



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

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Διερεύνηση μεταβολών στο φάσμα FTIR σε οίνους με διαφορετικές
συγκεντρώσεις τανινών.**

Κανελλοπούλου – Στάμου Καλλιόπη

ΑΜ: 18685072

Πρίλλο Ελένη

ΑΜ: 18685020

Επιβλέπουσα: Μπασαλέκου Μαριάνθη

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2023



**UNIVERSITY OF WEST ATTICA
SCHOOL OF FOOD SCIENCE
DEPARTMENT OF WINE, VINE AND BEVERAGE SCIENCES**

BACHELOR THESIS

**Examination of spectral changes in wines with various tannin
concentrations.**

Kanellopoulou – Stamou Kalliopi

RN: 18685072

Prillo Eleni

RN: 18685020

Supervisor: Basalekou Marianthi

ATHENS, FEBRUARY 2023



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

ΔΗΛΩΣΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

**Οι υπογράφοντες δηλώνουν ότι έχουν εξετάσει την διπλωματική εργασία
με τίτλο:**

**<< Διερεύνηση μεταβολών στο φάσμα FTIR σε οίνους με διαφορετικές
συγκεντρώσεις τανινών >>**

και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή

Ψηφιακή Υπογραφή επιβλέποντα καθηγητή (1^ο Μέλους Επιτροπής)	
Ψηφιακή Υπογραφή καθηγητή (2^ο Μέλους Επιτροπής)	
Ψηφιακή Υπογραφή καθηγητή (3^ο Μέλους Επιτροπής)	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογράφουσα Κανελλοπούλου Στάμου Καλλιόπη του Βίκτωρος, με αριθμό μητρώου 18586072 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστημών Οίνου Αμπέλου και Ποτών, δηλώνω υπεύθυνα ότι: «Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής 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 μένα 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». Επιθυμώ την απαγόρευση πρόσβασης στο πλήρες κείμενο της εργασίας μου μέχρι και έπειτα από αίτηση μου στη Βιβλιοθήκη και έγκριση του επιβλέποντα καθηγητή*

Η Δηλούσα

Καλλιόπη Κανελλοπούλου Στάμου



Η κάτωθι υπογράφουσα Πρίλλο Ελένη του Αρτούρ, με αριθμό μητρώου 18685020 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών, δηλώνω υπεύθυνα ότι: «Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής 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 μένα 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». Επιθυμώ την απαγόρευση πρόσβασης στο πλήρες κείμενο της εργασίας μου μέχρι και έπειτα από αίτηση μου στη Βιβλιοθήκη και έγκριση του επιβλέποντα καθηγητή*

Η Δηλούσα

Ελένη Πρίλλο



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι τανίνες είναι οι βασικότερες πολυφαινόλες που συναντώνται στους οίνους, κυρίως στους ερυθρούς αλλά είναι παρούσες και στους λευκούς. Η ανάλυση τους είναι σημαντική διότι συμβάλλουν στην διαμόρφωση διαφόρων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των οίνων, όπως χρώμα, γεύση και αίσθηση στόματος. Παρουσιάζουν, επίσης, αντιοξειδωτική δράση και συμβάλλουν και στην παλαίωση. Συνεπώς, απαιτείται ένας γρήγορος και αποτελεσματικός τρόπος για την πραγματοποίηση των αναλύσεων. Μια μέθοδος που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και έχει ήδη βρει εφαρμογή στον τομέα της οινολογίας είναι η χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR). Η FTIR προσφέρει την δυνατότητα ταχέων και υψηλούς ακρίβειας αναλύσεων πολλών συστατικών ταυτόχρονα χωρίς να απαιτείται κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία και χωρίς τοξικά απόβλητα. Στη συγκεκριμένη έρευνα έγινε μια προσπάθεια διερεύνησης της δυνατότητας χρήσης FTIR φασματοσκοπίας σε οίνους ερυθρούς και λευκούς με διαφορετικές συγκεντρώσεις τανινών. Σκοπός ήταν ο έλεγχος καταλληλότητας χρήσεως της FTIR για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης τανινών σε οίνους. Οι αναλύσεις έγιναν στην περιοχή MIR ($4000 - 400\text{cm}^{-1}$) και οι κορυφές για τα ενδιαφερόμενα συστατικά βρισκόνταν στην περιοχή αποτυπώματος $1800-900\text{cm}^{-1}$. Τα φάσματα των δειγμάτων συγκρίθηκαν μεταξύ τους και βρέθηκαν οι κορυφές απορρόφησης που συνδέονται με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις τανινών. Τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά για την χρήση της FTIR στην ανάλυση τανινών.

Λέξεις Κλειδιά: Τανίνες, Πολυφαινόλες, FTIR, Φασματοσκοπία Υπερύθρου, Οίνος

ABSTRACT

Tannins are the most important polyphenols that are found in wines, mostly in red ones, but they can be found in white ones as well. The analysis of these compounds is significant because they contribute to the formation of various organoleptic characteristics of wine, such as the color, taste and mouthfeel. They also present an antioxidant capacity and they play an important role during the ageing process. Therefore, a fast and productive method is needed for carrying out the analysis. One method that has been developing lately and has already been used in the oenology sector is the use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). FTIR offers the opportunity for a fast and highly accurate analysis of more than one compound simultaneously without need of previous preparation or toxic waste. On this research an attempt was made to investigate the use of FTIR spectroscopy in wines, both red and white, with different concentrations on tannins. The purpose of this research was to check whether this method is suitable to determine the concentration of tannins in wines. The analysis was carried out in the MIR region ($4000-400\text{cm}^{-1}$) and the peaks for the analyzed compounds were found in the fingerprint region: $1800-900\text{cm}^{-1}$. The spectra of the samples were then compared between them and the peaks corresponding to the different concentration of tannins were found. The results obtained are very promising for the use of FTIR in tannins analysis.

Keywords: Tannins, Polyphenols, FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Wine

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
ABSTRACT	vi
1. Εισαγωγή και Σκοπός Εργασίας	5
1.1. Ανάλυση Πολυφαινολών με FTIR.....	5
1.2. Σκοπός Εργασίας.....	6
2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	7
2.1. Φαινολικά Συστατικά Οίνου: Ανθοκυάνες και Τανίνες	7
2.2. FTIR Φασματοσκοπία.....	10
2.3. Χρήση FTIR Φασματοσκοπίας στην ανάλυση οίνων	13
2.4. Χρήση FTIR Φασματοσκοπίας στην ανάλυση τανινών.....	16
2.5. Γαλλικό Οξύ και Κατεχίνη.....	18
3. Υλικά και Μέθοδοι	20
3.1. Δείγματα Οίνου	20
3.2. Ανάλυση με FTIR	21
3.3. Επεξεργασία δεδομένων με OMNIC	21
3.3.1. Ανάλυση Φασμάτων	21
4. Αποτελέσματα και Συζήτηση	22
4.1. Γαλλικό Οξύ	24
4.2. Κατεχίνη.....	32
4.3. Τανίνες γιγάρτων και φλοιών.....	38
4.3.1. Τανίνες Γιγάρτων Ξινόμαυρο 1 και Ξινόμαυρο 2	38
4.3.2. Τανίνες Φλοιού	44
4.4. Ανάλυση Φασμάτων με Διακύμανση.....	48
4.4.1. Διακύμανση Γαλλικού Οξέος	48
4.4.2. Διακύμανση Κατεχίνης.....	54
4.4.3. Διακύμανση Δειγμάτων με τανίνες από φλοιούς και γίγαρτα	59
5. Συμπεράσματα	69
6. Βιβλιογραφία	70

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3.1.1. Δείγματα προς ανάλυση.....	81
---	----

Συντμήσεις, ακρωνύμια, σύμβολα και ορισμοί

°C: Βαθμοί Κελσίου

IR: Infrared

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

FTMIR: Fourier Transform Mid-Infrared Spectroscopy

NIR: Near Infrared

MIR: Mid-Infrared

FIR: Far Infrared Spectroscopy

UV: Ultra Violet

UV-Vis: Ultra Violet Visible Spectroscopy

pH: ενεργή οξύτητα

BSA: Bovine Serum Albumin

HPLC: High Performance liquid chromatography

C-18: Άνθρακας 18

ATR: Attenuated total reflectance

C-H: Δεσμός άνθρακα – υδρογόνο

OH: Υδροξύλιο

C-O: Δεσμός άνθρακα-οξυγόνου

C-C: Δεσμός άνθρακα – άνθρακα

C-N: Δεσμός άνθρακα- άζωτο

C=O: Διπλός δεσμός άνθρακα – οξυγόνο

C=C: Διπλός δεσμός άνθρακα- άνθρακα

CO₂: Διοξείδιο του άνθρακα

Rblank: Τυφλό δείγμα ερυθρού οίνου

RGal4: Δείγμα ερυθρού οίνου με 4g/L γαλλικού οξέος

RGal8: Δείγμα ερυθρού οίνου με 8g/L γαλλικού οξέος

RKat2: Δείγμα ερυθρού οίνου με 2g/L κατεχίνης

RKat4: Δείγμα ερυθρού οίνου με 4g/L κατεχίνης

RKat8: Δείγμα ερυθρού οίνου με 8g/L κατεχίνης

Rgigval4: Δείγμα ερυθρού οίνου με 4g/L τανινών γιγάρτων Ξινόμαυρο 1

Rgigval8: Δείγμα ερυθρού οίνου με 8g/L τανινών γιγάρτων Ξινόμαυρο 1

Rgigx4: Δείγμα ερυθρού οίνου με 4g/L τανινών γιγάρτων Ξινόμαυρο 2

Rgigx8: Δείγμα ερυθρού οίνου με 8g/L τανινών γιγάρτων Ξινόμαυρο 2

Rskinx4: Δείγμα ερυθρού οίνου με 4g/L τανινών φλοιού

Rskinx8: Δείγμα ερυθρού οίνου με 8g/L τανινών φλοιού

Wblank:Τυφλό δείγμα λευκού οίνου

WGal4: Δείγμα λευκού οίνου με 4g/L γαλλικού οξέος

WGal8: Δείγμα λευκού οίνου με 8g/L γαλλικού οξέος

WKat2: Δείγμα λευκού οίνου με 2g/L κατεχίνης

WKat4: Δείγμα λευκού οίνου με 4g/L κατεχίνης

WKat8: Δείγμα λευκού οίνου με 8g/L κατεχίνης

Wgigval4: Δείγμα λευκού οίνου με 4g/L τανινών γιγάρτων Ξινόμαυρο 1

Wgigval8: Δείγμα λευκού οίνου με 8g/L τανινών γιγάρτων Ξινόμαυρο 1

Wgigx4: Δείγμα λευκού οίνου με 4g/L τανινών γιγάρτων Ξινόμαυρο 2

Wgigx8: Δείγμα λευκού οίνου με 8g/L τανινών γιγάρτων Ξινόμαυρο 2

Wskinx4: Δείγμα λευκού οίνου με 4g/L τανινών φλοιού

Wskinx8: Δείγμα λευκού οίνου με 8g/L τανινών φλοιού

1. Εισαγωγή και σκοπός εργασίας

Σκοπός της συγκεκριμένης έρευνας ήταν η διερεύνηση μεταβολών στο φάσμα FTIR σε οίνους με διαφορετικές συγκεντρώσεις τανινών.

Αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε λευκό και ερυθρό οίνο, με κύριο στόχο την ανάλυση των πολυφαινολών, που αποτελούν βασικό συστατικό του οίνου και συμβάλλουν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του (χρώμα, αρώματα και γεύση). Εξαιτίας της σημασίας τους στον οίνο, υπάρχει ανάγκη για ταχείες και πράσινες μεθόδους για την ανάλυση των συστατικών αυτών.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής έγινε μια προσπάθεια χρήσης μιας, σχετικά καινούριας αναλυτικής μεθόδου στην ανάλυση οίνων, λευκών και ερυθρών, για τον προσδιορισμό πολυφαινολών, και ειδικότερα τανινών: γαλλικού οξέος και κατεχίνης.

1.1. Ανάλυση Πολυφαινολών με FTIR

Οι πολυφαινόλες των οίνων, ανθοκυάνες και τανίνες πιο συγκεκριμένα, είναι βασικά συστατικά τους και επηρεάζουν κατά πολύ τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Η ανάλυση τους είναι πολύ σημαντική, τόσο για τον προσδιορισμό της ποιότητας του οίνου, όσο και για την παρακολούθηση της παλαίωσης, ή λόγω της αντιοξειδωτικής ικανότητας που παρουσιάζουν. Γενικότερα, είναι πολύ σημαντικά συστατικά η μελέτη των οποίων είναι βασική.

Η FTIR έχει ήδη εφαρμοστεί για την πραγματοποίηση αναλύσεων σε μια πληθώρα από συστατικά του οίνου, όπως η αιθανόλη. Έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες και για τον προσδιορισμό πολυφαινολών, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Αυτό κυρίως διότι βρίσκονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από άλλες ουσίες, όπως η αναφερόμενη αιθανόλη, το οποίο κάνει την ανάλυση λίγο πιο δύσκολη. Παρόλα αυτά έχει αναπτυχθεί ένα ενδιαφέρον για την χρήση της για ακριβώς αυτόν το σκοπό .

Στην συγκεκριμένη έρευνα έγινε μια προσπάθεια ανάλυσης οίνων, λευκών και ερυθρών, με διαφορετικές συγκεντρώσεις τανινών και ανθοκυανών με FTIR καθώς είναι μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της μεθόδου, που ακόμη δεν έχει ερευνηθεί στο μέγιστο δυνατό και που προσφέρει την δυνατότητα γρήγορου και ακριβούς προσδιορισμού των συστατικών αυτών. Σε καθημερινή βάση, μπορεί να κάνει πιο εύκολο τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των πολυφαινολών και τον προσδιορισμό της επίδρασης αυτών σε βασικά χαρακτηριστικά του οίνου, όπως χρώμα, γεύση, αίσθηση στόματος, αντιοξειδωτική ικανότητα και άλλα. Θα μπορούσε, επίσης, να συμβάλει και στην παρακολούθηση της παλαίωσης των οίνων μέσα από αυτά ή στον προσδιορισμό της γνησιότητας ενός οίνου, εντοπίζοντας εάν έχουν γίνει εξωτερικές προσθήκες πολυφαινολών.

1.2. Σκοπός Εργασίας

Ο σκοπός την συγκεκριμένης έρευνας ήταν γενικά να προσδιοριστεί κατά πόσο η χρήση του FTIR είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό τανινών. Πιο συγκεκριμένα, η εργασία επικεντρώθηκε στο γαλλικό οξύ και την κατεχίνη, που είναι οι βασικότερες εκ των τανινών. Έγινε μια προσπάθεια σύγκρισης της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων αυτών των συστατικών, σε λευκό και ερυθρό οίνο, και σύγκριση μεταξύ των διαφόρων δειγμάτων μέσα από τα φάσματα του FTIR που προκύπτουν λόγω των δονήσεων που προκαλούν οι διάφοροι δεσμοί που χαρακτηρίζουν τα συστατικά του οίνου.

Συνοπτικά, η ερώτηση ήταν εάν με την χρήση αυτού του FT-IR μπορούν να εντοπιστούν οι πολυφαινόλες των οίνων, σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά και να βρεθεί εάν υπάρχουν διαφορές στο ίδιο κρασί όπου έχει προστεθεί η ίδια ουσία (γαλλικό οξύ ή κατεχίνη) αλλά σε διαφορετική συγκέντρωση, άρα να ερευνηθεί και πόσο ευαίσθητη είναι η μέθοδος στον εντοπισμό διαφορών συγκεντρώσεων.

