες, αρωματικές ενώσεις, σάκχαρα, πολυσακχαρίτες, φαινολικές ενώσεις, αζωτούχες ενώσεις, ένζυμα, βιταμίνες, καθώς και διάφορα ανόργανα συστατικά τα οποία μπορεί να είναι ανιόντα όπως Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, κ.α. ή κατιόντα όπως K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> κ.α.

### 1.2.1 Νερό

Αποτελεί το μεγαλύτερο σε ποσοστό συστατικό του οίνου (περίπου 80%-85% κατ' όγκο). Προέρχεται από το σταφύλι και είναι υπεύθυνο για την πυκνότητα του οίνου. Η αλκοόλη που περιέχεται στον οίνο και έχει πυκνότητα μικρότερη του νερού ισοσταθμίζει την πυκνότητα των βαρύτερων συστατικών.

### 1.2.2 Οργανικά οξέα

Από τα σημαντικότερα συστατικά του οίνου είναι τα οργανικά οξέα τα οποία εκτός του ότι είναι υπεύθυνα για την όξινη γεύση του οίνου, δρουν και ως συντηρητικά καθώς προστατεύουν τον οίνο από χημικές και μικροβιολογικές προσβολές. Ακόμα, βοηθούν στη διατήρηση του χρώματος. Κάποια οργανικά οξέα είναι ευπαθή απέναντι σε μικροοργανισμούς, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα στον

οινοποιό μέσω τέτοιων προσβολών να προσδώσει επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά στο κρασί του (π.χ μέσω της μηλογαλακτικής ζύμωσης).

Τα κυριότερα οξέα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 1 Τα κυριότερα οξέα του οίνου (ButnariuandButu, 2019)**

	Οξέασταφυλιού	
1	Τρυγικόοξύ	Σταθερά οξέα
2	Μηλικό οξύ	
3	Κιτρικό οξύ	
4	Ουρονικόοξύ	
5	Γλυκουρονικόοξύ	
6	Οξαλικό οξύ	
7	Ασκορβικόοξύ	
	Οξέαζυμώσεωνκαι προσβολών	
8	Ηλεκτρικόοξύ	
9	Γαλακτικό οξύ	
10	Κιτρομηλικόοξύ	
11	Διμεθυλογλυκερικόοξύ	
12	Πυρροβικόοξύ	
13	α-Κετογλουταρικόοξύ	
14	Οξικόοξύ	Πτητικά οξέα
15	Μυρμηκικόοξύ	
16	Προπιονικόοξύ	
17	Ισοβουτυρικόοξύ	
18	Βουτυρικόοξύ	

### 1.2.3 Αλκοόλες

#### *Απλές μονοαλκοόλες*

##### **Μεθανόλη**

Η μεθανόλη είναι ένα συστατικό με μεγάλη πτητικότητα και έχει σημείο βρασμού 67,4° C, περιέχεται σε όλους τους οίνους και προέρχεται από την υδρόλυση των πηκτινών του σταφυλιού.

##### **Αιθανόλη**

Η αιθανόλη αποτελεί το 10-16% του όγκου του οίνου, όμως το ποσοστό αυτό μπορεί να είναι μεγαλύτερο. Είναι το κύριο προϊόν του μεταβολισμού των σακχάρων. Όταν η σύσταση του γλεύκους το επιτρέπει, στελέχη ζυμών μπορούν να φτάσουν, την παραγωγή της αιθανόλης στο 16%. Από αυτό το σημείο και άνω η αιθανόλη παρουσιάζει τοξικότητα για τους ζυμομύκητες με αποτέλεσμα η ζύμωση να διακόπτεται. Βέβαια κάποια στελέχη όπως είναι ο *Saccharomyces bayanus* μπορούν να φτάσουν τον αλκοολικό βαθμό στο 18%.

Ο αλκοολικός βαθμός ή αλκοολομετρικός τίτλος του οίνου ασκεί σημαντική επίδραση στην ποιότητα στη συντήρηση και στην εμπορική αξία του οίνου. Η αλκοόλη μαζί με τα αναγωγικά σάκχαρα και τη γλυκερόλη αποτελεί τα γλυκά συστατικά των οίνων που μειώνουν την όξινη γεύση των οξέων και την πικράδα των φαινολικών ενώσεων.

#### Ανώτερες μονοαλκοόλες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι αλκοόλες που περιέχουν περισσότερα από δυο άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Με εξαίρεση την εξανόλη-1 η οποία προέρχεται από το σταφύλι, οι ανώτερες αλκοόλες είναι δευτερεύοντα προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης. Βρίσκονται σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις στους οίνους παρόλα αυτά όμως ασκούν από μόνες τους ή μαζί με τους εστέρες σημαντική επίδραση στη διαμόρφωση του αρωματικού προφίλ των οίνων. Ο σχηματισμός τους εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως για παράδειγμα το είδος των ζυμών που πραγματοποιεί τη ζύμωση, τις συνθήκες ζύμωσης (θερμοκρασία, pH), τη σύσταση του γλεύκους και τις συνθήκες αερισμού του γλεύκους κατά τη ζύμωση (Abreu et al., 2021).

#### Αρωματικές ενώσεις

Στους οίνους διακρίνονται δυο κατηγορίες αρωματικών ενώσεων. Εκείνες που συνιστούν το άρωμα στους νεαρούς οίνους και εκείνες που συνιστούν το μπουκέτο στους παλαιωμένους. Στην περίπτωση των νεαρών οίνων, το άρωμα συντίθεται από το άρωμα του σταφυλιού (χαρακτηριστικό για κάθε ποικιλία) και το άρωμα της ζύμωσης (χαρακτηριστικό των ζυμών και των συνθηκών ζύμωσης). Η ανάπτυξη του

μπουκέτου στους παλαιωμένους οίνους είναι αποτέλεσμα του μετασχηματισμού του αρώματος των νεαρών οίνων.

Οι τάξεις χημικών ενώσεων που υπάρχουν στο σταφύλι είναι τα τερπένια, οι πυραζίνες, οι φαινολικές ενώσεις και οι αλκοόλες. Εκτός από τις φαινόλες οι υπόλοιπες ενώσεις επηρεάζουν το άρωμα του οίνου. Το πρωτογενές ή αλλιώς το ποικιλιακό άρωμα των οίνων επηρεάζεται τόσο από τις ελεύθερες μορφές των παραπάνω ενώσεων, οι οποίες μπορούν να συμβάλλουν άμεσα στην οσμή, όσο και από τις συζευγμένες με σάκχαρα μορφές οι οποίες συχνά είναι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και είναι μη πτητικές. Αυτές οι μορφές μπορούν να υδρολυθούν κυρίως με οξέα, ένζυμα ή κατά την παλαίωση του κρασιού, δίνοντας ενώσεις οι οποίες έχουν μεγάλη σημασία επειδή διαδραματίζουν βασικό ρόλο στη διαφοροποίηση των οίνων ανάλογα με τις διάφορες ποικιλίες σταφυλιών που χρησιμοποιούνται για την οινοποίηση (Ribereau-Gayon et al. 2006). Οι τάξεις χημικών ενώσεων που απαντώνται κατά τις ζυμώσεις, (δημιουργούνται, κυρίως, κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης) είναι αλκοόλες, εστέρες, πτητικά οξέα, θειούχες ενώσεις, πτητικές φαινόλες και πτητικές αζωτούχες ενώσεις (Γκουλιώτη, 1996) και αποτελούν τα δευτερογενή αρώματα ή αρώματα ζύμωσης. Αξίζει να σημειωθεί πως τα αρώματα αυτής της κατηγορίας, καταλαμβάνουν, τόσο ποιοτικά, όσο και ποσοτικά, το μεγαλύτερο αριθμό πτητικών ενώσεων του οίνου. Οι κυριότερες αρωματικές ενώσεις του οίνου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 2)

**Πίνακας 2**Κυριότερες αρωματικές ενώσεις του οίνου

Κυριότερες αρωματικές ενώσεις	
Φαινυλ-2αιθανόλη	<b>Αλκοόλες</b>
Τυροσόλη	
Οξικός αιθυλεστέρας	<b>Εστέρας</b>
Ακεταλδεΐδη	
Ακετάλη	<b>Καρβονυλικές Ενώσεις</b>
Υδροξυ-μεθυλο-φουρφουραλη	
Ακετυλο-μεθυλο-καρβινολη(ακετοΐνη)	
Διακετύλιο	
Λιναλόλη	
Νερόλη	<b>Τερπενικές Ενώσεις</b>
Γερανιόλη	
α-τερπινεόλη	

### 1.2.4 Σάκχαρα

Τα κυριότερα σάκχαρα που περιέχονται στα σταφύλια είναι η γλυκόζη και η φρουκτόζη. Η περιεκτικότητα του καρπού σ' αυτά εξαρτάται από το κλίμα, τις εδαφολογικές συνθήκες, τις τεχνικές καλλιέργειας, τις οινολογικές πρακτικές κ.α. Τα ζυμώσιμα σάκχαρα γλυκόζη και φρουκτόζη ανάγονται και εκτός της παραγωγής αιθανόλης ως βασικού προϊόντος της αλκοολικής ζύμωσης μπορούν να δώσουν ανώτερες αλκοόλες, εστέρες λιπαρών οξέων καθώς και αλδεΐδες ως παραπροϊόντα. Ως υπολειμματικά σάκχαρα αναφέρονται όσα σάκχαρα δεν ζυμωθούν και αποτελούνται κυρίως από πεντόζες, όπως αραβινόζη και ξυλόζη. Τέλος, υπάρχουν και τα μη ανάγοντα σάκχαρα τα οποία είναι μη ζυμώσιμα σάκχαρα όπως η σακχαρόζη, η σταχυόζη και η ραφινόζη. Οι οίνοι μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με την τελική περιεκτικότητα σε αναγωγικά σάκχαρα σε ξηρούς, ημίξηρους, ημίγλυκους, γλυκούς. Η περιεκτικότητα των σακχάρων ανάλογα με το είδος του κρασιού απεικονίζεται στον Πίνακα 3.

**Πίνακας 3. Διάκριση οίνων ανάλογα με την περιεκτικότητα σε ανάγοντα σάκχαρα ( Πολίτης, 1997) Πολίτης, Φτιάχνοντας το κρασί μας, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα, 1997.**

Είδος Κρασιού	Περιεκτικότητα σε αναγωγικά σάκχαρα (g/l)
Ξηρά	≤4
Ημίξηρα	4-18
Ημίγλυκα	18-45
Γλυκά	≥45

### 1.2.5 Φαινολικές ενώσεις

Οι φαινολικές ενώσεις ή πολυφαινόλες αποτελούν προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού των φυτών (Markham, 1994), η παρουσία τους στο κρασί επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα του και προσδίδει ένα πλήθος σημαντικών και διαφορετικών λειτουργιών στο κρασί. Για παράδειγμα λειτουργούν ως συντηρητικά λόγω της αντιοξειδωτικής και αντιμικροβιακής τους δράσης και παίζουν σημαντικό ρόλο κατά την παλαίωση του. Ακόμη, οι ενώσεις αυτές συνεισφέρουν στη διαμόρφωση των γευστικών χαρακτηριστικών των οίνων (όπως για παράδειγμα στη στυφάδα) και αρωματικών χαρακτηριστικών (π.χ. βανιλίνη, άρωμα βανίλιας, καφεϊκό οξύ, άρωμα καφέ). Στους οίνους οι φαινολικές ενώσεις απαντώνται σε τέσσερις

κατηγορίες, τα φαινολικά οξέα, τις φλαβόνες, τις ανθοκυάνες και τις ταννίνες., κοινό τους χαρακτηριστικό είναι η παρουσία ενός ή περισσότερων φαινολικών δακτυλίων στο μόριο τους. και προστατεύουν τον οίνο από οξειδώσεις και βακτηριακές προσβολές. Οι φαινολικές ενώσεις βρίσκονται στα στερεά μέρη των σταφυλιών και είναι υπεύθυνες για το χρώμα των καρπών και των ανθέων. Το κιτρινωπό χρώμα των λευκών κρασιών οφείλεται στις φλαβανόλες ενώ το ερυθρό χρώμα των κόκκινων στις ανθοκυάνες.

### 1.3 Ποικιλίες


Ο ελληνικός αμπελώνας αποτελείται κυρίως από γηγενείς ποικιλίες οι οποίες μπορεί να είναι είτε αυτόριζες είτε εμβολιασμένες με αντιφυλλοξηρικά υποκείμενα. Περίπου 300 ποικιλίες αμπέλου καλλιεργούνται στην Ελλάδα, παρακάτω φαίνονται οι σπουδαιότερες ελληνικές και ξένες οινοποιήσιμες ποικιλίες στη χώρα μας. (Βέκιος 1997)


**Γηγενείς ποικιλίες αμπέλου:** Αγιωργίτικο, Αηδάνι, Αθήρι, Ασύρτικο, Βηλάνα, Κοτσιφάλι, Λημιό, Λιάτικο, Μαλαγουζιά, Μανδηλαριά, Μαντηλάρι, Μαυροδάφνη, Μαυρούδι Θράκης, Μοσχάτο Σάμου, Μπατίκι, Ντεμπίνα, Ξινόμαυρο, Ροδίτης, Ρομπόλα, Σαββατιανό, Φιλέρι, Φωκιανό.

