



**Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
University of West Attica**

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Συστατικά καλλυντικών από τα απόβλητα των οινοποιείων

Γκοσδή Κασσιανή

ΑΜ:131022

Επιβλέπων Καθηγητής

Παπακωνσταντίνου Σπύρος

2022



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ

Διασαφήσεις εξεταστικής επιτροπής

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει την διπλωματική εργασία με τίτλο

«Συστατικά καλλυντικών από τα απόβλητα των οινοποιείων»

που παρουσιάστηκε από την Γκοσδή Κασσιανή και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα Καθηγητή (1^{ου} Μέλους Επιτροπής) Παπακωνσταντίνου Σπύρος Επίκουρος Καθηγητής	
Ψηφιακή Υπογραφή Καθηγητή (2^{ου} Μέλους Επιτροπής) Σεχάντε Αντνάν Επίκουρος Καθηγητής	
Ψηφιακή Υπογραφή Καθηγητή (3^{ου} Μέλους Επιτροπής) Χατζηλαζάρου Αρχοντούλα Καθηγήτρια	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Γκοσδή Κασσιανή του Νικολάου , με αριθμό μητρώου 131022, φοιτήτρια του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα 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 εμένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

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

Η δηλούσα

ΓΚΟΣΔΗ ΚΑΣΣΙΑΝΗ

(Υπογραφή)



ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με τίτλο < Συστατικά Καλλυντικών Από Τα Απόβλητα Των Οινοποιείων > εκπονήθηκε στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των προϋποθέσεων για τη λήξη του πτυχίου μου από το Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.

Διεθνώς, εταιρίες καλλυντικών έχουν συμπεριλάβει στις φυτικές γκάμες τους ολόκληρες σειρές από προϊόντα που βασίζονται στο σταφύλι ενώ αμπελώνες και οινοποιεία προμηθεύουν παγκοσμίως τις βιομηχανίες καλλυντικών με πρώτη ύλη απ' ευθείας από το αμπέλι: κρασί, φύλλα, βλαστοί, κουκούτσια, φλούδες σταφυλιών είναι χρήσιμα και πλούσια σε ευεργετικά συστατικά. Το σταφύλι στην κοσμετολογία χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα, λόγω των γνωστών ιδιοτήτων του! Οι πολυφαινόλες που εμπεριέχονται μέσα στα σταφύλια προστατεύουν το κολλαγόνο και την ελαστίνη των ιστών, με αποτέλεσμα να διατηρείται η νεανικότητα και η σφριγηλότητα του δέρματος. Ταυτόχρονα βοηθά τον οργανισμό να αποβάλλει τις τοξίνες και καταπολεμά και τις ελεύθερες ρίζες που προκαλούν γήρανση. Έτσι με γνώμονα όλα αυτά που μπορούμε να πάρουμε από το σταφύλι θα δούμε παρακάτω πως από τα απόβλητα των οινοποιείων μπορούμε να πάρουμε ποικιλία νέων προϊόντων όπως ζωοτροφές, γάλα, λιπάσματα, βιολογικά προϊόντα, καλλυντικά. Στη παρούσα πτυχιακή εμείς θα ασχοληθούμε με τα καλλυντικά όπως και προαναφέρθηκε.

SUMMARY

This dissertation entitled “Cosmetic Ingredients from Winery Waste” was prepared in the context of completing the conditions required for obtaining my degree from the University of West Attica.

Internationally, cosmetic companies have included in their plant based products whole lines of grape-based products while vineyards and wineries supply the cosmetics industry worldwide with raw material directly from the vineyard: wine, leaves, shoots, seeds and skin of grapes are useful and rich in beneficial ingredients. Grapes have been used in cosmetology since antiquity due to their known properties! The polyphenols contained in grapes protect collagen and tissue elastin, thus maintaining the youthfulness and firmness of the skin. At the same time it helps the body eliminate toxins and fights free radicals that cause aging. So based on all that we can get from grapes, we will see below that from the waste of wineries, we can get a variety of new products such as cattle feed, milk, fertilizers, organic products and cosmetics. In this dissertation we will deal with cosmetics as mentioned above.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	4
SUMMARY	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	5
ΕΙΚΟΝΕΣ	8
ΠΙΝΑΚΕΣ	8
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ	8

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	11
ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	11
1.1 Ορισμοί αποβλήτων	11
1.1.1 Ορισμός Στερεών Αποβλήτων	12
1.1.2 Ορισμός Υγρών αποβλήτων	13
1.1.3 Ορισμός Αέριων αποβλήτων	14
1.2 Απόβλητα Οινοποιείων	14
1.2.1 Υγρά απόβλητα οινοποιείων	15
1.2.2 Στερεά απόβλητων οινοποιείων	15
1.3 Διαχείριση Αποβλήτων	22
1.4 Έρευνες και εφαρμογές	23
2. ΧΡΗΣΙΜΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ	29
2.1 Καλλυντικά και σταφύλι	29
2.2 Γιγαρτέλαιο	31
2.2 Εκχύλισματα	32
2.2.1 Εκχύλιση στερεού - υγρού	33
2.2.2 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό	34
2.2.3 Επιταχυνόμενη εκχύλιση με τη βοήθεια διαλύτη και υποκρίσιμου νερού	35
2.2.4 Εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων	35
2.2.5 Εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων και εκκένωσης με εφαρμογή υψηλής ηλεκτρικής τάσης	36
2.3 Φαινολικές ενώσεις	37
2.3.1 Απλές φαινόλες	40
2.3.2 Πολυφαινόλες	42
2.4 Λιπαρά οξέα	44

3. ΔΡΑΣΗ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ	47
2.1 Γενικά	47
3.2 Αντιοξειδωτική δράση καλλυντικών από απόβλητα οινοποίησης	47
3.3 Απολεπιστική δράση από απόβλητα οινοποίησης	50
3.4 Καθαρισμός επιδερμίδας	50
3.5 Λεύκανση/ αποχρωματισμός επιδερμίδας	51
3.6 Αντιγηραντική δράση – ανάπλαση κυττάρων	51
3.7 Προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία	53
3.8 Αντιφλεγμονώδης δράση	54
3.9 Αντιμικροβιακή δράση	55
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	57
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58
Άρθρα σε επιστημονικό περιοδικό	58
Κεφάλαιο από βιβλίο	61
Άρθρο στον Τύπο	61

Εικόνες

Εικόνα 1.1 : Σχηματική εναπόθεση των στερεών αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.).	14
Εικόνα 1.2: Βόστρυχοι	17
Εικόνα 1.3: Στέμφυλα	18
Εικόνα 1.4: Οινολάσπες	20
Εικόνα 1.5 : Οινολάσπες στον πάτος ξύλινου βαρελιού	21
Εικόνα 1.6: Γίγαρτα	22
Εικόνα 1.7: Πειραματική μονάδα επεξεργασίας	24
Εικόνα 2.1: Γιγαρτέλαιο ως εμπορεύσιμο προϊόν	43
Εικόνα 2.2: Γίγαρτα στο σταφύλι	45

Πίνακες

Πίνακας 1.1: Συσχέτιση μεταξύ οινοπαραγωγής διαδικασίας και περιβαλλοντικής ανησυχίας	23
Πίνακας 1.2: Ανάλυση αγοράς παραφαρμακευτικών προϊόντων με βάση το λευκό και κόκκινο κρασί και τα εκχυλίσματά τους	26
Πίνακας 2.1 : Συνοπτική αναφορά των τεχνικών εκχυλίσεων, των διαλυτών, των φαινολικών ουσιών που ανακτήθηκαν από υποπροϊόντα V. Vinifera καθώς και των μεθόδων ανάλυσης	39
Πίνακας 2.2 : Βασική σκελετική δομή και χημικοί τύποι φαινολικών ενώσεων σταφυλιού	40

Διαγράμματα

Διάγραμμα 2.1 : Κύριες φαινολικές ενώσεις του πυρήνα των σταφυλιών	37
--	----

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μέχρι σήμερα τα απόβλητα των οινοποιείων σε όλη την Ελλάδα απελευθερώνονται χωρίς καμία επεξεργασία στη φύση με αποτέλεσμα να γίνεται το έδαφος μη καλλιεργήσιμο και να προκαλούνται βιοτοξικά φαινόμενα (ευτροφισμός, θάνατος ευαίσθητων οργανισμών) σε λίμνες και ποτάμια. Για το λόγο αυτό, και σύμφωνα με νέες μελέτες κάθε οινοποιείο χρειάζεται μια υπομονάδα επεξεργασίας αποβλήτων, όπου θα μπορεί να γίνει ανάκτηση ορισμένων πολύτιμων ουσιών, όπως για παράδειγμα είναι οι πολυφαινόλες. Οι πολυφαινόλες οι οποίες προήλθαν από τα απόβλητα έχουν μεγάλη εμπορική αξία καθώς χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία των καλλυντικών. Η χρήση των πολυφαινολών στη βιομηχανία της ομορφιάς είναι μια διεθνής πρακτική αφού είναι εξαιρετικά αντιοξειδωτικές. Δυστυχώς όμως τα περισσότερα οινοποιεία είναι μικρής κλίμακας επιχειρήσεις με μικρή δυνατότητα διαχείρισης των αποβλήτων τους. Έτσι, είναι η πιο συνήθης πρακτική η εναπόθεση αυτών των αποβλήτων στους αγρούς ως μετατροπή σε λίπασμα με αερόβια διάσπαση. Η παραπάνω διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα να επηρεάζει αρνητικά την ανάπτυξη των φυτών, να μολύνει τον υδροφόρο ορίζοντα και να θανατώσει τους ευαίσθητους θαλάσσιους οργανισμούς. Παραγκωνίζοντας όλα τα προηγούμενα και έχοντας ως γνώμονα την οικολογία, την σωστή αξιοποίηση των υποπροϊόντων του κρασιού και του σταφυλιού καθώς και τον καλλωπισμό κάποια οινοποιεία αξιοποιούν όλα τους τα υποπροϊόντα για την παρασκευή καλλυντικών καθώς όλο και περισσότερες έρευνες σε Ελλάδα και εξωτερικό δείχνουν πως το αμπέλι και τα σταφύλια διαθέτουν εξαιρετικές δυνατότητες για το δέρμα. Τέτοιου είδους καλλυντικά διατίθενται σε κάβες που “σκέφτονται” τη γυναίκα αλλά και σε επιλεγμένα φαρμακεία.

Στο πρώτο κεφάλαιο ορίζονται τα απόβλητα και καθορίζονται ποια είναι συγκεκριμένα τα απόβλητα των οινοποιείων και γίνεται μία εισαγωγή στη διαχείριση των αποβλήτων των οινοποιείων και στη σχέση που έχουν με την βιομηχανία των καλλυντικών

Στο δεύτερο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα κυριότερα συστατικά και προϊόντα που παράγονται ή ανακτώνται από τα υποπροϊόντα οινοποίησης. Το γιγαρτέλαιο και τα εκχυλίσματα από τα διάφορα μέρη του φυτού είναι αυτά που συνήθως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καλλυντικών. Περιέχουν βιοδραστικές ουσίες, όπως απλές φαινόλες, πολυφαινόλες και λιπαρά οξέα.

Στο τρίτο κεφάλαιο, γίνεται μία αναφορά στις ιδιότητες που παρουσιάζουν τα καλλυντικά που προέρχονται από τα απόβλητα οινοποίησης, όπως αντιοξειδωτική, απολεπιστική, αντιφλεγμονώδης, αντιμικροβιακή και αντιγηραντική δράση. Επίσης, βοηθούν στην λεύκανση του δέρματος, στον καθαρισμό της επιδερμίδας, στην ανάπλαση των κυττάρων και στην προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία, άρα από τη φωτογήρανση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

1.1 Ορισμοί αποβλήτων

Ως απόβλητα ορίζεται η ουσία ή αντικείμενο το οποίο ο κάτοχος του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες αποβλήτων, τα οποία ανάλογα με τη φυσική τους κατάσταση διακρίνονται σε α. Στερεά , β. Υγρό , γ. Αέρια.

Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος αναφέρει το εξής ερώτημα σχετικά με τα απόβλητα “αν μπορούν να θεωρηθούν ως πόρος ή ως πρόβλημα;”.

Τα απόβλητα εκτός από οικολογική ζημιά αποτελούν και οικονομική ζημιά.

Εκείνα αντιπροσωπεύουν επιπλέον οικονομική ζημιά και επιβάρυνση για την κοινωνία μας. Η εργασία και οι άλλες εισροές (γη, ενέργεια κ.λπ.) που χρησιμοποιούνται στις φάσεις εξαγωγής, μεταφοράς, διάδοσης και κατανάλωσης χάνονται και αυτές όταν τα “υπολείμματα” απορρίπτονται.

Επιπροσθέτως, η διαχείριση αποβλήτων κοστίζει χρήματα. Η δημιουργία υποδομής για την αποκομιδή, τον διαχωρισμό και την ανακύκλωση είναι δαπανηρή αλλά μόλις τεθεί σε λειτουργία, η ανακύκλωση μπορεί να αποφέρει έσοδα. Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα τα οποία αποτελούν και προβλήματα στο χώρο της αγροτικής βιομηχανίας είναι η διαχείριση των υγρών και στερεών αποβλήτων των ελαιοτριβείων και των οινοποιείων (που μας αφορούν) με σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Τα παραπάνω απόβλητα λόγω του όγκου τους και του οργανικού τους φορτίου αποτελούν έναν πολύ επικίνδυνο παράγοντα προς επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η διάθεση τους αποτελεί ουσιαστικό πρόβλημα των οινοποιητικών μονάδων, όπου και δαπανούν μεγάλα χρηματικά ποσά για την απομάκρυνση τους. Τα απόβλητα αυτά είναι πλούσια σε φαινολικές ενώσεις με μεγάλο βιολογικό ενδιαφέρον, όπου το σημαντικότερο ενδιαφέρον έχει αποτελέσει η μελέτη-αξιοποίηση των υποπροϊόντων της οινοποίησης (στέμφυλα ,γίγαρτα και βόστρυχοι) που

αντιστοιχούν στο 15% των οινοποιούμενων σταφυλιών, και θα τα δούμε αναλυτικότερα παρακάτω.

1.1.1 Ορισμός Στερεών Αποβλήτων

Ως στερεά απόβλητα νοούνται ουσίες ή αντικείμενα που εμφανίζονται κυρίως σε στερεά φυσική κατάσταση, από τις οποίες ο κάτοχος τους θέλει ή υποχρεούται να απαλλαγεί. Με άλλα λόγια, τα στερεά απόβλητα είναι τα στερεά ή ημιστερεά υλικά, τα οποία κάτω από κάποιες συγκεκριμένες συνθήκες δεν έχουν αρκετή αξία ή χρησιμότητα για τον κάτοχό τους, οπότε το κόστος απόρριψής τους είναι μικρότερο από το κόστος διατήρησής τους.

Αναλυτικότερα, τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν:

1. Αστικά απορρίμματα (οικιακά, βιοτεχνικά, εμπορικά, οδοκαθαρισμού κ.λπ.)
2. Στερεά ή υδαρή (με αξιόλογο ποσοστό αιωρούμενων ουσιών) απόβλητα που δεν μπορούν να διατεθούν μαζί με τα οικιακά (ορισμένα βιομηχανικά, τοξικά ή αδρανή και απόβλητα της βιομηχανίας παραγωγής ενέργειας).
3. Απόβλητα πετρελαιοειδών (προέρχονται από την επεξεργασία του πετρελαίου, διυλιστήρια, χημικά εργοστάσια, ναυπηγεία, κ.λπ.).
4. Απόβλητα γεωργικών και κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων.
5. Απόβλητα ορυχείων και μεταλλείων.
6. Απόβλητα εκσκαφών (από ξηρά και θάλασσα).
7. Απόβλητα οικοδομικών κατεδαφίσεων.
8. Ιλύς από την επεξεργασία αστικών λυμάτων και τη βιομηχανία.
9. Ιατρικά απόβλητα.
10. Ελαστικά.
11. Σκραπ (π.χ. αποσυρθέντα αυτοκίνητα, παλαιοί ηλεκτρονικοί υπολογιστές).

Στην παρακάτω εικόνα, διακρίνεται σχηματικά η εναπόθεση στερεών αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.).



Εικόνα 1.1 : Σχηματική εναπόθεση στερεών αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμάτων

Πηγή εικόνας:kee.gr

1.1.2 Ορισμός Υγρών αποβλήτων

Τα **υγρά απόβλητα** περιλαμβάνουν τα στερεά υπολείμματα τα οποία είναι διαλυμένα σε ένα υγρό μέσο (νερό ή κάποιο οργανικό διαλύτη) και αποτελούν σήμερα μια από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Κύριες πηγές προέλευσης των υγρών αποβλήτων είναι τα οικιακά, τα αστικά και τα βιομηχανικά απόβλητα. Γενικά οι κύριοι ρύποι των υγρών αποβλήτων είναι τα οργανικά βιοαποικοδομήσιμα υλικά, τα οργανικά μη βιοαποικοδομήσιμα υλικά, θρεπτικά υλικά, τοξικές ουσίες (π.χ. θειούχα, τα χρωμικά, τα αρσενικά άλατα, τα κυανιούχα, οι φαινόλες και τα παράγωγά τους, τα οργανοσφωρικά, το οργανικό θείο, τα αλογόνα), βαρέα μέταλλα, άλλα ανόργανα υλικά (π.χ. χλωριούχο νάτριο), παθογόνοι μικροοργανισμοί (π.χ. *Escherichia coli* κ.α. Συγκεκριμένα τα σημαντικότερα συστατικά των αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων είναι τα αιωρούμενα στερεά, το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD_5), το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο COD και το άζωτο. Αξίζει να σημειωθεί ότι έρευνες έχουν δείξει πως μέσα στα υγρά απόβλητα των οινοποιείων συμπεριλαμβάνεται μέχρι και το 10% του συνολικού ποσού του νερού των οινοποιείων το οποίο καταλήγει σε απόβλητο (Christ & Burriss, 2013). Τα παραγόμενα λύματα στα οινοποιεία είναι χαμηλού pH.