2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1. Φαινολικά Συστατικά Οίνου: Ανθοκυάνες και Τανίνες

Μια από τις κύριες ομάδες συστατικών στους οίνους είναι τα φαινολικά συστατικά που στους ερυθρούς οίνους είναι υπεύθυνα για το χρώμα, την λιπαρότητα της γεύσης και άλλα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, κυρίως στυπτικότητα και πικράδα. Πέραν αυτού, είναι ισχυρά αντιοξειδωτικά που έχουν ευνοϊκή δράση στην ανθρώπινη υγεία. (Ivic et al., 2022; Τσακίρης, 2017, Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί. Τσακίρης, Οινολογία, έρευνα & εφαρμογές) Οι ποσότητες των φαινολικών εξαρτώνται από την ποικιλία καθώς και τον χρόνο τρύγου και τον τρόπο οινοποίησης. Ειδικότερα επηρεάζονται από, κλίμα, έδαφος, περκασμό, ωριμότητα των σταφυλιών, θερμοκρασία, ζύμωση, παλαίωση και τρόπο αποθήκευσης, καθώς και από εξωτερικές ενέργειες, όπως για παράδειγμα η τεχνική της αντίστροφης όσμωσης. (Ivic et al., 2022; Τσακίρης, 2017; Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί, Τσακίρης, Οινολογία, έρευνα & εφαρμογές)

Η προέλευση του χρώματος στους λευκούς οίνους δεν είναι ακόμη ξεκάθαρη αλλά ενδεχομένως να οφείλεται στις πολυφαινόλες που είναι υπεύθυνες για το κιτρίνισμα του κρασιού μετά από την οξείδωσή του. (Τσακίρης, 2017, Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί) Οι φλαβονόλες, για παράδειγμα, είναι κίτρινες χρωστικές που συνεισφέρουν άμεσα στο χρώμα λευκών οίνων αλλά στους ερυθρούς επικαλύπτονται από την δράση των ανθοκυανών (Munoz et al., 2007). Άλλα σημαντικά φαινολικά που εντοπίζονται στους λευκούς οίνους, και συμμετέχουν στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, είναι τα υδροξυκινναμικά οξέα και τα υδροξυβενζοϊκά. Το κύριο φλαβονοειδές των λευκών οίνων είναι η κατεχίνη, που αποτελεί το 20% όλων των φαινολικών. (Strati et al., 2021)

Τα φαινολικά διακρίνονται σε δύο κύριες ομάδες: τα φλαβονοειδή και τα μη φλαβονοειδή. Στην πρώτη ανήκουν φλαβονόλες, ανθοκυάνες και τανίνες. (Ivic et al. 2022)

Η συγκέντρωση ανθοκυανών κυμαίνεται από 100-700mg/L στα ερυθρά και 0 mg/L στα λευκά, ενώ η συγκέντρωση των τανινών, 1-4g/L στα ερυθρά και 100 - 300mg/L στα λευκά. (Τσακίρης, 2017, Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί. Τσακίρης, Οινολογία, έρευνα & εφαρμογές)

Σύμφωνα με τους Tsiakkas et al. και He et al. η συγκέντρωση ελεύθερων ανθοκυανών νεαρών κόκκινων κρασιών κυμαίνεται στα 500mg/L και σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να φτάσει τα 2000mg/L.

Οι ανθοκυάνες είναι υδατοδιαλυτά φλαβονοειδή που παράγονται κατά τον περκασμό στον φλοιό της ρόγας και αποτελούν την κύρια πηγή κόκκινου χρώματος στους ερυθρούς οίνους. (He et al., 2012, Ju et al., 2021) Οι ανθοκυάνες του *Vitis Vinifera* είναι κυρίως μονογλυκοζίτες και οι κυριότερες είναι: η Δελφινιδίνη, Κυανιδίνη, Πετουινιδίνη, Παιονιδίνη και Μαλβιδίνη. (Ju et al., 2021, Kruger et al., 2013, Τσακίρης, 2017, Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί)

Έχουν την ιδιότητα να ενώνονται με θειώδες με αποτέλεσμα τον σχηματισμό άχρωμων ενώσεων με μερικό αποχρωματισμό των ερυθρών οίνων. Η αντίδραση όμως είναι αμφίδρομη

και το χρώμα σταδιακά επανέρχεται. Επίσης, στους ερυθρούς οίνους, δεν είναι οι μόνες υπεύθυνες για το χρώμα, δημιουργούν σύμπλοκα με τανίνες δίνοντας έγχρωμες ενώσεις. Τα σύμπλοκα αυτά συμβάλλουν στη διατήρηση της σταθερότητας του χρώματος και της δομής του οίνου. (Ju *et al.*, 2021). Συνεπώς, ενώ το χρώμα των νεαρών οίνων οφείλεται στις ανθοκυάνες, με το χρόνο αυτές μειώνονται και το χρώμα οφείλεται στις ενώσεις που δημιουργούνται μεταξύ ανθοκυανών και τανινών. Να σημειωθεί επίσης ότι, το χρώμα τους εξαρτάται από τη σύσταση του οίνου και κυρίως από το pH. (Τσακίρης, 2017, Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί. Τσακίρης, Οινολογία, έρευνα & εφαρμογές)

Οι ανθοκυάνες δεν συμμετέχουν στην αίσθηση στυπτικότητας και στην πικράδα. Είναι άοσμες και σχεδόν άγευστες αλλά μπορούν να αντιδράσουν με αρωματικά συστατικά και να επηρεάσουν τα υπόλοιπα οργανοληπτικά. (He *et al.*, 2012)

Επίσης, τα είδη και οι συγκεντρώσεις τους επηρεάζονται από το κλίμα, το έδαφος, την αμπελοκαλλιέργεια, την ποικιλία και τον βαθμό ωρίμανσης. Επιπλέον, η συγκέντρωση ανθοκυανών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ταξινόμηση ποικιλιών και, μερικές φορές, ακόμη και κλώνων (Tsiakkas *et al.*, 2020; He *et al.*, 2012; Munoz *et al.*, 2021), εφόσον φαίνεται ότι η σχέση μεταξύ μεμονωμένων ανθοκυανών, ή η ολική συγκέντρωση διαφόρων ανθοκυανών, παρουσιάζει ποικιλιακό χαρακτήρα. Βέβαια, η συγκέντρωσή τους δεν εξαρτάται μόνο από την ποικιλία αλλά και από την οινοποίηση. Και εκτός αυτού, οι μονομερείς ανθοκυάνες είναι ασταθείς και μειώνουν με τον χρόνο, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. (He *et al.*, 2012)

Από τα σταφύλια των λευκών ποικιλιών απουσιάζουν ή βρίσκονται σε ίχνη. Σε έρευνα τους, για παράδειγμα, οι Cosme *et al.* παρατήρησαν μια μικρή ποσότητα ανθοκυανών, 0,3mg/L, σε λευκούς οίνους, στην οποία μάλιστα και οφειλόταν η παρουσίαση του φαινομένου pinking.

Οι τανίνες γενικότερα μπορούν να χαρακτηριστούν ως φυτικές πολυφαινόλες που συντίθεται ως δευτερογενείς μεταβολίτες φυτών και μαζεύονται σχεδόν σε κάθε σημείο του φυτού, με την συγκέντρωσή τους να διαφέρει στα διάφορα όργανα του. (Motta *et al.*, 2020)

Οι τανίνες των σταφυλιών είναι μη πτητικές ενώσεις που βρίσκονται στην φλούδα αλλά και στα γίγαρτα τους. Οι συμπυκνωμένες τανίνες, στις οποίες αποδίδεται το σώμα των ερυθρών οίνων, προέρχονται από τον πολυμερισμό των φλαβανολών-3 (κατεχίνες) και των φλαβανοδιολών-3,4 (προανθοκυανιδινών). (Τσακίρης, 2017, Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί). Βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στους ερυθρούς οίνους σε σχέση με τους λευκούς διότι εκχυλίζονται κατά την οινοποίηση και, στην ερυθρή οινοποίηση, η επαφή μούστου με στέμφυλα διαρκεί περισσότερο από ότι στη λευκή. (Jones – Moore *et al.*, 2022)

Οι τανίνες, γενικότερα, μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: στις συμπυκνωμένες (προανθοκυανιδίνες) που αποτελούν ολιγομερή και πολυμερή φλαβανολών-3 και εντοπίζονται στην φλούδα και τα γίγαρτα, και τις υδρολυόμενες, μη φλαβονοειδείς, γαλλοτανίνες και ελλαγιτανίνες. Οι ελλαγιτανίνες μάλιστα, που προέρχονται κυρίως από το ξύλο κατά την παλαίωση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως πρόσθετες οινολογικές τανίνες, με θετική επίδραση στο άρωμα. (Pittari *et al.*, 2022; Motta *et al.*, 2020) Πιο συγκεκριμένα, οι συμπυκνωμένες τανίνες της φλούδας αποτελούνται από προκυανιδίνες και προδελφινιδίνες ενώ αυτές των γιγάρτων από προκυανιδίνες. Επίσης, οι υδρολυόμενες τανίνες έχουν

μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση με τις ελλαγιτανίνες να καταναλώνουν καλύτερα το οξυγόνο. (Vignault *et al.*, 2018)

Η κύρια ιδιότητά τους είναι ότι προκαλούν στυφή αίσθηση λόγω της ικανότητάς τους να αντιδρούν με τις πρωτεΐνες του σάλιου. Παρατηρείται ανομοιογένεια της υφής των τανινών που οφείλεται στην ποικιλία των σταφυλιών, τις κλιματολογικές συνθήκες καθώς και το είδος οινοποίησης. Για παράδειγμα, τα κρασιά άμεσης κατανάλωσης έχουν μικρά μόνο μόρια τανινών που δεν αντέχουν στην παλαίωση. Αυτό οφείλεται στο σύντομο χρόνο εκχύλισης. Σε περίπτωση οίνων που προορίζονται για παλαίωση οι τανίνες προέρχονται κυρίως από τα κουκούτσια και είναι μεγαλύτερα μόρια. (Τσακίρης, 2017, Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί). Γενικότερα, έχει παρατηρηθεί ότι η αίσθηση στυπτικότητας αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης τανινών και τον βαθμό πολυμερισμού τους. (Motta *et al.*, 2020)

Επιπλέον, δημιουργούν και τα σύμπλοκα με ανθοκυάνες που αυξάνουν την αντοχή στον αποχρωματισμό από θειώδες και συμβάλλουν στην σταθερότητα χρώματος. (Deshaies *et al.*, 2022; Smith *et al.*, 2015) Επίσης, φαίνεται πως, μέσω της έμμεσης διαδρομής όσφρησης, μπορεί να επηρεάσουν το άρωμα, προκαλώντας διαφοροποίηση στην αντίληψη αυτού. (Lyu *et al.*, 2022)

Γενικά φαίνεται να συμβάλλουν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων: στην δομή, την γεύση, το χρώμα, την στοματική αίσθηση και την παλαίωση. Παραδείγματος χάρη, τανίνες με αυξημένο μοριακό βάρος προκαλούν μεγαλύτερη στυπτικότητα ενώ αυτές με χαμηλότερο ενισχύουν την πικράδα. (Smith *et al.*, 2015) Επίσης, έχει αποδεχτεί η αντιοξειδωτική τους ικανότητα. (Jones – Moore *et al.*, 2022)

Υπάρχει μια έντονη σχέση μεταξύ των ανθοκυανών του σταφυλιού και των τανινών του οίνου. Σε πείραμά τους στην ποικιλία Shiraz, οι Kilmister *et al.* παρατήρησαν πως, ανεξάρτητα από το ποσοστό τανινών του σταφυλιού, σταφύλια με υψηλές ανθοκυάνες έδωσαν κρασιά με υψηλές τανίνες και σταφύλια με χαμηλό ποσοστό ανθοκυανών έδωσαν κρασιά με υψηλό ποσοστό τανινών. Συνεπώς, η συγκέντρωση των ανθοκυανών επηρεάζει και το χρώμα αλλά και τις τανίνες του οίνου. Άρα, η ποσότητα των ανθοκυανών και των τανινών του φρούτου, δεν είναι αντίστοιχη της ποσότητας αυτών στον οίνο που θα παραχθεί.

Αυτό είναι γεγονός, εφόσον προκαλούνται σημαντικές διαφορές κατά την οινοποίηση, άρα διαφορετικές οι τανίνες του σταφυλιού και διαφορετικές αυτές του οίνου. Οι τανίνες σταφυλιών, όπως αναφέρθηκε, είναι συμπυκνωμένες, προέρχονται κυρίως από την φλούδα και στους ερυθρούς οίνους μπορούν να φτάσουν συγκέντρωση 4g/L. Αυτές μεταβάλλονται από ζύμες, ένζυμα και ζύμωση προϊόντων, στις τανίνες οίνου, οι οποίες, μετά τη ζύμωση, συνεχίζουν να μεταβάλλονται με αποτέλεσμα την σταδιακή αλλαγή χρώματος και μείωση στυπτικότητας. (Smith *et al.*, 2015.)

2.2.FTIR Φασματοσκοπία

Η αναλυτική μέθοδος FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy δηλαδή φασματοσκοπία υπεράυθρου, έχει παρουσιάσει ένα ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια σε ό,τι

αφορά την ανάλυση οίνων. Αυτό διότι είναι μια οικονομική, γρήγορη και ακριβής μέθοδος που θα μπορούσε να χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση διαφόρων καθημερινών αναλύσεων, εξοικονομώντας έτσι χρόνο και χρήματα. Οι ιδιότητες αυτής της μεθόδου, και η σχετικά περιορισμένη εφαρμογή της (σε σχέση με τις πιο κλασικές μεθόδους) προσελκύει ενδιαφέρον για περαιτέρω διερεύνηση των δυνατοτήτων της.

Η μέθοδος ανάλυσης FTIR υπάγεται στην φασματοσκοπία ή φασματοφωτομετρία. Η φασματοφωτομετρία είναι η μελέτη του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μιας πηγής ακτινοβολίας σε ένα εύρος συχνοτήτων (Frenzel *et al.*, 2008). Η κεντρική ιδέα πίσω από την φασματοσκοπία είναι ότι το φως αποτελείται από διαφορετικά μήκη κύματος και το κάθε μήκος κύματος αντιστοιχεί σε μια διαφορετική συχνότητα. Η σημασία της φασματοσκοπίας συγκεντρώνεται στο γεγονός ότι κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα έχει ένα μοναδικό φάσμα που περιγράφεται από τις συχνότητες του φωτός που εκπέμπει ή απορροφά και εμφανίζεται στο ίδιο σημείο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος όταν το φως διαθλάται. Η φασματοφωτομετρία είναι το κλειδί στην ανακάλυψη των ατομικών ιδιοτήτων όλης της ύλης. Η ιδέα ότι κάθε ατομικό στοιχείο έχει μοναδική φασματική ταυτότητα έχει επιτρέψει τη χρήση της φασματοσκοπίας σε διαφορετικούς τομείς με διαφορετικές αναλύσεις. (McLaughlin, 2022).