**Διεθνείς ποικιλίες αμπέλου:** Cabernet sauvignon, Carignan, Chardonnay, Grenache, Grenache rouge, Merlot, Pinot noir, Riesling Rhenan, Sinsaut, Sylvaner, Syrah, Traminer, Montblanc.

Στην παρούσα πτυχιακή μελετήθηκαν κρασιά προερχόμενα από τις ποικιλίες Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο καθώς και ανάμιξη αυτών. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται κάποια χαρακτηριστικά αυτών.

Πίνακας 4 Προέλευση, χαρακτηριστικά και απεικόνιση ποικιλιών που μελετήθηκαν στην παρούσα πτυχιακή.

ΠΟΙΚΙΛΙΑ	ΠΕΡΙΟΧΗ ΠΟΥ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΤΑΙ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ/ΑΝΤΟΧΗ	ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ
ΑΓΙΩΡΓΙΤΙΚΟ	Πελοπόννησο, Στερεά Ελλάδα, Θεσσαλία, Εύβοια  Γλυκά Κρασιά σε χαμηλά υψόμετρα,	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ποικιλία έγχρωμη, μέτρια ζωηρή, πολύ παραγωγική</li> <li>• Πλούσια σε ταννίνες και χρωστικές</li> <li>• Ωρίμανση τέλη</li> </ul>	Παρουσιάζει ευαισθησία στον μολυσματικό εκφυλισμό, στην ξηρασία, τους παγετούς, στο περονόσπερο και το οίδιο	

	υψηλόβαθμα ξηρά σε μέτρια υψόμετρα και ροζέ σε μεγάλα υψόμετρα	<ul style="list-style-type: none"> <li>Σεπτεμβρίου</li> <li>• Οίνοι 1<sup>ης</sup> , άριστης ποιότητας</li> </ul>		
ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ	Ημαθία ,Κοζάνη, Νάουσα, Θεσσαλία  Ερυθρά κόκκινα κρασιά με μεγάλες δυνατότητες παλαίωσης εως και φρέσκα αρωματικά ροζέ ή αφρώδη κρασιά.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ποικιλία έγχρωμη, Ζωηρή, γόνιμη, παραγωγική</li> <li>• Ωρίμανση το 1<sup>ο</sup> δεκαήμερο του Σεπτεμβρίου</li> </ul>	Ευασθησία στις κακές συνθήκες, στην ξηρασία και την ασθένεια του οιδίου, βοτρυτή και περονόσπορου	

#### 1.4 Ιχνηλασιμότητα και Αυθεντικοποίηση

Το κρασί αποτελεί ένα προϊόν το οποίο μπορεί πολύ εύκολα να νοθευθεί (Latorreet.al.,2019) ώστε να υπάρξει ταυτόχρονη αύξηση του κέρδους και μείωση του κόστους. Η νοθεία των οίνων μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη εξωγενών σακχάρων πριν ή κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης για αύξηση του αλκοολικού βαθμού ή με την ανάμιξη ακριβών και καλής ποιότητας οίνων με οίνους κατώτερης ποιότητας (διαφορετικής ποικιλίας ή προερχόμενων από άλλη περιοχή) (Yueetal.,2016). Χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες αναλυτικές τεχνικές πολλοί παράγοντες μπορούν να μελετηθούν για την ταξινόμηση των οίνων με βάση την προέλευσή τους ή/και την ποικιλία τους με στόχο την αυθεντικότητα τους. Αυτοί οι παράγοντες μπορούν να είναι τα ανόργανα συστατικά, τα σάκχαρα και οι πτητικές ουσίες, τα αμινοξέα, τα οργανικά οξέα, το προφίλ των πολυφαινολών και το στοιχειακό προφίλ. (Brescia et.al.,2003). Σε κάθε περίπτωση υπεύθυνες για την εγγύηση της αυθεντικότητας του κρασιού είναι οι αρμόδιες αρχές και οι ελεγκτικοί μηχανισμοί κάθε χώρας οι οποίοι θα πρέπει να λειτουργούν με πολύ αυστηρές προδιαγραφές (Horiietal.,2011).



#### 1.4.1Η έννοια της ιχνηλασιμότητας

Στην πρωτογενή παραγωγή (παραγωγή και διάθεση νωπών αγροτικών προϊόντων) η ιχνηλασιμότητα σύμφωνα με τον Spark (2002) ορίζεται ως η ικανότητα ανίχνευσης του ιστορικού του προϊόντος κατά μήκος της εφοδιαστικής αλυσίδας από το σημείο και τη στιγμή της παραγωγής έως τον τελικό καταναλωτή συμπεριλαμβάνοντας όλες τις διαδικασίες παραγωγής που έλαβαν χώρα καθώς και τους εισερχόμενους συντελεστές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραγωγική διαδικασία.

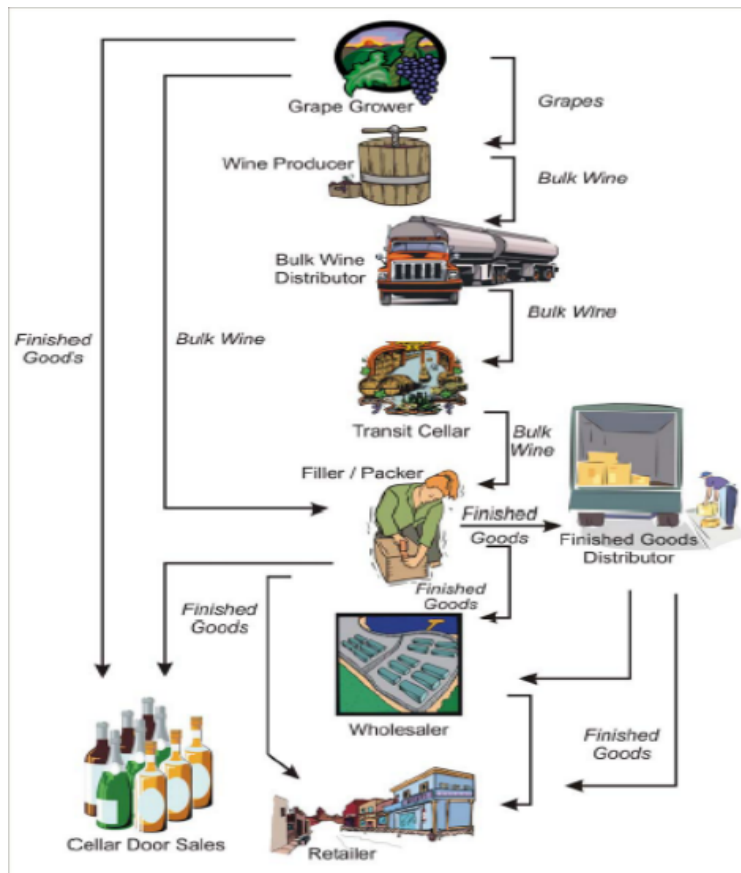
Η υλοποίηση της ιχνηλασιμότητας στις επιχειρήσεις αγροτικών προϊόντων είναι μια απαιτητική και πολύπλοκη διαδικασία γι' αυτό είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλων μέσων/ εργαλείων. Στο παρακάτω σχήμα (1) απεικονίζεται η εφοδιαστική αλυσίδα του κρασιού η οποία θα μπορούσε να χωριστεί στις ακόλουθες βασικές περιοχές( κρίκοι αλυσίδας):

- Αμπελοπαραγωγός
- Οινοποιείο
- Μεταφορά/ μη εμφιαλωμένου κρασιού
- Εμφιάλωση
- Διανομή τελικού προϊόντος
- Λιανεμπόριο

Ο παραγωγός του αμπελιού είναι υπεύθυνος για την καταγραφή πληροφοριών σχετικά με τον αμπελώνα και την διατήρηση αρχείου στο οποίο θα πρέπει να περιέχονται πληροφορίες όπως η τοποθεσία, ο τρόπος με τον οποίο χειρίστηκαν τα πρέμνα, η ετήσια αναφορά παραγωγής, η χημική σύσταση του νερού και η προέλευση του νερού που χρησιμοποιείται στον καθαρισμό και την άρδευση, και τέλος όλα τα λιπάσματα, τα εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα και/ ή άλλες θεραπείες που έχουν πραγματοποιηθεί στον αμπελώνα. Το Υπουργείο Γεωργίας της κάθε χώρας είναι υπεύθυνο για την ταυτοποίηση κάθε αγροτεμάχου με έναν αριθμόGLN ο οποίος σχετίζεται με τις εξής πληροφορίες: όνομα και διεύθυνση του αμπελώνα ,κωδικός κτηματολογίου , μέγεθος αγροτεμαχίου/ αριθμός πρέμνων και ποικιλία. Τα οινοποιεία κάθε φορά που προμηθεύονται σταφύλια από κάποιον αμπελοπαραγωγό

ζητούν τον αριθμόGLN του αγροτεμαχίου και την ημερομηνία συγκομιδής. Με αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυνατή η σύνδεση των πληροφοριών αυτών με το κρασί που προέρχεται από τα συγκεκριμένα σταφύλια.

Το οινοποιείο είναι υπεύθυνο για την παραλαβή των σταφυλιών από τους αμπελοπαραγωγούς και για την παραγωγή κρασιού. Στα αρχεία που παραλαμβάνονται αναγράφονται ο τύπος του προϊόντος που παρελήφθη, η ποικιλία των πρέμνων, η ταυτότητα του αμπελοπαραγωγού και η τοποθεσία – το GLN από την οποία συγκομίστηκαν. Επίσης απαραίτητη είναι και η καταγραφή της ημερομηνίας παραλαβής, καθώς επίσης θα πρέπει να αποτυπώνεται στα αρχεία και η ακριβής πορεία που ακολούθησαν τα σταφύλια που παρελήφθησαν, για παράδειγμα αποραγιστήριο, θλιπτήριοκ.λ.π. Είναι απαραίτητο να καταγράφονται όλες οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα μέχρι να παραχθεί το τελικό προϊόν, ακόμη θα πρέπει να καταγράφονται και πληροφορίες σχετικά με τα πρόσθετα που ενσωματώνονται στο κρασί, όπως η ημερομηνία παραλαβής τους από το οινοποιείο, οι αριθμοί των παρτίδων και τα στοιχεία του προμηθευτή. Το οινοποιείο είναι υπεύθυνο για την ταυτοποίηση κάθε παραγόμενου προϊόντος με ένα αριθμό παρτίδας. Με τη βοήθεια των προτύπων EAN•UCC μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια σε ποιόν έχουν αποσταλεί τα τελικά του προϊόντα και να απομονωθούν ή να αποσυρθούν από την αγορά αν κριθεί απαραίτητο.



Σχήμα 1 Η εφοδιαστική αλυσίδα του κρασιού

## 1.5 Αυθεντικότητα

Η αυθεντικότητα των τροφίμων αφορά την διαδικασία πιστοποίησης ότι το συγκεκριμένο προϊόν ανταποκρίνεται στην ετικέτα περιγραφής ως προς για παράδειγμα την προέλευσή του, τον τρόπο παραγωγής του, την γεωγραφική ένδειξη τις τεχνολογίες επεξεργασίας κ.ά. Στα τρόφιμα με μεγάλη εμπορική αξία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η διευκρίνιση συγκεκριμένων ποιοτικών χαρακτηριστικών. Ακόμη στο πλαίσιο της διασφάλισης της ασφάλειας και της ποιότητας των τροφίμων και ποτών αλλά και για λόγους προστασίας του καταναλωτή είναι πολύ σημαντική η απόδειξη της προέλευσης ενός προϊόντος. (Vecchioetal., 2011)

Το κρασί όπως προαναφέρθηκε είναι ένα προϊόν με μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον και αντίκτυπο για κάποιες γεωγραφικές περιοχές. Επομένως γίνεται αντιληπτό ότι η ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων για την ταξινόμηση των οίνων και για την εκχώρηση εμπορικού σήματος, όπως είναι η προστατευόμενη ονομασία προέλευσης (Π.Ο.Π), η ελεγχόμενη ονομασία προέλευσης (Ο.Ε.Ο.Π ), η

προστατευόμενη γεωγραφική ένδειξη Π.Γ.Ε. για οίνους υψηλής ποιότητας κρίνεται απαραίτητη.