1.1.3 Ορισμός Αέριων αποβλήτων

Τα **αέρια απόβλητα (ή αερολύματα)** περιλαμβάνουν κυρίως τα αστικά αερολύματα και τα αέρια απόβλητα από την μεταποίηση, συνήθως είναι στερεά πολύ μικρής κοκκομετρίας και χαμηλού βάρους, που μπορούν να μεταφερθούν μέσω του αέρα, αλλά και εκνεφώματα υγρών (οργανικών διαλυτών, οξέων και άλλων ουσιών) τα οποία παρουσιάζουν υψηλή τάση εξάτμισης. Τα κύρια συστατικά των αέριων αποβλήτων είναι το Μονοξείδιο του άνθρακα (CO), Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), Οξείδια του Θείου (SO_x) με σημαντικότερο εκπρόσωπο το διοξείδιο του θείου (SO₂), Οξείδια του αζώτου (NO_x) με συνηθέστερα το μονοξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO₂), Υδρογονάνθρακες (HCs), Σωματίδια (PM₁₀ δηλ. με διάμετρο μικρότερη των 10 μm) και το Όζον (O₃). Ενώ οι κυριότερες πηγές των αερολυμάτων είναι οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας, η οικιακή θέρμανση, η κυκλοφορία των οχημάτων, τα διυλιστήρια, οι χαρτοποιίες, τα βαφεία, τα υαλουργεία, τα χυτήρια, οι μονάδες θερμής κατεργασίας ορυκτών (υδρύαλος – αλουμίνια), τα ξηραντήρια γεωργικών προϊόντων κ.α.

1.2 Απόβλητα Οινοποιείων

Είναι ευρέως γνωστό ότι τα σταφύλια περιέχουν μεγάλη ποσότητα φαινολικών ενώσεων με ισχυρά αντιοξειδωτική δράση, οι οποίες μεταβιβάζονται τόσο στο τελικό προϊόν όσο και στα οινοποιητικά παραπροϊόντα.

Στη πορεία της εργασίας θα ασχοληθούμε συγκεκριμένα με τα απόβλητα που παίρνουμε από την παραγωγική διαδικασία της οινοποίησης αξιοποιώντας τα υποπροϊόντα του οινοποιείου για τη παρασκευή φαρμάκων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας. Το εκχύλισμα των πολυφαινολών από τα κόκκινα σταφύλια μπορεί να έχει πολύ ευεργετικά αποτελέσματα, καθώς επίσης ενδείκνυται η παραγωγή οικολογικών καλλυντικών από τους σπόρους των σταφυλιών τα λεγόμενα και ως γίγαρτα.

Στα στερεά απόβλητα των οινοποιείων περιλαμβάνονται οι φλοιοί σταφυλιών, τα κοτσάνια, τα φύλλα, τα γίγαρτα.

Στα οινοποιεία γίνεται η επεξεργασία των σταφυλιών και η μετατροπή τους σε κρασί. Όπως και σε κάθε άλλη μονάδα επεξεργασίας, τα απόβλητα που προκύπτουν μπορεί να είναι δύο διαφορετικών ειδών:

- αυτά τα οποία μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν περαιτέρω όπως στέμφυλα, βόστρυχοι, τρυγικό οξύ, βαρέλια ή ξύλινα δοχεία
- απόβλητα που πρέπει να απορριφθούν, όπως υλικά συσκευασίας βοηθητικών προϊόντων, σπασμένα γυαλιά, πλαστικά υλικά

Το πρόβλημα με τα απόβλητα στο οινοποιείο όπως και σε κάθε άλλη διαδικασία επεξεργασίας είναι η διαδικασία διαχωρισμού τους, τα απόβλητα του οινοποιείου όμως έχουν αυτό το διαφορετικό λόγω του μεγέθους πολλών απ' αυτών, της διαφορετικής τους φυσικής κατάστασης αλλά και άλλων χαρακτηριστικών τους μας κάνουν ευκολότερη τη διαχώριση μεταξύ τους.

Έχουμε δύο ειδών απόβλητα που απορρέουν από τα οινοποιεία στα στερεά και τα υγρά.

1.2.1 Υγρά απόβλητα οινοποιείων

Υγρά απόβλητα από τη παραγωγική διαδικασία:

- ❖ Υγρά απόβλητα από τους καθαρισμούς δαπέδων και εξοπλισμού.
- ❖ Υγρά απόβλητα από αποβαλλόμενα νερά ψύξης(εάν δεν υπάρχει κλειστό ψυκτικό κύκλωμα)
- ❖ Υγρά απόβλητα από υπολείμματα από τις δεξαμενές ζυμώσεων και μεταγγίσεων.

Στην Ελλάδα τα περισσότερα οινοποιεία είναι μικρής κλίμακας βιομηχανίες, συχνά οικογενειακές επιχειρήσεις, και χωρίς την οικονομική δυνατότητα ή τις κατάλληλες εγκαταστάσεις να διαχειριστούν τα απόβλητα που παράγουν με αποδεκτό και αποτελεσματικό τρόπο.

1.2.2 Στερεά απόβλητων οινοποιείων

Στερεά απόβλητα από τη παραγωγική διαδικασία

- ❖ Στέμφυλα (12% του αρχικού βάρους των σταφυλιών)
- ❖ Βόστρυχοι (3-5 % του αρχικού βάρους των σταφυλιών)
- ❖ Παχύρρευστο μέρος οινολάσπης που κατακάθεται στον πυθμένα της δεξαμενής αποθήκευσης υδαρούς οινολάσπης.
- ❖ Ελλαττωματικές παρτίδες υλικών συσκευασίας και απόβλητα συσκευασιών από τους χώρους της εγκατάστασης όπως χαρτόνια, πλαστικά δοχεία, ξύλινες παλέτες, μεταλλικά δοχεία, γυάλινες συσκευασίες κλπ.

Με τον όρο πυρήνας του σταφυλιού εννοείται το σύνολο των στεμφύλων που παράγονται από την οινοποίηση, των γιγάρτων και των βοστρύχων. Ο πυρήνας προκύπτει από τις διαδικασίες συμπίεσης ή/ και ζύμωσης. Συνολικά, κατά την οινοποίηση μπορεί να αντιπροσωπεύει ως και το 25% του συνολικού βάρους του σταφυλιού (Beres et al., 2017).

Επιγραμματικά τα Απόβλητα των οινοποιείων έπειτα από επεξεργασία είναι:

1. Βόστρυχοι (τσαμπιά της αμπέλου, αποτελούν το 3-5% του αρχικού βάρους των σταφυλιών) από την επεξεργασία των σταφυλιών. Οι βόστρυχοι αποτελούν μια προσιτή πηγή φυτοχημικών ενώσεων με επίδραση βιολειτουργική στην ανθρώπινη υγεία. Οι βόστρυχοι ετησίως η ποσότητα βοστρύχων στην Ελλάδα που απομένει μετά το πέρας της οινοποίησης είναι περίπου 25.000 τόνοι. Σαν υποπροϊόντα οι βόστρυχοι δεν αξιοποιούνται βιομηχανικά παρά μόνο σε πολύ μικρό ποσοστό για ζωοτροφές. Μάλιστα, σε ορισμένες περιπτώσεις η ρίψη αυτών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία περιβαλλοντικών προβλημάτων. Ερευνητές του Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας αλλά και του Γεωπονικού Αθηνών ανακάλυψαν πως οι βόστρυχοι περιέχουν φυτικές πολυφαινόλες παρόμοιες με εκείνες που υπάρχουν στον καρπό του φυτού και στο κρασί, όπως παραδείγματος χάρη η ρεσβερατρόλη.



Εικόνα 1.2: Βόστρυχοι

Πηγή εικόνας: thewinelab.eu

2. Στέμφυλα :Τα στέμφυλα αποτελούν τη μάζα που απομένει μετά από τη μηχανική σύνθλιψη των σταφυλιών και την απομάκρυνση του μούστου κατά την οινοποίηση.(Αποτελούν το 12% του αρχικού βάρους των σταφυλιών).Από τη διαδικασία παραγωγής κρασιού ή από το πιεστήριο. Τα στέμφυλα αποτελούνται από τους σπόρους , τους μίσχους ,τους φλοιούς των σταφυλιών και θεωρείται όλο αυτό το σύνολο<απόβλητα>.Τα στέμφυλα είναι πλούσια σε φυσικά αντιοξειδωτικά όπως για παράδειγμα οι προανθοκυανιδίνες, οι ανθοκυανίνες, και το ελλαγικό οξύ. Ως εκ τούτου λαμβάνουν χώρα σε φαρμακευτικά προϊόντα, καλλυντικά καθώς και σε συμπληρώματα διατροφής. Ο Χυ ερευνητικός βοηθός καθηγητής στο Πανεπιστήμιο Nebraska-Lincoln και η ομάδα του προσπάθησαν να βρουν άλλους τρόπους για να ανακυκλώνονται των σταφυλιών τα απορρίματα, με πιθανές εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων. Ο Χυ ανέφερε ότι με την επαναχρησιμοποίηση των στεμφύλων δεν θα μειώσουμε μόνο την περιβαλλοντική ρύπανση αλλά θα μπορέσουμε να αυξήσουμε παράλληλα και την οικονομική αξία της αμπελοοινικής βιομηχανίας.

Έπειτα από έρευνες αυτής της ομάδας παρατηρήθηκε ότι μπορεί να αντικατασταθεί με ένα αντιοξειδωτικό των στεμφύλων το ακρυλαμίδιο μια επικίνδυνη χημική ουσία που αναπτύσσεται σε υψηλές θερμοκρασίες σε τσιπς πατάτας. Έπειτα αναφέρει πως όλο και περισσότεροι είναι οι καταναλωτές οι οποίοι

αναζητούν τα φυσικά προϊόντα και αποφεύγουν εκείνα που έχουν περιττή <<χημεία>> μέσα τους, έτσι προσπαθούν να αντικαταστήσουν το αιθυλενοδιαμινοτετροοξικό οξύ (EDTA) το οποίο είναι το «τεχνητό αντιοξειδωτικό» το οποίο και χρησιμοποιείται με πλήρη ασφάλεια σε τρόφιμα, φάρμακα, καλλυντικά και θα μπορούσε να αντικατασταθεί από τα στέμφυλα, το φυσικό συστατικό που θεωρείται πιο φιλικό και ελκυστικό για τους καταναλωτές.

Από μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί σε διαφόρων τύπων ποικιλιών ερυθρών σταφυλιών, βρέθηκε ότι τα σταφύλια τους περιέχουν 13 διαφορετικές ανθοκυάνες, φαινολικά οξέα, φλαβον-3-όλες όπως η κερσετίνη, ρουτίνη, στυλβένια, όπως η ρεσβερατρόλη καθώς και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα ,όλες αυτές οι ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον χώρο της κοσμετολογίας.

Μέσα από όλες αυτές τις τελευταίες μελέτες-έρευνες που έχουν δημοσιευτεί, αναλυθεί σε σχέση με τα στέμφυλα ως απόβλητα, η παγκόσμια αμπελοϊνική βιομηχανία μπορεί στο εξής να έχει νέες καινοτόμες εφαρμογές για τα 14 εκατομμύρια τόνους από στέμφυλα που απομένουν μετά την επεξεργασία του κρασιού που παράγεται κάθε χρόνο.

Έτσι η διαχείριση των στεμφύλων πιθανότατα μέχρι σήμερα να επικεντρωνόταν στο που θα διατεθούν, πλέον όμως γίνεται μελέτη και για άλλες ιδιότητες αυτών. Κάθε φορά που γίνεται κάποια μελέτη στα στέμφυλα μαθαίνουμε και περισσότερες πληροφορίες για τις ιδιότητες που μπορεί να έχουν ως ένα εμπορικό προϊόν, λένε οι ειδικοί ερευνητές.

Γνωρίζουμε ότι τα στέμφυλα περιέχουν μεγάλες ποσότητες πολύτιμων ενώσεων. Η νέα πρόκληση έγκειται στην εύρεση νέων οικονομικών ευκαιριών με βάση τα στέμφυλα, χωρίς παράλληλα , χωρίς παράλληλα να δημιουργείται μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα με την δημιουργία μιας οικονομικά βιώσιμης αγοράς για ένα νέο προϊόν.



Εικόνα 1.3: Στέμφυλα

Πηγή εικόνας:gr.depositphotos.com

3. Οινολάσπη: Είναι ένα παχύρευστο υγρό (πυκνό ίζημα) και κατακάθι του κρασιού, το οποίο όπως καταλαβαίνουμε καθιζάνει και κατακάθεται στο πυθμένα της δεξαμενής αποθήκευσης.



Εικόνα 1.4: Οινολάσπες

Πηγή εικόνας:thewinelab.eu

4. Τρυγικό οξύ: προέρχεται από την ψυχρή σταθεροποίηση ή από αποθέσεις στην επιφάνεια των δεξαμενών και των βαρελιών:

Μεταξύ των αποβλήτων που μπορούν να ανακυκλωθούν και δεν είναι βρώσιμα, μπορούμε να βρούμε

5. Πλαστικά: διαχωριστικά φύλλα που χρησιμοποιούνται στις παλέτες φιαλών, υλικά συσκευασίας

6. Σπασμένες φιάλες από τη γραμμή εμφιάλωσης

7. Χαρτόνια: Χρησιμοποιημένα, βρώμικα και κατεστραμμένα χαρτόνια που χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες, οι συσκευασίες και τα απόβλητα αυτών συλλέγονται ανάλογα με το είδος τους και απορρίπτονται ή δίδονται σε αδειοδοτημένες εγκαταστάσεις. Επίσης αν τα φίλτρα τα οποία χρησιμοποιούμε για τα φιλτραρίσματα που γίνονται κατά τις μεταγγίσεις του κρασιού είναι χάρτινα τότε απορρίπτονται μαζί με τα κατακάθια ως στερεά απόβλητα, διαφορετικά παραδίδονται σε αδειοδοτημένες εγκαταστάσεις αποβλήτων.

Από τα παραπάνω ιδιαίτερη σημασία έχουν τα απόβλητα τα οποία μπορούν να αποτελέσουν πρώτη ύλη ή και βάση για τη παρασκευή καλλυντικών σκευασμάτων.

Οι **βόστρυχοι** και τα **γίγαρτα** αποτελούν σημαντικά παραπροϊόντα της οινοποιητικής διαδικασίας. Ενώ περιέχουν πολλά συστατικά τα οποία θα μπορούσαν να εξαχθούν και να χρησιμοποιηθούν σε πολλούς τομείς όπως η βιομηχανία των καλλυντικών. Στη χώρα μας δυστυχώς τα απόβλητα των οινοποιείων το συνηθέστερο είναι να εναποθέτονται σε κάποιο οικόπεδο όπου θα αποτελέσουν εστία μόλυνσης του εδάφους ή των επιφανειακών υδάτων.

Οι **οινολάσπες** είναι το ίζημα που μένει μετά το τέλος της ζύμωσης ή στις υπόλοιπες διεργασίες, στην δεξαμενή ή στο βαρέλι. Αυτό το «κατακάθι» μπορεί να έχει ευεργετικές ιδιότητες για το κρασί εφόσον διαχειριστεί σωστά! Οι οινολόγοι διαχωρίζουν τις οινολάσπες σε «βαριές» και «φίνες» ή «λεπτές». Το σύνολο των οινολασπών μπορεί να περιέχει νεκρές ζύμες, υπολείμματα σταφυλιών, κουκούτσια και τρυγικά άλατα. Όλα τα στερεά υπολείμματα, καθιζάνουν λόγω του βάρους τους, αμέσως μετά το τέλος της ζύμωσης και αποτελούν τις «βαριές» οινολάσπες. Οι νεκρές ζύμες επειδή είναι πιο ελαφριές και πιο ευδιάλυτες αργούν να σχηματίσουν ίζημα. Έτσι οι παραγωγοί

απομακρύνουν τις βαριές οινολάσπες και «κρατάνε» μόνο τις «λεπτές». Οι λεπτές οινολάσπες λοιπόν αποτελούνται από τα κύτταρα των νεκρών ζυμών, τα οποία αποσυντίθενται και ελευθερώνουν ουσίες που ευνοούν τα κρασιά. Οι οινολάσπες διαχωρίζονται από το κρασί, όταν φιλτράρεται κατά τη διάρκεια της μεταφοράς από τις δεξαμενές ζύμωσης στα βαρέλια (ή δεξαμενές) παλαίωσης.

Στις οινολάσπες περιέχονται ζυμομύκητες, τρυγικά, κολλαριστικά και άλλα συστατικά τα οποία μπορούν να αποτελέσουν ένα ίζημα και να κατακαθίσουν στο πυθμένα. Συμπερασματικά, λαμβάνουμε τις οινολάσπες στο τελευταίο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας και μάλιστα στο ίζημα που μένει μετά το τέλος της ζύμωσης, την οινολάσπη. Έπειτα από μια έρευνα και πραγματοποίηση πειράματος, αποδείχθηκε ότι τα συστατικά που βρίσκονται στις οινολάσπες μπορούν να αναστείλουν ένζυμα, που δημιουργούν δερματικές παθήσεις, όπως για παράδειγμα ο υπερχρωματισμός. Έτσι μπορούν να παραχθούν σκευάσματα με πρώτη ύλη τις οινολάσπες και απώτερο σκοπό το καλλωπισμό του δέρματος.



Εικόνα 1.5 : Οινολάσπες στον πάτος ξύλινου βαρελιού

Πηγή: oinologio.wordpress.com

Τα γίγαρτα (κουκούτσια) αποτελούν πηγή πρωτεϊνών και υδατανθράκων, ενώ κατακτούν όλο και περισσότερο έδαφος στην αγορά ως ένα ιδιαίτερο μαγειρικό λάδι λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε ακόρεστα λιπαρά οξέα (λινελαϊκό οξύ 72-76%w/w). Τα γίγαρτα είναι πιθανώς το πιο πολύτιμο από τα υπόλοιπα υποπροϊόντα των οινοποιειών. Τα γίγαρτα (κουκούτσια) δίνουν ένα αξίας έλαιο, το οποίο είναι πλούσιο σε φλαβονοειδή, στιλβένια και φαινολικά οξέα. Περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ελαιωδών ουσιών (10%) κάτι το οποίο ωφελεί στη παραγωγή καλλυντικών σκευασμάτων.

Από τα γίγαρτα των σταφυλιών υπάρχει η δυνατότητα να παραχθεί το γιγαρτέλαιο. Το έλαιο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προϊόν συμπληρώματος διατροφής ή απλά να προστεθεί στη μαγειρική, ενώ χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανίες παραγωγής βαφών,

καλλυντικών , σαπουνιών. Οι κύριες χώρες παραγωγής γιγαρτελαίου είναι οι: Γαλλία, Ισπανία, Ιταλία, Χιλή, οι ΗΠΑ, και η Αυστραλία.