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier αποτελεί μία από τις διάφορες μεθόδους φασματοσκοπίας στην φυσική. Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία, το υπέρυθρο φως (πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας) αλληλεπιδρά με την ύλη. Η αλληλεπίδραση δημιουργεί δονήσεις (αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου). Αυτές οι δονήσεις είναι το όχημα προς την ταύτιση χημικών στοιχείων από το οποίο αποτελείται το δείγμα που εξετάζεται. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για στερεά, υγρά και αέρια δείγματα. Η υπέρυθρη ακτινοβολία – ή αλλιώς υπέρυθρο φως – είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μεγαλύτερα μήκη κύματος και χαμηλότερες συχνότητες από αυτές του ορατού φωτός. Καλύπτει μία περιοχή στην κλίμακα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από 1 mm έως 750 nm, ενώ το ορατό φως εκτείνεται από 400 nm έως 700 nm (Kebukawa, 2011). Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος διακρίνεται σε τρεις περιοχές (Theophanides, 2012. « Introduction to Infrared Spectroscopy», Materials Science, Engineering and Technology, chapter 1.):

- i. Το εγγύς υπέρυθρο (NIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 0,78 μm έως 2,5 μm (ή κυματαριθμούς 14.000-4.000 cm^{-1}), μπορεί να διεγείρει επιτονικές ή αρμονικές δονήσεις.
- ii. Το μέσο υπέρυθρο (MIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 2,5 μm έως 30 μm (ή κυματαριθμούς 4.000-400 cm^{-1}), τη συσχέτιση δομής περιστροφής-δόνησης.
- iii. Το άπω υπέρυθρο (FIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 30 μm έως 300 μm (ή κυματαριθμούς 400-10 cm^{-1}), είναι το χαμηλότερο σε ενέργεια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περιστροφική φασματοσκοπία. (Jadhav *et al.*, 2013)

Στην άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR) παρέχονται πληροφορίες για τις δονήσεις βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού πλέγματος. Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μίας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε

υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Η προέλευση των απορροφήσεων στο φάσμα υπέρυθρου είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου. Για να είναι μια δονητική μετάπτωση ενεργή στην εκπομπή ή απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας θα πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω δύο κανόνες επιλογής:

1. Μόνο δονήσεις για τις οποίες ισχύει $dm/dx \neq 0$ είναι ενεργές στο IR φάσμα, όπου ο λόγος dm/dx εκφράζει τη μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου ως προς τη μεταβολή της απόστασης του διπόλου.

2. Για ένα μόριο που προσεγγίζει το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή (simple harmonic oscillator) επιτρεπτές είναι μόνο οι μεταπτώσεις εκείνες που συμβαίνουν μεταξύ γειτονικών δονητικών ενεργειακών καταστάσεων και για τις οποίες ισχύει $\Delta n = \pm 1$, όπου n είναι ακέραιος θετικός αριθμός ($n = 0, 1, 2, 3 \dots$) και καλείται δονητικός κβαντικός αριθμός (vibrational quantum number). (Κούη, Μ., Χειλάκου, Ε., Θεοδωρακέας, Π., Δρίτσα, Β., Αβδελίδης, Ν., 2015. « Μη Καταστρεπτικές και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών», κεφ. 7, σελ. 190 – 220.)

Γενικότερα, όταν τα οργανικά μόρια εκτεθούν στην υπέρυθρη ακτινοβολία, μπορούν να την απορροφήσουν και να τη μετατρέψουν σε δονήσεις μορίων. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συνίσταται από ένα ταλαντώμενο ηλεκτρικό πεδίο και ένα ταλαντώμενο μαγνητικό πεδίο, κάθετα το ένα στο άλλο. Όταν η υπέρυθρη ακτινοβολία πλήττει ένα μόριο, η ακτινοβολία θα απορροφηθεί μόνο εάν η συχνότητα της αντιστοιχεί στη συχνότητα δόνησης του μορίου. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση στο εύρος δόνησης του μορίου. Αν τα μήκη κύματος φωτός που απορροφώνται από ένα μόριο μπορούν να καθοριστούν και να αντιστοιχηθούν με μια συγκεκριμένη κίνηση, τότε είναι πιθανό να καθοριστεί τι είδους δόνηση και περιστροφή παρουσιάζει ένα μόριο. Αυτή η πληροφορία κάνει δυνατό τον καθορισμό των ειδών των δεσμών που είναι παρόντες στο μόριο. (Jadhav *et al.*, 2013; Chamberlain, 1979).

Ένα τυπικό FT-IR φασματοφωτόμετρο αποτελείται από 5 βασικά μέρη:

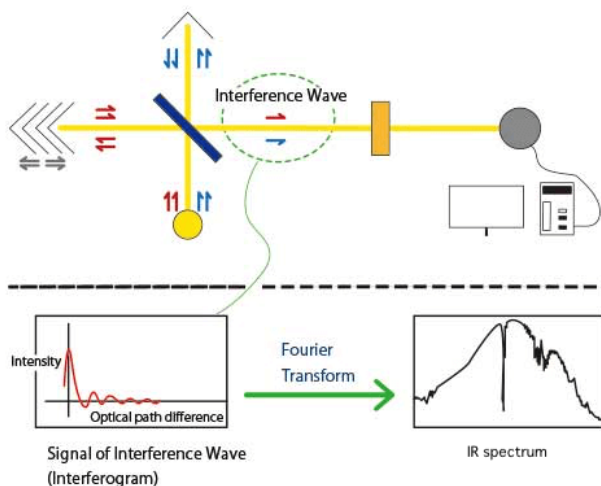
- την πηγή: υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται από την πηγή. Η δέσμη διέρχεται μέσω ανοίγματος το οποίο ελέγχει την ποσότητας της ενέργειας που θα φτάσει στο δείγμα (κι εντέλει στον ανιχνευτή).
- το συμβολόμετρο: η δέσμη εισέρχεται στο συμβολόμετρο όπου λαμβάνει χώρα η κωδικοποίηση του φάσματος δίνοντας στην έξοδο το συμβολόγραμμα.
- το δείγμα: η δέσμη ακτινοβολίας εισέρχεται στο θάλαμο του δείγματος όπου μεταδίδεται μέσω της επιφάνειας ή ανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος, ανάλογα με τον τύπο της ανάλυσης. Σε αυτό το σημείο έχουμε την απορρόφηση ενέργειας σε συγκεκριμένες συχνότητες, μοναδικές και χαρακτηριστικές για κάθε δείγμα.
- τον ανιχνευτή: Η δέσμη καταλήγει στον ανιχνευτή όπου γίνεται η τελική μέτρηση. Ο ανιχνευτής είναι ειδικά σχεδιασμένος έτσι ώστε να μετράει το ειδικό σήμα του συμβολογράμματος.

- τον υπολογιστή: το σήμα ψηφιοποιείται και λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός Fourier. Το τελικό φάσμα υπέρυθρου παραλαμβάνεται από τον αναλυτή για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων.

(UNIWA Open eClass | Σύνδεση χρήστη)

Στην δίπλα εικόνα αποικίζεται η λειτουργία ενός φασματομέτρου υπέρυθρου.

Εικόνα 2.2.1. Λειτουργία FTIR



(Principles of infrared spectroscopy (4)
Advantages of FTIR spectroscopy | JASCO
Global)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται κυρίως για την ταυτοποίηση αγνώστων καθαρών οργανικών ουσιών. Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία, η υπέρυθρη

ακτινοβολία ενός ευρύ φάσματος από μήκη κύματος περνάει μέσα από ένα ιντερφερόμετρο και μια διαφορά στα μήκη διαδρομών παρουσιάζεται στο ένα μέρος της ακτίνας φωτός. Αυτή η υπέρυθρη ακτίνα περνάει μέσα από το δείγμα, το οποίο απορροφάει ενέργεια που αντιστοιχεί σε διάφορες δονήσεις και περιστροφές δεσμών. Η ακτίνα τότε συγκεντρώνεται σε έναν ανιχνευτή και ένας υπολογιστής υπολογίζει την απορρόφηση των υπέρυθρων συχνοτήτων του δείγματος ταυτοποιώντας συστατικά και τη συγκέντρωσή τους στο δείγμα. (Gooch, 2011)

Η IR έχει εμφανή πλεονεκτήματα και για αυτό έχει πλέον κερδίσει έδαφος. Το πρώτο πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου είναι ότι είναι σχεδόν παγκόσμια. Πολλά μόρια έχουν δυνατές απορροφήσεις στο μέσο υπέρυθρο και είναι ένας από τους λόγους που μετράμε φάσματα σε αυτή την περιοχή. Πολλοί τύποι δειγμάτων συμπεριλαμβανομένων των στερεών υγρών αερίων ή στερεών σκόνης πολυμερών οργανικών ανόργανων βιολογικών υλών καθαρών ουσιών και μειγμάτων έχουν τη δυνατότητα να μετρηθούν σε φάσμα υπέρυθρου. Το δεύτερο πλεονέκτημα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι ότι τα φάσματα υπέρυθρου είναι γεμάτα πληροφορίες. Οι κορυφές δίνουν τις δομές των μορίων σε ένα δείγμα οι εντάσεις των κορυφών δίνουν τις συγκεντρώσεις των μορίων σε ένα δείγμα και το εύρος των κορυφών είναι ευαίσθητο στο χημικό matrix του δείγματος συμπεριλαμβανομένων του pH και των δεσμών υδρογόνου. Το τρίτο πλεονέκτημα είναι το ότι η μέτρηση φασμάτων υπέρυθρου είναι σχετικά εύκολη και γρήγορη. Φυσικά, η φύση του δείγματος θα επηρεάσει την ταχύτητα και την ευκολία της ανάλυσης και σίγουρα μερικά δείγματα θα είναι δυσκολότερα από άλλα, ωστόσο,

πολλά δείγματα μπορούν να έχουν μετρημένα τα φάσματα τους σε περίπου 5 λεπτά. Διυαδικά δείγματα και τεχνικές φάσματα ποιότητας μπορούν να παρθούν σε δευτερόλεπτα σε αντιδιαστολή με την αέρια και υγρή χρωματογραφία που μπορεί να πάρει 15 έως 45 λεπτά για να αναλυθεί ένα δείγμα. Το τέταρτο πλεονέκτημα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι ότι είναι σχετικά φθηνή. Η απόκτηση αέριας υγρής χρωματογραφίας κοστίζει ακριβότερα από την απόκτηση ενός τέτοιου μηχανήματος. Το πέμπτο πλεονέκτημα είναι η ευαισθησία του η οποία μετριέται με τη μικρότερη δυνατή ποσότητα δείγματος που δίνει ένα χρησιμοποιήσιμο φάσμα για ένα μέσο φασματογράφο υπέρυθρου μετασχηματισμού φουριέ δείγματα μίλι γραμμαρίων και μικρογραμμαρίων είναι κατάλληλα. (Smith, 2011)

2.3. Χρήση FTIR φασματοσκοπίας στη ανάλυση οίνων

Στον τομέα της οινολογίας είναι αναγκαία η χρήση εύκολων και γρήγορων στην εφαρμογή μεθόδων για την καθημερινή ανάλυση δειγμάτων. Μια μέθοδος που αρχίζει και χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο είναι η FTIR φασματοσκοπία υπέρυθρου. Αποτελεί μια γρήγορη, ευαίσθητη, αυτόματη, οικολογική, μη καταστροφική μέθοδο ανάλυσης που μπορεί να προσφέρει πληροφορίες για τη δομή πολλών μορίων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων. Επιπλέον πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι και το γεγονός ότι δεν απαιτείται σχεδόν καθόλου προετοιμασία του δείγματος όπως επίσης και η δυνατότητα ανάλυσης πολλών παραμέτρων ταυτόχρονα. (Baca- Bocanegra *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2014; Friedel *et al.*, 2013)

Είναι χρήσιμο για την ανίχνευση συστατικών, όπως αιθανόλη και υδατάνθρακες, με χαμηλή απορρόφηση UV. Προσφέρει αναλυτική, ποιοτική πληροφορία για το κάθε αναλυόμενο συστατικό μαζί με ένα μοναδικό αποτύπωμα που προσφέρει επιβεβαίωση της ταυτότητας του κάθε αναλυόμενου συστατικού. (Edelmann *et al.* 2003) Μάλιστα, σε ερευνά τους οι (Miramont *et al.*, 2021), συγκρίνοντας την FTIR με την μέθοδο UV- Vis, αναφέρουν πως οι κορυφές απορρόφησης του FTIR προσφέρουν και περισσότερη πληροφορία.

Έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση και διαφοροποίηση πολυσακχαριτών στον οίνο, (Baca-Bocanegra *et al.*, 2022; Boulet *et al.*, 2007) καθώς και για τον προσδιορισμό αιθανόλης, γλυκόζης, φρουκτόζης και οργανικών οξέων, για τον εντοπισμό προβλημάτων στα πρώτα στάδια οиноποίησης και έλεγχος προκυανιδίων σε λευκά και κόκκινα σταφύλια. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διαφοροποίηση οίνων διαφορετικής προέλευσης. Έχει φανεί επίσης χρήσιμη και γρήγορη στον προσδιορισμό φαινολικών και φλαβονοειδών και της αντιοξειδωτικής τους ικανότητα, (Silva *et al.*, 2014) καθώς και για τον προσδιορισμό σακχάρων και pH (Versari *et al.*, 2010). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για ανάλυση οίνου όσο και μούστου, για τον εντοπισμό διαφορών στη σύσταση σε σύντομο χρονικό διάστημα, αλλά φαίνεται να μην είναι κατάλληλη για προσδιορισμό ουσιών με συγκέντρωση χαμηλότερη των 0,2g/L. (Patz *et al.*, 2004). Αντίθετα, ουσίες με συγκέντρωση πάνω από 1g/L προσδιορίζονται πιο εύκολα. (Thanasi *et al.*, 2022)

Στο μούστο, οι Puxeu *et al.*, (2019) διερεύνησαν την δυνατότητα χρήσης αυτής της μεθόδου για τον προσδιορισμό ουσιών κατά την διάρκεια της ζύμωσης, όπως το άζωτο που προστίθεται

ως θρεπτικό για τις ζύμες. Το FTIR βρέθηκε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον έλεγχο διαφορών που εντοπίζονται κατά την ζύμωση από προσθήκη διαφόρων θρεπτικών, όπως άζωτο. Χρησιμοποιείται πάντως, γενικότερα για την παρακολούθηση της ζύμωσης και των ζυμών με σκοπό τον εντοπισμό προβλημάτων που μπορεί να υπάρξουν στα αρχικά στάδια ζύμωσης (Regmi *et al.*, 2012.) Οι Thanasi *et al.* (2022) αναφέρουν ότι ήδη εφαρμόζεται FTIR, σε καθημερινή βάση, καθόλη την παραγωγική διαδικασία, αρχίζοντας από έλεγχο στο σταφύλι, φτάνοντας μέχρι και το κρασί. Στον αμπελώνα χρησιμοποιείται για τον έλεγχο ωριμότητας των σταφυλιών και κατά την οινοποίηση, πραγματοποιούνται αναλύσεις, σε πραγματικό χρόνο διαφόρων χημικών παραγόντων, τόσο στο μούστο όσο και στο κρασί, μέχρι την εμφιάλωση.

Γενικά, είναι αποτελεσματική μέθοδο και για τον προσδιορισμό πολυφαινολών. Η περιοχή φάσματος MIR που εκτείνεται από τα 1800 ως 900 cm^{-1} δίνει πληροφορίες για πολυφαινόλες. Πιο αναλυτική μελέτη αυτής της περιοχής μπορεί να οδηγήσει σε πιο ακριβή προσδιορισμό των πολυφαινολών του οίνου. (P. Scano, 2021)

Είναι διάφορα τα παραδείγματα που μπορεί να βρεθούν στην βιβλιογραφία που αποδεικνύουν το πόσο χρήσιμη έχει αποδειχτεί η φασματοσκοπία υπέρυθρου FTIR για ανάλυση διαφόρων παραμέτρων του οίνου, γρήγορα και αποτελεσματικά.