Με σκοπό λοιπόν την προστασία του εμπορικού σήματος των ποιοτικών οίνων από παράνομες νοθεύσεις και την εγγύηση της ποιότητας και αυθεντικότητας τους, κάθε κράτος έχει θέσει κάποιες απαιτήσεις που πρέπει να εκπληρώνονται και περιλαμβάνουν, την επίσημη αξιολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των οίνων, χημικές αναλύσεις και τον έλεγχο του πρωτόκολλου που ακολουθείται από τον οινοπαραγωγό (Rapeanu et al., 2009).

Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο του food and beverage fraud δηλαδή της απάτης / παραπλάνησης ετικέτας- καθώς τοποθετούνται σε φιάλες με κατώτερο περιεχόμενο, πλαστές ετικέτες από σπάνια και ακριβά κρασιά με στόχο το κέρδος. Για παράδειγμα κρασιά που προέρχονται από λιγότερο φημισμένες περιοχές επισημαίνονται ως οίνοι από διάσημες περιοχές. Η προσθήκη μιας ποικιλίας για την ενίσχυση μιας άλλης πιο αδύναμης αποτελεί μια αποδεκτή πρακτική νοθείας, με την υποχρέωση όμως να υπάρχει και η αντίστοιχη επισήμανση στην ετικέτα.

Τα χαρακτηριστικά τα οποία καθορίζουν την τιμή του κρασιού είναι η ποικιλία, η ηλικία του οίνου καθώς και η γεωγραφική προέλευση, και η δυνατότητα ελέγχου και προσδιορισμού τους καθίσταται αναγκαία. (Rapeanu., 2009)

Ο όρος « νοθεία » στους οίνους περιλαμβάνει διάφορα είδη παραπλάνησης τα σημαντικότερα όπως είναι :

- η αραιώση των οίνων με νερό
- η προσθήκη διαφόρων άλλων συστατικών όπως η αιθανόλη, για τη βελτίωση του χρώματος, της όψης και της γεύσης,
- η ανάμειξη ή η αντικατάσταση με οίνους κατώτερης ποιότητας,
- η τοποθέτηση ψευδούς ετικέτας
- η προσθήκη σακχάρων για την αύξηση του αλκοολικού τίτλου.

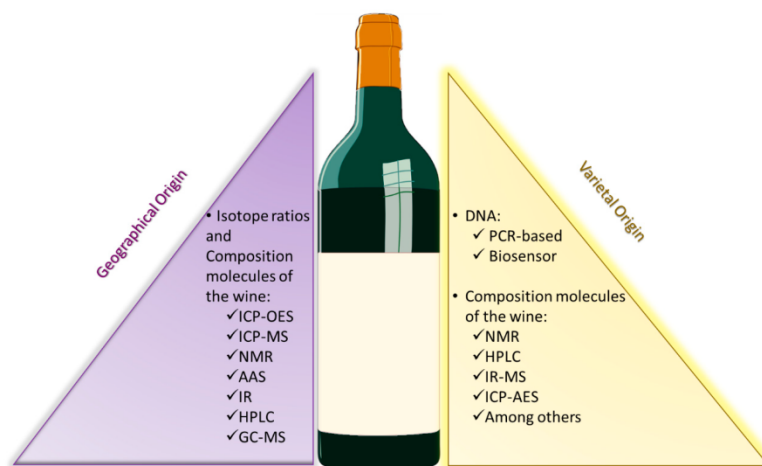
Η νομοθεσία για τους οίνους διαφέρει από χώρα σε χώρα, επομένως ο έλεγχος της αυθεντικότητας και της νοθείας είναι ένα ιδιαίτερα πολύπλοκο ζήτημα. Για παράδειγμα στην Αμερική επιτρέπεται η προσθήκη νερού στους οίνους αλλά σε συγκεκριμένα επίπεδα, κάτι το οποίο είναι απαγορευτικό όμως σύμφωνα με τους νόμους της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Versari et al., 2014).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει κάποιους κανόνες για την αντιμετώπιση του προβλήματος της νόθευσης του οίνου. Η εφαρμογή του Κανονισμού του Συμβουλίου (EC) Νο 1493/1999 όσον αφορά στην περιγραφή, στην ονομασία, στην παρουσίαση και στην προστασία συγκεκριμένων προϊόντων οίνου καθορίζεται από τους κανόνες του ευρωπαϊκού Κανονισμού του Συμβουλίου 753/2002 μέσα στους οποίους περιλαμβάνεται η επικύρωση της αυθεντικότητας οίνων που μεταφέρονται σε εμπορευματοκιβώτια με την συνοδεία εγγράφων πιστοποίησης. Τέλος έχει δημιουργηθεί μια ηλεκτρονική βάση δεδομένων η "E-Bacchus" η οποία περιλαμβάνει όλες τις γεωγραφικές ενδείξεις και τις ονομασίες προέλευσης που προστατεύονται από την Ε.Ε και αυτή ενημερώνεται τακτικά. (Rapeanu et al., 2009, Ευρωπαϊκή Επιτροπή Γεωργίας κα Αγροτικής Ανάπτυξης.)

Ωστόσο, η εγγύηση της αυθεντικότητας και της ταυτότητας ενός κρασιού δεν εξασφαλίζεται πάντα από τις διαδικασίες ιχνηλασιμότητας, τους κανονισμούς και τις ορθές πρακτικές οινοποίησης, γι' αυτό τον λόγο απαιτείται η ανάπτυξη κατάλληλων αναλυτικών μεθόδων και τεχνικών που να εγγυώνται την απόδειξη της ταυτότητας του κρασιού. Η χρήση μοριακών τεχνικών είναι πιο εκτεταμένη για τον προσδιορισμό των ειδών και της βοτανικής προέλευσης, ενώ όλες οι άλλες τεχνικές χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης και της νοθείας. Η Φασματοσκοπία χρησιμοποιείται εκτεταμένα σε πολλούς τομείς της επιστήμης των τροφίμων αντικαθιστώντας άλλες παραδοσιακές τεχνικές. Η τεχνική αυτή επεκτείνεται και στο έλεγχο της αυθεντικότητας των τροφίμων.

Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συχνότερα για τον έλεγχο και την πιστοποίηση της αυθεντικότητας των οίνων βασίζονται στη δημιουργία προφίλ φαινολικών ενώσεων, πτητικών ενώσεων, ιχνοστοιχείων και ισοτόπων, χρησιμοποιώντας διαφορετικές χρωματογραφικές και φασματοσκοπικές τεχνικές (Cuadros et al 2010). Πιο συγκεκριμένα, οι φαινολικές ενώσεις χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ποικιλίας και προέλευσης του οίνου, οι πτητικές ενώσεις χρησιμοποιούνται για να χαρακτηρίσουν τις ποικιλίες ενώ τα ιχνοστοιχεία χρησιμοποιούνται για τη γεωγραφική διάκριση των οίνων (Cuadros et al 2010). Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απόδειξη αυθεντικότητας των οίνων (σχήμα 2).

Σχήμα 2 Αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απόδειξη αυθεντικότητας των οίνων



Πηγή Pereiraetal.,2018

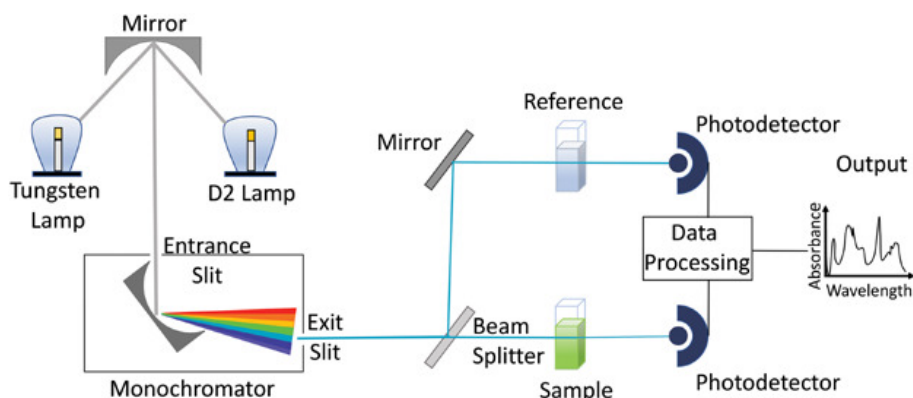
## 1.6 Φασματοσκοπία

Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (ΗΜΑ) περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα από ακτίνες γ πολύ υψηλής ενέργειας μέχρι και ραδιοκύματα πολύ χαμηλής συχνότητας. Η φύση της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τη συχνότητα ή την ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, αλλά και από τις ιδιότητες της ύλης. Οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι ιονίζουσες (ακτίνες γ και ακτίνες X), χημικές ηλεκτρονικές (UV-ορατές), δονητικές (υπέρυθρες) ή μαγνητικές (μικροκύματα ή χαμηλότερες). Οι τεχνικές οπτικής φασματοσκοπίας βασίζονται στη μέτρηση της εκπομπής, απορρόφησης, σκέδασης, φθορισμού και περίθλασης της ΗΜΑ. Η φασματοσκοπία μπορεί να είναι ατομική ή μοριακή και καλύπτει ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος. Η τεχνική περίθλασης ακτίνων-X είναι μία τεχνική ατομικής φασματοσκοπίας ενώ στις τεχνικές μοριακής φασματοσκοπίας συμπεριλαμβάνονται οι φασματοσκοπίες, ορατού/υπεριώδους (UV/VIS), υπέρυθρου (IR), Raman, και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) (Ταπεινός 2013). Η φασματοχημική ανάλυση, αποτελεί κλάδο της φασματοσκοπίας και περιλαμβάνει

τεχνικές που χρησιμοποιούνται σε αναλυτικά εργαστήρια για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της χημικής σύνθεσης των τροφίμων επειδή συχνά απαιτούν ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία του δείγματος, δεν χρησιμοποιούν τοξικά αντιδραστήρια και διαλύτες, δεν είναι καταστροφικές και κάποιες από αυτές μπορούν να ανιχνεύσουν αρκετές ενώσεις ταυτόχρονα (Dufour 2011).

### 1.6.1 Υπεριώδης, ορατή και φθορίζουσα φασματοσκοπία - UV-Vis

Μία από τις πιο συνήθεις εργαστηριακές τεχνικές για την ανάλυση τροφίμων είναι η φασματοσκοπία στην περιοχή υπεριωδών ορατών (UV-Vis). Σ' αυτή την τεχνική το προς ανάλυση δείγμα εισέρχεται σε μια κυψέλη απορρόφησης και τοποθετείται έναντι ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος. Η ποσότητα της ακτινοβολίας που διέρχεται από το δείγμα μετράται στη συνέχεια σε σχέση με ένα δείγμα αναφοράς. Η σχετική ποσότητα φωτός που διέρχεται διαμέσου του δείγματος στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της συγκέντρωσης του αναλύτη. (Penner, 2017)(εικόνα1).