Εικόνα 1.6: Γίγαρτα

Πηγή : thewinelab.eu (Vitis vinifera vinifera cv. "Red Globe" – 16.11.13 10.36h)

1.3 Διαχείριση Αποβλήτων

Μία βιώσιμη διαδικασία οινοποίησης έχει ως στόχο να μεγιστοποιήσει τους πόρους της και να ελαχιστοποιήσει το περιβαλλοντικό της αποτύπωμα. Υπάρχουν πέντε κρίσιμα σημεία (πίνακας 1.1) που θεωρούνται δυνητικά επικίνδυνα να προκαλέσουν περιβαλλοντικά προβλήματα κατά την διάρκεια της καλλιέργειας αμπέλου και της οινοποίησης. (Beres et al., 2017).

Πίνακας 1.1: Συσχέτιση μεταξύ οινοπαραγωγής διαδικασίας και περιβαλλοντικής όχλησης

Στάδια παραγωγής οίνου	Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι
Αμπελοκαλλιέργεια	Φυτοφάρμακα, λιπάσματα, διαθεσιμότητα νερού
Οινοποίηση	Ενεργειακή κατανάλωση (ηλεκτρική ενέργεια), αποβολή αερίων, όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂) και διοξείδιο του θείου (SO ₂)
Συσκευασία	Γυάλινα μπουκάλια, χάρτινες ετικέτες
Μεταφορά	Κατανάλωση καυσίμων
Διαχείριση αποβλήτων	Απόβλητα, λύματα και σταφυλοπυρήνες

Πηγή: Beres et al., 2017

Η αποτέφρωση ή η απόρριψη στο έδαφος των αποβλήτων των οινοποιείων μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς τα φαινολικά συστατικά μειώνουν το pH των στερεών αποβλήτων και αυξάνουν την ανθεκτικότητα στη βιολογική υποβάθμιση. Επίσης, η απλή απόρριψη των αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει επιπλέον περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς αυξάνει την ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, οδηγεί στην ανάπτυξη δυσάρεστων οσμών, προσελκύει μύγες και παράσιτα τα οποία μεταφέρουν ασθένειες, εξαντλεί το οξυγόνο του εδάφους και των υπογείων υδάτων (Beres et al., 2017).

Κάθε χώρα έχει αναπτύξει τη δική της πολιτική διαχείρισης των γεωργικών αποβλήτων. Εάν μία βιομηχανική μονάδα δεν ακολουθεί και δεσ προσαρμόζεται στις εκάστοτε απαιτήσεις, τότε κινδυνεύει με επιβολή κυρώσεων. Οι οινοπαραγωγοί πρέπει να γνωρίζουν πού παράγονται τα οργανικά απόβλητα, να τα διαχειρίζονται σωστά και να ενθαρρύνουν την επαναχρησιμοποίηση των υποπροϊόντων του κρασιού για εναλλακτικούς σκοπούς. (Beres et al., 2017). Οι βόστρυχοι και τα στέμφυλα μπορούν να παραδοθούν σε κτηνοτροφικές μονάδες για τη χρήση τους ως ζωοτροφές ή ακόμα μπορούν να δοθούν και σε αδειοδοτημένες εγκαταστάσεις (π.χ κομποστοποίηση), αλλιώς μεταφέρονται σε χώρο προσωρινής αποθήκευσης για αποξήρανση, ο οποίος πρέπει να πληρεί συγκεκριμένους όρους και προδιαγραφές, για ένα χρονικό διάστημα και στη συνέχεια διατίθενται ως εδαφοβελτιωτικό.

Από τις δεξαμενές αποθήκευσης των οινολασπών όταν το υγρό τους μέρος οδηγείται για διάλυση, το παχύρευστο μέρος της οινολάσπης φιλτράρεται από πρέσα μέχρι να εξαντληθεί όλο το υγρό μέρος.

1.4 Έρευνες και εφαρμογές

Μια ομάδα 3 καθηγητών στο Πολυτεχνείο της Κρήτης, κατασκεύασαν μια μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων οινοποιείων κατά τη διετία 2010-2012. Πρόκειται για ένα αυτοματοποιημένο σύστημα ελέγχου, διανομής και επανακυκλοφορίας αποβλήτων με όργανα μέτρησης ποιοτικών χαρακτηριστικών και καταγραφής δεδομένων σε πραγματικό χρόνο. Κατά τη παραγωγή οίνου παράγονται μεγάλες ποσότητες υγρών και στερεών

αποβλήτων, όπου προέρχονται από διάφορες διεργασίες καθαρισμού κατά τα στάδια της σύνθλιψης και άλεσης των ραγών σταφυλιού καθώς επίσης από τις πλύσεις των δεξαμενών ζύμωσης, των βαρελιών και του υπόλοιπου εξοπλισμού (Λυβιάκης 2012).



Εικόνα 1.7: Πειραματική μονάδα επεξεργασίας

Πηγή: Λυβιάκης, 2012

Είναι γνωστό στην επιστημονική κοινότητα ότι απόβλητα της αγροδιατροφικής βιομηχανίας έχουν τη δυνητική ικανότητα να παρουσιάσουν σημαντικά οικονομικά πλεονεκτήματα και να συμβάλλουν στην κυκλική οικονομία. Για παράδειγμα, οι οινοβιομηχανίες της περιοχής της Άλτο Ντούρο (Região Demarcada do Douro) στην Πορτογαλία παράγουν μεγάλες ποσότητες υποπροϊόντων, όπως μίσχους, γίγαρτα, κομμένα βλαστάρια αμπέλου ή οινολάσπες, παρουσιάζοντας μια αξιοσημείωτη πολύτιμη σύνθεση σε φυτοχημικά με υποτιθέμενες ιδιότητες που προάγουν την υγεία. Λαμβάνονται βιοδραστικές ενώσεις που ανάλογα τις φυσικές πηγές και τη διαδικασία εκχύλισης που χρησιμοποιείται. Προκειμένου να μειωθεί το κόστος παραγωγής και να βελτιστοποιηθούν οι διαδικασίες, νέες τεχνολογίες —όπως η εκχύλιση με υπερήχους (UAE)— έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και την αύξηση της ασφάλειας/του ελέγχου και της ποιότητας του προϊόντος ή της διαδικασίας. Οι Gouninhas & Barros (2021) πραγματοποίησαν έρευνα με σκοπό να αξιολογήσουν τις φαινολικές ενώσεις που εξάγονται από υποπροϊόντα οινοποιίας (WBPs). Χρησιμοποίησαν απόβλητα οινοποιείας, δηλαδή στελέχη σταφυλιού, πυρηνόλιθο και οινολάσπες δύο ποικιλιών

σταφυλιού (*Vitis vinifera* L.) (Sousao και Tinta Barroca) από την ίδια γεωγραφική τοποθεσία, ώστε να αξιολογήσουν το φαινολικό δυναμικό και την αντιοξειδωτική δράση των ποικιλιών αμπελιού. Οι οινολάσπες και τα στελέχη σταφυλιών παρουσίασαν την υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα για την ποικιλία Tinta Barroca, ενώ τα γίγαρτα των σταφυλιών τις υψηλότερες τιμές αυτών των παραμέτρων για την ποικιλία Sousao, καταδεικνύοντας την υψηλή επίδραση της ποικιλίας που μελετήθηκε. Επιπλέον, οι οινολάσπες αποκαλύφθηκαν ότι είναι το οινοποιητικό υποπροϊόν με τη χαμηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα και περιεκτικότητα σε φαινολικές ουσίες. Αυτά τα υποπροϊόντα αποκαλύφθηκε ότι είναι μια πλούσια πηγή φαινολικών ενώσεων με υψηλές αντιοξειδωτικές ικανότητες που αποκαλύπτουν ενδιαφέρον για τη φαρμακευτική και τη βιομηχανία καλλυντικών (Gouvinhas & Barros, 2021).

Οι Lebedynets et al. (2019) πραγματοποίησαν έρευνα στην Ουκρανία και τις ευρωπαϊκές χώρες με σκοπό τον εντοπισμό φαρμακευτικών προϊόντων με αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδη, αναγεννητική δράση με βάση το κρασί και τα εκχυλίσματά του. Τα σκευάσματα με κρασιά και τα εκχυλίσματά τους παρατηρήθηκε ότι ήταν κυρίως μάσκες, κρέμες και οροί σε μορφή γαλακτωμάτων, τζελ ή κρεμο-τζελ. Στον παρακάτω πίνακα, διακρίνονται τα αποτελέσματα της έρευνας τους (Lebedynets et al., 2019).

Πίνακας 2.1 : Ανάλυση αγοράς παραφαρμακευτικών προϊόντων με βάση το λευκό και κόκκινο κρασί και τα εκχυλίσματά τους

Name	Producer	Active substances	Action
1	2	3	4
Line "Wine Secret": Mask; Cream; Serum; Tonic lotion; Body balm; Body scrub	Algologie, Laboratoires D'Armor S.A.S., France	Extract of "Optivegetol Vin" wine, grapeseed oil	Smooths the skin; improves the skin tone and elasticity; moistens
Line "Dry and normal skin care": protective day cream; rejuvenating serum-cream; tonic- punch; evening nourishing cream. Line	Magie Rouge, France	Red wine extract; grapeseed oil	Moistens, regenerates the skin; antioxidant effect; strengthens and rejuvenates the skin; regulates functioning of sebaceous glands;

<p>“Greasy and combined skin care”: protective day cream; rejuvenating serum-gel; tonic-cup; moistening gel. Line of “SPA-effect”: phytococktail for removing eyes make-up; hands and nails cream and moistening body cream-gel; multiactive reviving cocktail-mask. Line of “Lift-Active”: rejuvenating cream for eyes; lifting mask for face and neck; recuperative face cream; cream exfoliant</p>			prevents appearance of skin rash; considerably diminishes the depth of wrinkles; activates the cellular metabolism
<p>Line of “Beauty Nectar Nature’s”: shower gel; body scrub; cleansing cream; recuperative face cream; recuperative face serum</p>	Nature’sNature’s, Italy	Must; Kianti wine; vine water; red vine leaves extract	Antioxidant; strengthens the vascular walls; considerably diminishes the depth of wrinkles; activates the cellular metabolism
<p>Line of “Chateau of de of Beaute”: serum; fluid; recuperative cream</p>	Christina, Israel	Wine extract resveratrol	Antioxidant; inhibits the process of skin aging; whitens; stimulates the synthesis of collagen; rejuvenates
<p>Line of “D’vine”: cleansing gel; cleansing milk; antioxidant, regenerating, strengthening, antiacne sera; tonic spray; moistening and detox masks; face/eyes rejuvenating, moistening cream; body care cream. Line for men: face and body creams, shaving balsam</p>	D’vine Vinotherapy, the USA	White and red wine extracts (risling, lambrusco, savignon, pinot gris, chablis, bardeau, pinot-noir, gamet noir, chardonnnet)	Moistens, regenerates skin; antioxidant effect; strengthens and rejuvenates the skin; regulates functioning of sebaceous glands; prevents appearance of skin rash
<p>Line of “Red wine resveratrol”: rejuvenating face cream; natural cream for a zone around eyes; face scrub; mask</p>	100 % Pure, the USA	Resveratrol; red wine extract; muscadine peels extract	Anti-inflammatory; antioxidant; activates the synthesis of collagen; rejuvenates
<p>Line of “Wine Elixir”:</p>	Apivita, Greece	Red wine extract;	Improves the skin

mask “Instantaneous lifting”; night/day anti-wrinkle cream; eyes and lips care cream		vitamins; wheat proteins	resiliency and its elasticity; reduces the number of wrinkles; tones up the skin
Line on the basis of white wine: scrub gomagel. Line on the basis of pink wine: peeling gomagel; “Vinous”. Line on the basis of red wine: anti-aging peeling gomagel; warming-up gel-mask	“Shokonat”, Russia	Dry white wine; pink wine; red wine (Cahors); grapeseed oil	for normal/ dry/aging skin care; cleanses the skin deeply; improves its structure; regenerates and nourishes; provides epitelization
“Magie Rouge” recuperative cream with a lifting effect	“Resbio” Ltd., Russia	Red wine extract; grapeseed oil	Rejuvenates; restores elasticity of the skin
Body moistening cream Chantal	Business concern “Fresh-Up”, Ukraine	Extract of wine	Softens and nourishes the skin; promotes tone and elasticity
Line “Vinous”: peeling soap; shower gel; shower peeling; bath oil; shampoo; hair balsam	MANUFATURA, Czech Republic	Wine; grapeseed extract	Antioxidant; assists in regeneration of the skin; regenerates hair bulbs; prevents fragility of hair, makes it elastic
Collagen mask for eyes with red wine	Beauty Face, Poland	Extracts of red wine, grapeseed oil	Activates the synthesis of elastin and collagen; promotes the cellular metabolism; smoothes out wrinkles; reduces swelling; antioxidant effect
Face mask. Red wine Mondsub	Guanchzhou Cosmetics, China	Red wine extract; grapeseed oil	Antioxidant; tones up; stimulates the synthesis of collagen; assists in elimination of toxins; feeds and vitaminizes the skin
Color Synergy Effect Sheet Mask Purple is a tissue mask on the basis of red wine and whortleberry	Deoproce, South Korea	Red wine extract; whortleberry	Rejuvenates; antioxidant; prevents regular aging; activates the synthesis of collagen
Anti-aging night mask on the basis of Holika white wine	Holika, South Korea	White wine extract	Activates regeneration of cells; evens out the skin tone; whitens the skin; assists in elimination of toxins;

			increases turgor and elasticity
Line of “Wine Line”: peeling gel toner – Wine of peeling jelly softener; peeling gel scrub – Wine of peeling jelly scrub; night gel mask – Wine of jelly sleeping pack; Hydrogel mask – Wine of jelly mask set	Innisfree, South Korea	Wine extract; tartaric acid	Superficial peeling; whitens; antioxidant; stimulates the synthesis of collagen; rejuvenates

Πηγή: Lebedynets et al., 2019

2. ΧΡΗΣΙΜΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ

2.1 Καλλυντικά και σταφύλι

Ως καλλυντικό μπορεί να θεωρηθεί κάθε ουσία ή (φυσική ή τεχνητή) παρασκεύασμα που σχεδιάζεται για να έρθει σε επαφή με εξωτερικά μέρη του ανθρώπου όπως για παράδειγμα η επιδερμίδα, τα τριχωτά μέρη του σώματος και της κεφαλής, τα νύχια και τα χείλη. Ακόμα, καλλυντικά υπάρχουν σχετιζόμενα με τα δόντια και τους βλεννογόνους της στοματικής κοιλότητας, με σκοπό τον καθαρισμό αυτών των σημείων, τον αρωματισμό τους, την αλλαγή της εμφάνισης, τη διόρθωση των σωματικών ουλών, την προστασία τους, ή τη διατήρηση τους σε καλή κατάσταση.

Το σταφύλι αποτελεί το απόλυτο φρούτο του καλοκαιριού και απόλυτα φυσική πηγή ομορφιάς για την επιδερμίδα μας. Είναι πλούσιο σε βιταμίνες Α, Β, C, και σε μεταλλικά στοιχεία γι' αυτό και είναι πολύ σημαντικό για τη φροντίδα και τη περιποίηση του δέρματος και των μαλλιών μας.

Ειδικοί ισχυρίζονται πως ειδικότερα τους μήνες του καλοκαιριού η αντιγήρανση και η λάμψη κρύβεται μέσα στα καλλυντικά που περιέχουν στη σύνθεσή τους ως βάση ή σε μεγάλο ποσοστό το σταφύλι, όπου και αποτελεί εξ ολοκλήρου φυσική πηγή ομορφιάς της επιδερμίδας μας.

Με τον όρο καλλυντικά αναφέρεται κανείς σε:

- Κρέμες για το δέρμα
- Λοσιόν
- Αρώματα
- Κραγιόν
- Βερνίκια νυχιών
- Προϊόντα μακιγιάζ ματιών-προσώπου
- Βαφές μαλλιών

- Οδοντόκρεμες
- Αποσμητικά

Όσο τα χρόνια περνούν το καταναλωτικό κοινό όλο και περισσότερο αναζητά καλλυντικά με όλο και λιγότερη χημεία στη σύστασή τους, έτσι μας ενδιαφέρει αρκετά να έχουμε φυσικά καλλυντικά βασισμένα στο σταφύλι και στο κρασί. Τι καλύτερο από το να περιποιούμαστε τον εαυτό μας με φυσικά προϊόντα.?

Έτσι τα σταφύλια μπορούν να χρησιμοποιηθούν κάλλιστα και για την παραγωγή φυσικών καλλυντικών. Από τα φύλλα και τους βλαστούς του αμπελιού μέχρι τα κουκούτσια και τα στέμφυλα του σταφυλιού όλα αποτελούν χρήσιμα συστατικά για το σκοπό αυτό. Κάποιες από τις “έννοιες-SOS” που απασχολούν στη καθημερινότητα τις γυναίκες είναι η σύσφιξη, η ενυδάτωση του δέρματος, η αντιρυτιδική δράση καθορίζουν σε μεγάλο ποσοστό την εμφάνιση και αποτελούν το Α και το Ω στο “στοίχημα” των γυναικών με το χρόνο.

Αυτά τα χαρακτηριστικά υποδεικνύουν ότι η ανάκτηση των ενώσεων του πυρηνέλαιου μπορεί να είναι χρήσιμη για την ενίσχυση της ανθρώπινης διατροφής και/ή της υγείας. Ωστόσο, ο πυρήνας που απορρίπτεται αυτή τη στιγμή εξακολουθεί να χρησιμοποιείται για τη διατροφή των ζώων ή ως λίπασμα εδάφους (Ferrer et al., 2001). Επιπλέον, υπάρχουν περιβαλλοντικά ζητήματα σχετικά με τη διάθεση του πυρήνα σταφυλιού επειδή έχει υψηλό οργανικό φορτίο και μεγάλοι όγκοι παράγονται από την οινοποιία κάθε καλλιεργητική περίοδο (Fontana, Antonioli, & Bottini, 2013).