Ένα παράδειγμα είναι το πείραμα των Versari *et al.* (2010) για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας ερυθρών οίνων. Η σύσταση των φαινολών είναι περίπλοκη και δεν έχουν όλες την ίδια αντιοξειδωτική ικανότητα και επίσης τα επίπεδα αντιοξειδωτικής ικανότητας του καθενός ξεχωριστά δεν είναι ενδεικτικά του συνόλου. Με την FTIR οι ερευνητές μπόρεσαν να δώσουν με γρήγορο και άμεσο τρόπο πληροφορίες για την αντιοξειδωτική ικανότητα των οίνων, χωρίς να απαιτείται προηγούμενη προετοιμασία δείγματος.

Οι Garcia – Hernandez *et al.* (2020) επίσης χρησιμοποίησαν την FTIR σε ερυθρούς οίνους με σκοπό την διαφοροποίηση αυτών ανάλογα τον ποσοστό πολυφαινολών τους. Μπόρεσαν να συλλέξουν πληροφορίες γρήγορα και αποδοτικά, προσδιορίζοντας πάνω από μια παράμετρο ταυτόχρονα, αποδεικνύοντας της χρησιμότητα της μεθόδου.

Έχει πραγματοποιηθεί και έρευνα, από τους Teixeira dos Santos *et al.* (2016), σχετικά με την εφαρμογή της FTIR για προσδιορισμό χλωριούχων και θειικών στα κρασιά. Κατέληξαν στο ότι είναι αποτελεσματική για την ποσοτική ανάλυση των σουλφιδίων και ημι-ποσοτική ανάλυση των χλωρίδιων, αποδεικνύοντας ότι επιπλέον συστατικά οίνου μπορούν να μετρηθούν με αυτόν τον τρόπο. Βέβαια, παρόλα τα πλεονεκτήματα της μεθόδου, παρατήρησαν και κάποια προβλήματα σχετιζόμενα με αυτήν. Πρώτον, το νερό και η αιθανόλη (που κυριαρχούν στο φάσμα απορρόφησης) επηρεάζουν τον προσδιορισμό άλλων συστατικών και επίσης, η χημική ομοιότητα των κύριων συστατικών του οίνου έχει ως αποτέλεσμα παρόμοια φάσματα. Παρόμοια προβλήματα είχαν και οι Moreira *et al.* (2005). Στα πειράματά τους παρατήρησαν ότι ουσίες σε υψηλές συγκεντρώσεις, όπως αιθανόλη και οργανικά οξέα μπορεί να επηρεάζουν την βαθμονόμηση ουσιών παρούσες σε χαμηλότερη συγκέντρωση και με φάσματα κοντά σε αυτά της αιθανόλης και των οργανικών οξέων. Οι Pizarro *et al.* (2011)

μπόρεσαν να προσδιορίσουν, με την μέθοδο FTIR, ολική και πτητική οξύτητα σε ερυθρούς οίνους. Βέβαια, και αυτοί παρατήρησαν κάποιους περιορισμούς. Εκτός από αυτούς που ήδη αναφέρθηκαν, η παρουσία συστηματικής διακύμανσης στα φάσματα και η συγγραμμικότητα μεταξύ μεταβλητών, μπορεί να μειώσει την ποιότητα της ανάλυσης. Φαίνεται, λοιπόν, πως ουσίες όπως η αιθανόλη και τα οργανικά οξέα επηρεάζουν άλλα συστατικά που βρίσκονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις και απορροφούν σε παρόμοια μήκη κύματος. Συνεπώς, συνήθως, γίνεται πρώτα ανάλυση του χαρακτηριστικού φάσματος για την κάθε μεμονωμένη ουσία. (Moreira *et al.*, 2004). Επιπλέον, όπως αναφέρουν και οι Thanasi *et al.* (2022), στις περισσότερες έρευνες γίνεται προσδιορισμός μιας συγκεκριμένης οινολογικής παραμέτρου ενώ, πρακτικά, ο ταυτόχρονος προσδιορισμός πολλών μαζί φαίνεται να είναι πιο δύσκολος, ενδεχομένως λόγω της υψηλής ποσότητας ορισμένων παραμέτρων σε σχέση με άλλους.

Οι Zhang *et al.* (2010), στην ερευνά τους προσπάθησαν να ξεχωρίσουν οίνους με διαφορετική περιεκτικότητα σε σάκχαρα. Παρατήρησαν ότι ξηρά κόκκινα κρασιά από διαφορετικούς παραγωγούς, παρουσίαζαν διαφορετικά φάσματα συνεπώς ήταν δυνατή η διαφοροποίηση τους και ο προσδιορισμός της ποιότητας.

Μια από τις δυνατές εφαρμογές του FTIR που αναφέρθηκαν είναι η διαφοροποίηση ποικιλιών. Αυτός ήταν και ο σκοπός της έρευνας των Tarantilis *et al.* (2008) για διαφοροποίηση τριών ποικιλιών μεταξύ τους: Αγιωργίτικο, Ξινόμαυρο και Merlot. Με γνώμονα το γεγονός ότι τα μεμονωμένα φαινολικά αποτυπώματα είναι χαρακτηριστικά του κάθε φυτού, ίσως και της κάθε ποικιλίας, έκαναν αναλύσεις ανάμεσα στα 1800 και 900cm⁻¹, όπου μπορούν να προσδιοριστούν διαφορές στα φάσματα και κορυφές από φαινόμενα. Βρέθηκε ότι η διάκριση οίνων βασίζεται σε μικρές διαφορές ανάμεσα στα φάσματα των φαινολικών εκχυλισμάτων. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματά τους με μια βάση δεδομένων, έφτασαν στο συμπέρασμα ότι μπορεί να γίνει διάκριση ποικιλιών διαφορετικής προέλευσης με την χρήση FTIR.

Ένας άλλος τρόπος εφαρμογής είναι για τον προσδιορισμό της γνησιότητας ενός ποικιλιακού οίνου. Αυτό είναι εφικτό διότι, η FTIR ανάλυση επιτρέπει την ταυτόχρονη ανάλυση πολλών παραμέτρων, και συνεπώς είναι εύκολο να εντοπιστούν ομοιότητες και διαφορές εντός του συνόλου δεδομένων παρακολούθησης. (Kruzlicova *et al.*, 2022; Banc *et al.*, 2014)

Έχει βρει επιπλέον εφαρμογή και στην παρακολούθηση της παλαίωσης των οίνων προσφέροντας την δυνατότητα διαφοροποίησης μεταξύ οίνων που έχουν παλαιωθεί με διαφορετικούς τρόπους και σε διαφορετικά βαρέλια για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. (Anjos *et al.*, 2020, Basalekou *et al.*, 2017)

Πέραν αυτών, έχουν υπάρξει έρευνες που αφορούν και την τρυγική αστάθεια των οίνων. Οι Malacarne *et al.* (2013) χρησιμοποίησαν FTIR για να προβλέψουν την πιθανότητα εμφάνισης τρυγικών αλάτων στους οίνους, ξεχωρίζοντας έτσι κρασιά που φαίνονται εντάξει αλλά ενδεχομένως να χρειάζονται τρυγική σταθεροποίηση πριν την εμφιάλωση.

Εκτός από ταξινόμηση και προσδιορισμό διαφόρων παραγόντων, μπορεί να πραγματοποιηθεί και ποσοτικοποίηση των συστατικών, γνωρίζοντας ότι η ενέργεια που απορροφάται από το IR ενός μεμονωμένου συστατικού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης αυτού. Ακόμη, έχουν ήδη

πραγματοποιηθεί επιτυχής έρευνες ποσοτικοποίησης, για παράδειγμα τανινών ερυθρών οίνων (Ozturk *et al.*, 2012) και των οργανικών οξέων. (Regmi *et al.*, 2012)

Πέραν από το κρασί, η FTIR έχει εφαρμοστεί στην ανάλυση ποτών γενικότερα για τον προσδιορισμό σημαντικών παραγόντων ποιότητας μύρας, προσδιορισμό αιθανόλης σε αλκοολούχα ποτά, ποσοτική ανάλυση μεθανόλης, ανάλυση αιθανόλης και μεθανόλης σε κρασιά από φρούτα, ταυτοποίηση whisky ανάλογα την βοτανική προέλευσή τους και μέτρηση αλκοολικής περιεκτικότητας, περιεκτικότητας μεθανόλης, ακεταλδεΐδης και αλκοολών, σε οίνους. Σε γενικές γραμμές έχει αποδεχτεί ένα χρήσιμο εργαλείο στον τομέα της οινολογίας αλλά και της ποτοποιίας (Anjos *et al.*, 2020). Σε ό,τι αφορά την εφαρμογή φασματοσκοπίας υπέρυθρου στην οινολογία μπορούν λοιπόν, σε γενικές γραμμές, να αναφερθούν τα εξής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για προσδιορισμό του αλκοολικού τίτλου, της πτητικής οξύτητας, των οργανικών οξέων, σακχάρων, σουλφιδίων, πολυσακχαριτών, πολυφαινόλων, γλυκερόλης, πρόβλεψη αντιοξειδωτικής ικανότητας, θεικών, παρακολούθηση αλκοολικής ζύμωσης, ακόμη και για γνωστοποίηση της αυθεντικότητας του εξεταζόμενου οίνου. Αυτά είναι εφικτά λόγω των ξεκάθαρων κορυφών απορρόφησης στην περιοχή MIR.

Γενικά, αποτελεί μια γρήγορη και εύκολη μέθοδο, που μπορεί να εφαρμοστεί σε αναλύσεις ρουτίνας και έχει ήδη χρησιμοποιηθεί σε διάφορα στάδια της οινοπαραγωγής. (Cozzolino *et al.*, 2011)

2.4.Χρήση FTIR Φασματοσκοπίας στη ανάλυση τανινών

Όπως αναφέρθηκε, οι τανίνες είναι μια ομάδα φαινολικών στοιχείων που τυπικά βρίσκονται κυρίως στους κόκκινους οίνους και παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην αίσθηση στόματος και στη σταθερότητα χρώματος. (Vera *et al.*, 2010). Σύμφωνα με τη χημική τους δομή, οι τανίνες των κρασιών κατηγοριοποιούνται είτε σε συμπυκνωμένες τανίνες ή σε υδρολυόμενες τανίνες. Οι συμπυκνωμένες τανίνες προέρχονται κυρίως από τις φλούδες και τους σπόρους των σταφυλιών και είναι ολιγομερή ή πολυμερή των φλαβαν-3-ολών υπο-ομάδων (οι λεγόμενες κατεχίνες) (Pappas *et al.*, 2015), ενώ οι υδρολυόμενες τανίνες, προέρχονται κυρίως από το ξύλο (και για αυτό βρίσκονται σε οίνους που έχουν παλαιωθεί σε δρύινα βαρέλια) και είναι: γαλλικό οξύ ή και ελλαγικό οξύ εστέρων της γλυκόζης. (Jensen *et al.*, 2008). Από οργανοληπτική σκοπιά, οι τανίνες παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της στυπτικότητας, ένα σημαντικό παράγοντα για την εξακρίβωση της ποιότητας των οίνων. Αυτή η σημαντική ιδιότητα γεύσης στους κόκκινους οίνους είναι συχνά η τελευταία σημαντική εύγευστη αίσθηση που ανιχνεύεται, αλλά αργά εξασθενεί μετά το πέρας λίγων λεπτών. Αυτή η αίσθηση ρουφήγματος ή και αφύγρανσης του στόματος οφείλεται στην κατακρήμνιση των πρωτεϊνών που αλληλεπιδρούν με τις τανίνες. Βέβαια, από την άλλη, οι φυσικές τανίνες θεωρούνται ένα σημάδι μιας πιθανής μακροζωίας και ικανότητας παλαίωσης του κρασιού, επειδή, παρόλο που δημιουργούν την αίσθηση αφύγρανσης και ρουφήγματος, όταν το κρασί είναι νέο, εν τέλει παίρνουν μέρος στο μπουκέτο αρωμάτων, όταν ο οίνος αποθηκευτεί και παλαιωθεί υπό κατάλληλες συνθήκες.

Οι Simoes Costa *et al.* (2015) χρησιμοποίησαν FTIR για να προσδιορίσουν το ποσοστό τανινών αλλά ταυτόχρονα και για να προβλέψουν την στυπτικότητα του οίνου, η οποία δεν εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση τανινών, αλλά επηρεάζεται και από άλλα συστατικά. Αναλύοντας τόσο ερυθρούς όσο και ροζέ και λευκούς οίνους, βρήκαν ότι η FTIR δεν είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ποσοτικοποίηση τανινών σε λευκούς οίνους, ίσως λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης τους.

Και οι Vera *et al.* (2010) ασχολήθηκαν με την αίσθηση στόματος (στυπτικότητα) που οφείλεται στις τανίνες. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι κυματαριθμοί, που διατηρηθήκαν από την έρευνα, έχουν άμεση συσχέτιση με την απορρόφηση των λειτουργικών μονάδων που σχετίζονται με τις τανίνες που είναι κυρίως υπεύθυνες για την αίσθηση στυπτικότητας. Με λίγα λόγια, μπόρεσαν να βρουν κορυφές σχετιζόμενες με τις τανίνες που προκαλούν στυπτικότητα.

Όσον αφορά την αλληλεπίδραση τανινών-πρωτεϊνών, οι τανίνες έχουν την ικανότητα να κατακρημνίζονται μαζί με πρωτεΐνες που βρίσκονται στο σάλιο. Αυτή η ιδιότητα είναι υπεύθυνη για την αφυγραντική αίσθηση στόματος στους κόκκινους οίνους. Η ικανότητα να κατακρημνίζονται με πρωτεΐνες έχει χρησιμοποιηθεί για την ποσοτική ανάλυση των τανινών με BSA (bovine serum albumine). Οι συγκεντρώσεις τανινών που έχουν μετρηθεί από την κατακρήμνιση πρωτεϊνών έχει βρεθεί ότι συνδέονται αρκετά καλά με την αίσθηση στόματος αφύγρανσης που καταλαβαίνει ο άνθρωπος τους κόκκινους οίνους. Χρησιμοποιούνται αρκετές άλλες αναλύσεις για την εύρεση τανινών όπως κατακρίμνιση από methyl cellulose ή HPLC και άλλες χρωματομετρικές αναλύσεις, αλλά αυτές οι μέθοδοι είναι αρκετά αργές. Η φασματοσκοπία FTIR έχει τα τελευταία χρόνια προβληθεί ως μια εύκολη και γρήγορη μέτρηση για τις τανίνες των κρασιών. Είναι γνωστό πως το FTIR ήδη χρησιμοποιείται στη βιομηχανία κρασιού για την ανάλυση άλλων συστατικών όπως της αιθανόλης, των οργανικών οξέων και των σακχάρων. Η παρεμβολή ανάμεσα στις χαρακτηριστικές απορροφήσεις των κυρίων μόνο συστατικών των κρασιών και των τανινών είναι ένα πρόβλημα για την άμεση ποσοτικοποίηση των τανινών στους οίνους από την IR. Αυτό το πρόβλημα έχει ξεπεραστεί από την εξυγίανση του δείγματος με τη χρήση εκχύλισης στερεάς φάσης. Ακόμη όμως και αυτός ο τρόπος δεν είναι τόσο καλός για τη βιομηχανία της παραγωγής οίνου, γιατί δεν είναι αρκετά γρήγορος. Μια διαφορετική μέθοδος είναι η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών περιοχών φασμάτων των τανινών που δεν επηρεάζονται από την παρεμβολή και σε σειρά η χρήση τους στην ταυτοποίηση για να δημιουργηθούν μοντέλα βαθμονόμησης που να επιτρέπουν την γρήγορη ποσοτική ανάλυση των τανινών από FTIR. (Jensen *et al.*, 2008)

Γενικότερα, υπάρχουν διάφορες έρευνες που αναφέρονται στην χρήση αυτής της αναλυτικής μεθόδου για την ανάλυση τανινών.