Εικόνα 1 Λειτουργία Φασματοσκοπίου UV-Vis Πηγή: Rochaetal.2018

### 1.6.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου IR

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) είναι μια μέθοδος που έχει καθιερωθεί να χρησιμοποιείται για τον έλεγχο και την επιβεβαίωση της ταυτότητας μιας ουσίας. Η IR φασματοσκοπία συνίσταται στη μέτρηση των αλληλεπιδράσεων των κυμάτων του υπέρυθρου (IR) μέρους του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με την ύλη. Όλα τα άτομα σε ένα μόριο είναι σε συνεχή δόνηση μεταξύ τους. Ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία

IR όταν η συχνότητα μιας συγκεκριμένης δόνησης είναι ίση με τη συχνότητα της ακτινοβολίας IR που κατευθύνεται προς το μόριο αυτό. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) είναι μια από τις πιο χρήσιμες φασματοσκοπικές τεχνικές για τον προσδιορισμό της δομής μιας οργανικής ένωσης και συγκεκριμένα των λειτουργικών ομάδων που περιλαμβάνονται στο μόριό της, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων. Στην φασματοσκοπία IR μετράται η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η οποία βρίσκεται στην περιοχή του υπέρυθρου, σε σχέση με το μήκος κύματος του φωτός (κυματάριθμος). Βασιζόμενοι στον κυματάριθμο, μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε το φως υπέρυθρου σε άπω υπέρυθρο, σε μέσο υπέρυθρο, και σε εγγύς υπέρυθρο. Στον πίνακα 5 παρέχονται τα όρια της κάθε περιοχής υπέρυθρου.(Skoogetal.2002)

**Πίνακας 5 Όρια περιοχών υπέρυθρου. Πηγή Skoogetal.2002**

Περιοχή	Περιοχή μήκους κύματος(λ)μm	Περιοχή κυματαριθμών	Περιοχή συχνοτήτων (ν),Hz
Εγγύς	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Μέση	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14} - 6,0 \times 10^{12}$
Άπω	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12} - 3,0 \times 10^{11}$
Περισσότερο χρησιμοποιούμενη	2,5-1,5	4000-670	$1,2 \times 10^{14} - 2,0 \times 10^{13}$

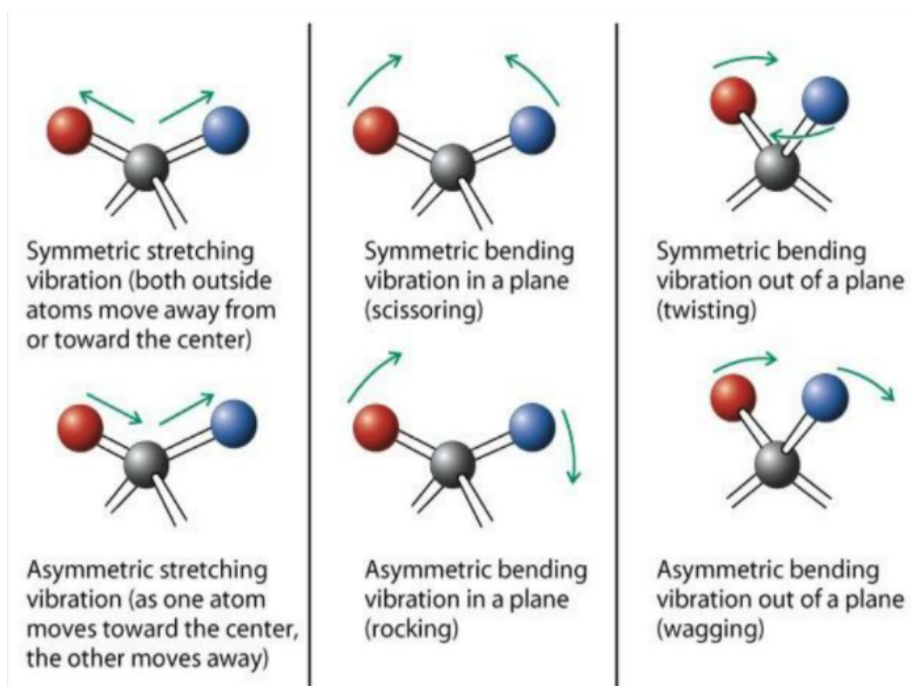
Στην εγγύς περιοχή τα φωτόμετρα και τα φασματομέτρα είναι παρόμοια σχεδιασμένα με αυτά του υπεριώδους / ορατού και χρησιμοποιούνται για ποσοτικές αναλύσεις αγροτικών και βιομηχανικών υλικών. Στη μέση περιοχή χρησιμοποιούνται κυρίως φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier (FTIRspectrometers) των οποίων βασική χρήση είναι η ποιοτική οργανική ανάλυση και ο προσδιορισμός της δομής του δείγματος. Η φασματομετρία μέσου υπέρυθρου, χρησιμοποιείται και για ποσοτικές αναλύσεις. Για την άπω υπέρυθρη περιοχή του φάσματος επίσης χρησιμοποιούνται φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier και συνήθως μελετώνται ανόργανες ουσίες επειδή οι απορροφήσεις από τις δονήσεις των δεσμών μεταξύ μετάλλων και ανόργανων ή οργανικών υποκαταστατών συμβαίνουν σε συχνότητες μικρότερες από  $650 \text{ cm}^{-1}$ .

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου ανιχνεύει τα χαρακτηριστικά της δόνησης χημικών λειτουργικών ομάδων σε ένα δείγμα. Τα φάσματα απορρόφησης, εκπομπής και ανάκλασης των διαφόρων ουσιών ερμηνεύονται θεωρώντας ότι οφείλονται σε μία



ποικιλία ενεργειακών μεταβολών οι οποίες είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων των μορίων από μία δονητική ή μία περιστροφική ενεργειακή κατάσταση σε μία άλλη. Όταν το υπέρυθρο φως αλληλεπιδράσει με την ύλη, λόγω κινήσεων δόνησης-περιστροφής περί τους δεσμούς μεταξύ ατόμων ενώσεων, κάθε συγκεκριμένη δραστική χημική ομάδα ή δεσμός αναμένεται ότι θα απορροφήσει την ακτινοβολία υπέρυθρου σε ένα συγκεκριμένο εύρος κυματάρθμων, ανάλογα με τη δομή του υπόλοιπου μορίου. Γι' αυτό το λόγο η συσχέτιση της θέσης της ταινίας του κυματάρθμου με τη χημική δομή χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση δραστικών ομάδων σε μόρια.

Η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα οργανικό δείγμα σχετίζεται με τις μοριακές δονήσεις των μορίων. Οι κινήσεις δόνησης οφείλονται στην ενέργεια που περιέχουν όλα τα μόρια κατανεμημένα στη δομή τους. Διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις δονήσεις τάσης (stretching) και κάμψης (bending). Οι δονήσεις τάσης εκδηλώνονται σαν έκταση (επιμήκυνση) ή συστολή (επιβράχυνση) των δεσμών, ενώ οι δονήσεις κάμψης χαρακτηρίζονται από μεταβολή στη γωνία των δεσμών. Ταυτόχρονα παρατηρούνται και διάφορες άλλες μοριακές δονήσεις, επειδή τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται ανάλογα με την ισχύ των δεσμών που τα συγκρατεί και το ατομικό τους βάρος, όπως οι δονήσεις σείσης (wagging), αιώρησης (rocking), συστροφής (twisting) και παραμόρφωσης (scissoring). Κάποιες από τις μορφές μοριακών δονήσεων απεικονίζονται στην εικόνα 6 (Skoog 2002, Βαλαβανίδης 2006)

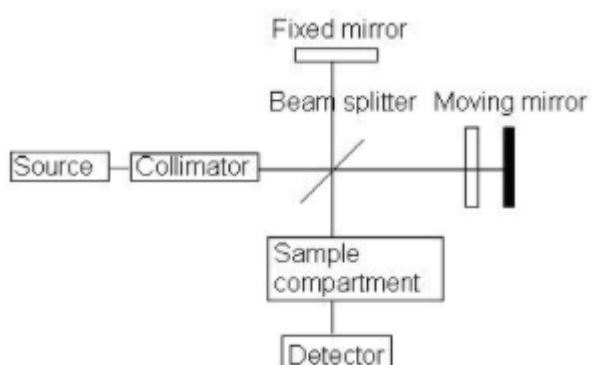


Εικόνα 2 Επιτρεπτές μοριακές δονήσεις (Shadid,2014)

### 1.6.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier

Τις τελευταίες δεκαετίες με την ανάπτυξη της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectrometry, FTIR), οι εφαρμογές της φασματοσκοπίας υπερύθρου έχουν επεκταθεί σημαντικά καθώς περιοχές του φάσματος που ήταν πολύ δύσκολο να μελετηθούν με τα κοινά φασματο-φωτόμετρα IR, όπως η άπω υπέρυθη (far infrared: 200 έως 10  $\text{cm}^{-1}$ ) πλέον μελετώνται. Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι μια διαδικασία με την οποία αναλύεται μια πειραματικά λαμβανόμενη καμπύλη σε ένα άθροισμα τριγωνομετρικών σειρών ημιτόνων και συνημιτόνων, οι οποίες καλούνται σειρές Fourier. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις από ένα όργανο που ονομάζεται ιντερφερόμετρο. Πρόκειται για μια διάταξη που αποτελείται από μια πλάκα κατασκευασμένη από υλικό το οποίο δεν απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία, όπως το KBr. Η πλάκα αυτή είναι έτσι κατασκευασμένη, ώστε να λειτουργεί σαν διαχωριστής δέσμης, ανακλώντας το 50% της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω της. Οι δύο δέσμες που προκύπτουν, κατευθύνονται προς δύο κάτοπτρα, κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό. Τα κάτοπτρα επιστρέφουν τις δέσμες πίσω στην πλάκα-διαχωριστή όπου αυτές συνενώνονται σε μία δέσμη φωτός, με κατεύθυνση το δείγμα και τέλος τον ανιχνευτή. Ανάλογα με τις αποστάσεις των κατόπτρων κάθε φορά, κατά την ένωση

των δύο δεσμών παρατηρείται θετική ή αρνητική συμβολή και ο ανιχνευτής δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής, που προσφέρει την δυνατότητα γρήγορης λήψης πολλαπλών φασμάτων, επεξεργάζεται και αποθηκεύει τα δεδομένα από τις εντάσεις απορροφήσεων σε διάφορες συχνότητες, και εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier, από τους οποίους προκύπτει το τελικό φάσμα IR. Πρόκειται για μία ταχύτατη μέθοδο με ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών, στην περιοχή 4.000 έως 400  $\text{cm}^{-1}$ , ίση περίπου με 4  $\text{cm}^{-1}$ . Τα φάσματα FTIR είναι φάσματα υψηλής ποιότητας. (Βαλαβανίδης 2006).



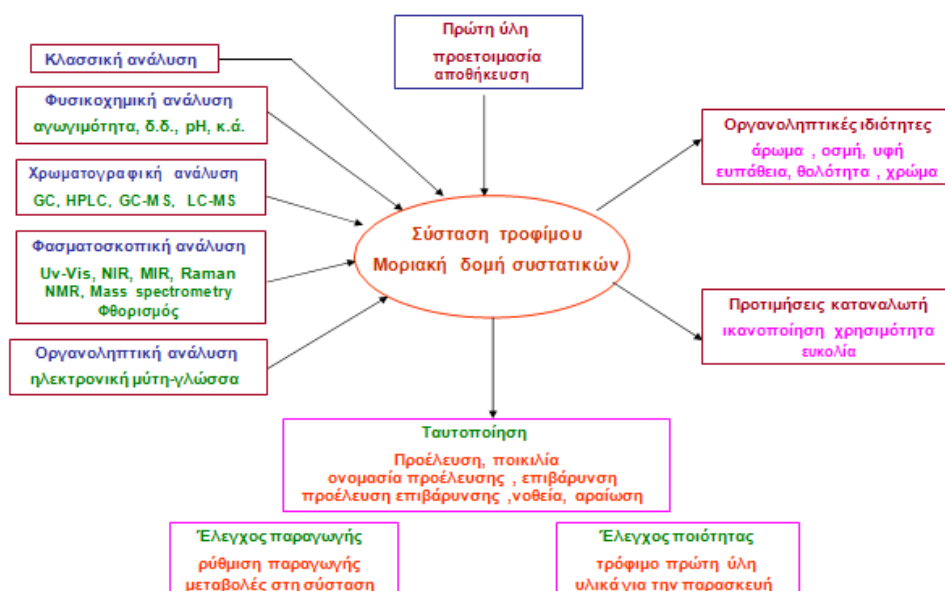
Εικόνα 3 Σχηματική απεικόνιση συστήματος FTIR (Perkins,1986)

#### 1.6.4 Φασματοσκοπία FTIR ως εργαλείο ελέγχου ιχνηλασιμότητας και αυθεντικότητας των οίνων

Η Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) είναι γρήγορη, σχετικά φθηνή και μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα σε εργαστήρια ελέγχου καθώς και σε γραμμές ελέγχου στο εργοστάσιο για την ανάλυση των προϊόντων διατροφής (Cordella et al., 2002). Με το φασματομέτρο FTIR λαμβάνονται φάσματα υπερύθρου, μετρώντας το σύνολο των υπερύθρων συχνοτήτων ταυτόχρονα που σημαίνει ότι γίνεται πολύ γρήγορος ο διαχωρισμός και ποσοτικοποίηση των στοιχείων και ως εκ τούτου η απόδοση των δειγμάτων είναι υψηλή. Βέβαια απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή όσον αφορά τις πιθανές παρεμβολές μεταξύ των στοιχείων που έχουν παρόμοιες φασματικές περιοχές, κάτι το οποίο συμβαίνει συχνά όταν αναλύονται προϊόντα διατροφής (Dion et al., 2008)

Όσον αφορά τη χρήση της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου, έχουν διαφοροποιηθεί διάφορα κρασιά (Liu et al., 2008; Palma et al., 2002; Tarantilis et al., 2008) και αλκοολούχα ποτά (Ogrinc et al., 2003; Cozzolino et al., 2003;

Pontesetal.,2006) με βάση τη γεωγραφική τους προέλευση και παράλληλα γίνεται και ανίχνευση νοθείας στα προϊόντα αυτά. Για την διεξαγωγή των συμπερασμάτων είναι απαραίτητη η επεξεργασία των δεδομένων υπέρυθρης φασματοσκοπίας με χημειομετρικές μεθόδους. Στο σχήμα 3 δίνονται οι τεχνικές που μπορούν να εφαρμοστούν στον καθορισμό της αυθεντικότητας των τροφίμων και ποτών.