Ο πυρήνας των σταφυλιών που προκύπτει κατά την οινοποίηση περιέχει σε σημαντική ποσότητα συστατικά, όπως πολυσακχαρίτες από τα φυτικά κυτταρικά τοιχώματα, που βρίσκονται με τη μορφή της ημικυτταρίνης, κυτταρίνης και πηκτίνης. Επίσης, ο πυρήνας περιέχει λιγνίνη, πρωτεΐνες, λίπη και τέφρα, ενώ μπορούν να ανακτηθούν βιοδραστικές ενώσεις που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη τροφίμων, φαρμακευτικών σκευασμάτων και καλλυντικών, όπως φαινολικές ενώσεις και φυτικές ίνες (Beres et al., 2016).

Τις λέξεις “πολυφαινόλη” και “ρεσβερατρόλη” όλοι τις έχουμε συναντήσει πάνω στις συσκευασίες διαφόρων καλλυντικών, τα συστατικά αυτά τα βρίσκουμε στα σταφύλια και οι δράσεις τους είναι πραγματικά θαυματουργές. Τα σταφύλια με μεγάλο ποσοστό πολυφαινολικών ενώσεων προσφέρει άμεση αναπλαστική και αντιοξειδωτική δράση.

Μέσα από όλες αυτές τις έρευνες διαπιστώνουμε ότι το σταφύλι είναι το φυτικό αντίδοτο ενάντια στη γήρανση και όχι μόνο καθώς όλα του τα συστατικά είναι πολύ σημαντικά για την επιμήκυνση ζωής των κυττάρων.

2.2 Γιγαρτέλαιο

Το κυριότερο ίσως από τα παραπροϊόντα της οινοποίησης και το οποίο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των καλλυντικών είναι το γιγαρτέλαιο. Το γιγαρτέλαιο χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία των καλλυντικών λόγω των ενυδατικών και όχι μόνο, ιδιοτήτων του στο δέρμα. Συγκεκριμένα βρίσκει χρήσεις σε αρωματισμένα έλαια, λάδια μασάζ, λοσιόν καθώς και για την αποκατάσταση των ηλιακών εγκαυμάτων, προϊόντα για τα μαλλιά, κρέμες σώματος, κρέμες χεριών.

Το παραπάνω έλαιο είναι πλούσιο σε βιταμίνες, μέταλλα, και πρωτεΐνες καθώς επίσης και σε πολυφαινόλες και λιπαρά οξέα. Χαρακτηρίζεται από ένα ευρύ φάσμα ευεργετικών για την υγεία και τον καλλωπισμό ιδιοτήτων, όπως αντιοξειδωτικές και ακτινοπροστατευτικές επιδράσεις. Το έλαιο περιέχει κυρίως τοκοφερόλη, λινολενικό οξύ, ρεσβερατρόλη, κερσετίνη, προκυανιδίνες, καροτενοειδή και φυτοστερόλες. Με βάση το γιγαρτέλαιο παράγονται σαπούνια, ενυδατική κρέμα σώματος, άλατα και έλαια σώματος και βάλσαμο χεριών. Τα προϊόντα είναι από φυτικά συστατικά και είναι πλήρως συμβατά με την επιδερμίδα.

Η προσθήκη υδρογόνου στα λιπαρά οξέα του γιγαρτέλαιου οδηγεί σε υδρογονωμένο φυτικό έλαιο πλούσιο σε trans λιπαρά οξέα.

Υπάρχουν εταιρίες οι οποίες προσθέτουν μέσα στο παραπάνω έλαιο νάτριο και όχι υδρογόνο. Το *Vitis Vinifera Grape seed oil* χρησιμοποιείται σε μια ευρεία γκάμα προϊόντων όπως σαπούνια, απορρυπαντικά, μαλακτικά επιδερμίδων, προϊόντα μακιγιάζ και προϊόντα περιποίησης δέρματος και μαλλιών. Το παραπάνω προϊόν μαζί με τη προσθήκη άλατος νατρίου χρησιμοποιείται κυρίως σε σαπούνια.

Οι Maluf et al. (2018) διερεύνησαν την αποτελεσματικότητα και την ασφάλεια που παρουσιάζει πυρηνέλαιο που προέκυψε από την οινοποίηση ποικιλιών αμπέλου του είδους *Vitis labrusca L.* και το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως αντιοξειδωτικό κατά την παρασκευή καλλυντικών σκευασμάτων. Ο πυρήνας, η σταφυλομάζα δηλαδή που απόμεινε

μετά την πίεση των σταφυλιών, οδηγήθηκε σε ξήρανση και μετά σε εκχύλιση με τη βοήθεια διαλυτών. Ακολούθησε διήθηση και λυοφυλίωση. Από τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν καλύτερη απόδοση (1,9 g/g) παρουσίασε το μίγμα ακετόνης – νερό σε αναλογία 3:1. Με την βοήθεια της ανάλυσης υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) επιβεβαιώθηκε η παρουσία ελλαγικού οξέος στα εκχυλίσματα, μίας βιοδραστικής ένωσης. Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο των λυοφιλοποιημένων εκχυλισμάτων με το μίγμα ακετόνης- νερό (3:1) προσδιορίστηκε στα $69,83 \pm 1,02$ mg. Η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων συγκρίθηκε με την αντιοξειδωτική δράση του βουτυλιωμένου υδροξυτολουόλιου (BHT), το οποίο είναι συνθετικό αντιοξειδωτικό, και βρέθηκε ότι δεν υπάρχει σημαντική στατιστική διαφορά. Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής δράση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της μεθόδου 2,2-διφαινυλ-1-πικρυλυδραζιού (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl -DPPH) (Maluf et al. 2018).

Εκτός από την αντιοξειδωτική δράση, οι ερευνητές έλεγξαν την κυτταροτοξικότητα των εκχυλισμάτων. Παρατήρησαν ότι ήταν ασφαλή ακόμη και για συγκεντρώσεις 200 mg/ml, όπου ήταν η μέγιστη συγκέντρωση που εφαρμόστηκε. Τα κύτταρα που υποβλήθηκαν σε αγωγή αναλύθηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) και δεν παρατηρήθηκε κάποια μορφολογική κυτταρική αλλαγή. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το γιγαρτέλαιο είναι δυνητικά κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για καλλυντικά, καθώς, λόγω των βιοδραστικών συστατικών του, έχει σημαντική αντιοξειδωτική ικανότητα και, ταυτόχρονα, δεν προκαλεί κυτταρικές αλλοιώσεις (Maluf et al. 2018).

2.2 Εκχυλίσματα

Η βιομηχανία καλλυντικών αναζητάει φυσικά συστατικά για να προχωρήσει στη σύνθεση και την παραγωγή νέων καλλυντικών προϊόντων, τα οποία θα είναι ασφαλή, ποιοτικά και θα συμμορφώνονται με την απαίτηση για περιβαλλοντική ευθύνη. Τα φυτικά ή βοτανικά εκχυλίσματα κερδίζουν όλο και περισσότερο την προσοχή της, αλλά και την αποδοχή του καταναλωτικού κοινού. Υπάρχει αυξανόμενη ζήτηση ειδικά για φυσικά καλλυντικά που παρασκευάζονται από εκχυλίσματα φυτικών υπολειμμάτων τα οποία επιλέγονται ανάλογα με τη σύνθεση, τη βιολογική τους δράση, τη σταθερότητα και την

ικανότητά τους να διεισδύουν στα βαθύτερα στρώματα της επιδερμίδας (Malinowska et al., 2020).

Κατά τη αμπελοκαλλιέργεια, παράγονται μεγάλες ποσότητες από ξυλοποιημένους βλαστούς αμπελιού, τις κληματίδες, που κόβονται από το φυτό και απορρίπτονται, ειδικά κατά την περίοδο του χειμερινού κλαδέματος. Οι κληματίδες αυτές αποτελούν απόβλητα βιομάζας που περιέχουν σημαντική ποσότητα βιοδραστικών πολυφαινόλων, πολύτιμων για τη βιομηχανία καλλυντικών. Δύο σημαντικές ενώσεις για την ανάπτυξη νέων καλλυντικών με φυσικά συστατικά είναι η Ε-ρεσβερατρόλη (E-resveratrol), αλλά και Ε-ε-βινιφερίνη (E-e-viniferin), τα οποία ανήκουν στην ομάδα των στιλβένιων (Malinowska et al., 2020).

Επίσης, εκχυλίσματα πλούσια σε βιοδραστικά συστατικά μπορούν να παραχθούν από τα στερεά απόβλητα της οινοποίησης.

Οι κυριότερες μέθοδοι εκχύλισης που χρησιμοποιούνται είναι:

- Εκχύλιση στερεού – υγρού (Solid Liquid Extraction - SLE)
- Εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό (Supercritical fluid extraction – SFE)
- Επιταχυνόμενη εκχύλιση με τη βοήθεια διαλύτη και υποκρίσιμου νερού (Accelerated solvent extraction and subcritical Water)
- Εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων (Ultrasound-assisted extraction)
- Εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων και εκκένωσης με εφαρμογή υψηλής ηλεκτρικής τάσης (microwave-assisted extraction and high-voltage electric discharge)

2.2.1 Εκχύλιση στερεού - υγρού

Οι κλασικές/συμβατικές τεχνικές εκχύλισης σε σχέση με βιοδραστικές ενώσεις βασίζονται στην απόδοση εκχύλισης διαφορετικών διαλυτών. Σε μια μελέτη των Pintac et al. (2018), εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα έξι διαλυτών (80% μεθανόλη, 80% αιθανόλη, αιθανόλη – ακετόνη, ακετόνη, οξιμισμένη 50% και 80% μεθανόλη) για την εκχύλιση πολυφαινολικών και τριτερπενοειδών ενώσεων. Ως αποτέλεσμα, το σύστημα διαλυτών αιθανόλη- ακετόνη παρήγαγε εκχυλίσματα πλούσια σε διαφορετικές πολυφαινολικές κατηγορίες όπως φαινολικά οξέα, φλαβόνες, φλαβανόνες, φλαβανόλες, στιλβένια και κουμαρίνες. Αντίθετα, αποδείχθηκε ότι για τις ανθοκυανίνες, οι διαλύτες με βάση τη μεθανόλη ήταν οι πιο αποτελεσματικοί (Pintac et al., 2018).

Οι πιο παραδοσιακές είναι η εκχύλιση στερεού-υγρού με μηχανική ανάδευση και η εκχύλιση Soxhlet, γενικά χρησιμοποιώντας αιθανολικά ή μεθανολικά διαλύματα ως διαλύτες, διαβροχή και υδροαπόσταξη. Οι κύριες προκλήσεις αυτών των διεργασιών είναι ο μεγάλος χρόνος εκχύλισης, η χαμηλή επιλεκτικότητα εκχύλισης, το κόστος του διαλύτη, η εξάτμιση του διαλύτη, η τοξικότητα, η αποδόμηση των θερμοευαίσθητων ενώσεων, η περιβαλλοντική ασφάλεια (Kalli et al., 2018).

2.2.2 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό (SFE) είναι μια εναλλακτική μέθοδος εκχύλισης, περιβαλλοντικά πιο αποδεκτή σε σχέση με τη συμβατική βιομηχανική εκχύλιση με διαλύτες. Αρκετές εφαρμογές έχουν αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό για την ανάκτηση συστατικών προστιθέμενης αξίας από τα υπολείμματα σταφυλιού. Τα κύρια πλεονεκτήματα της εκχύλισης με υπερκρίσιμο υγρό είναι ότι αποφεύγει τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών, είναι γρήγορη, αυτοματοποιημένη και επιλεκτική, ενώ δεν παράγει τοξικά υπολείμματα. Τα μειονεκτήματά της είναι η εμφάνιση δυσκολιών κατά την εκχύλιση πολικών ενώσεων και ενώσεων που περιέχονται σε ένα σύνθετο φυτικό υπόστρωμα, τα οποία συνήθως ξεπερνιούνται με προσεγγίσεις που ενισχύουν την υψηλή απόδοση εκχύλισης (Kalli et al., 2018).

Τα τελευταία χρόνια μελετήθηκε η χρήση του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα ως συστατικό που δεν είναι τοξικό ή εύφλεκτο και επίσης είναι διαθέσιμο σε χαμηλό κόστος και υψηλή καθαρότητα. Η κρίσιμη θερμοκρασία του είναι μέτρια (31,2°C), που αποτελεί θεμελιώδες ζήτημα για τη διατήρηση των βιοδραστικών ενώσεων στα εκχυλίσματα. Ομοίως, η απουσία φωτός και αέρα κατά την εκχύλιση μειώνει τις διαδικασίες οξειδωσης και αποδόμησης που μπορεί να συμβούν κατά την εκχύλιση με οργανικό διαλύτη. Η εκχύλιση SFE με CO₂ επιτυγχάνεται υπό υψηλή πίεση και χαμηλή θερμοκρασία. Επιπλέον, είναι επίσης δυνατό να ρυθμιστεί η ισχύς του CO₂ για την εκτέλεση επιλεκτικής εκχύλισης ώστε να χρησιμοποιηθεί για θερμικά ασταθείς ενώσεις, όπως είναι οι πολυφαινόλες (Kalli et al., 2018).

2.2.3 Επιταχυνόμενη εκχύλιση με τη βοήθεια διαλύτη και υποκρίσιμου νερού

Η επιταχυνόμενη εκχύλιση με διαλύτη (Accelerated solvent extraction - ASE) είναι διαφορετικά γνωστή με την ονομασία εκχύλιση υπό πίεση (Pressurized Fluid Extraction - PLE). Είναι μία μέθοδος εκχύλισης που χρησιμοποιεί συμβατικούς διαλύτες σε θερμοκρασίες (100–180°C) και υψηλές πιέσεις (1500–2000 psi) για την εκχύλιση οργανικών αναλυτών από στερεά δείγματα. Σε πολλές μελέτες εφαρμόστηκε η επιταχυνόμενη εκχύλιση με διαλύτη με σκοπό την ανάκτηση φαινολικών από τον πυρήνα των σταφυλιών που έχουν οδηγηθεί για οινοποίηση. Μία νέα προσέγγιση της συγκεκριμένης τεχνικής εκχύλισης είναι η χρήση υποκρίσιμου νερού ως διαλύτη εκχύλισης. Οι ανακτήσεις φαινολικών από τον πυρήνα σταφυλιού σε υποκρίσιμο νερό στους 140°C είναι παρόμοιες με εκείνες που λαμβάνονται με χρήση παραδοσιακών οργανικών διαλυτών. Η εκχύλιση με χρήση υγρού υπό πίεση όπως το υποκρίσιμο νερό (SW) αποτελεί μια ελκυστική τεχνική, επειδή επιτρέπει την ταχεία εκχύλιση και τη μειωμένη κατανάλωση διαλύτη. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι η επιλεκτικότητα του υποκρίσιμου νερού στην εκχύλιση συγκεκριμένων ομάδων ουσιών αλλάζοντας τις παραμέτρους λειτουργίας. Έτσι οι πολικές ενώσεις εξάγονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και οι λιγότερο πολικές ενώσεις εξάγονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Kalli et al., 2018).

2.2.4 Εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων

Μια εναλλακτική μέθοδος για τον πυρήνα σταφυλιού σε βιομηχανικές εφαρμογές βασίζεται στην υποβοηθούμενη με υπερήχους εκχύλιση που χρησιμοποιείται για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων. Η εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων βασίζεται στο φαινόμενο της ακουστικής σπηλαίωσης, το οποίο ενισχύει τη διαλυτοποίηση των ενώσεων που επιθυμείται στον διαλύτη, ενισχύοντας την απομάκρυνσή τους από τη χύδην πρώτη ύλη. Όπως και άλλα κύματα, ο υπέρηχος μπορεί να περάσει μέσα από ένα μέσο δημιουργώντας συμπίεση και διαστολή. Όσο μεγαλύτερη είναι η επέκταση της ισχύος των υπερήχων, τόσο περισσότερος διαλύτης θα μπορούσε να εισέλθει στα κύτταρα και τόσο περισσότερες ενώσεις-στόχοι θα μπορούσαν να διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες και να διαρρήξουν τα τοιχώματα των φυτών. Η διάρρηξη των κυττάρων μπορεί να οδηγήσει σε βελτιωμένη απελευθέρωση των ενώσεων-στόχων υποδηλώνοντας ότι η αύξηση της ισχύος

υπερήχων θα μπορούσε να βελτιώσει την απόδοση της ανάκτησης των ενώσεων. Το πλάτος (μέγιστη μετατόπιση ενός σημείου από τη θέση ισορροπίας) παίζει σημαντικό ρόλο στην εντατικοποίηση της εξαγωγής. Η αύξηση πλάτους αυξάνει επίσης τον αριθμό των κύκλων συμπίεσης και αραίωσης των κυμάτων υπερήχων, οδηγώντας σε υψηλότερη ανάκτηση των ενώσεων (Kalli et al., 2018).

Αρκετές εργασίες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία χρησιμοποίησαν την υποβοηθούμενη με υπερήχους εκχύλιση για την ανάκτηση φαινολικών από φλούδες σταφυλιών, επιτυγχάνοντας υψηλές αποδόσεις σε σύντομες χρονικές περιόδους. Επιπλέον, έχει επιτευχθεί μεγάλη πρόοδος όσον αφορά την υποβοηθούμενη από υπερήχους εκχύλιση φλοιού σταφυλιού, ανθοκυανινών και ρεσβερατρόλης (Kalli et al., 2018).

2.2.5 Εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων και εκκένωσης με εφαρμογή υψηλής ηλεκτρικής τάσης

Η υποβοήθηση της εκχύλισης με μικροκύματα (MAE) θεωρείται επίσης ως μια νέα εναλλακτική μέθοδος για την εκχύλιση διαλυτών ενώσεων. Αυτή η προσέγγιση βασίζεται στη θέρμανση με μικροκύματα η οποία προκαλείται από μη ιονίζοντα ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Τα μικροκύματα είναι μια θερμότητα χωρίς επαφή που επιταχύνει τη μεταφορά ενέργειας και μειώνει τη θερμική κλίση. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων στον πυρήνα σταφυλιού προάγει την αύξηση της επιφανειακής επαφής μεταξύ των στερεών του πυρήνα του σταφυλιού και του διαλύτη και έτσι βελτιστοποιεί την απόδοση της εκχύλισης. Έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την ανάκτηση προανθοκυανιδινών από τα γίγαρτα σταφυλιού (Kalli et al., 2018)..