Για παράδειγμα, οι Basalekou *et al.*, (2019) εξέτασαν την δυνατότητα χρήσης FTIR για τον προσδιορισμό ελλαγιτανινών. Αυτές προέρχονται κυρίως από το ξύλο, δημιουργούν ενώσεις με συστατικά όπως οι φαινόλες οίνου και επηρεάζουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του. Το πείραμα αποδείχτηκε επιτυχές σε ό,τι αφορά την δυνατότητα ποσοτικοποίησης ελλαγιτανινών σε δείγματα παλαιωμένα σε διαφορετικά είδη ξύλου. Το ποσοστό ήταν διαφορετικό ανάλογα το βαρέλι, την γεωγραφική προέλευση του βαρελιού και τον χρόνο

επαφής με τον οίνο. Αξίζει να επισημανθεί και το γεγονός ότι οι μετρήσεις ήταν πολύ ακριβείς σε ελλαγιτανίνες από γαλλικά και αμερικάνικα βαρέλια.

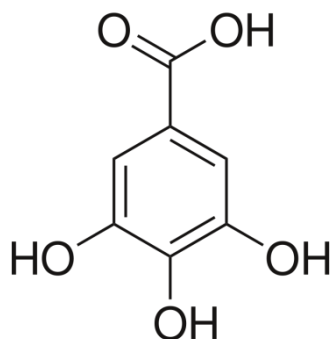
Και οι Ricci *et al.*, (2015) χρησιμοποίησαν FTIR για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση τανινών, για εύρεση της επίδρασης αυτών στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, αλλά και για προσδιορισμό της διάρκειας ζωής του προϊόντος. Επίσης, μπόρεσαν να χαρακτηρίσουν και να ταξινομήσουν τανίνες διαφορετικής προέλευσης.

Έχει χρησιμοποιηθεί γενικότερα για χαρακτηρισμό οινολογικών τανινών, αλλά και τανινών σταφυλής, και της μοριακής δομής τους, (Laghi *et al.*, 2010; Kyraleou *et al.*, 2015) καθώς και για τον προσδιορισμό της αλληλεπίδρασης πρωτεϊνών με τανίνες (η σημασία της οποίας επισημάνθηκε πιο πάνω) και την ακριβή ποσοτικοποίηση των τανινών. (Fernandez *et al.*, 2007). Επιπλέον, επιτρέπει και την διαφοροποίηση οίνων ανάλογα την ποσότητα τανινών που περιέχουν. (Fernandez *et al.*, 2007)

2.5. Γαλλικό Οξύ και Κατεχίνη

Το γαλλικό οξύ (3,4,5 τριυδροξυβενζοϊκό οξύ) είναι ένα από τα φαινολικά συστατικά του σταφυλιού. Αποτελεί δευτερογενή μεταβολίτη πολλών φυτών. (Fernandes *et al.*, 2015; Billes *et al.*, 2007) Ανήκει στην οικογένεια των μη φλαβονοειδών και πιο συγκεκριμένα, αποτελεί ένα από τα βενζοϊκά οξέα. (Granato *et al.*, 2011) Το γαλλικό οξύ, εντοπίζεται στα σταφύλια (και σε πολλά άλλα φυτά) σε σχεδόν κάθε πράσινο μέρος τους. Μπορεί να βρίσκεται ελεύθερο αλλά και ως συστατικό πολυμερών, όπως οι τανίνες και οι ελλαγιτανίνες. (Chikere *et al.* 2021; Jayamani *et al.*, 2014).

Χαρακτηρίζεται ιδίως για την αντιοξειδωτική του ικανότητα. (Chikere *et al.*, 2021; Billes *et al.*, 2007; Granato *et al.*, 2011; Yilmaz *et al.*, 2003) Ενδεχομένως, η έντονη αντιοξειδωτική δράση να οφείλεται στην παρουσία τριών υδροξυλομαδών. (Granato *et al.*, 2011) Πέραν αυτού παρουσιάζει και έντονη αντιμικροβιακή ικανότητα. (Fernandes *et al.*, 2015) Επιπλέον, φαίνεται να συμβάλλει και στην αίσθηση στυπτικότητας. (Sterneder *et al.*, 2021)



Εικόνα 2.5.1. Δομή Γαλλικού Οξέος

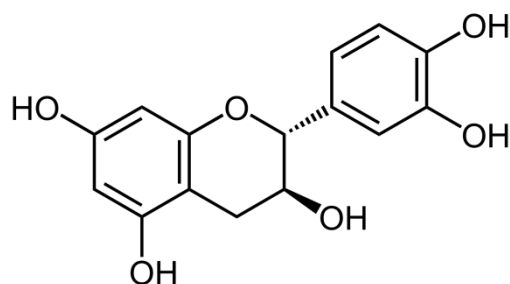
Χρησιμοποιείται πολύ στην βιομηχανία τροφίμων και ποτών, ως πρόσθετο, καθώς και στην φαρμακευτική (πέραν από αντιοξειδωτική και αντιμικροβιακή δράση παρουσιάζει και άλλες ιδιότητες ευνοϊκές για τον ανθρώπινο οργανισμό). (Chikere *et al.*, 2021) Συνήθως συναντάται ως στερεό, άχρωμο ή λίγο κίτρινο σε χρώμα. (Fernandes *et al.*, 2015)

Οι κατεχίνες, ή αλλιώς φλαβαν-3-όλες, ανήκουν στην ομάδα των φλαβονοειδών και είναι οι κύριες πολυφαινόλες που συναντώνται στα γίγαρτα. Με την οينوποίηση ένα μόνο ποσοστό τους μεταφέρεται στον οίνο. Παρουσιάζουν ενδιαφέρον, μέσα από τα άλλα, λόγω της έντονης αντιοξειδωτικής τους ικανότητας. (Hatzidimitriou *et al.*, 2007; Lacorini *et al.*, 2008; Katalinic *et al.*, 2004) Αποτελούνται από δύο αρωματικά δακτύλια και

υδροξυλομάδες και μπορούν να πολυμερίζονται σε τανίνες, υδρολυόμενες ή συμπυκνωμένες. (Katalinic *et al.*, 2004) Επηρεάζουν το χρώμα, την θολερότητα, την γεύση, την αίσθηση στόματος (την συπτικότητα δηλαδή), την σταθερότητα και χαρακτηριστικά στην παλαίωση. Πέρα από την αντιοξειδωτική τους δράση, έχουν και αρκετές άλλες θετικές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων. (Fuleki *et al.*, 1997) Η παρουσία τους είναι πιο έντονη σε κόκκινα κρασιά λόγω του ότι εντοπίζονται κυρίως σε γίγαρτα αλλά και φλοιούς. (Moreno-Montoro *et al.*, 2015)

Γενικότερα, οι κατεχίνες προέρχονται από γίγαρτα και φλοιούς κατά την οινοποίηση και μπορεί να βρεθούν στα σταφύλια ως μονομερή, ολιγομερή ή πολυμερή. Είναι υπεύθυνες για την δομή του οίνου και επιδρούν στη σταθερότητα χρώματος και την παλαίωση. (Kekelidze *et al.*, 2018)

Εικόνα 2.5.2. Δομή Κατεχίνης



Τόσο το γαλλικό οξύ όσο και η κατεχίνη, λοιπόν, συναντώνται στους φλοιούς, μαζί με τις ανθοκυάνες, και αποτελούν τα κύρια συστατικά των γιγάρτων. (Yilmaz *et al.*, 2003) Με την οινοποίηση μεταφέρονται στο κρασί, άρα υπάρχουν ήδη από μόνα τους. Με την προσθήκη που πραγματοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα, ήταν επιθυμητό να εντοπιστούν οι κορυφές στις οποίες απορροφούν οι ουσίες αυτές και τι αλλάζει ανάλογα την συγκέντρωσή τους. Για τον σκοπό αυτό, έγινε σύγκριση των δειγμάτων αυτών μεταξύ τους αλλά και με τα δείγματα στα οποία δεν είχε πραγματοποιηθεί κάποια εξωτερική προσθήκη.

3. Υλικά και Μέθοδοι

3.1. Δείγματα Οίνου

Για την πραγματοποίηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα δείγματα οίνων η προμήθεια των οποίων έγινε από το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Τα δείγματα είχαν ως

εξής: 6 από λευκό οίνο και 6 από ερυθρό. Ο λευκός οίνος ήταν ένας μη παλαιωμένος ποικιλιακός οίνος με 11% αλκοολικούς βαθμούς του 2021, ενώ ο ερυθρός ήταν μη παλαιωμένος οίνος του 2021 με 12% αλκοολικούς βαθμούς. Όλα τα δείγματα διατηρήθηκαν στο ψυγείο.

Και από τους δυο παρασκευάστηκαν κατά την διάρκεια του πειράματος επιπλέον 4 δείγματα με γαλλικό οξύ, με 2 διαφορετικές συγκεντρώσεις για τον κάθε οίνο και άλλα 6 επιπλέον με κατεχίνη, με 3 συγκεντρώσεις για το καθένα. Για την παρασκευή αυτών των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν: αναλυτικός ζυγός, ποτήρια ζέσεως, ογκομετρικές φιάλες των 10ml, γαλλικό οξύ (της εταιρείας Fluka) και κατεχίνη. Τα υλικά αυτά προμηθεύτηκαν από το Τμήμα Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής.

Για το κάθε διάλυμα που παράχθηκε έγινε αρχικά ζύγιση της κατάλληλης ποσότητας γαλλικού και κατεχίνης, με αναλυτικό ζυγό, και ύστερα διάλυση αυτής σε διάλυμα οίνου (λευκού και ερυθρού) και τέλος μεταφορά στην κατάλληλη ογκομετρική φιάλη. Συγκεκριμένα, για το κάθε κρασί παράχθηκαν 2 δείγματα με 4 g/L και 8 g/L γαλλικού οξέος, αντίστοιχα. Στην περίπτωση της κατεχίνης παράχθηκαν 3, με συγκεντρώσεις 2, 4 και 8g/L για τον κάθε οίνο.

Επειδή σε ορισμένα δείγματα χρειάστηκε να πραγματοποιηθεί πάνω από μια σειρά μετρήσεων, συνολικά πραγματοποιήθηκαν 36 αναλύσεις, συμπεριλαμβανόμενες αυτές των τυφλών δειγμάτων οίνων και γαλλικού οξέος. Οι προσθήκες πραγματοποιήθηκαν επίσης και σε model wine (διάλυμα με 12% αλκοόλ, pH 3,5, 4 g τρυγικό οξύ).

Τέλος, τόσο στους οίνους όσο και στο model wine έγιναν προσθήκες με 4 g/L και 8g/L τανινών από γίγαρτα Ξινόμαυρου από δύο διαφορετικές χρονιές και προσθήκες αντίστοιχες συγκεντρώσεις από φλοιούς. Η έκλυση των συστατικών ενδιαφέροντος τόσο από τα γίγαρτα όσο και από τους φλοιούς πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη 50ml μεθανόλης. Για την απόκτηση ξηρής σκόνης τα εκλύόμενα εξατμίστηκαν περαιτέρω υπό μειωμένη πίεση σε θερμοκρασία 30°C και μετά πραγματοποιήθηκε λυοφιλίωση.

Στον πίνακα 3.1.1. απεικονίζονται αναλυτικά όλα τα δείγματα προς ανάλυση. Ο πίνακας 3.1.1 βρίσκεται στο παράρτημα, στο τέλος της εργασίας.

3.2. Ανάλυση με FTIR

Αφού προετοιμάστηκαν όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις σε μηχανήμα FTIR της εταιρείας Thermo Fisher Scientific Inc. στα εργαστήρια του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής. Πέραν από το μηχανήμα

χρειάστηκαν και μια μικροπιπέτα, για την μεταφορά των δειγμάτων καθώς και ακετόνη για τον καθαρισμό της επιφάνειας μετά από κάθε ανάλυση.

Οι αναλύσεις έγιναν στην περιοχή $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Αρχικά έγινε προσδιορισμός του λεγόμενου υποβάθρου με τον υποδοχέα του δείγματος κενό (για μείωση των σφαλμάτων λόγω εξωτερικών παραγόντων). Ύστερα, για το κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονα 3 μετρήσεις. Μετά από κάθε δείγμα ακολούθησε καθαρισμός της επιφάνειας του μηχανήματος με ακετόνη προτού τοποθετηθεί το επόμενο.

Τα δείγματα μεταφέρθηκαν με την χρήση μικροπιπέτας διότι για να λειτουργήσει το μηχάνημα και να γίνει σωστά η ανάλυση απαιτείται επικάλυψη του διαμαντιού με μικρή ποσότητα δείγματος.

Άρα, για το κάθε δείγμα έγιναν 3 μετρήσεις ταυτόχρονα και για την καθεμία προέκυψε ένα φάσμα στο οποίο έγινε ATR Correction, για απομάκρυνση από το φάσμα της κορυφής του διοξειδίου του άνθρακα, που βρίσκεται συνήθως ανάμεσα στα $2200 - 2400 \text{ cm}^{-1}$.

3.3. Επεξεργασία δεδομένων

Σε κάθε φάσμα, έγινε παρατήρηση των κορυφών. Ύστερα, πραγματοποιήθηκε τοποθέτηση των φασμάτων το ένα πάνω στο άλλο έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση φασμάτων που προέκυψαν από δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις, τόσο μεταξύ τους, όσο και με το τυφλό δείγμα του οίνου. Στην περίπτωση του γαλλικού οξέος, είχε πραγματοποιηθεί ανάλυση της στερεής ουσίας οπότε ήταν δυνατό να γίνει σύγκριση των κορυφών των δειγμάτων με αυτές του γαλλικού οξέος.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε διακύμανση των επιλεγμένων φασμάτων το οποίο ουσιαστικά επιτρέπει την πιο αναλυτική παρατήρηση των κορυφών του κάθε δείγματος.

Άρα, συνοπτικά, παρατηρήθηκε το φάσμα για γαλλικό οξύ και κατεχίνη, τα φάσματα οίνου, λευκού και ερυθρού, με διαφορετικές συγκεντρώσεις γαλλικού οξέος, στο ένα πείραμα, και κατεχίνης στο άλλο, και εντοπίστηκαν οι διαφορές ανάμεσα στους ίδιους οίνους (λευκό με λευκό και ερυθρό με ερυθρό) όταν η συγκέντρωση μιας από αυτές τις ουσίες (γαλλικό οξύ και κατεχίνη δηλαδή) αυξάνεται.