Σχίμα 3. Αναλυτικές τεχνικές για τον καθορισμό της σύστασης και της αυθεντικότητας/ γνησιότητας τροφίμων και ποτών

## 1.7 Χημειομετρία

Η Χημειομετρία είναι επιστημονικός κλάδος με στόχο την άντληση πληροφοριών από τα δεδομένα διαφόρων χημικών συστημάτων. Είναι η μαθηματική και στατιστική μοντελοποίηση που εφαρμόζεται σε αναλυτικά δεδομένα που αποκτήθηκαν από ευρεία κλίμακα μεθόδων, προκειμένου να ληφθούν σχετικές χημικές πληροφορίες. Εφαρμόζεται για την επίλυση τόσο περιγραφικών όσο και προβλέψιμων προβλημάτων στη Χημεία. Τα πλεονεκτήματα των χημειομετρικών μοντέλων έναντι των κανονικών στατιστικών μοντέλων είναι ότι είναι εύκολο να προσαρμοστούν, δεν επηρεάζονται από ελαττωματικά δεδομένα και μπορούν να βοηθήσουν στην ανάπτυξη κανόνων λήψης απόφασης για την αυθεντικότητα της προέλευσης των τροφίμων (Badia-Melis et al., 2015). Η συνεργιστική χρήση των αναλυτικών τεχνικών και η μοντελοποίηση με

βάση χημειομετρικές τεχνικές αποτελεί ένα μέσο για την ανάπτυξη προτύπων αυθεντικότητας και ιχνηλασιμότητας (Khakimovetal., 2015).

Οι McGrath et al. (2018) διερευνώντας το θέμα των αναλυτικών τεχνικών και των χημειομετρικών μοντέλων για την εξακρίβωση της αυθεντικότητας των τροφίμων καταλήγουν ότι για να μπορέσουν να αξιοποιηθούν οι όποιες ακαδημαϊκές προτάσεις στο πραγματικό πεδίο της αγοράς υπάρχουν ακόμη συγκεκριμένες προκλήσεις όπως:

§ Η έλλειψη νομοθετικού πλαισίου και κατευθυντήριων οδηγιών που να διέπουν τόσο την ανάπτυξη και την επικύρωση των μεθοδολογιών όσο και την προετοιμασία και διαχείριση των δειγμάτων

§ Δεν υπάρχει κοινός ορισμός των όρων με αποτέλεσμα να υπάρχει δυσκολία στην ερμηνεία των δεδομένων.

§ Η δυσκολία λήψης σταθερών αυθεντικών δειγμάτων με πλήρη ιχνηλασιμότητα για την κατασκευή μοντέλων.

§ Έλλειψη πιστοποιημένων υλικών αναφοράς.

§ Τα χημειομετρικά λογισμικά είναι ακριβά και όχι τόσο εύχρηστα εκτός του ακαδημαϊκού περιβάλλοντος.

Οι κυριότερες χημειομετρικές τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί σύμφωνα με την βιβλιογραφία για την αξιολόγηση της αυθεντικότητας των οίνων είναι οι:

- Ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA)
- Γραμμική Διακριτική Ανάλυση (LDA)
- Ανάλυση SIMCA (soft independent modeling of class analogy)
- Ανάλυση μερικών ελαχίστων τετραγώνων (Partialleastsquares - PLS)
- Νευρωνικά δίκτυα

### 1.7.1 Ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA)

Η ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA – Principal Component Analysis) είναι μία στατιστική διαδικασία η οποία μετατρέπει μία ομάδα τιμών (παρατηρήσεων) δυνητικά συσχετιζόμενων μεταβλητών σε μία ομάδα νέων τιμών μη γραμμικά συσχετιζόμενων μεταβλητών οι οποίες καλούνται κύριες συνιστώσες. Ο αριθμός των νέων μεταβλητών που προκύπτει είναι ίσος ή και συχνότερα πολύ μικρότερος από τον αριθμό των αρχικών μεταβλητών. Η μετάβαση αυτή πραγματοποιείται με τέτοιο

τρόπο ώστε, η πρώτη συνιστώσα να εξηγεί τη μέγιστη δυνατή διακύμανση που αναπτύσσεται μεταξύ των αρχικών μεταβλητών, η δεύτερη, μη συσχετιζόμενη με την πρώτη, να εξηγεί ένα σημαντικό μέρος αυτής αλλά πάντα μικρότερο της πρώτης κοκ

### 1.7.2 Διαχωριστική ανάλυση (DA – Discriminant analysis)

Η διαχωριστική ανάλυση είναι μια στατιστική τεχνική η οποία έχει δύο στόχους, να χωρίσει ένα πληθυσμό σε υποομάδες και με τη βοήθεια ενός διαχωριστικού κανόνα να κατατάξει σωστά όσο το δυνατό πιο πολλές παρατηρήσεις που έχουμε πάρει σε γνωστούς πληθυσμούς, όπου ο κάθε πληθυσμός έχει γνωστή την κατανομή του. Η διαχωριστική ανάλυση είναι κατάλληλη για μη στοχευμένα δεδομένα μεταβολικού προφίλ, τα οποία συνήθως ομαδοποιούνται και παρέχει καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ των ομάδων των πειραματικών δεδομένων.

### 1.7.3 Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα (ANNs)

#### Ορισμός

Τεχνητό Νευρωνικό Δίκτυο είναι μια αρχιτεκτονική δομή (δίκτυο) αποτελούμενη από πλήθος διασυνδεδεμένων μονάδων (τεχνητοί νευρώνες) (Λύκας 1999). Κάθε μονάδα χαρακτηρίζεται από εισόδους και εξόδους και υλοποιεί τοπικά έναν απλό υπολογισμό. Κάθε σύνδεση μεταξύ δύο μονάδων χαρακτηρίζεται από μια τιμή βάρους. Οι τιμές των βαρών των συνδέσεων αποτελούν τη γνώση που είναι αποθηκευμένη στο δίκτυο και καθορίζουν τη λειτουργικότητά του. Η έξοδος κάθε μονάδας καθορίζεται από τον τύπο της μονάδας, τη διασύνδεση με τις υπόλοιπες μονάδες και πιθανώς κάποιες εξωτερικές εισόδους. Έχει αναπτυχθεί μια νέα τεχνολογία, που περιγράφεται με τον όρο νευρομορφική τεχνολογία (neuromorphic engineering) η οποία βασίζεται στον σχεδιασμό και την κατασκευή τεχνητών νευρωνικών συστημάτων, των οποίων οι αρχιτεκτονικές και σχεδιαστικές αρχές ακολουθούν τις ίδιες αρχές που διέπουν και το βιολογικό νευρικό σύστημα (Λύκας 1999). Οι βασικές ιδιότητες των βιολογικών νευρωνικών δικτύων είναι οι εξής (Σπύρου 1997):

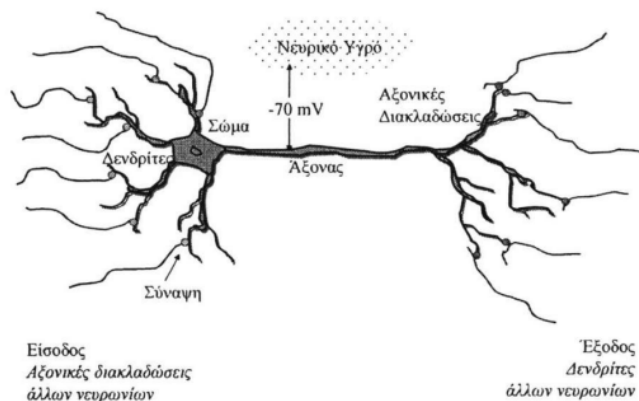
- Είναι απλές δομικές μονάδες

- Παρουσιάζουν ομοιόμορφη αρχιτεκτονική
- Πραγματοποιούν παράλληλα κατανεμημένη επεξεργασία
- Εμφανίζουν ταχύτητα επεξεργασίας και απόκρισης της τάξης των msec
- Επιδεικνύουν αξιόπιστη λειτουργία ακόμη και για θορυβώδη, ασαφή ή ημιτελή δεδομένα

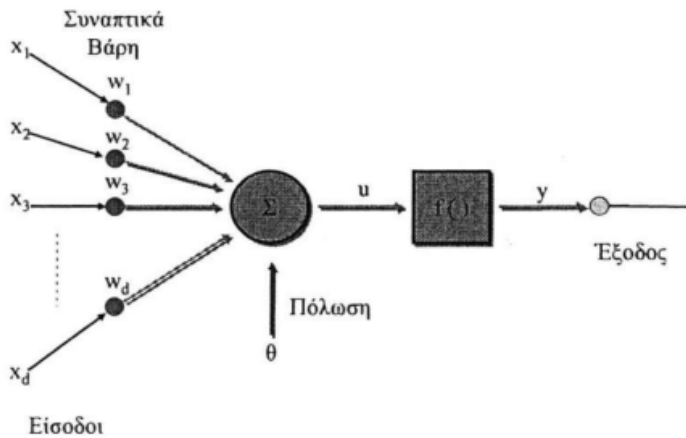
- Εμφανίζουν ικανότητα λειτουργίας και σε συνθήκες βλάβης
- Έχουν τη δυνατότητα της αποθήκευσης και της ανάκλησης των πληροφοριών βάσει συσχετισμών

- Επιδεικνύουν προσαρμογή (ένα σύστημα για κάθε χρήση)

Στο Σχήμα 4.1 φαίνεται η βασική δομή ενός βιολογικού νευρώνα, ο οποίος αποτελείται από το σώμα, τον άξονα, τους δενδρίτες και τις συνάψεις. Σε πλήρη αντιστοιχία με αυτό το απλοποιημένο μοντέλο του βιολογικού νευρώνα αναπτύχθηκε το μοντέλο του τεχνητού νευρώνα (Σχήμα 4.2)



**Σχήμα 4.1** Βασική δομή νευρικού κυττάρου (Δενδρίτες: είσοδοι, δέχονται ηλεκτρικά σήματα από άλλους νευρώνες, άξονας: έξοδος, στέλνει ηλεκτρικούς παλμούς σταθερού πλάτους αλλά μεταβλητής συχνότητας, συνάψεις: σημεία ένωσης μεταξύ διακλαδώσεων του άξονα ενός νευρώνα και των δενδριτών από άλλους νευρώνες) (Σπίρου 1997)



Σχήμα 4.2 Βασική δομή τεχνητού νευρώνα (Σπόρου 1997)

### 1.7.3.1 Βασικές αρχές τεχνητών νευρωνικών δικτύων

Τα βασικά χαρακτηριστικά των ANNs περιλαμβάνουν:

- Τις υπολογιστικές μονάδες. Υπάρχουν οι μονάδες εισόδου και εξόδου, οι οποίες ομαδοποιούνται σε επίπεδα ή στρώματα (layers). Οι μονάδες που δεν έχουν συνδέσεις με τον εξωτερικό κόσμο, λέμε ότι είναι «κρυμμένες» (hidden) ή εσωτερικές.
- Τις συνδέσεις - βάρη. Κάθε μονάδα υλοποιεί μια συνάρτηση τοπικά και όλο το δίκτυο υλοποιεί μια συγκεκριμένη λειτουργία. Ο καθορισμός των παραμέτρων του δικτύου για να επιτελεστεί η συγκεκριμένη λειτουργία επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας της μάθησης.
- Την αρχιτεκτονική. Ανάλογα με την τοπολογία και τη δομή μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:
  - α) δίκτυα πρόσθιας τροφοδότησης, τα οποία δεν περιέχουν κλειστά μονοπάτια από συνδέσεις,
  - β) επαναληπτικά δίκτυα ή ανατροφοδοτούμενα, τα οποία επιτρέπουν την ύπαρξη κύκλων από συνδέσεις μεταξύ των μονάδων
  - γ) δίκτυα με δομή επιπέδων ή ιεραρχική και
  - δ) δίκτυα με ανταγωνιστικές συνδέσεις
- Τη μάθηση. Ο αντικειμενικός στόχος της διαδικασίας εκπαίδευσης είναι το ANN να αναπτύξει κατάλληλη εσωτερική δομή ώστε να αναγνωρίζει πρότυπα που θα μοιάζουν με αυτά με τα οποία εκπαιδεύτηκε. Υπάρχουν οι



τεχνικές μάθησης με επίβλεψη (supervised) και οι αντίστοιχες χωρίς επίβλεψη (unsupervised).