Η ηλεκτρική εκκένωση υψηλής τάσης (HVED) είναι μια τεχνολογία εκχύλισης που βασίζεται στην εφαρμογή υψηλής τάσης με αποτέλεσμα τον κατακερματισμό των σωματιδίων και τη βλάβη της κυτταρικής δομής που επιταχύνει την εκχύλιση των ενδοκυτταρικών ενώσεων. Έχει διαπιστωθεί σε πιλοτική κλίμακα η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής για την εκχύλιση φαινολών και η δυνατότητα βιομηχανικής εφαρμογής της. Ωστόσο, συγκρίνοντάς το με εργαστηριακή κλίμακα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι απαιτούνταν υψηλότερη ενέργεια για να ληφθούν ισοδύναμα ποσοστά εκχύλισης. Έτσι, όσον αφορά τη δημιουργία μιας αξιόπιστης και βιώσιμης εναλλακτικής λύσης σε σχέση με

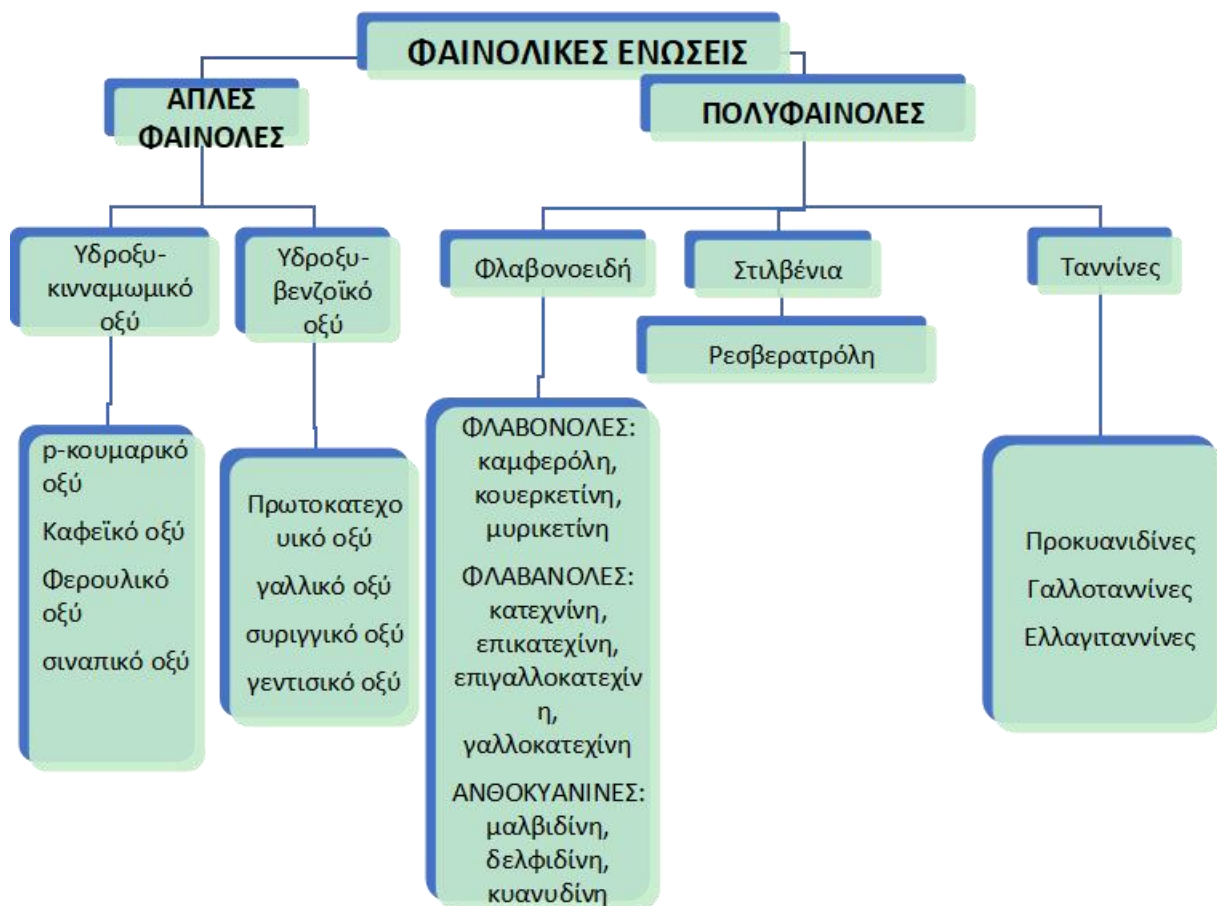
τις παραδοσιακές μεθόδους εκχύλισης, απαιτούνται περαιτέρω μελέτες για την αξιολόγηση του ενεργειακού κόστους (Kalli et al., 2018).

2.3 Φαινολικές ενώσεις

Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν δευτερογενείς μεταβολίτες των φυτών και συνδέονται, σύμφωνα με μελέτες, με ευεργετική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία. Στο φυτό παράγονται ως απόκριση σε διαφορετικές καταπονήσεις όπως λοιμώξεις, τραυματισμούς, υπεριώδη ακτινοβολία (UV), όζον, ρύπους (Soto et al., 2015)

Θεωρείται ότι συνδέονται με αντιαλλεργικές (Marzulli et al., 2014 – Pessato et al., 2018 – Korokina et al., 2021), αντιφλεγμονώδεις (Denny et al., 2014 - Colombo et al., 2019 – Harbeoui et al., 2019- Carullo et al., 2020 – Da Silva Brito et al., 2021), αντιμικροβιακές (Jabehdar et al., 2019 - Mohammad et al., 2019 - Squillaci et al., 2021– Ozturk & Sengun, 2021), αντιοξειδωτικές (Abreu et al., 2019 – Cosme et al., 2018 - Squillaci et al., 2021 – Ribeiro et al., 2022), αντιθρομβωτικές, καρδιοπροστατευτικές και αγγειοδιασταλτικές επιδράσεις (Munoz-Bernal et al., 2021 - Da Silva Brito et al., 2021 – Naddafi et al., 2022).

Οι φαινολικές ενώσεις δομικά περιέχουν έναν τουλάχιστον αρωματικό δακτύλιο που φέρει έναν ή περισσότερους υποκαταστάτες υδροξυλίου (OH-). Μπορεί να είναι είτε ένα απλό στοιχειώδες μονοφαινολικό μόριο είτε σημαντικά πολυμερισμένες ενώσεις. Στο κρασί μπορεί να συναντήσει κανείς φαινολικά οξέα, флаβονοειδή, στυλβένια και ταννίνες (Beres et al., 2017). Στο διάγραμμα 2.1 διακρίνεται ο διαχωρισμός των φαινολικών ενώσεων στις κυριότερες ομάδες που συναντώνται στο κρασί και αναφέρονται ορισμένες από τις κυριότερες ενώσεις .



Διάγραμμα 2.1 : Κύριες φαινολικές ενώσεις του πυρήνα των σταφυλιών



Πηγή: Βασισμένο στο Beres et al., 2017






Όσον αφορά τα εκχυλίσματα *V. vinifera*, οι φαινολικές ενώσεις υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες στα σταφύλια, οι οποίες κατανέμονται κυρίως στη φλούδα και στα γίγαρτα του σταφυλιού, αλλά μπορούν να βρεθούν και στα φύλλα ή στους έλικες. Η περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία, τον βαθμό ωριμότητας και το μέρος του φυτού που κάθε φορά μελετάται. Η περιεκτικότητά τους μπορεί να αυξηθεί υπό συνθήκες στρες όπως η υπεριώδης ακτινοβολία, η μόλυνση από παθογόνα και παράσιτα, τραυματισμοί, ατμοσφαιρική ρύπανση και έκθεση σε ακραίες θερμοκρασίες. Η προεπεξεργασία των δειγμάτων, η τεχνική εκχύλισης, καθώς και ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στην ανάκτηση των φαινολικών συστατικών (Bogdan et al., 2020 – Soto et al., 2015).

Τα φαινολικά αυτά συστατικά μεταφέρονται κατά τη διαδικασία οινοποίησης στο κρασί, αλλά μία σημαντική ποσότητα παραμένει στα στέμφυλα, στα ιζήματα από τις διαδικασίες διαύγασης, στις οινολάσπες και στα γίγαρτα. Έχει αναφερθεί ότι περίπου το 70% των φαινολικών συστατικών παραμένουν στα στερεά απόβλητα των οινοποιείων. Κατά συνέπεια, τα σταφύλια και τα απόβλητα οινοποίησης είναι πηγές φυτικών ινών και φαινολικών ενώσεων και μπορούν να θεωρηθούν ως πιθανή πηγή για την παροχή πρώτης ύλης για τα καλλυντικά. Οι πολυφαινόλες από αυτές τις πηγές είναι πολλά υποσχόμενες για τη βιομηχανία καλλυντικών (Beres et al., 2017 -Maluf et al. 2018).

Στον πίνακα 2.1, αναφέρονται οι κυριότερες φαινολικές ενώσεις που έχουν απομονωθεί από υποπροϊόντα *V. Vinifera* (πυρήνα σταφυλιού, γίγαρτα, φλοιούς, βόστρυχους, έλικες, φύλλα και κληματίδες.), οι τεχνικές εκχυλίσεων και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι κυριότερες φαινολικές ενώσεις που ανακτήθηκαν.

Πίνακας 2.1 : Συνοπτική αναφορά των τεχνικών εκχυλίσεων, των διαλυτών, των φαινολικών ουσιών που ανακτήθηκαν από υποπροϊόντα *V. Vinifera* καθώς και των μεθόδων ανάλυσης .

By-Product Type	Extraction Techniques	Solvent	Analytical Methods	Main Compounds
 Pomace	SLE – conventional shaker, UAE, Sequential UAE + SLE	Water 100%, EtOH 100%, Water:EtOH (3:1, 1:1, 1:3)	HPLC-UV/Vis	Phenolic acids: gallic acid, protocatechuic acid, hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acids Flavanols: (+)-catechin, (-)-epicatechin Anthocyanins Flavonol derivatives: quercetin, laricitrin and syringetin derivatives Stilbenes: <i>trans-resveratrol</i> , piceatannol
	EA, EtOH-based extraction	Ezymatic digestion, EtOH 95% (<i>v/v</i>)	HPLC-DAD	
	EA, <i>DoE</i>	Aqueous enzymatic digestion, pH, t °C	HPLC-DAD	
	PEF + SLE	Water: EtOH (1:1)	HPLC-UV/Vis	
	SLE	Water: EtOH (1:1), 120 min, 60 °C	HPLC-UV/Vis	
	EA, EtOH-based extraction	Enzymatic digestion or water, EtOH	HPLC-DAD	
	SAS of EtOH extract, <i>DoE</i>	EtOH	HPLC-DAD	
	MAE, <i>DoE</i>	EtOH 30–60%, 5–15 min	UHPLC-UV/Vis	
	SLE, reflux method <i>DoE</i>	EtOH 40–60%, 50–65–80 °C	LC-MS	
	HVED, US-SLE, PEF	Water	HPLC-UV/Vis	
 Seeds	SPE	Water	HPLC-DAD HPLC-MS	Proanthocyanidins Phenolic acids: gallic acid, protocatechuic acid, syringic acid Polyunsaturated fatty acids: linoleic acid, oleic acid, palmitic acid, stearic acid Tocopherols Stilbenes: <i>trans-resveratrol</i>
	SLE	70% EtOH, 60 °C, 5 h	HPLC-UV/Vis	
	SLE, maceration 2–10 days	EtOH 0–15% (<i>v/v</i>), water	HPLC-DAD	
	SLE	Water, 70% EtOH	HPLC-UV-MS	

 Skins	MAE, SLE, DoE	EtOH 40–80%, 50–70 °C	UV/Vis	Anthocyanins (red grapes): cyanidin, peonidin, petunidin, delphinidin, and malvidin Procyanidins Phenolic acids: hydroxycinnamic acids, gallic acid Catechins: catechin, epicatechin, epigallocatechin Flavonols: quercetin, quercetin derivatives kaempferol, kaempferol derivatives Stilbenes: <i>trans</i> -resveratrol, <i>trans</i> -polydatin
	SLE, UAE, MAE	EtOH 8–92%, solid:liquid ratio (1:3–1:17)	HPLC-DAD	
	PHWE	Water, 40–120 °C, 15 MPa, 3 × 5 min	HPLC-DAD	
	SLE, MAE, UAE	Deep eutectic solvents, SLE-12 h MAE 50–90 °C, 15–90 min UAE 30–90 °C, 15–90 min	HPLC-DAD	
	ASE, SLE, DoE	ASE EtOH 20–60%, 5–25 min, 40–80 °C SLE EtOH 49%, 5 h, 50°	HPLC-UV/Vis UHPLC-UV/Vis	
 Stems	PLE, DoE	0–100% EtOH, 40–120 °C, 1–11 min	RP-HPLC-DAD-MS; PLC-UV/Vis	Stilbenes: <i>trans</i> -resveratrol, piceatannol Flavonols: (+)-catechin Phenolic acids: gallic acid Procyanidins: procyanidin B3
	Superheated liquid EtOH, Supercritical EtOH extraction	EtOH, 60–300 °C, 1 h	Microplate reader (UV/Vis)	
 Tendrils	SLE, reflux method	50% EtOH, 60 °C, 30 min	LC-MS/MS	Phenolic acids: gallic acid, protocatechuic acid, caffeic acid, ellagic acid, caftaric acid Flavonols: rutin, quercetin-3-O-glucuronide Organic acids: fumaric acid, citric acid
	SLE, reflux method	70% EtOH, 60 °C, 20 h	HPLC-DAD	
 Leaves	SLE, reflux method	50% EtOH, 60 °C, 30 min	LC-MS/MS	Flavones: quercetin, kaempferol Anthocyanins: anthocyanidins, procyanidins Flavonols: quercetol Glycoside flavonoids: hyperoside, isoquercitrin, quercitrin Flavonols: catechin, gallic acid, epigallocatechin Stilbenes: <i>trans</i> -resveratrol
	SLE, kinetic maceration	Water, 25 min	LC/MS-MS UV/Vis-LC-DAD	
	UAE	20–60% EtOH, 30–70 °C, 5–55 min solid:liquid ratio (1:10–1:30)	HPLC, UV/Vis	
	Thermomaceration (skins, seeds, leaves canes), DoE	Grape must, 20–60 °C, 0–24 h	HPLC-DAD LC-MS/MS	
 Canes	OH, conventional heating	45% EtOH, 80 °C, 20–90 min	UHPLC-UV/Vis	Flavonols: (+)-catechin, (-)-epicatechin Phenolic acids: caffeic acid, <i>trans-p</i> -coumaric acid, <i>trans</i> -caftaric acid, gallic acid, syringic acid Stilbenes: <i>trans</i> -resveratrol Minerals: K, Ca, Fe, Mg, P, Zn
	SLE	60% EtOH, 80 °C, 30 min	HPLC-DAD	
	SLE, SLDE, MAE, PLE	Water, SLE 100 °C, 15–60 min SLDE 25–27 °C, 8 bar, MAE 100 °C, 5–15 min, PLE 30–100 °C, 50–100 bar, 10–30 min	HPLC-DAD-MS HS-SBSE-GC-MS	

SLE—Συμβατική εκχύλιση στερεού—υγρού, HAE—Εκχύλιση στερεού—υγρού με υπερήχους, EA— Εκχύλιση με τη βοήθεια ενζύμων, PEF—ηλεκτρικό πεδίο παλμού, SAS—Υπερκρίσιμη διαδικασία αντιδιαλύτη, Τεχνολογία μικροκυμάτων MAE, HVED—Ηλεκτρική εκκένωση υψηλής τάσης, ηλεκτρικό πεδίο PEF επεξεργασία, SPE— Εκχύλιση στερεάς φάσης, PHWE— Εκχύλιση ζεστού νερού υπό πίεση, ASE— Εκχύλιση επιταχυνόμενης διαλύτη, PLE— Εκχύλιση υγρού υπό πίεση, OH—Ωμική θέρμανση, SLDE—δυναμική εκχύλιση στερεού—υγρού, DoE—Σχεδιασμός πειραμάτων, EtOH—Ethan HPLC—Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, DAD—Ανίχνευση διάταξης διόδων, MS—φασματομετρία μάζας, ανίχνευση UV/Vis—UV/Vis, UHPLC—Υγρή χρωματογραφία εξαιρετικά υψηλής απόδοσης, LC MS—Υγρή χρωματογραφία διαδοχική φασματομετρία μάζας RPHPLC, -Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης φάσης, απορροφητική εκχύλιση ράβδου ανάδευσης HS-SBSE Headspace

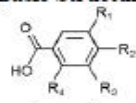
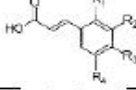

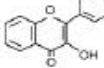
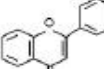
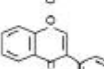
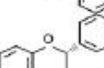
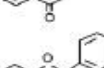
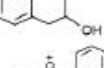
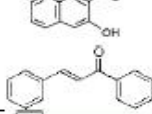


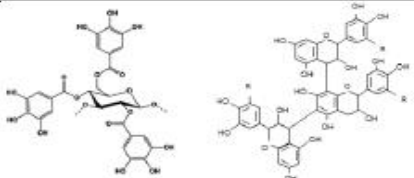
Πηγή: Bogdan et al., 2020

2.3.1 Απλές φαινόλες

Στις απλές φαινόλες που συναντάει κανείς στο κρασί ανήκουν κυρίως τα φαινολικά οξέα, τα οποία πάνω στον φαινολικό δακτύλιο φέρουν μία ομάδα καρβοξυλικού οξέος (-

COOH). Μπορεί να υπάρχουν στα φυτά σε ελεύθερες και δεσμευμένες μορφές. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στα υδροξυκινναμωμικά οξέα (hydro cinnamic acids) και υδροξυβενζοϊκά οξέα (hydroxybenzoic acids). Τα υδροξυβενζοϊκά οξέα έχουν κοινή τη δομή C6-C1 και τα υδροξυκινναμικά οξέα έχουν αρωματικές ενώσεις με πλευρική αλυσίδα τριών άνθρακα (C6-C3). Τα διαφορετικά φαινολικά οξέα διαφέρουν ως προς τον αριθμό και τη θέση των ομάδων υδροξυλίου και μεθοξυλίου που συνδέονται με τον αρωματικό δακτύλιο (Soto et al., 2015 - Beres et al., 2017). Στον πίνακα 2.2 διακρίνονται οι χημικοί τύποι των κυριότερων κατηγοριών φαινολικών ενώσεων, τόσο για τις απλές φαινόλες όσο και για τις πολυφαινόλες.