3.3.1. Ανάλυση Φασμάτων

Όπως αναφέρθηκε, η ανάλυση έγινε σε φάσμα $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Αυτό αντιπροσωπεύει την περιοχή απορρόφησης του υπέρυθρου (MIR) στο οποίο συνήθως γίνεται η ανάλυση με FTIR διότι δίνει πληροφορίες από βασικές δονήσεις των μορίων. (Garcia- Hernandez *et al.*, 2020; Soriano *et al.*, 2007; Carames *et al.*, 2016; Pizarro *et al.*, 2010; Niimi *et al.*, 2021; Schorn - Garcia *et al.*, 2021). Αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε φάσματα $4400-600 \text{ cm}^{-1}$, $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ ή $4000- 650 \text{ cm}^{-1}$. (Scano, 2021; Aleixandre Tudo *et al.*, 2018; Baca-Bocanegra *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2014; Versari *et al.*, 2010)

4. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οι δονήσεις στα διάφορα σημεία του φάσματος οφείλονται σε διαφορετικούς δεσμούς ενώσεων. Στα $3700-3012\text{cm}^{-1}$, οι κορυφές οφείλονται στην παρουσία υδροξυλομαδών (- OH), στην περιοχή $3010-2800\text{cm}^{-1}$ οφείλονται σε δεσμού C-H. Οι περισσότερες ουσίες εντοπίζονται στην περιοχή $1800-900\text{cm}^{-1}$ όπου εντοπίζεται δονήσεις για δεσμούς μεταξύ: C-O, C-C, C-H και C-N. Η δόνηση για τον δεσμό C=O εμφανίζει κορυφή στα $1722-1723\text{cm}^{-1}$. Συγκεκριμένα σε αυτή την περιοχή μπορεί να εντοπιστεί ο δεσμός C=O χαρακτηριστικός των υδρολυόμενων τανινών, ειδικά αυτών που προέρχονται από γαλλικό οξύ. Επίσης, παρατηρούνται και δεσμοί C=C, χαρακτηριστικοί των φλαβονοειδών. (Basalekou *et al.*, 2017)

Η περιοχή $1800 - 900 \text{ cm}^{-1}$, ονομάζεται περιοχή του αποτυπώματος, γιατί δίνει αρκετές πληροφορίες τόσο για τις φαινόλες όσο και για άλλα μόρια παρόντα στους οίνους. (Scano, 2021; Tarantilis *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2014; Schorn – Garcia *et al.*, 2021) Πιο συγκεκριμένα, από διάφορες έρευνες πάνω στο αντικείμενο, φαίνεται πως οι περισσότερες κορυφές που οφείλονται σε πολυφαινόλες εντοπίζονται κυρίως στα εξής φάσματα: $1750 - 950 \text{ cm}^{-1}$ (Scano, 2021), $1500-1000 \text{ cm}^{-1}$, (Garcia-Hernandez *et al.*, 2020; Aleixandre *et al.*, 2018), $1680-900 \text{ cm}^{-1}$ (Tarantilis *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2014; Laghi *et al.*, 2011), $1600-1000 \text{ cm}^{-1}$ (Aleixandre – Tudo *et al.*, 2018) και $1550-900 \text{ cm}^{-1}$. Στην ερευνά του, ο Scano (2021) μάλιστα, εντόπισε ανθοκυάνες στην περιοχή $1016-1198\text{cm}^{-1}$, φλαβονόλες στην περιοχή $1159-1277 \text{ cm}^{-1}$ και στην $1376-1407\text{cm}^{-1}$ βρήκε μη φλαβονοειδές ενώσεις ενώ οι Laghi *et al.* (2011) αναφέρουν ότι η περιοχή 1285cm^{-1} είναι χαρακτηριστική για φλαβονοειδείς τανίνες. Επιπλέον, σε έρευνα από τους Basalekou *et al.* (2017) αναφέρεται επίσης ότι οι υδρολυόμενες τανίνες εντοπίζονται στην περιοχή $1750-1680 \text{ cm}^{-1}$, όπου παρατηρείται δόνηση του δεσμού C=O και εντοπίζεται μια μεγάλη κορυφή. Για τις συμπυκνωμένες τανίνες η κορυφή σε αυτό το σημείο είναι χαμηλή αλλά εντοπίζεται μια πιο έντονη στην περιοχή $1288-1280 \text{ cm}^{-1}$. Οι Ricci *et al.* (2015) από την άλλη, βρήκαν κορυφές για τις υδρολυόμενες τανίνες στα $1750-1740\text{cm}^{-1}$ και για τις συμπυκνωμένες στα $1620-1610\text{cm}^{-1}$.

Γαλλικό οξύ και κατεχίνη, που αναλύθηκαν και στο συγκεκριμένο πείραμα, φαίνεται να απορροφούν στα 1600cm^{-1} (Banc *et al.*, 2014). Συγκεκριμένα, οι Ricci *et al.* (2015) βρήκαν κορυφή για την κατεχίνη στα 1626cm^{-1} . Σε άλλη έρευνα αναφέρεται ότι παρουσιάζονται κορυφές για το γαλλικό στα: 669, 763, 1025, 1100 και 1654 cm^{-1} . (Kustrin, 2013)

Πιο έντονες και παρούσες σε υψηλότερο βαθμό είναι οι κορυφές που οφείλονται σε νερό και αιθανόλη, τα κύρια συστατικά του οίνου. Αυτές εντοπίζονται σε όλο το φάσμα ανάλυσης και μπορεί ενδεχομένως να καλύπτουν άλλα συστατικά, όπως η προς εξέταση πολυφαινόλες. Συγκεκριμένα, διάφορες έρευνες αναφέρουν ότι οι περιοχές $3700-2971\text{cm}^{-1}$ (Garcia-Hernandez *et al.*, 2020) καθώς και οι περιοχές $3624-2971\text{cm}^{-1}$ και $1717-1543\text{cm}^{-1}$, παρουσιάζουν κορυφές οι οποίες οφείλονται στην απορρόφηση του νερού. Έντονες κορυφές μπορεί να εντοπιστούν και στα $3250-2250\text{cm}^{-1}$ και $3750-3500\text{cm}^{-1}$ (Aleixandre- Tudo *et al.*, 2018). Άλλες έρευνες συμφωνούν στο ότι οι κορυφές του νερού εντοπίζονται στα $1717-$

1543 cm^{-1} και 3627-2971 cm^{-1} (Silva *et al.*, 2014; Laghi *et al.*, 2011; Versari *et al.*, 2010; Urtubia *et al.*, 2008)

Σε ό,τι αφορά την αιθανόλη, φαίνεται συνήθως να απορροφά στην περιοχές 900-1100 cm^{-1} (Urtubia *et al.*, 2008) ή 970-1000 cm^{-1} (Kumar *et al.*, 2021). Μέσα σε αυτά τα φάσματα κορυφές αιθανόλης έχουν βρεθεί, κυρίως, στα 1050 cm^{-1} (Aleixandre- Tudo *et al.*, 2018), 1045 cm^{-1} (Friedel *et al.*, 2013), 1044 cm^{-1} και 1086 cm^{-1} (Anjos *et al.*, 2020), 1044 cm^{-1} και 1085 cm^{-1} (Zhang *et al.*, 2010) και 1042 cm^{-1} (Urtubia *et al.*, 2008).

Όπως φαίνεται, ειδικά η αιθανόλη, απορροφά στα ίδια σημεία όπου απορροφούν και οι φαινόλες, και επειδή βρίσκεται σε αρκετά υψηλότερη συγκέντρωση, κάνει τον προσδιορισμό τους αρκετά πιο δύσκολο.

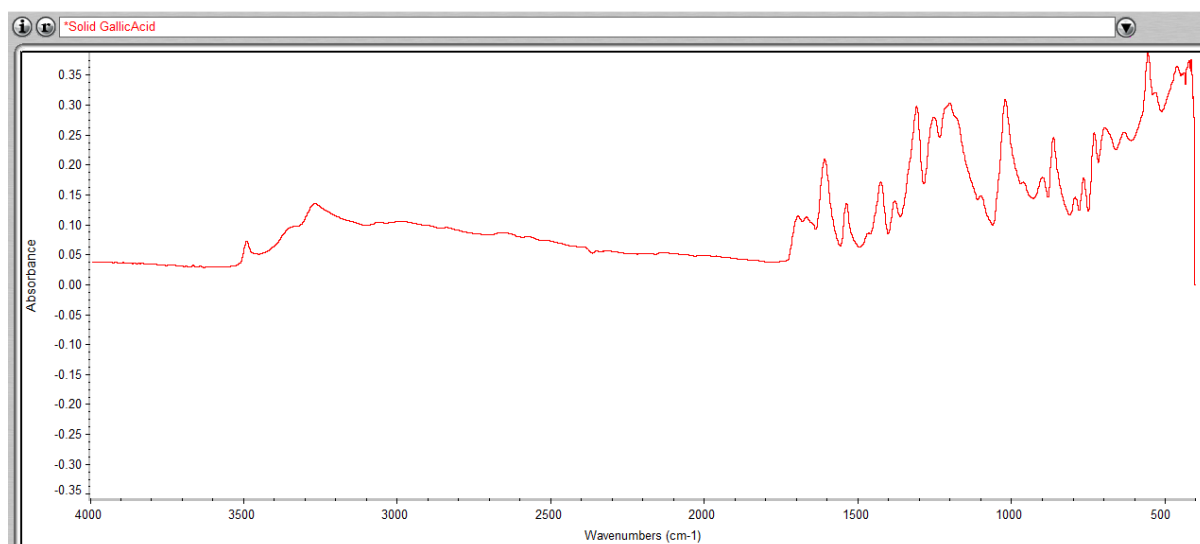
Μια επιπλέον κορυφή που μπορεί να συναντάται είναι αυτή που οφείλεται στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), η οποία εντοπίζεται στα 2341 cm^{-1} (Aleixandre Tudo *et al.*, 2018; Urtubia *et al.*, 2008). Συνήθως είναι μια μικρή κορυφή. Θα ήταν αρκετά μεγαλύτερη εάν κατά την διάρκεια των αναλύσεων δεν πραγματοποιούνταν το υπόβαθρο.

Με γνώμονα τα παραπάνω μπόρεσε και έγινε ανάλυση των κορυφών της παρούσας έρευνας, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται παρακάτω.

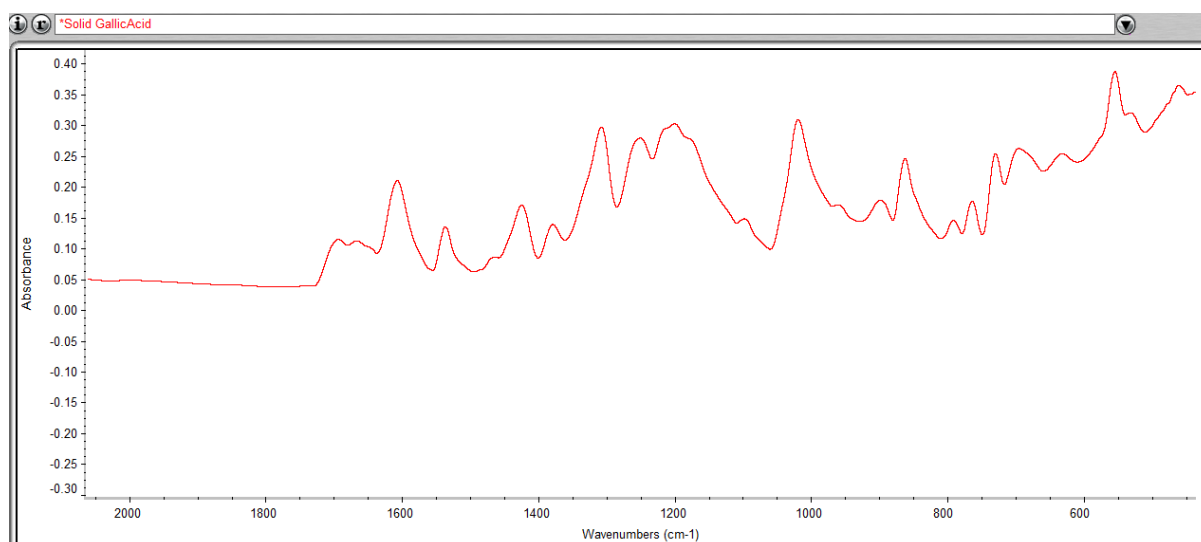
4.1. Γαλλικό Οξύ

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται το φάσμα που προέκυψε από την ανάλυση του γαλλικού οξέους σε ξηρή μορφή.

Εικόνα 4.1.1. Φάσμα ξηρού στερεού γαλλικού οξέος



Εικόνα 4.1.2. Φάσμα ξηρού στερεού γαλλικού οξέος στην περιοχή αποτυπώματος (1800-600cm⁻¹)

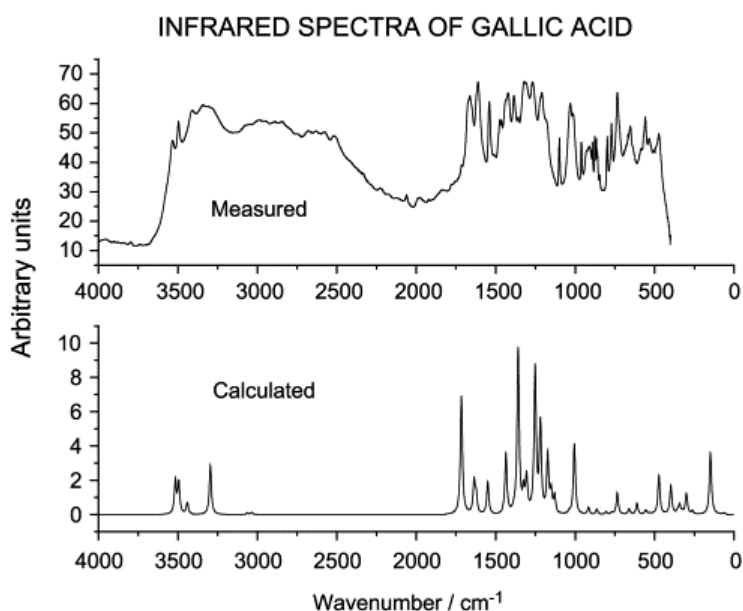


Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι εντοπίζονται κορυφές ανάμεσα στα 3500 – 3200 cm⁻¹, οι οποίες ενδεχομένως να οφείλονται στα υδροξύλια. Οι περισσότερες κορυφές φαίνεται να είναι συγκεντρωμένες στην περιοχή αποτυπώματος, από τα 1600 – 600 cm⁻¹ περίπου, με κύριες κορυφές να εμφανίζονται στα 1600cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ και 1000cm⁻¹. Αυτό είναι λογικό από την στιγμή που το γαλλικό οξύ ανήκει στις πολυφαινόλες οι οποίες απορροφούν σε αυτήν την περιοχή.

Σε ό,τι αφορά την απορρόφηση του γαλλικού οξέος βρέθηκαν και τα παρακάτω από την βιβλιογραφία.

Σε ερευνά τους, οι Fernandes *et al.*, βρήκαν 8 κύριες κορυφές απορρόφησης, στα: 1022, 1234, 1448, 1622, 1714, 3043, 3280 και 3365 cm^{-1} με την κορυφή στα 1714 cm^{-1} να είναι η πιο σημαντική διότι, τονίζουν, είναι χαρακτηριστική των πολυφαινολών. (Fernandes *et al.*, 2016)

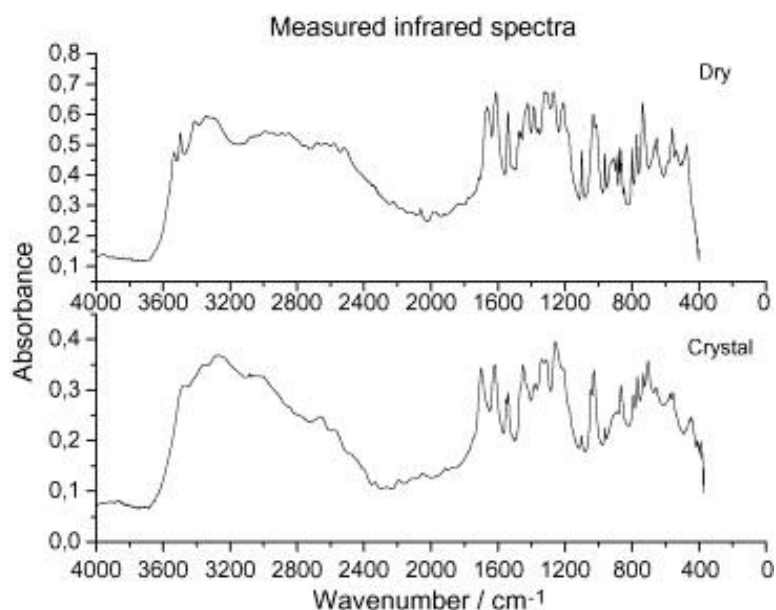
Σε άλλη έρευνα οι Ziegler *et al.*, (2002) βρήκαν τα αποτελέσματα τα οποία απεικονίζονται στην Εικόνα 3. :



Εικόνα 4.1.3. Φάσματα Γαλλικού οξέος. Ziegler *et al.*, 2002

Και σε αυτήν την έρευνα παρατηρούνται απορροφήσεις στην περιοχή 3500-3200 cm^{-1} , αλλά τα περισσότερα βρίσκονται ανάμεσα 1800 cm^{-1} με 400 cm^{-1} , με τις κύριες κορυφές να εντοπίζονται γύρω στο 1800 cm^{-1} με 1700 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} και 1000 cm^{-1} . (Ziegler *et al.*, 2002)

Στην εικόνα 4, από την άλλη παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των (Billes *et al.*, 2007).