Σε γενικές γραμμές τα ANNs είναι κατάλληλα να αντιμετωπίσουν συγκεκριμένες κατηγορίες προβλημάτων και ειδικότερα προβλήματα εκπαίδευσης που αντιμετωπίζονται με συσχέτιση προτύπων. Από το 1986 αυξάνεται ολοένα το ενδιαφέρον για την εφαρμογή των ANNs στη χημεία. Οι ποικίλες εφαρμογές τους συνοψίζονται κυρίως στην ταξινόμηση, αναγνώριση προτύπων, πρόβλεψη και προσομοίωση. Κάποιοι τομείς της χημείας που έχουν ενσωματώσει ή που διερευνούν τη χρήση των νευρωνικών δικτύων για την αντιμετώπιση βασικών ζητημάτων τους είναι:

1. **Φασματοσκοπία** Εδώ, η κύρια εφαρμογή των ANNs βρίσκεται στην προσπάθεια συσχετισμού των διαφόρων ειδών φάσματος (υπέρυθρο, υπεριώδες, ορατό, NMR κ. τ. λ.) με τη χημική δομή των αντίστοιχων ενώσεων (Baczek, Bucinski et al. 2004; Ni, Zhan et al. 2005). Επιπλέον, τα ANNs έχουν χρησιμοποιηθεί και για την πρόβλεψη της σύστασης ενός μίγματος ουσιών από τα φασματικά δεδομένα (Li, He et al. 2007).
2. **Έλεγχος διεργασιών** Κατά τον έλεγχο διεργασιών όλα τα δεδομένα προέρχονται από μη-γραμμικές εξισώσεις ή από μη-γραμμικές διεργασίες και γι' αυτό είναι πολύ δύσκολη η προσομοίωση ή πρόβλεψη. Η επιτυχία της εφαρμογής των ANNs σε τέτοιες μελέτες οφείλεται στο ότι το κατάλληλο δίκτυο μπορεί να προβλέψει ένα πιθανό σφάλμα πριν αυτό συμβεί (Kavuri and Venkatasubramanian 1993) ή ότι μπορεί να γίνει έλεγχος της ίδιας της διεργασίας (Puebla 1994).
3. **Πρωτεϊνική δομή**
4. **Ποσοτική σχέση των δραστικών δομών (QSAR)** Εδώ η έρευνα εστιάζει στην ποσοτικοποίηση της σχέσης μεταξύ δομών και ιδιοτήτων. Στον τομέα της φαρμακευτικής επίσης, τα νευρωνικά δίκτυα κατάφεραν να παραγάγουν χρήσιμα μοντέλα της υδατοδιαλυτότητας φαρμάκων με παρόμοια δομή (Huuskonen, Salo et al. 1997).
5. **Αναλυτική χημεία** Η χρήση των ANNs στην αναλυτική χημεία πέρα από τη φασματομετρία επεκτείνεται και σε άλλα θέματα όπως η πρόβλεψη των χρόνων κατακράτησης κατά τον χρωματογραφικό διαχωρισμό ενώσεων

(Madden, Avdalovicetal. 2001) και η βελτιστοποίηση αναλυτικών μεθόδων σε συνδυασμό με το πειραματικό σχέδιο, προσφέροντας έτσι μια πιο εύκολη, γρήγορη και καλύτερης προσέγγισης των βέλτιστων συνθηκών τεχνική (Frias-Garcia, Sanchezet al. 2004; Spanila, Pazourek et al. 2005).

## 1.8 Σκοπός Ερευνητικής Εργασίας

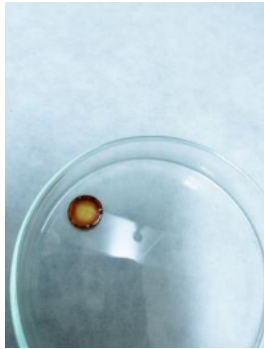
Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η ανάλυση ερυθρών οίνων από τις ποικιλίες Αγιωργίτικο και Ξινόμαυρο καθώς και μίξη αυτών προκειμένου να διαπιστωθεί η ικανότητα διαχωρισμού τους με τη χρήση της τεχνικής Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR).

## Κεφάλαιο 2. Πειραματικό Μέρος

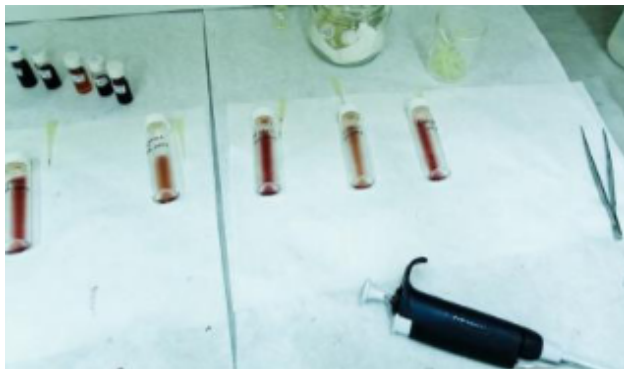
### 2.1 Υλικά και μέθοδοι

#### 2.1.1 Δείγματα

Τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν μονοποικιλιακοί οίνοι από τις ποικιλίες Ξινόμαυρο και Αγιωργίτικο, και μίγματά τους. Οι οίνοι που χρησιμοποιήθηκαν για ανάλυση ήταν εμφιαλωμένοι και μονοποικιλιακοί από διαφορετικά οινοποιεία, και προέρχονταν από τον τρύγο του 2019. Εκτός από τα μονοποικιλιακά δείγματα υπήρχαν και μείγματα των ποικιλιών. Πιο συγκεκριμένα δημιουργήθηκαν μείγματα σε αναλογία 50/50 με τη χρήση μικροπιπέτας pasteur (εικόνα2.1). Στη συνέχεια, 200 μl από κάθε δείγμα που προέκυψε μεταφέρθηκε σε παράθυρο από σεληνιούχο ψευδάργυρο (εικόνα2.2) το οποίο παρέμεινε σε ειδικό ξηραντήρα ώστε να ελαχιστοποιηθεί η υγρασία. Η επεξεργασία και η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο χημικό εργαστήριο του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν 18 δείγματα Αγιωργίτικου (από Νεμέα, Δράμα και Καβάλα, 2 φιάλες ανά δείγμα) και 10 δείγματα Ξινόμαυρου (από Αμύνταιο, Γουμένισσα, Νάουσα και Κοζάνη, 2 φιάλες ανά δείγμα) από την ελληνική αγορά.



Εικόνα 2.1 Δημιουργία δειγμάτων



Εικόνα 2.2 Δημιουργία δειγμάτων

### 2.1.2 Φασματοσκοπική μελέτη των δειγμάτων

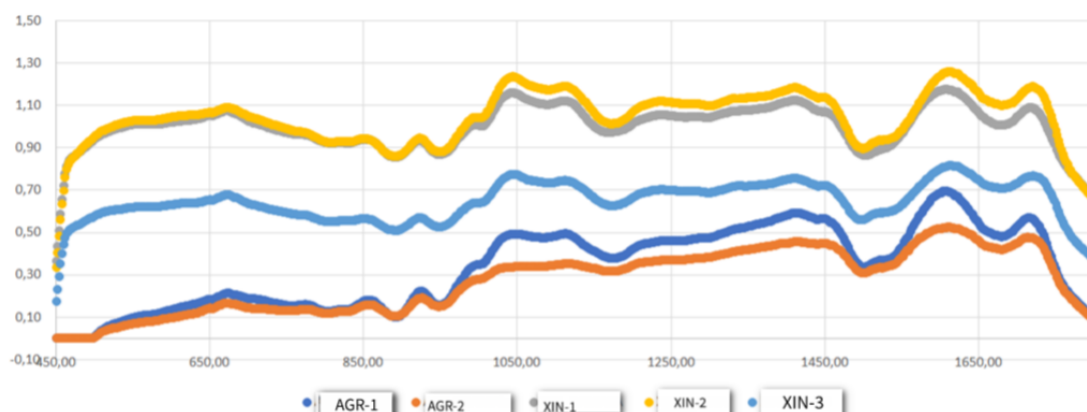
Τα φάσματα FT-IR ελήφθησαν με φασματόμετρο υπερύθρου Thermo Nicolet 7600. Το όργανο είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή με το λογισμικό OMNIC 7.3 για την επεξεργασία των φασμάτων. Έγινε χρήση της τεχνικής Transmission. Για κάθε δείγμα ελήφθησαν συνολικά 3 φάσματα και γινόταν λήψη φασμάτων αναφοράς (background) για την αποφυγή σφαλμάτων. Τα φάσματα FT-IR, ελήφθησαν, εξομαλύνθηκαν και έγινε διόρθωση της βασικής τους γραμμής με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού, πιο συγκεκριμένα το πρώτο βήμα στην επεξεργασία των φασμάτων ήταν η αφαίρεση της κορυφής του CO<sub>2</sub>η οποία εμφανίζεται περίπου στα 3000 cm<sup>-1</sup>, στη συνέχεια υπολογίστηκε ο μέσος όρος των τριών επαναλήψεων του κάθε δείγματος, και προέκυψε το τελικό φάσμα προς ανάλυση.

### 2.1.3 Στατιστική Επεξεργασία αποτελεσμάτων

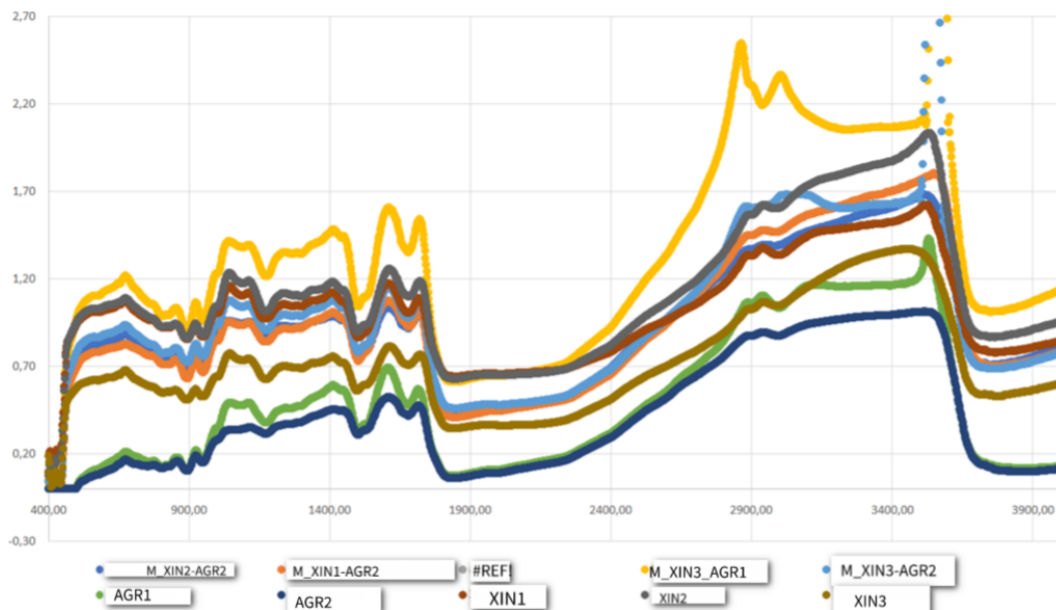
Για την στατιστική ανάλυση των δειγμάτων του οίνου έγινε χρήση των μοντέλων ανάλυσης κύριων συνηθωσών (PCA) και των Νευρωνικών Δικτύων. Το στατιστικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το JMP, SASv.16.