Πίνακας 2.2 : Βασική σκελετική δομή και χημικοί τύποι φαινολικών ενώσεων σταφυλιού

Class	Subclass	Basic Skeleton	Basic Structure
Phenolic acids	Hydroxybenzoic acids	C6-C1	
	Hydroxycinnamic acids	C6-C3	
Coumarins	–	C6-C3	
Flavonoids	Flavonols	C6-C3-C6	
	Flavones	C6-C3-C6	
	Isoflavones	C6-C3-C6	
	Flavanones	C6-C3-C6	
	Flavanols	C6-C3-C6	
	Anthocyanins	C6-C3-C6	
	Chalcones	C15	
Stilbenes	–	C6-C2-C6	
Lignans	–	(C6-C3) ₂	
Tannins	–	(C6-C3-C6) _n	

Πηγή: Soto et al., 2015

2.3.2 Πολυφαινόλες

Οι πολυφαινόλες είναι ουσίες που έχουν περισσότερες από μία φαινολικές υδροξυλομάδες συνδεδεμένες με ένα ή περισσότερα συστήματα βενζολικών δακτυλίων. Παράγονται στο φυτό σε μικρές ποσότητες ως δευτερογενείς μεταβολίτες (Maluf et al. 2018).

Οι πολυφαινόλες αποτελούν ισχυρά αντιοξειδωτικά των σταφυλιών και αποτρέπουν τη δημιουργία των ελεύθερων ριζών που είναι και υπεύθυνες για την γήρανση του δέρματος. Η ρεσβερατρόλη βρίσκεται στο φλοιό των σταφυλιών, κυρίως των κόκκινων, και έχει αντιοξειδωτική και αντιγηραντική δράση ενώ προσδίδει στο δέρμα λάμψη, φωτεινότητα νεανική όψη και σύσφιξη.

Μία από τις βασικότερες ομάδες πολυφαινολών είναι τα φλαβονοειδή. Η δομή τους αποτελείται από 15 άτομα άνθρακα (C6–C3–C6). Ο αρωματικός δακτύλιος A προέρχεται από την οδό οξικού/μηλονικού και ο δακτύλιος B προέρχεται από φαινυλαλανίνη μέσω της οδού σικιμικού. Οι παραλλαγές στα πρότυπα υποκατάστασης του δακτυλίου C (οξυγόνωση, αλκυλίωση, γλυκοζυλίωση, ακυλίωση ή θείωση) έχουν ως αποτέλεσμα 13 κατηγορίες φλαβονοειδών, οι οποίες περιλαμβάνουν κατηγορίες ενώσεων όπως φλαβόνες, στις οποίες ανήκει η κουερσεΐνη (quercetin), οι ισοφλαβόνες, οι ανθοκυανιδίνες, τα στυλβένια στα οποία ανήκει η ρεσβερατρόλη (resveratrol) και οι κατεχίνες, όπως η επιγαλλοκατεχίνη 3 γαλλική (epigallocatechin-3-gallate ή EGCG) (Sato et al., 2015 - Maluf et al. 2018).

Οι ανθοκυανίνες είναι οι κύριες χρωστικές ουσίες των ερυθρών σταφυλιών και βρίσκονται στον φλοιό του σταφυλιού. Είναι ουσίες που μετασχηματίζονται χημικά υπό την επίδραση ορισμένων παραγόντων, όπως το φως, η θερμοκρασία, η παρουσία οξυγόνου, το pH και τα μεταλλικά ιόντα. Οι κυριότερες ανθοκυανίνες στο σταφύλι είναι οι 3-O-γλυκοσίδες της μαλβιδίνης, της πετουινιδίνης, της κυανιδίνης, της πεονιδίνης και της δελφινιδίνης. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από την ποικιλία, την ωριμότητα του καρπού, τις κλιματικές συνθήκες (Beres et al., 2017)

Οι φλαβανό-3-όλες, στις οποίες ανήκουν οι προανθοκυανιδίνες και οι κατεχίνες, είναι η πιο κοινή ομάδα φλαβονοειδών στην ανθρώπινη διατροφή και απαντώνται εύκολα στα φρούτα και τα λαχανικά. Συμμετέχουν στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του κρασιού, αλλά μία σημαντική ποσότητα παραμένει στα υπολείμματα οινοποίησης. Η υψηλότερη συγκέντρωση αυτών των ενώσεων βρίσκεται στα γίγαρτα, αλλά

υπάρχουν και στον φλοιό σταφυλιού. Ωστόσο, τα γίγαρτα και οι φλοιοί έχουν διαφορετικές συνθέσεις флаβονολών,. Για παράδειγμα, στον φλοιό περιέχονται κατεχίνες, γαλλοκατεχίνες και προανθοκυανιδίνες, ενώ στα γίγαρτα περιέχονται μόνο κατεχίνες και προκυανιδίνες (Beres et al., 2017)

Οι флаβονόλες προέρχονται από το ίδιο βιοσυνθετικό μονοπάτι που παράγει ανθοκυανίνες και συμπυκνωμένες τανίνες στα σταφύλια. Προσδίδουν σταθερότητα στη χρωματική μορφή των ανθοκυανινών, αλλάζοντας ή αυξάνοντας την ένταση του χρώματος (Beres et al., 2017)

Τα στιλβένια είναι φυτοαλεξίνες που απαντώνται σε βρώσιμα φυτά, ειδικά στα σταφύλια. Η πιο σημαντική ένωση που ανήκει στα στιλβένια είναι η ρεσβερατρόλη. Η ποσότητά της ποικίλλει ανάλογα με το στάδιο ωρίμανσης και την ποικιλία σταφυλιού. Επίσης, σημαντικά στιλβένια των σταφυλιών είναι η ρεσβερατρόλη-3-O-β-D-γλυκοκυρανοσίδη, η cis και η trans ρεσβερατρόλη, η πικεατανόλη και τα διμερή της ρεσβερατρόλης, καθώς υπάρχουν και ορισμένες γλυκοζυλιωμένες και ισομερείς μορφές της (Beres et al., 2017)

Οι λιγνάνες σχηματίζονται από δύο μονάδες φαινυλοπροπανίου, οι οποίες βρίσκονται συνήθως σε φρούτα, σπόρους, δημητριακά, δέντρα και λαχανικά. Η σεκοϊσολαρικεσινόλη (secoisolariciresinol) και η ματαιρεσινόλη (matairesinol) ήταν οι πρώτες φυτικές λιγνάνες που εντοπίστηκαν και αργότερα η πινορεσινόλη (pinogresinol), η λαρισρεσινόλη (lariciresinol) και άλλες (Soto et al., 2015).

Οι τανίνες είναι φαινολικές ενώσεις μοριακού βάρους μεταξύ 500 και 3000 D και μπορούν να υποδιαιρεθούν σε: υδρολυόμενες, εστέρες γαλλικού οξέος (γαλλο- και ελλαγιταννίνες), συμπυκνωμένες τανίνες επίσης γνωστή ως προανθοκυανιδίνες, πολυμερή πολυυδροξυφλαβανόλης, και φλωροταννίνες, που βρίσκονται στα καφέ φύκια (Soto et al., 2015).

2.4 Λιπαρά οξέα



Εικόνα 2.1: Γιγαρτέλαιο ως εμπορεύσιμο προϊόν

Πηγή εικόνας:aroma-eshop.com

Σχετικά με το γιγαρτέλαιο, η ποικιλία της *vitis vinifera* είναι ένα είδος σταφυλιού που καλλιεργείται ευρέως σε εύκρατες περιοχές. Είναι εγγενής σε μέρη της Ευρώπης, της Ασίας και της Αφρικής. Το λάδι από τους σπόρους του *vitis vinifera* αποτελείται από περίπου 46-74% * λινελαϊκό οξύ, 14-44% *ελαϊκό οξύ, 7-10% *παλμιτικό οξύ και 4-6% *στεατικό οξύ.

*Λινελαϊκό οξύ, Linoleic Acid:

Είναι ένα πολυακόρεστο ωμέγα 6 λιπαρό οξύ. Ο οργανισμός μας έχει την ικανότητα να παράγει όλα τα λιπαρά οξέα που χρειάζεται εκτός από δυο: το λινελαϊκό οξύ και το α-λινελαϊκό οξύ. Αυτά θα πρέπει να τα λαμβάνει από τις τροφές και συγκεκριμένα από φυτικά έλαια. Στην κοσμετολογία το λινελαϊκό λαμβάνεται από δυο συγγενικά φυτά της τάξης των Αστεροειδών το Κάρθαμο και τον Ηλίανθο.

Το λινελαϊκό οξύ ενισχύει τις φυσικές άμυνες των κυττάρων της επιδερμίδας, ενισχύει τον μεταβολισμό τους και διεγείρει τη μικροκυκλοφορία. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στα καλλυντικά ως αντιφλεγμονώδες και ενυδατικό συστατικό, σε προϊόντα ανάπλασης και θρέψης της ώριμης επιδερμίδας και σε συνθέσεις για τη καταπολέμηση της λιπαρότητας και της ακμής. Τέλος, το λινελαϊκό οξύ περιέχουν πολλά σαμπουάν ,

κοντίσιονερ και μάσκες για μαλλιά ταλαιπωρημένα από τεχνικές εργασίες και για το ευαίσθητο τριχωτό καθώς και αγωγές κατά τις τριχόπτωσης. Το λινελαϊκό οξύ κατατάσσεται στα ασφαλή συστατικά για καλλυντική χρήση. (skingurus.gr)

***Παλμιτικό οξύ** ανήκει στα κορεσμένα λιπαρά οξέα και έχει μαλακτικές ιδιότητες. Διατηρεί την επιδερμίδα ενυδατωμένη ενισχύοντας τον φραγμό της και εμποδίζοντας την απώλεια του νερού. Τα οφέλη τους λοιπόν πολλά καθώς την διατηρούν απαλή ενυδατωμένη και λεία. (karmoofbeauty.gr 28 Απριλίου 2020)

***Στεατικό οξύ** χρησιμοποιείται κυρίως ως παράγοντας αντοχής στις κρέμες και ως σταθεροποιητής στα γαλακτώματα. Η μορφή του μοιάζει με νιφάδες και η οσμή του είναι χαρακτηριστική. Χρησιμοποιείται για τη παρασκευή κεριών αλλά και στα καλλυντικά ως παράγοντας αντοχής σε κρέμες ή σε για τη παρασκευή stick, αφρών ξυρίσματος και κηραλοιφών. Διαλύεται στην ελαιώδη φάση από θέρμανση και συνήθως χρησιμοποιείται σε ποσοστά 2-10 %. (peppaspharmacy.gr)

***Ελαϊκό οξύ** είναι το κύριο οξύ του ελαιόλαδου, οι λαοί της Μεσογείου από νωρίς έχουν αναγνωρίσει τα οφέλη του ως καλλωπιστικό προϊόν για σώμα δέρμα και μαλλιά.

Το Ελαϊκό οξύ είναι το κύριο λιπαρό οξύ του ελαιόλαδου είναι ένα μονοακόρεστο λιπαρό οξύ που ανήκει στην κατηγορία των ωμέγα λιπαρών οξέων. Είναι πολύ σημαντικό για το κόσμο της ομορφιάς καθώς έχει σπουδαίες κοσμετολογικές ιδιότητες. Θρέφει και μαλακώνει την επιδερμίδα ενώ έχει την ιδιότητα να διεισδύει βαθιά μέσα στο δέρμα και να το διατηρεί ενυδατωμένο, είναι πολύτιμο κυρίως για τις κρέμες κατά της γήρανσης του δέρματος καθώς βοηθά και στην ανανέωση της επιδερμίδας. Έτσι χρησιμοποιείται σε προϊόντα για την επούλωση εγκαυμάτων κ.α. Ακόμα το Ελαϊκό οξύ περιέχει βιταμίνη Α και Β-καροτένιο, ουσίες οι οποίες προστατεύουν την επιδερμίδα από όλο το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, μειώνοντας την ευαισθησία στον ήλιο.(karmoofbeauty.gr 28 Απριλίου 2020)



Εικόνα 2.2: Γίγαρτα στο σταφύλι

Πηγή εικόνας:dspace.aua.gr

Τα προαναφερόμενα οξέα προσδίδουν το καθένα από αυτά εφόσον αυτά συμπεριλαμβάνονται μέσα στο γιγαρτέλαιο και το κάνουν ένα τόσο σημαντικό προϊόν για τη χρήση του στο κόσμο της κοσμετολογίας.

3. ΔΡΑΣΗ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΩΝ

2.1 Γενικά

Οι φυτικές δραστικές ενώσεις κερδίζουν αυξημένη δημοτικότητα ως συστατικά καλλυντικών, καθώς μπορούν να προστατεύσουν και να θεραπεύσουν το δέρμα. Σε σύγκριση με τα συνθετικά καλλυντικά προϊόντα, τα φυτικά προϊόντα είναι ήπια και βιοδιασπώμενα και έχουν βιολογικές και θεραπευτικές δραστηριότητες. Η χρήση καλλυντικών, με τα πλεονεκτήματα των καλλυντικών και των φαρμακευτικών προϊόντων, έχει αυξηθεί δραστικά τα τελευταία χρόνια για την περιποίηση του δέρματος, τη βελτίωση της εμφάνισης του δέρματος και τη θεραπεία πολλών δερματολογικών παθήσεων (Soto et al., 2015)

Ο καταναλωτής από τα σύγχρονα καλλυντικά απαιτεί πολυλειτουργικότητα, ασφάλεια και αποτελεσματικότητα. Το γεγονός ότι ορισμένα μόρια έχουν επιβεβαιωμένα βιολογική δράση, δεν είναι επαρκές για να θεωρηθεί ένα καλλυντικό αποδεκτό και καινοτόμο. Η βιοδιαθεσιμότητα και η διαπερατότητα του δέρματος είναι περιοριστικοί παράγοντες για την καλλυντική χρήση πολλών πιθανών δραστικών ουσιών (Malinowska et al., 2020).

3.2 Αντιοξειδωτική δράση καλλυντικών από απόβλητα οινοποίησης

Το δέρμα αποτελεί μία διεπαφή, μία επιφάνεια όπου συνδέει και επιτρέπει την επικοινωνία του ανθρώπινου σώματος και του περιβάλλοντος. Το δέρμα έχει ένα σύνθετο ενδογενές αντιοξειδωτικό σύστημα που το προστατεύει από οξειδωτική βλάβη, συμπεριλαμβανομένων των μη ενζυματικών (ασκορβικό οξύ, τοκοφερόλη, ουβικινόλη και γλουταθειόνη) και ενζυματικών αντιοξειδωτικών (καταλάση, υπεροξειδική δισμουτάση, αναγωγή θειορεδοξίνης, υπεροξειδάση γλουταθειόνης και γλουταθειόνη) μεταξύ προοξειδωτικού και αντιοξειδωτικού. Ωστόσο, η φυσική δεξαμενή αντιοξειδωτικών μπορεί να τεθεί σε κίνδυνο από το οξειδωτικό στρες που προκαλείται από διάφορες πηγές,

συμπεριλαμβανομένης της υπεριώδους ακτινοβολίας και των ρύπων. Η παρουσία περίσσειας ελεύθερων ριζών οδηγεί σε απώλεια της κυτταρικής ακεραιότητας, λόγω τροποποίησης του DNA και μη φυσιολογικής έκφρασης των κυτταρικών γονιδίων, προκαλώντας αύξηση των μεταλλοπρωτεϊνών της ουσίας, η οποία είναι υπεύθυνη για την αποικοδόμηση της πρωτεΐνης της εξωκυτταρικής μήτρας, προκαλώντας σχηματισμό ρυτίδων και μεταστάσεις, καθώς και υπεροξειδωση των λιπαρών οξέων εντός της φωσφολιπιδικής δομής της κυτταρικής μεμβράνης (Soto et al., 2015)

Η έκθεση του δέρματος σε ενδογενές και εξωγενές περιβάλλον ταυτόχρονα μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό ελεύθερων ριζών. Αν ο σχηματισμός ελεύθερων ριζών υπερβεί την αποβολή τους από το αντιοξειδωτικό αμυντικό σύστημα του οργανισμού, τότε ξεκινάει μία διαδικασία γνωστή ως οξειδωτικό στρες (Maluf et al., 2018).

Οι ελεύθερες ρίζες έχουν την τάση να δημιουργούν βλάβες στα μόρια και τις κυτταρικές δομές, γεγονός που μπορεί να επιφέρει αλλαγή στην φυσιολογική λειτουργία των κυττάρων. Κατά συνέπεια να οδηγήσει σε γήρανση του δέρματος, που δεν σχετίζεται άμεσα με την ηλικία του ατόμου. Έτσι, οι αντιοξειδωτικές ουσίες σε ένα καλλυντικό έχουν διπλό ρόλο: λειτουργούν ως συντηρητικά για το καλλυντικό αλλά ταυτόχρονα προστατεύουν το δέρμα από οξειδωτικές διεργασίες (Maluf et al., 2018).

Υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για την ανακάλυψη φυσικών αντιοξειδωτικών συστατικών που μπορούν να αντικαταστήσουν μερικά ή ολικά συνθετικά αντιοξειδωτικά, για τα οποία έχει αναφερθεί ότι είναι επιβλαβή καθώς παρουσιάζουν τοξικολογική δραστηριότητα (Maluf et al., 2018).

Η αντιοξειδωτική δράση ενός καλλυντικού είναι αποτέλεσμα της συνεργικής δράσης ενός συνόλου δραστικών ουσιών που περιέχει. Η περιεκτικότητα σε φαινόλες συσχετίζεται με την αντιοξειδωτική του ικανότητα, ενώ το προφίλ του εκχυλίσματος πολυφαινόλων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα (Maluf et al., 2018). Οι Rockenbach et al. (2011) διερεύνησαν την περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις και την αντιοξειδωτική δράση των γιγάρτων και του φλοιού διαφορετικών ποικιλιών σταφυλιών προερχόμενα από την Βραζιλία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπήρχε μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στα γίγαρτα παρά στους φλοιούς, σε όλες τις ποικιλίες σταφυλιού και υπήρχε καλή συσχέτιση της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων και της αντιοξειδωτικής δράσης. Επίσης, παρατηρήθηκε διαφορετικό κλάσμα φαινολικών ενώσεων στα γίγαρτα και στους φλοιούς. Τα γίγαρτα ήταν πλούσια σε φλαβανόλες και ολιγομερείς και πολυμερείς ενώσεις

με υψηλή αντιοξειδωτική δράση, ενώ οι φλοιοί ήταν πλούσιοι σε ανθοκυανίνες (Rockenbach et al., 2011).