Εικόνα 4.1.4 Φάσματα Γαλλικού Οξέος. Billes *et al.*, 2007

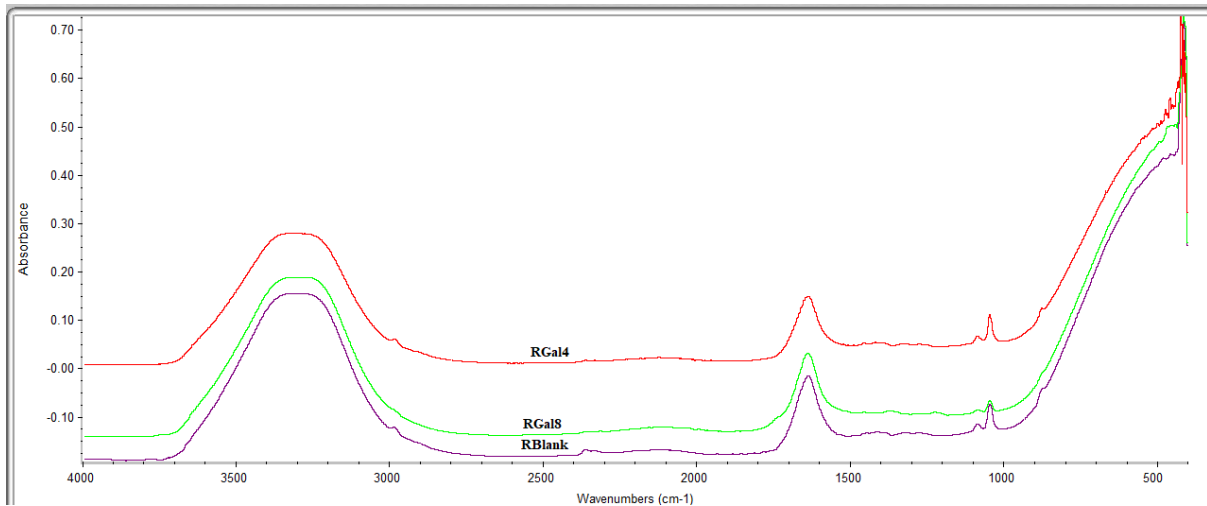
Και σε αυτά παρατηρείται μια μικρή απορρόφηση στην περιοχή $3500\text{-}3200\text{cm}^{-1}$, αλλά οι κύριες κορυφές εντοπίζονται και πάλι στην περιοχή αποτυπώματος, με κυριότερες στα 1500cm^{-1} , 1200cm^{-1} και 1000cm^{-1} .

Συγκρίνοντας αυτές τις έρευνες με το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας, παρατηρείται πως ανάμεσα στα 3200cm^{-1} και την περιοχή αποτυπώματος δεν υπάρχει μια ομαλή καμπύλη, όπως στις έρευνες της βιβλιογραφίας και επίσης, οι κορυφές απορροφήσεις είναι λιγότερο ξεκάθαρες και λιγότερες σε σχέση με αυτές που παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία.

Αυτό που μπορεί αν επιβεβαιωθεί όμως είναι ότι το γαλλικό οξύ σε στερεή μορφή απορροφά στην περιοχή όπου είναι γνωστό ότι εντοπίζονται οι πολυφαινόλες.

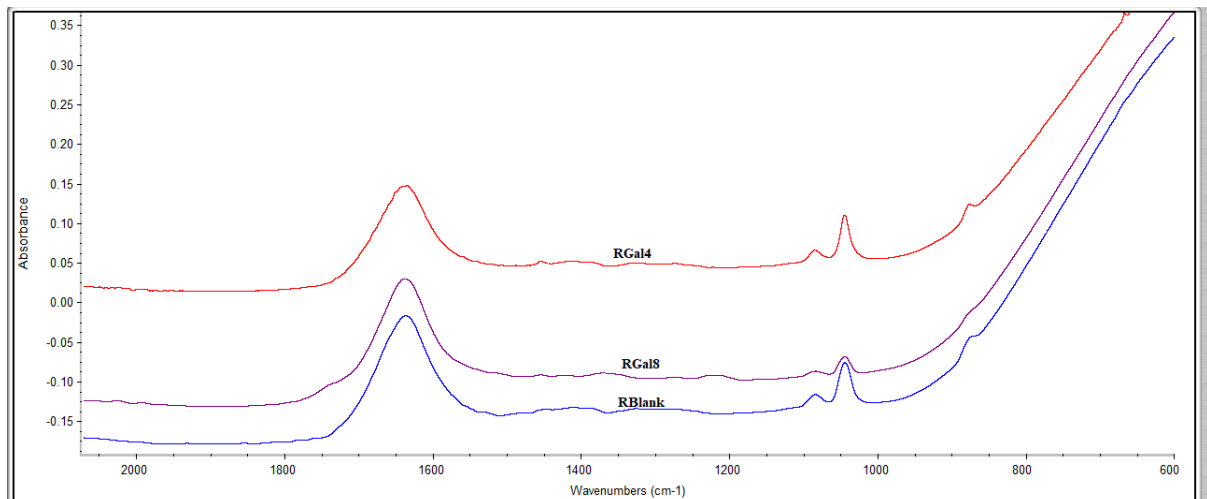
Το επόμενο βήμα είναι η ανάλυση των οίνων στους οποίους έγινε προσθήκη του γαλλικού αυτού οξέος, και σύγκριση των φασμάτων αυτό με το τυφλό δείγμα οίνου και γαλλικού για να βρεθεί κατά πόσο η προσθήκη αυτή επηρεάζει τις κορυφές.

Στην παρακάτω εικόνα παρατηρείται τα φάσματα για το δείγμα κόκκινου οίνου όπου έγινε προσθήκη 4g/L γαλλικού οξέος (RGal4) σε σύγκριση με το αντίστοιχο κόκκινο όπου προστέθηκαν 8g/L (RGal8) και με το τυφλό δείγμα (RBlank)



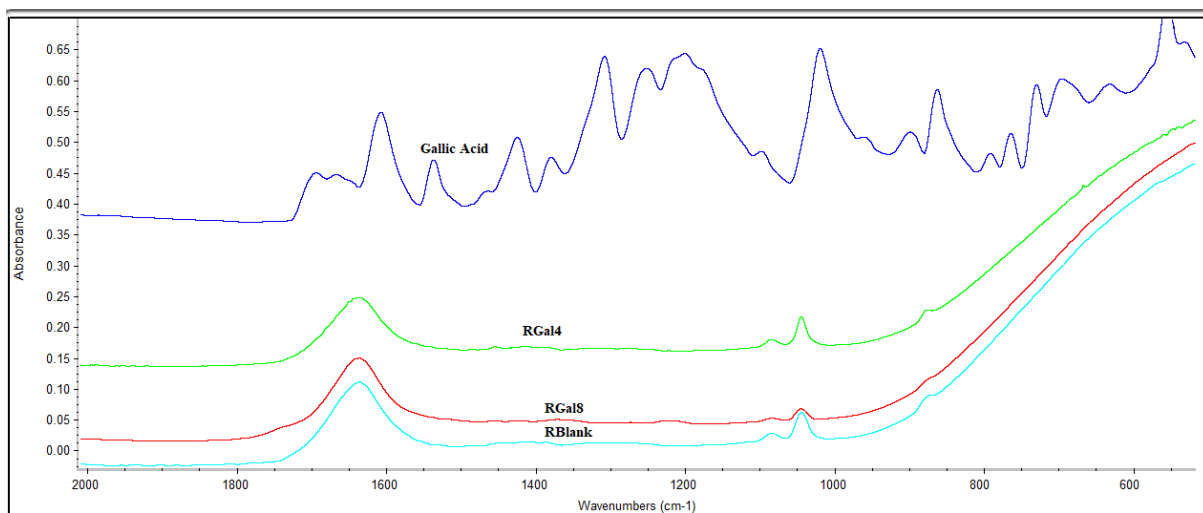
Εικόνα 4.1.5. Φάσματα κόκκινου οίνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις γαλλικού οξέος.

Εικόνα 4.1.6. Φάσματα κόκκινου οίνου στην περιοχή αποτυπώματος

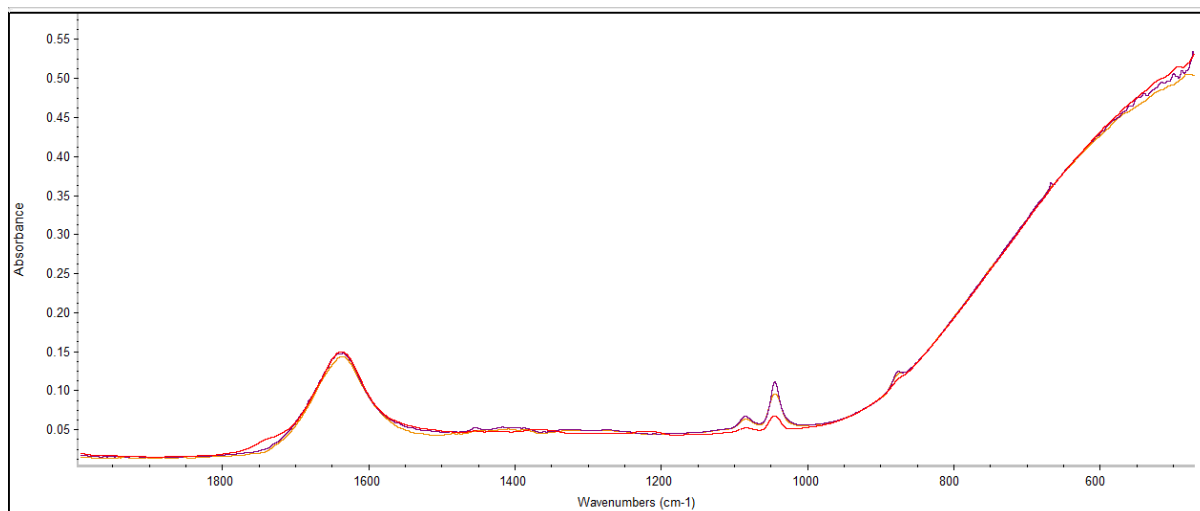


Από τις παραπάνω εικόνες, παρατηρείται πως και τα τρία δείγματα έχουν παρόμοια φάσματα. Και στα τρία παρατηρείται μια κορυφή στα 1650cm^{-1} περίπου και στα 1050cm^{-1} . Οι τελευταίες ενδεχομένως να οφείλονται στην απορρόφηση της αλκοόλης. Βέβαια, φαίνεται αυτή η κορυφή να είναι αρκετά χαμηλότερη στο δείγμα με τα 8g/L και ενδεχομένως αυτό να οφείλεται σε κάποιο σφάλμα κατά την ανάλυση, από την στιγμή που όλα προέκυψαν από τον ίδιο οίνο. Μπορεί να παρατηρηθούν επίσης, στην περιοχή ανάμεσα σε αυτές τις δύο κορυφές, μικρό κορυφές, που πολύ πιθανό να οφείλονται στον θόρυβο. Φαίνεται επίσης πως, το δείγμα με τα 4g/L έχει τις καλύτερες και πιο ξεκάθαρες κορυφές.

Εδώ να τονιστεί ότι, εκτός από το δείγμα RGal4, τα υπόλοιπα υπέστησαν εξομάλυνση.



Εικόνα 4.1.7. Φάσματα κόκκινου οίνου σε σύγκριση με το γαλλικό οξύ



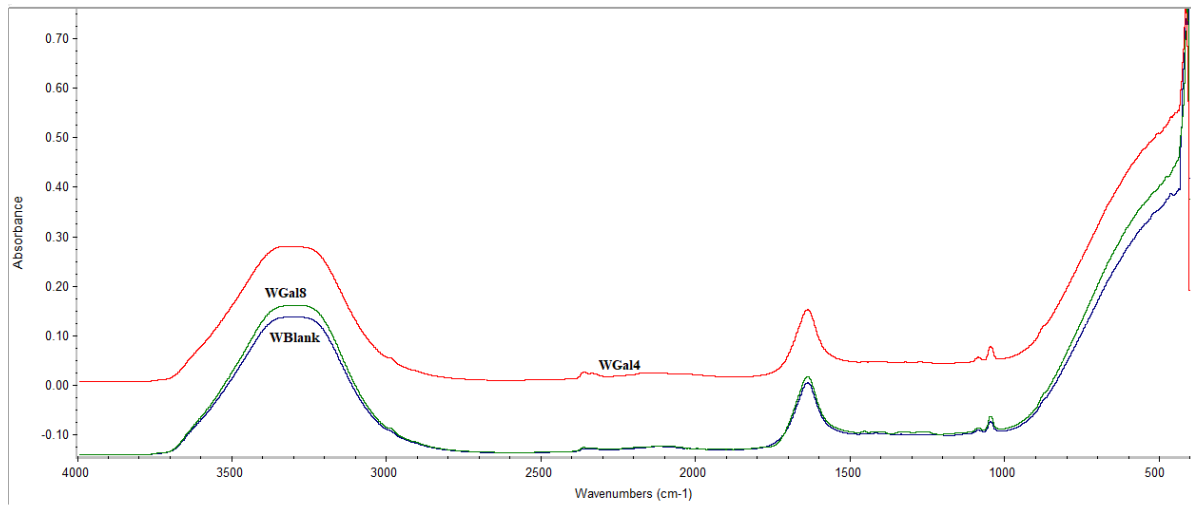
Εικόνα 4.1.8. Overlay φασμάτων ερυθρού οίνου.

Κάνοντας τοποθέτηση των φασμάτων (τοποθέτηση του ενός πάνω στο άλλο) βρέθηκε πως η κορυφή στα 1650 για το δείγμα RGal8 (κόκκινο) είναι ελάχιστα πιο μεγάλη από αυτή του δείγματος RGal 4, και ίδια με του τυφλού δείγματος, RBlank. Συγκρίνοντας αυτές τις κορυφές με του γαλλικού οξέος, παρατηρείται πως το γαλλικό οξύ απορροφά στα 1600cm^{-1} , ενώ στα 1650cm^{-1} υπάρχει μια κοίλη καμπύλη. Άρα, δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι η απορρόφηση αυτή οφείλεται στο γαλλικό, αν και από την βιβλιογραφία αυτό θα ήταν αρκετά πιθανό. Στο συγκεκριμένο πείραμα, δεν φαίνεται να ισχύει.