## 3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

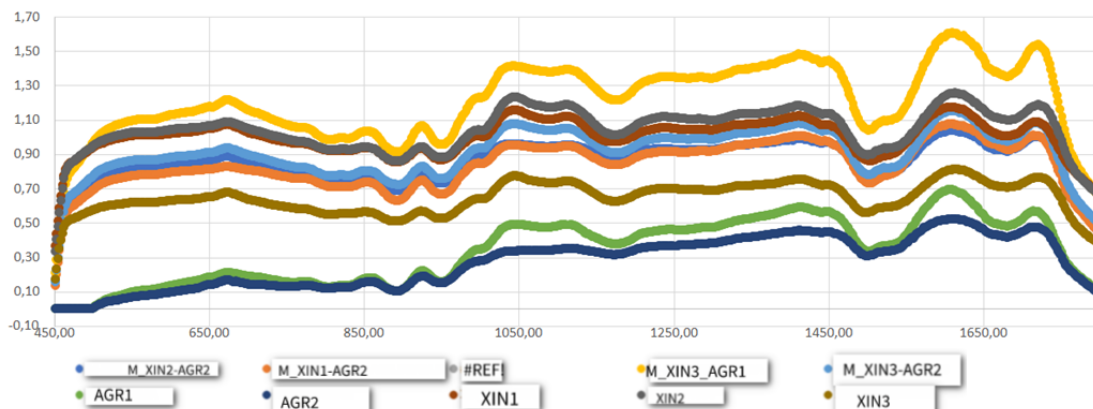
Στο σχήμα 3.1 φαίνεται ένα αντιπροσωπευτικά φάσματα για την ποικιλία Ξινόμαυρο και Αγιωργίτικο. Στο σχήμα 3.2 και 3.3 απεικονίζονται τα FT-IR φάσματα των δειγμάτων τα οποία περιλάμβαναν όπως ήδη αναφέρθηκε μείγματα των δυο ποικιλιών. Σύμφωνα με τα παρακάτω φάσματα, παρατηρούνται κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται σε απορροφήσεις συγκεκριμένων ομάδων των ενώσεων που μελετώνται



Σχήμα 3.1 Τυπικά FTIR φάσματα οίνων από τις ποικιλίες Ξινόμαυρο και Αγιωργίτικο



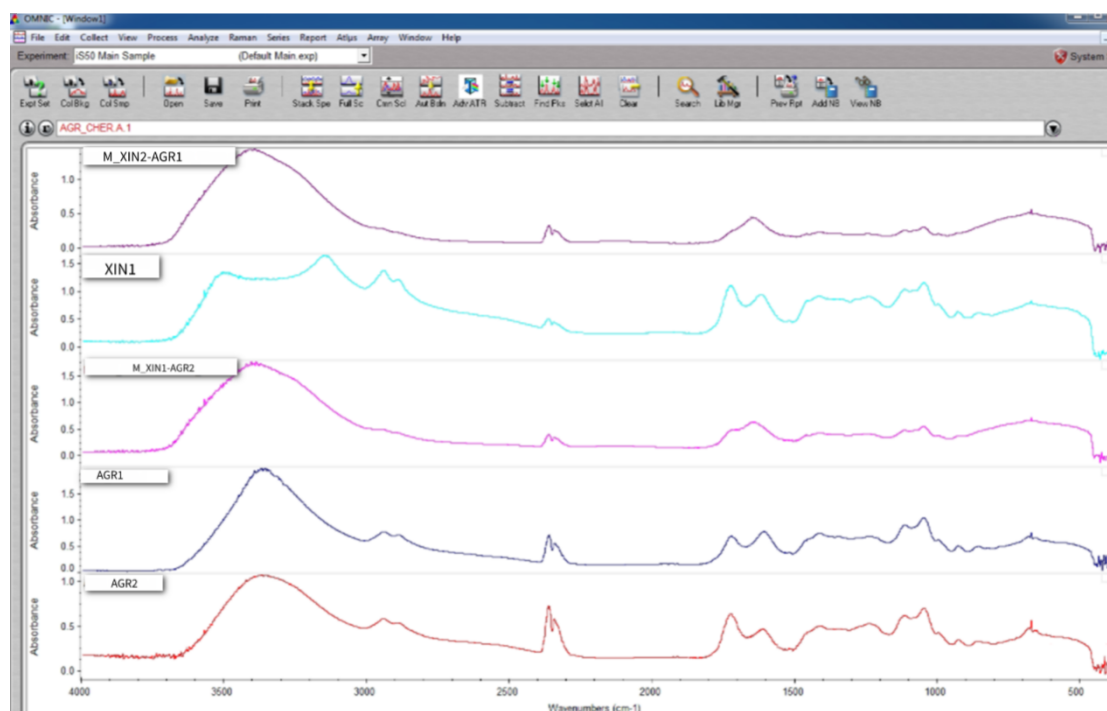
Σχήμα 3.2 FTIR φάσματα δειγμάτων



Σχήμα 3.3 FTIR φάσματα δειγμάτων

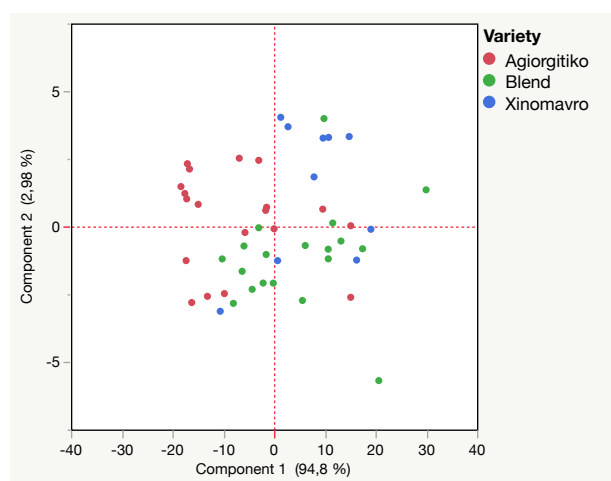
Η περιοχή του φάσματος που επιλέχθηκε για τις αναλύσεις ήταν στα 1800–1500  $\text{cm}^{-1}$  δηλαδή η περιοχή που αποτελεί και το δαχτυλικό αποτύπωμα για τους ερυθρούς οίνους (Tarantilis et al., 2008). Γενικά στην περιοχή αυτή οι κορυφές οφείλονται στις ενυπάρχουσες φαινόλες. Η απορρόφηση στους (1600-1610  $\text{cm}^{-1}$ ) σχετίζεται με την δόνηση τάσης του αρωματικού C=C των ανθοκυανών (Socrates et al., 1997). Επιπλέον στις απορροφήσεις στην περιοχή αυτή (1800–900  $\text{cm}^{-1}$ ) περιλαμβάνονται αυτές που οφείλονται στην κάμψη των (C-H) των (-CH<sub>2</sub>-) και (-CH<sub>3</sub>) αλειφατικών ομάδων και στη κάμψη του (O-H) καθώς και στην δόνηση τάσης του αρωματικού δακτυλίου (C=). (Edelmann et al., 2001; Nakanishi & Solomon, 1977;

Socrates, 1997) Για την διαφοροποίηση των οίνων οι πιο σημαντικές κορυφές φαίνεται να είναι η κορυφή που αποδίδεται στη φρουκτόζη στους  $1070\text{ cm}^{-1}$ , το νερό στους  $780\text{ cm}^{-1}$  και των φαινολικών περίπου στους  $1256\text{ cm}^{-1}$ . (Tarantilis et.al.,2008) Οι ταννίνες, υπεύθυνες για το κόκκινο χρώμα των κρασιών, απορροφούν στους  $1300$  με  $900\text{ cm}^{-1}$  όταν είναι συμπυκνωμένες και περίπου στα  $1700\text{ cm}^{-1}$  οι υδρολυμένες. Από τα φάσματα που ελήφθησαν παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα παρουσίασαν σημαντικές ομοιότητες μεταξύ τους με κορυφές σε όλες τις κύριες φασματικές περιοχές. Στην εικόνα 3.1 παρατηρούμε ότι στην φασματική περιοχή περίπου στα  $1700\text{ cm}^{-1}$  το ύψος της κορυφής στο Ξινόμαυρο είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το Αγιωργίτικο κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και στην έρευνα των Tarantilis et.al, (2008) και θα μπορούσαμε να καταλήξουμε στο ότι ο διαχωρισμός των δυο ποικιλιών οφείλεται στις υδρολυμένες ταννίνες. Οι υδρολυμένες ταννίνες αποτελούνται από ένα μόριο σακχάρου, κυρίως γλυκόζης, ή ένα μόριο πολυσακχαρίτη, του οποίου πολλά -OH είναι εστεροποιημένα με διάφορα φαινολικά οξέα, με σημαντικότερα το γαλλικό και το ελλαγικό (ΚουράκουΣ.,1998). Οι συμπυκνωμένες ταννίνες είναι μεγάλα μόρια που προέρχονται από τον πολυμερισμό μορίων με δομική μονάδα μια φλάβαν-3-όλη, όπως είναι η κατεχίνη και η επιγαλλοκατεχίνη και γενικότερα έχουν πιο πολύπλοκη σύσταση. (Ribereau-Gayonet al.,1999). Σύμφωνα με τους Kyraleou et.al ,οι οποίοι μελέτησαν την φαινολική σύσταση πέντε διαφορετικών ελληνικών ποικιλιών, το Αγιωργίτικο έχει τη μικρότερη περιεκτικότητα σε ταννίνες σε σχέση με το Ξινόμαυρο ενώ έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ανθοκυανίνες.



Εικόνα 3.1 OMNIC αποτελέσματα φασμάτων

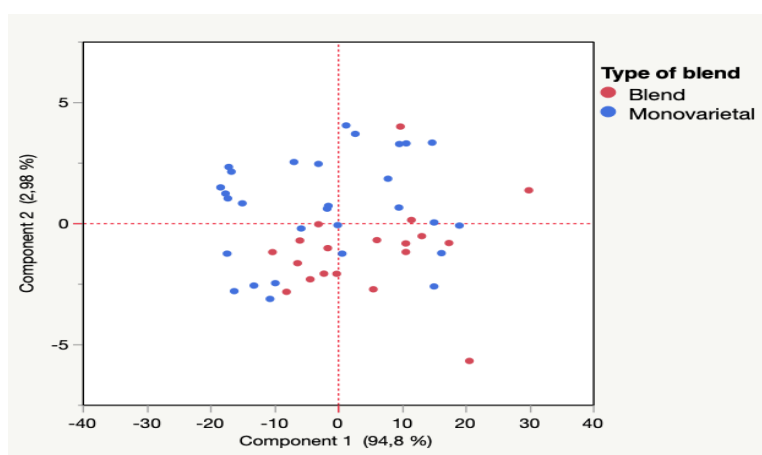
Όσον αφορά τα αποτελέσματα από την στατιστική ανάλυση, στο σχήμα 3.4.1 της PCA παρατηρείται πως τα μονοποικιλιακά Αγιωργίτικα κατανέμονται κυρίως στο πρώτο τεταρτημόριο ενώ τα Ξινόμαυρα κυρίως στο δεύτερο. Τα περισσότερα blend απεικονίζονται στο τρίτο και τέταρτο τεταρτημόριο. Παρατηρείται ένα μικρός διαχωρισμός ανάμεσα στις ποικιλίες, χωρίς όμως να είναι σαφής.



Σχήμα 3.4.1 Ανάλυση PCA για τον διαχωρισμό των οίνων

Στο σχήμα 3.4.2 απεικονίζονται τα blend και τα μονοποικιλιακά δείγματα. Προκύπτει ότι οι κύριες συνιστώσες έχουν αθροιστικό ποσοστό διακύμανσης το 97,8% (PC1+PC2=97,8%) της παραλλακτικότητας. Παρατηρείται πως τα μονοποικιλιακά δείγματα κατανέμονται στα δύο πρώτα τεταρτημόρια ενώ τα blend στα δύο τελευταία. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν εν μέρη ικανοποιητικά.

Η έρευνα συνεχίστηκε με την χρήση των νευρωνικών δικτύων(ANN) τα οποία έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα.( πίνακας 3.1)Πιο συγκεκριμένα στον πίνακα 3.1 φαίνονται τα πραγματικά και τα προβλεπόμενα αποτελέσματα.



Σχήμα 3.4.2 Ανάλυση PCA για τον διαχωρισμό των οίνων

Πίνακας 3.1

Training set		
Actual	Predicted Count	
Type of blend	Blend	Monovarietal
Blend	11	1
Monovarietal	5	16

Generalised  $R_{square}=0,9011$

-Loglikelihood=0,03

Validation set		
Actual	Predicted Count	
Type of blend	Blend	Monovarietal
Blend	3	4
Monovarietal	3	8

Generalised  $R_{square}=0,689$

-Loglikelihood=0,11



Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση των νευρωνικών δικτύων δημιουργήθηκε ένα μοντέλο το οποίο προέκυψε από το σύνολο δειγμάτων που του καταχωρούνται (training set). Στη συνέχεια για την επαλήθευση(validation set) χρησιμοποιήθηκαν κάποια επιπλέον δείγματα για να διαπιστωθεί η ικανότητα του μοντέλου που δημιουργήθηκε. Στον πίνακα 3.1 φαίνεται ότι στο Training set εισήχθησαν μονοποικιλιακά δείγματα και μίγματα και προκύπτει ότι κατηγοριοποίησε ορθά τα 11, ενώ ένα από τα μίγματα εμφανίζεται ως μονοποικιλιακό. Από τα μονοποικιλιακά, 16 διαχωρίστηκαν ορθά, ενώ τα πέντε διαχωρίστηκαν ως μίγματα. Στο Validation set τα 3 δείγματα κατηγοριοποιήθηκαν ως μίγματα και τα 4 ως μονοποικιλιακά. Παρατηρείται πως το GeneralisedRsquare του Training set είναι 0,9011 πολύ καλύτερο από του Validation set που είναι 0,689. Ίσως ένας μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων να το βελτιώνει. Επιπλέον η εφαρμογή ενός test set εκτός των δεδομένων μας πιθανόν να βελτιώνει σημαντικά την ικανότητα πρόβλεψης, διότι λειτουργεί ως επαλήθευση.