Σε μελέτη των Gouvinghas & Barros (2021) φαινολικές ενώσεις απομονώθηκαν από τα υποπροϊόντα οινοποιείου, συγκεκριμένα από στελέχη σταφυλιού, πυρήνα και οινολάσπες δύο ποικιλιών σταφυλιού του *Vitis vinifera* L. (Sousão και Tinta Barroca), οι οποίες καλλιεργούνταν στην ίδια γεωγραφική τοποθεσία. Στη συνέχεια αξιολογήθηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών ενώσεων που απομονώθηκαν. Η ικανότητα δέσμευσης ελεύθερων ριζών προσδιορίστηκε με φασματοφωτομετρικές μεθόδους ABTS και DPPH, ενώ με τη μέθοδο FRAP μετρήθηκε η αντιοξειδωτική ισχύς του σιδήρου των εκχυλισμάτων των υποπροϊόντων του οινοποιείου. Παρατηρήθηκε ότι οι οινολάσπες και τα στελέχη σταφυλιού παρουσίασαν την υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων και την υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα για την ποικιλία Tinta Barroca, ενώ ο πυρήνας των σταφυλιών παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές αυτών των παραμέτρων για την ποικιλία Sousão, καταδεικνύοντας την υψηλή επίδραση η ποικιλία έχει στο ολικό φαινολικό περιεχόμενο. Επιπλέον, οι οινολάσπες φάνηκαν ότι ήταν το οινοποιητικό υποπροϊόν με τη χαμηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα και περιεκτικότητα σε φαινολικές ουσίες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα υποπροϊόντα φάνηκε ότι είναι μια πλούσια πηγή φαινολικών ενώσεων με υψηλές αντιοξειδωτικές ικανότητες που αποκαλύπτουν ενδιαφέρον για τη βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών (Gouvinghas & Barros, 2021).

Ένας σημαντικός αριθμός μελετών έχουν διεξαχθεί με σκοπό την απομόνωση φαινολικών ουσιών από τα απόβλητα οινοποίησης και την αξιολόγηση της δράσης των απομονωμένων φαινολικών ουσιών στα κύτταρα του δέρματος. Ορισμένες από αυτές τις μελέτες έχουν δείξει δράση έναντι της ελαστάσης, της υαλουρονιδάσης και της αντι-MMP-1, υποδηλώνοντας ότι αυτές οι ενώσεις μπορεί να εμφανίζουν αντιγηραντικές επιδράσεις. Η προεπεξεργασία των κερατινοκυττάρων με πολυφαινόλες προκαλεί μείωση του ενδοκυτταρικού σχηματισμού ROS που προκαλείται από τις υπεριώδεις (UV) ακτίνες Β. Ο συνδυασμός αντιοξειδωτικών που συνήθως υπάρχουν στα φυσικά προϊόντα είναι πιο αποτελεσματικός λόγω της συνεργιστικής δράσης που παράγεται. Έτσι, τα σκευάσματα που περιέχουν περισσότερα από ένα αντιοξειδωτικά είναι ανώτερα, λόγω της συνέργειας τους και του γεγονότος ότι προστατεύουν τα κύτταρα σε διαφορετικά στρώματα του δέρματος (Maluf et al., 2018).

3.3 Απολεπιστική δράση από απόβλητα οινοποίησης

Ο πυρήνας σταφυλιών μπορεί να είναι μια φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική λύση για καλλυντικά προϊόντα, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοδιασπώμενο απολεπιστικό συστατικό. Τα συνθετικά πολυμερή σωματίδια πολυαιθυλενίου (PE), πολυπροπυλενίου (PP), μεθακρυλικού πολυμεθυλεστερά (PMMA) και τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET) χρησιμοποιούνται ευρέως ως απολεπιστικοί παράγοντες. Αυτά τα μικροπλαστικά δεν αφαιρούνται με συμβατική διαδικασία επεξεργασίας νερού και μπορεί να είναι επιβλαβή για τον ωκεανό και το υδάτινο περιβάλλον. Έτσι, πολλές χώρες έχουν ήδη απαγορεύσει τη χρήση τους και η τάση της βιομηχανίας καλλυντικών είναι να χρησιμοποιεί φιλικές προς το περιβάλλον πρώτες ύλες όπως σπόρους καρπούς (Maluf et al., 2018).

3.4 Καθαρισμός επιδερμίδας

Τα προϊόντα – καλλυντικά που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του δέρματος στοχεύουν στην απομάκρυνση ρύπων, μακιγιάζ, ιδρώτα και άλλων χημικών ουσιών που έχουν επικαθίσει στην επιδερμίδα.

Όταν χρησιμοποιείται σε καλλυντικά και προϊόντα φροντίδας το υδρογονωμένο λάδι αμπέλου λειτουργεί ως παράγοντας περιποίησης δέρματος-μαλακτικό και μη υδατικός παράγοντας αύξησης του ιξώδους, ενώ από την άλλη πλευρά το λάδι του σταφυλιού με πρόσθετο νάτριο λειτουργεί ως επιφανειοδραστικό-καθαριστικό καθώς και ως επιφανειοδραστικό-γαλάκτωμα. (cosmeticsinfo.org)

- επιφανειοδραστικό-καθαριστικό, αυτά τα προϊόντα που εμπεριέχουν μέσα τους αυτήν την ουσία καθαρίζουν το δέρμα και τα μαλλιά βοηθώντας το νερό να αναμειχθεί με λάδι και βρωμιά, ώστε να ξεπλυθούν.
- επιφανειοδραστικό-γαλάκτωμα, αυτά τα προϊόντα βοηθούν στο σχηματισμό γαλακτωμάτων μειώνοντας την επιφανειακή τάση των ουσιών που πρόκειται να γαλακτωματοποιηθούν. (cosmeticsinfo.org)

3.5 Λεύκανση/ αποχρωματισμός επιδερμίδας

Στον πυρήνα του σταφυλιού, αλλά και στις κληματίδες περιέχεται σημαντική ποσότητα Ε-ρεσβερατρόλης. Η ρεσβερατρόλη θεωρείται ότι ασκεί αντιγηραντική επίδραση στο δέρμα και αποτελεί μία ένωση με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την κοσμητολογία. Ουσιαστικά προκαλεί αναστολή της τυροσινάσης, ενός ενζύμου το οποίο σχετίζεται με τη μελάγχρωση του δέρματος. Η διαδικασία της μελάγχρωσης του δέρματος σχετίζεται με την παρουσία δύο καστανών χρωστικών ουσιών, της μελανίνης (melanin) και της λιποφουσκίνη (lipofuscin), οι οποίες όταν κατανέμονται μη φυσιολογικά στο δέρμα σε αυξημένη ποσότητα δημιουργούν σκουρόχρωμες κηλίδες. Η μελανίνη σχηματίζεται στα μελανοκύτταρα από την επίδραση του ενζύμου τυροσινάσης στην τυροσίνη και ο φυσιολογικός της ρόλος στο δέρμα είναι να ρυθμίζει τη βιοσύνθεση της βιταμίνης D3 και να προστατεύει το δέρμα από τα ηλιακά εγκαύματα και από την εμφάνιση όγκων. Σε υπερβολική ποσότητα, συσσωρεύεται στην επιφάνεια του δέρματος δημιουργώντας κηλίδες. Σε αυτές τις περιπτώσεις η εφαρμογή ρεσβερατρόλης, η οποία δρα ως αναστολέας της τυροσινάσης, οδηγεί σε μείωση της παραγόμενης μελανίνης, άρα και σε αποχρωματισμό του δέρματος (Malinowska et al., 2020).

3.6 Αντιγηραντική δράση – ανάπλαση κυττάρων

Το δέρμα παρέχει προστασία από το εξωτερικό περιβάλλον. Βοηθά στη διατήρηση της ισορροπίας των υγρών, ρυθμίζει τη θερμοκρασία του σώματος, προστατεύει το σώμα από τις βλαβερές επιδράσεις του ηλιακού φωτός, των μικροβίων και των χημικών. Η δομή του δέρματος μπορεί να ταξινομηθεί ευρέως σε τρία στρώματα: επιδερμίδα, χόριο και υποδερμίδα. Τα δύο πρώτα στρώματα έχουν πάχος περίπου 0,07-0,12 mm και 1-4 mm αντίστοιχα. Το δικτυωτό χόριο, η κάτω περιοχή του χορίου αποτελείται από ίνες κολλαγόνου και ελαστίνης (διαμέτρου 0,3-3 μm). Λόγω εξωτερικών και εσωτερικών αιτιών, οι ίνες κολλαγόνου και οι ελαστικές ίνες που υπάρχουν στον δερματικό ιστό του δέρματος τροποποιούνται ή καταστρέφονται, γεγονός που οδηγεί σε σχηματισμό ρυτίδων και

χαλάρωση του δέρματος, επειδή η μείωση της ελαστικότητας του δέρματος είναι μια από τις κύριες αιτίες της γήρανση του δέρματος (Rafique & Shah, 2019).

Η γήρανση του δέρματος είναι μια από τις πολύπλοκες βιολογικές διαδικασίες. Η γήρανση του δέρματος ταξινομείται σε ενδογενή και εξωγενή γήρανση του δέρματος. Η ενδογενής γήρανση αναγνωρίζεται επίσης ως φυσική γήρανση και εμφανίζεται με την πάροδο του χρόνου. Πρόκειται για μία αναπόφευκτη διαδικασία που συνοδεύεται από βαθιές γενετικές αλλαγές. Χαρακτηρίζεται επίσης από λεπτές ρυτίδες, τραχύτητα, ξηρότητα, χαλάρωση και λέπτυνση της επιδερμίδας. Η εξωτερική γήρανση, η οποία συχνά αναφέρεται ως φωτογήρανση, προκαλείται λόγω της έκθεσης του δέρματος σε περιβαλλοντικούς παράγοντες που προκαλούν οξειδωτική βλάβη στο δέρμα. Η υπερμελάγχρωση χαρακτηρίζεται από ξηρό και τραχύ δέρμα καθώς και από βαθιές ρυτίδες. Περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως ο καπνός του τσιγάρου, η ατμοσφαιρική ρύπανση, η έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία και το όζον συμβάλλουν στην πρόωρη γήρανση του δέρματος (Rafique & Shah, 2019).

Η επιβράδυνση των διαδικασιών γήρανσης του δέρματος μπορεί να συμβεί μέσω της ενεργοποίησης των φυσικών μηχανισμών επιδιόρθωσης των κυττάρων, όπως για παράδειγμα με την ενεργοποίηση της σιρτουίνης (sirtuin). Οι σιρτουίνες είναι ένζυμα τα οποία είναι υπεύθυνα για τη μακροζωία των κυττάρων. Οι σιρτουίνες κανονικά ρυθμίζονται σε επίπεδο μεταγραφής, μετάφρασης, σταθερότητας πρωτεΐνης και οξείδωσης από φυσικούς αναστολείς όπως το νικοτιναμίδιο. Οι σιρτουίνες θηλαστικών όπως η σιρτουίνη 1 (SIRT1), δρουν ως ρυθμιστές μεταγραφής για τους επιλεγμένους υποδοχείς και τις πρωτεΐνες επιδιόρθωσης του DNA. Ελέγχουν επίσης τον ενεργειακό μεταβολισμό, την επιβίωση των κυττάρων, την επισκευή του DNA, την αναγέννηση των ιστών, τους μηχανισμούς φλεγμονής καθώς και τη νευρωνική σηματοδότηση. Η Ε-ρεσβερατρόλη και τα παράγωγά της στα υπολείμματα αμπελοουργίας και οινοποίησης ενεργοποιούν τη δράση της σιρτουίνης και επιτρέπουν τη χρήση αυτού του φυσικού συστατικού στη βιομηχανία καλλυντικών ως αποτελεσματικό αντιγηραντικό παράγοντα (Malinowska et al., 2020).

Οι Rafique & Shah (2019) μελέτησαν την αντιγηραντική δράση ενός γαλακτώματος που δημιούργησαν νερού σε λάδι (W/O) με 3% εκχύλισμα γιγάρτων σταφυλιού σε σύγκριση με έναν μάρτυρα – βάση. Η βάση και το γαλάκτωμα αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασίες 8°C ±0,1°C, 25°C ±0,1°C, 40°C ±0,1°C και σχετική υγρασία

75% για χρονικό διάστημα 12 εβδομάδων με σκοπό να αξιολογηθεί η φυσικοχημική τους σταθερότητα. Για τον έλεγχο της αντιγηραντικής ικανότητας του γαλακτώματος και της ασφάλειας της σύνθεσης που περιέχει εκχύλισμα γιγάρτων σταφυλιού, προσδιορίστηκαν διάφορες δερματικές παράμετροι όπως το επίπεδο υγρασίας, η τιμή pH, η περιεκτικότητα σε σμήγμα, το μέσο μέγεθος πόρων, η ελαστικότητα και η τραχύτητα με τη χρήση μη επεμβατικών βιοφυσικών τεχνικών. Τόσο η βάση όσο και το σκεύασμα εφαρμόστηκαν στα μάγουλα 20 υγιών γυναικών μεταξύ 28-58 ετών για μια περίοδο 12 εβδομάδων. Οι συμμετέχοντες απάντησαν επίσης σε ένα προσχηματισμένο ερωτηματολόγιο για να αξιολογήσουν την απόδοση του προϊόντος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το προϊόν αυξάνει σημαντικά την υγρασία, την ελαστικότητα και την απαλότητα του δέρματος. Επιπλέον, το προϊόν μειώνει επίσης την τραχύτητα του δέρματος και τα μέσα μεγέθη πόρων σημαντικά, ενώ η βάση δείχνει ασήμαντο αποτέλεσμα. Κατά συνέπεια, το εκχύλισμα γιγάρτων σταφυλιού παρουσιάζει αντιγηραντική δράση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τη βιομηχανία καλλυντικών.

3.7 Προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία

Τα αυξημένα επίπεδα υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της γης και η υπερβολική έκθεση του δέρματος έχουν συμβάλει σε έναν αυξανόμενο αριθμό διαταραχών που σχετίζονται με το δέρμα. Ανάλογα με το μήκος κύματος η ακτινοβολία UV ταξινομείται σε UVA (320–400 nm), UVB (280–320 nm) και UVC (200–280 nm). Η ακτινοβολία UVA (συνήθως >90% της συνολικής ακτινοβολίας UV που φτάνει στην επιφάνεια της γης) μπορεί να διεισδύσει βαθύτερα στην επιδερμίδα και το χόριο, να προκαλέσει τη δημιουργία αντιδραστικών ειδών οξυγόνου (ROS) και μετά από χρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει πρόωρη φωτογήρανση του δέρματος. Η ακτινοβολία UVB (4%-5% της συνολικής ακτινοβολίας UV) μπορεί να διεισδύσει στο στρώμα της επιδερμίδας και να προκαλέσει δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις. Η ακτινοβολία UVC απορροφάται πλήρως από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και το όζον (Soto et al., 2015).

Οι βλαβερές συνέπειες της υπεριώδους ακτινοβολίας περιλαμβάνουν ερύθημα, οίδημα, υπερμελάγχρωση, φωτογήρανση και καρκίνο του δέρματος [23]. Η μελανίνη μπορεί να απορροφήσει τις ακτίνες UV και προστατεύει τα κύτταρα του δέρματος από τις

βλαβερές συνέπειες της έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία. Εάν η ποσότητα της παραγόμενης μελανίνης δεν είναι επαρκής, μπορεί να προκληθεί ηλιακό έγκαυμα. Για την προστασία του δέρματος από την υπεριώδη ακτινοβολία έχει προταθεί τοπική εφαρμογή ενεργών μορίων που απορροφούν ή ανακλούν την υπεριώδη ακτινοβολία. Υπάρχει μια παγκόσμια τάση ανάπτυξης χημικών αντηλιακών με υψηλή προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία, καθώς η συχνότητα εμφάνισης καρκίνου του δέρματος έχει αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες. Οι ενώσεις που απαντώνται στη φύση έχουν κερδίσει μεγάλη προσοχή, καθώς οι περισσότερες εμφανίζουν αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις και ανοσοτροποποιητικές ιδιότητες, οι οποίες παρέχουν περαιτέρω προστασία έναντι των καταστροφικών επιπτώσεων της έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία (Soto et al., 2015).

Τα σταφύλια και τα παράγωγα προϊόντα και τα υποπροϊόντα συγκαταλέγονται στις φυσικές πηγές με πιθανές ιδιότητες φωτοπροστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία και έχουν ληφθεί υπόψη για φυτικά καλλυντικά σκευάσματα. Η τοπική εφαρμογή της ρεσβερατρόλης σε άτριχα ποντίκια SKH-1 πριν από την έκθεση σε ακτινοβολία UVB είχε ως αποτέλεσμα σημαντικές αναστολές του οιδήματος του δέρματος που προκαλείται από την UVB, της φλεγμονής και της υπεροξειδωσίας των λιπιδίων στο δέρμα. Το στυλβενσοειδές ρεσβερατρόλη και το φλαβονοειδές κερσετίνη εξασθενούν τις αποκρίσεις των επιδερμικών κερατινοκυττάρων που εκτίθενται σε φυσιολογικά σχετική δόση προσομοίωσης της ηλιακής ακτινοβολίας UV (Soto et al., 2015).

3.8 Αντιφλεγμονώδης δράση

Η φλεγμονή είναι μια προστατευτική απόκριση των ιστών έναντι κυτταρικού τραυματισμού, ερεθισμού, εισβολών παθογόνων και χρησιμεύει ως μηχανισμός για την εξάλειψη των κατεστραμμένων και νεκρωτικών κυττάρων. Διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες στρες μπορεί να προκαλέσουν φλεγμονή. Υπό κανονικές φυσιολογικές συνθήκες, μια σύντομη περίοδος οξείας φλεγμονής μπορεί να υπερνικήσει τις αρνητικές επιπτώσεις στον τραυματισμένο ιστό. Ωστόσο, εάν η φλεγμονή παραταθεί, μπορεί να αναπτυχθεί χρόνια φλεγμονή (Soto et al., 2015).