#### **Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα**

Η αυθεντικότητα των τροφίμων είναι ένα ραγδαίως ανερχόμενο πεδίο, κυρίως λόγω της ανησυχίας και ευαισθητοποίησης των καταναλωτών σχετικά με την ποιότητα και ασφάλεια των τροφίμων. Πολλές έρευνες έχουν διεξαχθεί στο παρελθόν σχετικά με τη διαφοροποίηση ποικιλιών οίνων βάση ορισμένων χαρακτηριστικών όπως τα πτητικά και τα φαινολικά τους συστατικά αλλά και για τη διαφοροποίηση ποικιλιών σταφυλιού.

Ενδεικτικά Οι Fanetal, (2018) πραγματοποίησαν έρευνα για τη διάκριση ποικιλιών σταφυλιών κινεζικών κόκκινων και λευκών οίνων χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR σε συνδυασμό με μια πολυμεταβλητή στατιστική διαδικασία που αποτελείται από δύο στάδια: ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) και ανάλυση γραμμικής διάκρισης (LDA). Ο συνδυασμός PCA και LDA απέδωσε επαρκή διάκριση στις εξεταζόμενες ποικιλίες σταφυλιών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR σε συνδυασμό με την χημειομετρία είναι ένα αποτελεσματικό εργαλείο για την επαλήθευση της αυθεντικότητας των κινεζικών οίνων.

Ακόμη οι Tarantilis et al.(2008) χρησιμοποίησαν τη φασματοσκοπία FT-IR για τον διαχωρισμό ποικιλιών κόκκινων κρασιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα οι Tarantilis et al. (2008)

μελέτησαν τις ερυθρές ποικιλίες Ξινόμαυρο, Αγιωργήτικο και Μερλό και παρατήρησαν ότι ο διαχωρισμός τους βασίστηκε σε πολύ μικρές διαφορές στα φάσματα που αφορούσαν κυρίως τη φαινολική σύσταση. Επιπλέον, οι Edelmann et al. (2001) μελέτησαν την φασματική περιοχή 1640– 950  $\text{cm}^{-1}$  για τον διαχωρισμό 6 Αυστριακών ερυθρών οίνων διαφορετικών ποικιλιών, και σ' αυτή την έρευνα ο διαχωρισμός των οίνων βασίστηκε σε μικρές διαφορές στα φάσματα που οφείλονταν κυρίως στις απορροφήσεις των συμπυκνωμένων ταννινών.

Μέσα από την έρευνα της συγκεκριμένης πτυχιακής αλλά και από τις έρευνες που αναφέρθηκαν παραπάνω, αποδεικνύεται ότι η πολυπλοκότητα της σύστασης των οίνων απαιτούν στατιστική επεξεργασία των φασματοσκοπικών δεδομένων, ώστε να επιτευχθεί επιτυχής διάκριση των οίνων διαφορετικών ποικιλιών. Στις μελλοντικές προοπτικές εμπίπτει η αξιολόγηση της αυθεντικότητας των οίνων και ο διαχωρισμός ποικιλιών μέσω FT-IR σε περισσότερα δείγματα οίνου και από άλλες περιοχές της Ελλάδας ή της Ευρώπης. Ακόμη με τη χρήση της χημειομετρίας θα μπορούσε να δημιουργηθεί μια βάση δεδομένων η οποία στην πορεία μπορεί να συγκριθεί και με ποικιλίες που προέρχονται από άλλες χώρες της Ευρώπης η/και του υπόλοιπου κόσμου. Τέλος μια άλλη πορεία μελέτης θα μπορούσε να συμπεριλάβει τα εδάφη στα οποία καλλιεργούνται οι συγκεκριμένες ποικιλίες για να μπορέσει να γίνει συσχέτιση οίνου – εδάφους.

## Βιβλιογραφία

Βαλαβανίδης, Αθ. (2006). Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

ΒΕΚΙΟΣ, Γ.; ΚΟΥΚΗΣ, Δ.; ΤΣΑΚΙΡΗΣ, Α. (1997) Το Βιβλίο Του Κρασιού, Β' Έκδοση. Ελληνική Ακαδημία Οίνου, Αθήνα, σελ. 13-17,

Ευρωπαϊκή Επιτροπή Γεωργίας κα Αγροτικής Ανάπτυξης, Βάση δεδομένων που απαριθμεί τους παραδοσιακούς όρους που προστατεύονται στην ΕΕ, <https://ec.europa.eu/agriculture/markets/wine/e-bacchus/> , 22/08/21.

Ταπεινός, Χ. (2013). Σύνθεση και χαρακτηρισμός τροποποιημένων πολυλειτουργικών νανοπεριεκτών. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Abreu, T.; Perestrelo, R.; Bordiga, M.; Locatelli, M.; DanielCoisson, J.; Câmara, J.S. The FlavorChemistry of FortifiedWines—A ComprehensiveApproach. *Foods* 2021, 10, 1239

Butnariu, Butu, Qualitative and Quantitative Chemical Composition of Wine, Quality Control in the Beverage Industry, Academic Press,2019, p.385-417

Badia-Melis, R., Mishra, P. & Ruiz-Garcia, L. (2015). Food traceability: New trends and recent advances. *A review. Food Control*, 57, 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.05.005>

Baczek, T., Bucinski, A., Ivanov, A.R. and Kaliszan, R. (2004), "Artificial Neural Network Analysis for Evaluation of Peptide MS/MS Spectra in Proteomics", *Anal.Chem.*, 76(6), 1726-173

Cordella, I. Moussa, A.-C. Martel, N. Sbirrazzuoli, L. Lizanni-Cuvelier, Recent Developments in Food Characterization and Adulteration Detection: Technique- Cuadros- Inostroza, P. Giavalisco, J. Hummel, A. Eckardt, L. Willmitzer, and H. Peña-Cortés, Discrimination of wine attributes by metabolome analysis, *Analytical Chemistry*, 2010, 82(9), pp. 3573-3580

Cozzolino, H. E. Smyth, M. Ginshen, Feasibility Study on the Use of Visible and Near-Infrared Spectroscopy Together with Chemometrics To Discriminate between Commercial White Wines of Different Varietal Origins, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51, 7703-7708

Dion M.A.M. Luykx, S.M. van Ruth, An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products, *Food Chemistry*, 2008, 107, 897-911

Dufour, E. (2011). Recent advances in the analysis of dairy product quality using methods based on the interactions of light with matter. *International Journal of Dairy Technology*, 64(2), 153-165

Edelmann, A., Diewok, J., Schuster, K.C. & Lendl, B. (2001). Rapid method for the discrimination of red wine cultivars based on midinfrared spectroscopy of phenolic wine extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1139–1145.

Fabani, Arrúa and Wunderlin (2010, Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines, *Chemistry* 119(1):372-379 and chemometrics to classify Riesling wines from different countries, *Food Chemistry*, 2008, 106, 781–786

Frias-Garcia, S., Sanchez, M.J. and Rodriguez-Delgado, M.A. (2004), "Optimisation of a solid-phase microextraction procedure for the determination of herbicides by micellar electrokinetic chromatography", *J. Sep. Sci.*, 27 660-666

Huuskonen, J., Salo, M. and Taskinen, J. (1997), "Neural network modeling for estimation of the aqueous solubility of structurally related drugs", *Pharm. Sci.*, 86 450- 454.

Kavuri, S.N. and Venkatasubramanian, V. (1993), "Using fuzzy clustering with ellipsoidal units in neural networks for robust fault classification", *Comput. Chem. Eng.*, 17(8), 765-784

K. R. Markham, and H. Geiger, *The flavonoids: Advances in research since 1986*, 1994, Chap, 10, pp. 441-493.

Khakimov, B., Gürdeniz, G. &Engelsen, S.B. (2015). Trends in the application of chemometricsto foodomics studies. *Acta Alimentaria*, 44(1), 4–31.

Li, B., He, Y. and Xu, C. (2007), "Simultaneous determination of three organophosphorus pesticides residues in vegetables using continuous-flow chemiluminescence with artificial neural networks calibration", *Talanta*. 72 223-230.

Liu, D. Cozzolino, W.U. Cynkar , R.G. Damberg, L. Janik, B.K. O'Neill, C.B. Colby, M. Gishen, Preliminary study on the application of visible–near infrared spectroscopy

Madden, J.E., Avdalovic, N., Haddad, P.R. and Havel, J. (2001), "Prediction of retention times for anions in linear gradient elution ion chromatography with hydroxide eluents using artificial neural networks", *J. Chromatogr. A*. 910 173-179.

McGrath, T.F., Haughey, S.A., Patterson, J., Faulstich, C., Donarski, J., Alewijn, M., ... Elliott, C. T. (2018). What are the scientific challenges in moving from targeted to non-targeted methods for food fraud testing and how can they be addressed?

Mendlein, C. Szkularek, and J. V. Goodpaster, *Chemometrics*, Elsevier, 2013, pp. 646-651

Nakanishi, K., & Solomon, P. H. (1977). *Infrared absorption spectroscopy* (2nd ed.). San Francisco: Holden-Day, Inc

Ni, Y., Zhang, G. and Kokot, S. (2005), "Simultaneous spectrophotometric determination of maltol, ethyl maltol, vanillin and ethyl vanillin in foods by multivariate calibration and artificial neural networks", *Food Chemistry*. 89 465-473.

Ogrinc, I. J. Košir, J. E. Spangenberg, J. Kidrič, The application of NMR and MS methods for detection of adulteration of wine, fruit juices, and olive oil. A review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 376, 424–430

Oriented Perspectives, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50, 1751-1764

Palma, C.G. Barroso, Application of FT-IR spectroscopy to the characterization and classification of wines, brandies and other distilled drinks, *Talanta*, 2002, 58, 265–271

Perkins, "Fourier Transform-Infrared Spectroscopy". Part 1. Instrumentation. Topics in Chemical Instrumentation. Ed. Frank A. Settle, Jr. *Journal of Chemical Education*, 63:1, January 1986: A5-A10.

Pontes, S.R.B. Santos, M.C.U. Araujo, L.F. Almeida, R.A.C. Lima, E.N. Gaião, U.T.C.P. Souto, Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry, *Food Research International*, 2006, 39, 182–189

Puebla, C. (1994), "Industrial process control of chemical reactions using spectroscopic data and neural networks: A computer simulation study", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 26(1), 27-35

Pereira ,Gomes ,Barrias, Preto Gomes, Baleiras-Couto , Fernandes and Martins-Lopes , From the Field to the Bottle—An Integrated Strategy for Wine Authenticity, *Beverages* 2018, 4, 71; doi:10.3390/beverages4040071

Penner, M. (2017). *Ultraviolet, Visible and Fluorescence Spectroscopy*. S. Nielsen, *Food Analysis* (σσ. 90-106). Springer.

Rapeanu, Constanta Vicol, Cezar Bichescu, (2009), “Possibilities to asses the wines authenticity”, *Inovative Romanian Food Biotechnology* 5, 1-9.

Rapeanu,Vicol, Cezar Bichescu, (2009), “Possibilities to asses the wines authenticity”, *Inovative Romanian Food Biotechnology* 5, 1-9

Ribereau-Gayon P., Glories Y., Naujean A. and Dubourdieu D. (2006). *Handbook of Enology*, vol. 2

Rocha, F. S., Gomes, A. J., Lunardi, C. N., Kaliaguine, S., & Patience, G. S. (2018). *Experimental Methods in Chemical Engineering: Ultraviolet Visible Spectroscopy|UV-Vis*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. doi:10.1002/cjce.23344

Shadid, *Spectroscopy and the Electromagnetic Spectrum. Basic Theory of IR Absorption*, 2014, Islamic University in Madinah Department of Chemistry. *Infrared Spectroscopy Theory and Interpretation of IR spectra*.

Spanila, M., Pazourek, J., Farkova, M. and Havel, J. (2005), "Optimisation of solidphase extraction using artificial neural networks in combination with experimental design for the determination ofresveratrol by capillary zone electrophoresis in wines", *J. Chromatogr. A*. 1085 180-185

Socrates, G. (1997). *Infrared characteristic group frequencies. Tables and charts* (2nd ed.). Chichester: John Wiley & Sons Ltd.

Tarantilis,V.E.Troianou,C.S.Pappas,Y.S.Kotseridis,M.G.Polissiou,Differentiation of Greek red wines on the basis of grape variety using attenuated totalreflectanceFouriertransforminfraredspectroscopy, *FoodChemistry*,2008,111,192–196

Versari, Felipe Laurie, Arianna Ricci, Luca Laghi, Giuseppina P. Parpinello, (2014), “Progress in authentication, typification, and traceability of grapes and wines by chemometric approaches”, *Food Reasearch International* 60, 2-18.

Vecchio, R. and A. Annunziata, The role of PDO/PGI labelling in Italian consumers' food choices. *Agricultural Economics Review*, 2011. 12(2): p. 80-98.