Οι πολυφαινόλες σταφυλιού μειώνουν τη χρόνια φλεγμονή είτε με τη ρύθμιση των φλεγμονωδών οδών είτε με τη μείωση των επιπέδων ROS. Τα φλαβονοειδή και οι προανθοκυανιδίνες σταφυλιού μπορούν να στοχεύσουν πολλαπλές οδούς για να

ξεπεράσουν τη χρόνια φλεγμονή, όντας πιο αποτελεσματικά από ορισμένα συνθετικά φάρμακα. Ένα λυοφιλοποιημένο εκχύλισμα κρασιού, το οποίο περιέχει κυρίως φλαβονοειδή, ανθοκυανίνες, προανθοκυανιδίνες και παράγωγα υδροξυκιναμωμικού οξέος, έδειξε υψηλότερη αντιφλεγμονώδη δράση σε σύγκριση με την ινδομεθακίνη. Τα φαινυλοπροπανοειδή φυτικής προέλευσης μπορούν να ρυθμίσουν διαφορετικές μοριακές οδούς που εμπλέκονται στις φλεγμονώδεις αποκρίσεις στα ανθρώπινα κύτταρα που προκαλούνται από διαφορετικά προφλεγμονώδη ερεθίσματα. Οι προανθοκυανιδίνες στους σπόρους του σταφυλιού έχουν υψηλή αντιφλεγμονώδη δράση, επειδή καθαρίζουν τις ελεύθερες ρίζες, εμποδίζουν την υπεροξειδωση των λιπιδίων και αναστέλλουν τον σχηματισμό προφλεγμονωδών κυτοκινών (Soto et al., 2015)

3.9 Αντιμικροβιακή δράση

Οι αλοιφές και οι καλλυντικές θεραπείες που περιέχουν πολυφαινόλες σταφυλιού έχουν χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα για τη θεραπεία και την πρόληψη ορισμένων δερματικών παθήσεων. Μεταξύ των οργανικών ενώσεων που παράγονται από τα σταφύλια ως άμυνα έναντι εισβολέων φυτοπαθογόνων είναι πολυάριθμες φαινολικές ενώσεις, δραστικές και κατά των ανθρώπινων παθογόνων. Τα κρασιά και τα υποπροϊόντα οινοποιίας και ορισμένα από τα βιοενεργά συστατικά τους είναι αποτελεσματικά έναντι των τροφιμογενών, ιατρικών και στοματικών παθογόνων βακτηρίων. Παρατηρήθηκαν δόσοεξαρτώμενες αντιβακτηριακές δράσεις των εκχυλισμάτων σπόρων έναντι ορισμένων παθογόνων βακτηρίων που προκαλούν αλλοίωση, συμπεριλαμβανομένων των *Aeromonas hydrophila*, *Bacillus cereus*, *Enterobacter aerogenes*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *E. coli O157:H7*, *Klebsiella pneumogorisaus*, *Pseugiomogonissaus*, *Pseumobacinomateraus*, *Pseudomonas fluorescens*, *Salmonella enteritidis*, *S. typhimurium*, *Staphylococcus aureus* και *Yersinia enterocolitica*. Επίσης, τα εκχυλίσματα σε ποσοστό 0,5%-1% είχαν βακτηριοστατική δράση και σε 2,5%-5% είχαν βακτηριοκτόνο δράση έναντι του *E. coli O157:H7* [56]. Οι ανασταλτικές επιδράσεις των εκχυλισμάτων σπόρων σταφυλιού στον σχηματισμό βιοφίλμ είναι δόσοεξαρτώμενες και η επίδραση είναι διαφορετική έναντι διαφορετικών βακτηρίων. Οι χαμηλότερες αποδόσεις που βρέθηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του εκχυλίσματος προκλήθηκαν από την κακή του απόδοση στο νερό. Προϊόντα που προέρχονταν από πυρήνα χωρίς γίγαρτα έδειξαν βακτηριοκτόνα αποτελέσματα έναντι των ολικών αερόβιων

μεσόφιλων βακτηρίων και βακτηρίων γαλακτικού οξέος και ανέστειλαν τα *Enterobacteriaceae* και το προϊόν που προέρχεται από ολόκληρα οινοποιεία παρουσίαζε βακτηριοστατική δράση έναντι αυτών των μικροοργανισμών. Τα εκχυλίσματα σπόρων σταφυλιού ήταν δραστικά έναντι των φυτικών κυττάρων και των σπορίων του *Alicyclobacillus acidoterrestris* και κατά της *Listeria monocytogenes*. Εκχυλίσματα κρασιού χωρίς αλκοόλ και εκχυλίσματα από πυρηνέλαιο, ζυμωμένους σπόρους και δέρμα έχουν δείξει ανασταλτική δράση κατά του *Candida albicans*. Η αντιμυκητιακή δράση των προϊόντων σταφυλιού τα έκανε ελκυστικά για την ενσωμάτωσή τους σε καλλυντικά περιποίησης δέρματος, ιδιαίτερα αυτά από σπόρους σταφυλιού, τα οποία είναι ενεργά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις και μπορεί να είναι χρήσιμα και οικονομικά εφικτά ως αντιβακτηριδακοί παράγοντες (Soto et al., 2015).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Κατά την αμπελοκαλλιέργεια και την οινοποιητική διαδικασία παράγονται σημαντικές ποσότητες υγρών και στερεών αποβλήτων. Η εκμετάλλευσή τους για την ανάκτηση βιοδραστικών ουσιών αποτελεί απαίτηση της εποχής. Οι βιοδραστικές ενώσεις που απομονώνονται από τον πυρήνα, τα στέμφυλα, τα γίγαρτα των σταφυλιών, καθώς και από τους βόστρυχους, τους έλικες και τις κληματίδες της αμπέλου *Vitis Vinifera* είναι σημαντικές σε ποσότητα και ποιότητα και επαρκώς ασφαλή για χρήση σε καλλυντικά προϊόντα. Οι κυριότερες κατηγορίες ενώσεων που χρησιμοποιούνται είναι οι φαινόλες και τα λιπαρά οξέα και ο ρόλος τους είναι να προστατεύουν το δέρμα από το οξειδωτικό στρες και τη φωτογήρανση, να καθαρίζουν και να λευκαίνουν την επιδερμίδα, να βοηθούν στην ανάπλαση κυττάρων. Επίσης αναπτύσσουν αντιμικροβιακή και αντιφλεγμονώδη δράση, .

Είναι χρήσιμο να τυποποιηθεί η διαδικασία ανάκτησης βιοδραστικών ουσιών από τα υπολείμματα οινοποίησης. Μέσα από μία τυποποιημένη διαδικασία μία βιομηχανική μονάδα οινοποίησης μπορεί να ελαχιστοποιήσει την ποσότητα αποβλήτων που αποβάλλει στο περιβάλλον, ενώ παράλληλα αυξάνει τα έσοδά της. Σε περιοχές όπου τα οινοποιεία είναι μικρές επιχειρήσεις, χωρίς τους οικονομικούς πόρους και τον κατάλληλο χώρο υποδομής θα ήταν χρήσιμο να αναπτυχθούν μεγαλύτερες μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων των οινοποιείων, όπου θα δέχονται και διαχειρίζονται τα απόβλητα των μικρών επιχειρήσεων. Θα εκμεταλλεύονται τα υποπροϊόντα οινοποίησης στον μέγιστο βαθμό.

Τέλος, οι επιστημονικές έρευνες σχετικά με τη ικανότητα των υποπροϊόντων οινοποίησης να αποτελέσουν πρώτη ύλη για καλλυντικά σκευάσματα, δεν πρέπει να εγκαταλειφθούν. Θα ήταν χρήσιμο να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα και η ασφάλεια που παρουσιάζουν αν συνδυαστούν και με βιοδραστικά συστατικά που έχουν ανακτηθεί από διαφορετικές φυτικές πηγές που είναι άφθονες στην ελληνική φύση, όπως για παράδειγμα είναι ουσίες από το τσάι βουνού, το χαμομήλι, το φασκόμηλο, το θυμάρι, το ρόδι.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Άρθρα σε επιστημονικά περιοδικά

1. Abreu, J., Quintino, I., Pascoal, G., Postinger, B., Cadena, R., Teodoro, A. Antioxidant capacity, phenolic compound content and sensory properties of cookies produced from organic grape peel (*Vitis labrusca*) flour. *International Journal of Food Science & Technology*. **2019**. 54 (4): 1215-1224
2. Beres, C., Simas-Tosin, F., Cabezudo, I., Freitas, S.P., Iacomini, M., Mellinger-Silva, C., Cabral, L.M.C. Antioxidant dietary fibre recovery from Brazilian Pinot noir grape pomace. *Food Chemistry*. **2016**. 201: 145-152
3. Beres, C, Costa, G.N.S., Cabezudo, I., Da Silva-James, N.K., Teles, A.S.C., Cruz, A.P.G., Mellinger-Silva, C., Tonon, R.V., Cabral, L.M.C., Freitas, S.P. Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process: A review. *Waste Management*. **2017**. 68: 581-594
4. Bogdan, C., Pop, A., Iurian, S.M., Benedec, D., Moldovan, M.L. Research Advances in the Use of Bioactive Compounds from *Vitis Vinifera* By-Products in Oral Care. *Antioxidants*. **2020**.9 (96): 502
5. Carullo, G., Sciubba, F., Governa, P., Mazzotta, S., Frattaruolo, L., Grillo, G., Cappello, A.R., Gravotto, G., Di Cocco, M.E., Aiello, F. Mantonico and Pecorello Grape Seed Extracts: Chemical Characterization and Evaluation of *In Vitro* Wound-Healing and Anti-Inflammatory Activities. *Pharmaceuticals*. **2020**. 13 (5):97
6. Colombo, F., Di Lorenzo, C., Regazzoni, L., Fumagalli, m., Sangiovanni, E., De Sousa, L.P., Bavaresco, L., Tomasi, D., Bosso, A., Aldini, G., Restani, P., Dell' Agli, M. Phenolic profiles and anti-inflammatory activities of sixteen table grapes (*Vitis Vinifera* L.) varieties. *Food & Function*. **2019**. 10 (4): 1797-1807
7. Cosme, F., Pinto, T., Vilela, A. Phenolic Compounds and Antioxidant Activity in Grape Juices: A Chemical and Sensory View. *Beverages*. **2018**. 4 (1): 22
8. Da Silva Brito, T.G., Da Silva, A.P.S.A., Da Cunha, R.X., Da Fonseca, C.S.M., Da Silva Araujo, T.F., De Lima Campos, J.K., Nascimento, W.M., De Araujo, H. D.A., E Silva, J.P.R., Tavares, J.F., Dos Santos, B.S., De Menezes Lima,V.L. Anti-inflammatory, hypoglycemic,

hypolipidemic and analgesic activities of *Plinia cauliflora* (Mart.) Kausel (Brazilian grape) epicarp. *Journal of Ethnopharmacology*. 2021. 268:113611

9. Denny, C., Lazarini, J.G., Franchin, M., Melo, P.S., Pereira, G.E., Massarioli, A.P., Moreno, I.A.M., Paschoal, J.A.R., Alencar, S.M., Rosalen, P.L. Bioprospection of Petit Verdot grape pomace as a source of anti-inflammatory compounds. *Journal of Functional Foods*. **2014**. 8: 292-300

10. Gouvinhas, I. & Barros, A. Winery By-Products as Source of Bioactive Compounds for Pharmaceutical and Cosmetic Industries. In: *Innovation in the Food Sector through the Valorization of Food and Agro-Food By Products*. **2021**: 1-11

11. Harbeoui, H., Hichami, A., Wannas, W.A., Lemput, J., Tounsi, S., Khan, N.A. Anti-inflammatory effect of grape (*Vitis vinifera* L.) seed extract through the downregulation of NF-kB and MARK pathways in LPS-induced RAW264.7 macrophages. *South African Journal of Botany*. **2019**. 125: 1-8

12. Jabenhdar, S.K., Aghjehdeshlagh, F.M., Navidshad, B., Mahdavi, A., Staji, H. In vitro Antimicrobial Effect of Phenolic Extracts and Resistant Starch on *Escherichia coli*, *Streptococcus* spp., *Bifidobacterium* and *Lactobacillus* spp. *Kafkas Universitesi Veteriner Fakultesi Dergisi*. **2019**. 25 (2): 137-146

13. Kalli, E., Lappa, I., Bouchagier, P., Tarantilis, P.A., Skotti, E. Novel application and industrial exploitation of winery by- products. *Bioresources and Bioprocessing*. **2018**, 5 :46

14. Korokina L., V., Pokrovskii, M.V., Kochkarova, I.S., Pokopeiko, O.N., Povetkin, S.V. Investigation of Allergenic and Mutagenic Effects of Phenolic Compound, an Arignase-2 Inhibitor. *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*. **2021**. 4 (3): 301-307

15. Lebedynets, O.V., Kovalenko, Sv.M., Breusova, S.V. Marketing research of the contemporary market of pharmaceuticals based on wine. *Viskin farmacii*. **2019**. 1 (97): 33-38

16. Malinowska, M.A., Billet, K., Drouet, S., Munsch, T., Ulubayir, M., Tungmunnithum, D., Giglioli-Guivarc'h, N., Hano, C., Lanoue, A. Grape Cane Extracts as Multifunctional Rejuvenating Cosmetic Ingredient: Evaluation of Sirtuin Activity, Tyrosinase Inhibition and Bioavailability Potential. *Molecules*. **2020**. 25: 2203

17. Maluf, D.F., Goncalves, M.M., D'Angelo, R.W.O, Girassol, A.B., Tulio, A.P., Pupo, Y.M., Farago, P.V. Cytoprotection of Antioxidant Biocompounds from Grape Pomace: Further Exfoliant Phytoactive Ingredients for Cosmetic Products. *Cosmetics*. **2018**. 5 (3), 46

18. Marzulli, G., Magrone, T., Vonghia, L., Kaneko, M., Takimoto, H., Kumazawa, Y., Jirillo, E. Immunomodulating and Anti-Allergic Effects of Negroamaro and Koschu Vitis Vinifera *Fermented Grape Marc (FGM)*. **2014**. 20 (6): 864-868
19. Memar, M.Y., Adibkia, K., Farajnia, S., Kafil, H.S., Yekani, M., Alizadeh, N., Ghotaslou, R. The grape seed extract: a natural antimicrobial agent against different pathogens. *Reviews in Medical Microbiology*. **2019**. 30 (3): 173-82
20. Munoz-Bernal, O.A., Croria-Oliveros, A.J., De la Rosa, L., Rodrigo-G., J., Del Rocio Martinez-Ruiz, N., Sayago-Ayerdi, S.G., Alvarez- Parrilla, E. Cardioprotective effect of red wine and grape pomace. *Food Research International*. **2021**. 140: 110069
21. Naddafi, M., Eghbal, M.A., Khansari, G., Sattari, M.R., Azarmi, Y., Samadi, M., Mehrizi, A.A. Sensing of oxidative stress biomarkers: The cardioprotective effect of taurine & grape seed extract against the poisoning induced by an agricultural pesticide aluminum phosphide. *Chemosphere*. **2022**. 287 (3): 132245
22. Ozturk, B & Sengyn, I.Y. Bioactive, Physicochemical and Antimicrobial Properties of Koruk (Unripe Grape, Vitis Vinifera L.) Products. *Turkish Journal of Agriculture – Food Science and Technology*. **2021**. 9 (8): 1537-1544
23. Pessato, T.B., De Morais, F.P.R., De Carvalho, N.C., Figueira, A.C.M., Fernandes, L.G.R., Zollner, R.L., Netto, F.M. Protein structure modification and allergenic properties of whey proteins upon interaction with tea and coffee phenolic compounds. *Journal of Functional Foods*. **2018**. 51: 121-129
24. Pintac, D., Majkic, T, Torovic, L, Orcic, D., Beara, I., Simin, N., Mimica-Dukic, N., Lesjak, M., Solvent selection for efficient extraction of bioactive compounds from grape pomace. *Industrial Crops and Products*. **2018**. 111: 379-390
25. Rafique, M. & Shah, S.N.H. Anti-Ageing Potential of a Cream (W/O Emulsion) Containing Grape Seed Extract (GSE): Formulation and in vivo Evaluation of Effectiveness Using Non-Invasive Biophysical Technique. *Journal of Clinical & Experimental Dermatology Research*. **2019**. 10 (4): 1-9
26. Ribeiro, L.F., Ribani, R.H., Stafussa, A.P., Makara, C.N., Branco, I.G., Maciel, G.M., Haminiuk, C.W.I. Exploratory analysis of bioactive compounds and antioxidant potential of grape (Vitis vinifera) Pomace. *Acta scientiarum Technology*. **2022**. 44 (1): e56934
27. Rockenbach, I.I., Gonzaga, L.V., Rizelio, V.M., Goncalves, A.E.S.S., Genovese, M.I., Fett, R. Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin extracts of red grape

(*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) pomace from Brazilian winemaking. *Food Research International*. **2011**. 44 (4): 897-901

28. Squillaci, G., Zannella, C., Carbone, V., Minasi, P., Folliero, V., Stelitano, D., La Cara, F., Galdiero, M., Franci, G., Morana, Al. Grape Canes from Typical Cultivars of Campania (Southern Italy) as a Source of High-Value Bioactive Compounds: Phenolic Profile, Antioxidant and Antimicrobial Activities. *Molecules*. **2021**. 26 (9): 2746

29. Soto, M.L., Falque, E., Dominguez, H. Relevance of Natural Phenolics from Grape and Derivative Products in the Formulation of Cosmetics. *Cosmetics*. **2015**, 2: 259-276

Κεφάλαιο από βιβλίο

1. Gouvinhas, I. & Barros, A. Winery By-Products as Source of Bioactive Compounds for Pharmaceutical and Cosmetic Industries. In the book: Innovation in the Food Sector through the Valorization of Food and Agro-Food By -Products. 2021: 1-11

Άρθρο στον Τύπο

1. Λυβιάκης Γ. (2012). Επεξεργασία αποβλήτων οινοποιείων. Άρθρο στην εφημερίδα «Χανιώτικα Νέα». Χανιά. 27/01/2012. Διατίθεται στο διαδίκτυο [28/02/2022]: <https://www.haniotika-nea.gr/88253-epeksergasia-apoblitwn-oinopoieiwn/>