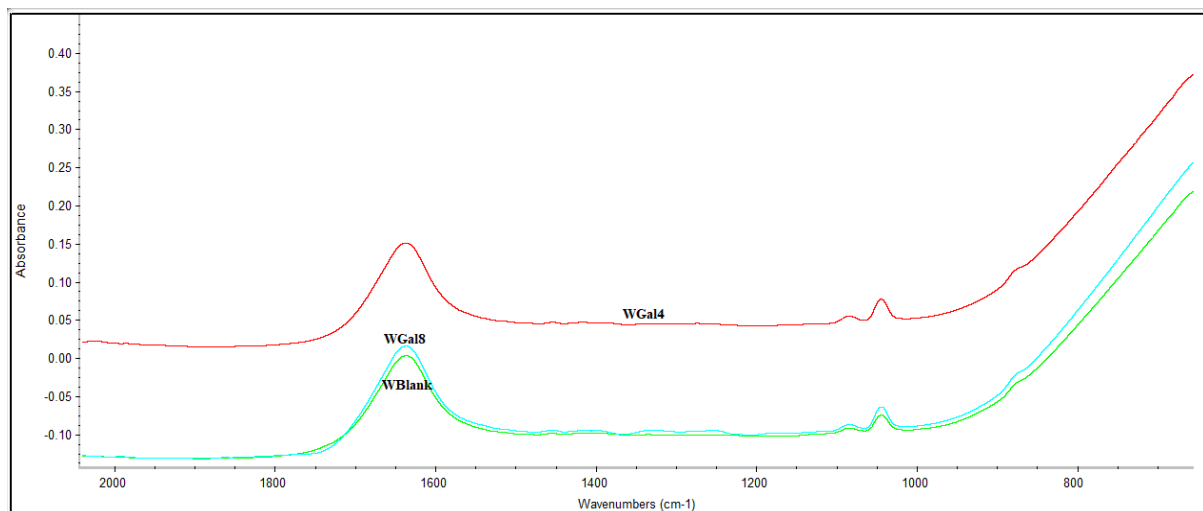
Στα 1050cm^{-1} περίπου, οι κορυφές του RGal4 και Rblank μοιάζουν αρκετά μεταξύ τους, ενώ η κορυφή για το RGal8 είναι αρκετά χαμηλότερη. Το γαλλικό οξύ, φαίνεται να απορροφά στα 1000cm^{-1} . Άρα, ούτε αυτές οι κορυφές φαίνεται να οφείλονται σε γαλλικό οξύ.

Από την τοποθέτηση, εντοπίζεται επίσης μια μικρή κορυφή, γύρω στα 850cm^{-1} η οποία ίσως είναι γαλλικό οξύ, ίσως είναι θόρυβος.

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για το λευκό οίνο. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.

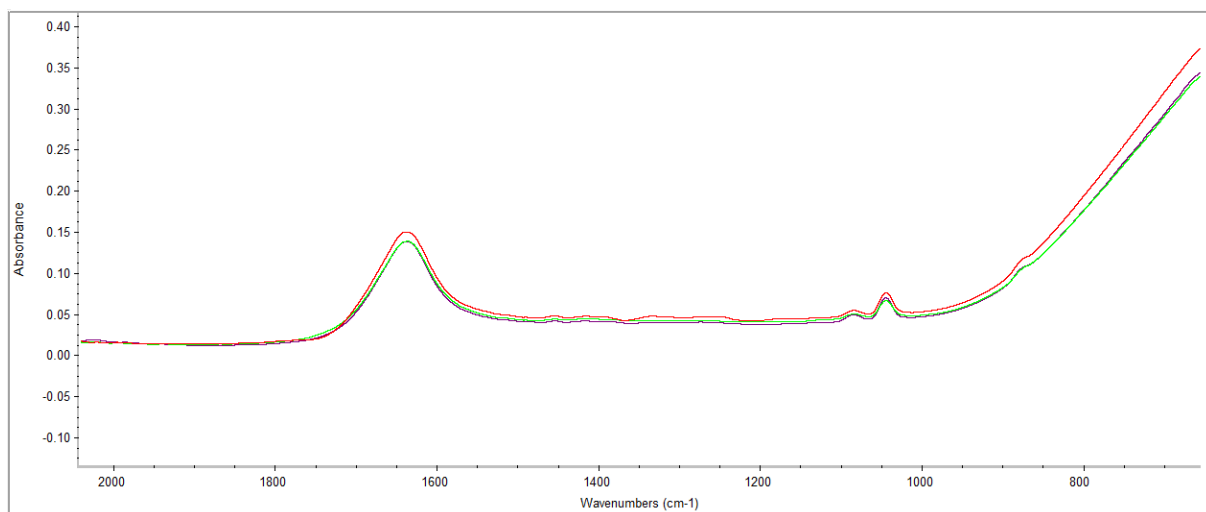


Εικόνα 4.1.9. Φάσματα λευκού οίνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις γαλλικού οξέος.



Εικόνα 4.1.10. Φάσματα του λευκού οίνου στην περιοχή αποτυπώματος.

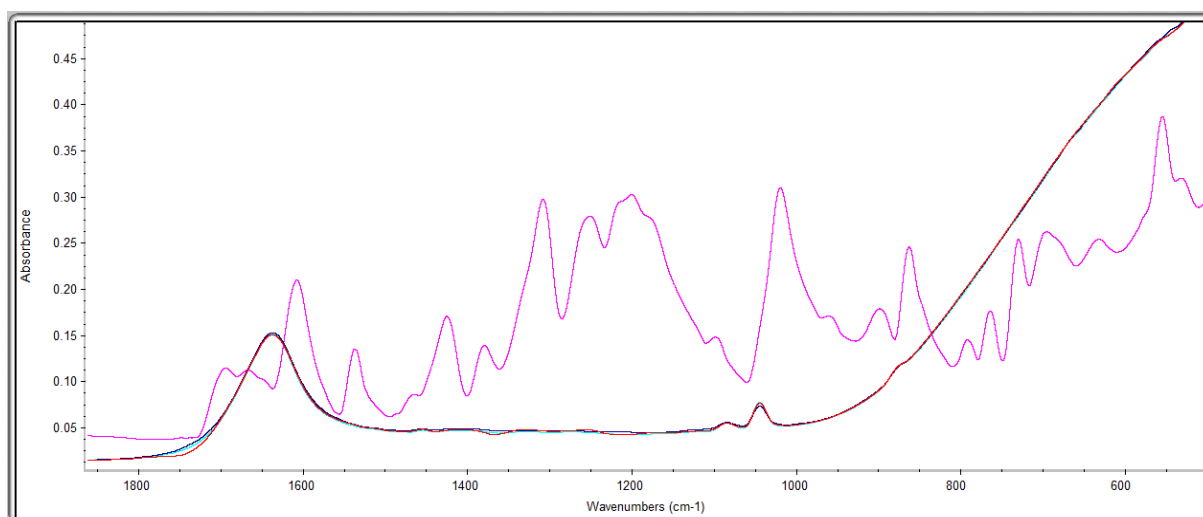
Με το μάτι, μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί πως το λευκό δείγμα στο οποίο είχε γίνει προσθήκη 8g/L γαλλικού οξέος (WGal8) έχει σχεδόν ίδιο φάσμα με το τυφλό δείγμα (WBlank).



Εικόνα 4.1.11. Overlay φασμάτων λευκού οίνου

Τοποθετώντας τα φάσματα το ένα πάνω στο άλλο παρατηρείται ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ τους, με το δείγμα WBlank8 (κόκκινο στην παραπάνω εικόνα) να έχει λίγο μεγαλύτερες κορυφές από τα άλλα. Τα σημεία όπου εντοπίζονται κορυφές όμως είναι λίγο πολύ τα ίδια,

Αρχικά, εντοπίζονται κορυφές στα ίδια σημεία που εντοπίστηκαν και για τον ερυθρό οίνο, στα 1650cm^{-1} περίπου, και στα 1100cm^{-1} με 1050cm^{-1} , με κύρια διαφορά το γεγονός ότι, αντίθετα από τα φάσματα του ερυθρού, αυτά του λευκού φαίνεται να μοιάζουν περισσότερο μεταξύ τους.

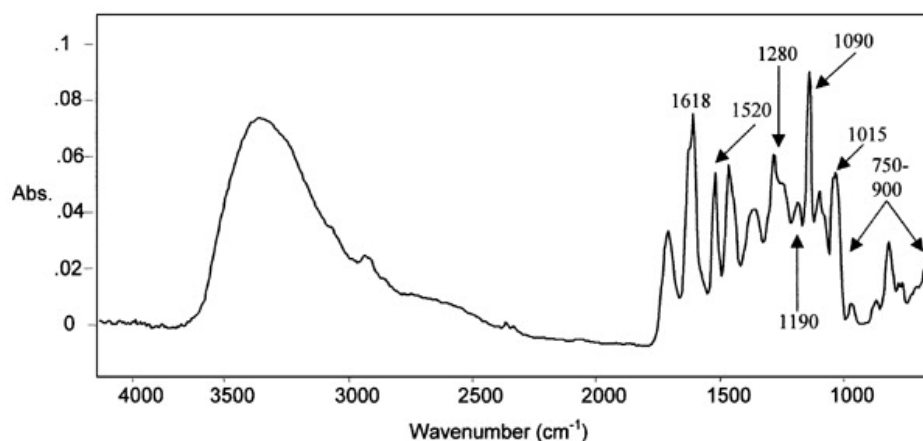


Εικόνα 4.1.12. Φάσματα λευκού οίνου σε σύγκριση με το γαλλικό οξύ

Στην εικόνα 4.1.12, φαίνονται τα τρία φάσματα για το λευκό σε σύγκριση με το γαλλικό οξύ. Τα αποτελέσματα φαίνεται να είναι παρόμοια με του ερυθρού οίνου, δηλαδή, δεν φαίνεται καμία από τις κορυφές να οφείλεται στην απορρόφηση του γαλλικού οξέος. Και στα λευκά δείγματα εντοπίζεται μια μικρή κορυφή στα 850cm^{-1} .

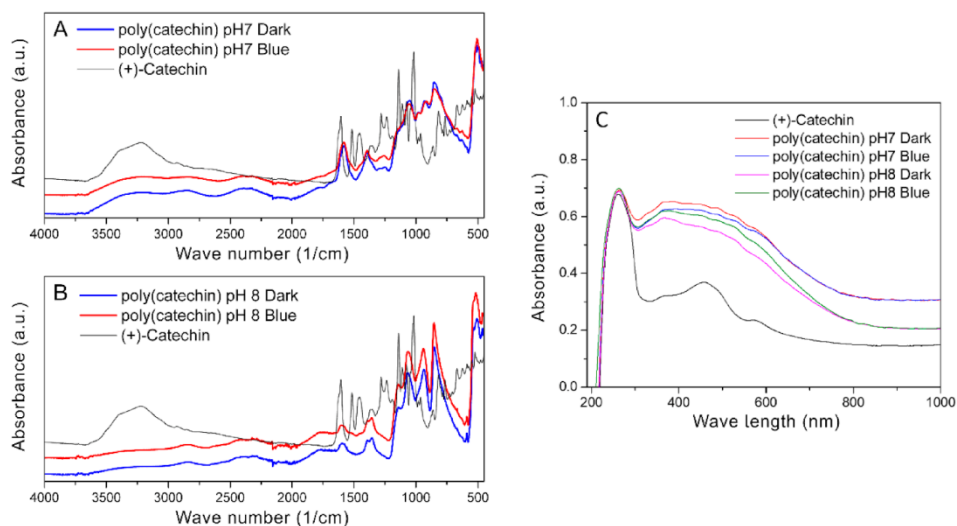
Συνοπτικά, αναλύοντας και τα λευκά και τα ερυθρά δείγματα, παρατηρούνται φάσματα με παρόμοιες κορυφές, οι οποίες βρίσκονται κοντά σε αυτές που απορροφά το γαλλικό οξύ. Από τα φάσματα που έχουνε παρθεί όμως δεν φαίνεται οι κορυφές των δειγμάτων να συμπίπτουν με αυτές το γαλλικού, άρα δεν μπορεί να κριθεί με σιγουριά ποιες από τις κορυφές που παρουσιάζονται οφείλονται όντως στην παρουσία γαλλικού οξέος.

4.2. Κατεχίνη



Εικόνα 4.2.1. Φάσμα κατεχίνης. Christina S. Robb *et al.*, 2007.

Η εικόνα παρουσιάζει το πλήρες φάσμα της κατεχίνης. Η ευρεία κορυφή στα $3500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ οφείλεται σε δεσμό OH. Στα 1618cm^{-1} παρατηρείται κορυφή λόγω του τέντωματος τεταρτοκυκλίου αρωματικού δακτυλίου και στα 1520cm^{-1} λόγω του τέντωματος ημικυκλίου του δακτυλίου. Στα 1280cm^{-1} παρατηρείται κορυφή λόγω της παραμόρφωσης του OH αρωματικής αλκοόλης, στα 1190cm^{-1} η κορυφή αντιστοιχεί στο τέντωμα CO αρωματικής αλκοόλης. Η απορρόφηση στα 1090cm^{-1} αντιστοιχεί σε άλλο τέντωμα αρωματικού δακτυλίου, στα 1015cm^{-1} τέντωμα CO μιας αλειφατικής αλκοόλης και στην περιοχή $900\text{-}750\text{cm}^{-1}$ παρατηρούνται πολλές κορυφές.



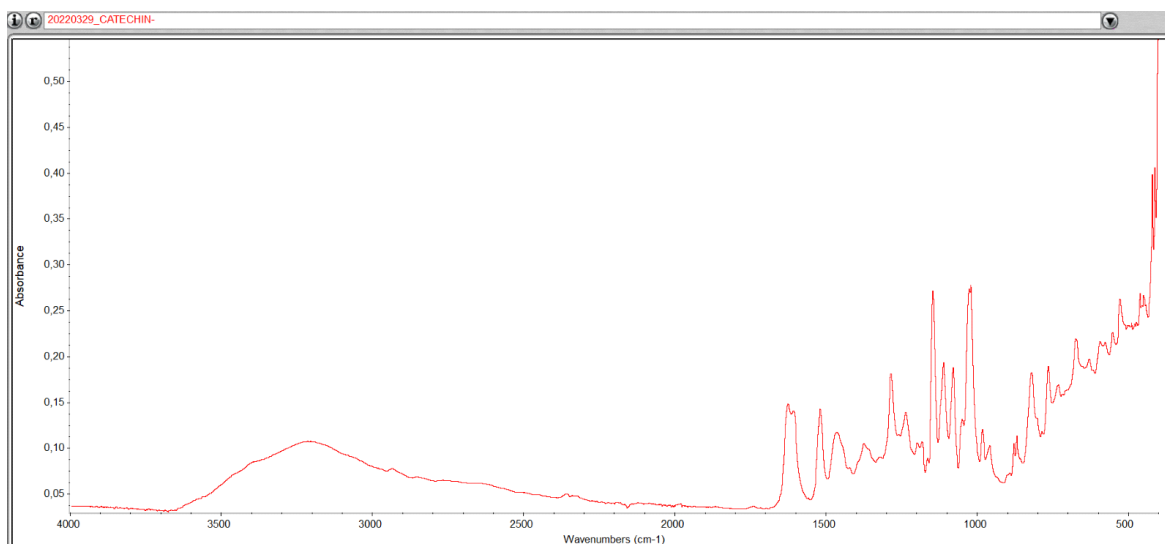
Εικόνα 4.2.2. Φάσματα κατεχίνης. (Latos-Brozio και Masek, 2020)

Στην έρευνά τους, οι Malgorzata Latos-Brozio και Anna Masek, απομόνωσαν και επεξεργάστηκαν φάσματα κατεχίνης και πολυκατεχινών. Στην εικόνα 4.2.2., παρατηρείται το

φάσμα της σκόνης κατεχίνης, με μια κορυφή ανάμεσα στα $3500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ και πολλές έντονες στην περιοχή αποτυπώματος $1600\text{-}500\text{cm}^{-1}$. (Latos-Brozio και Masek, 2020)

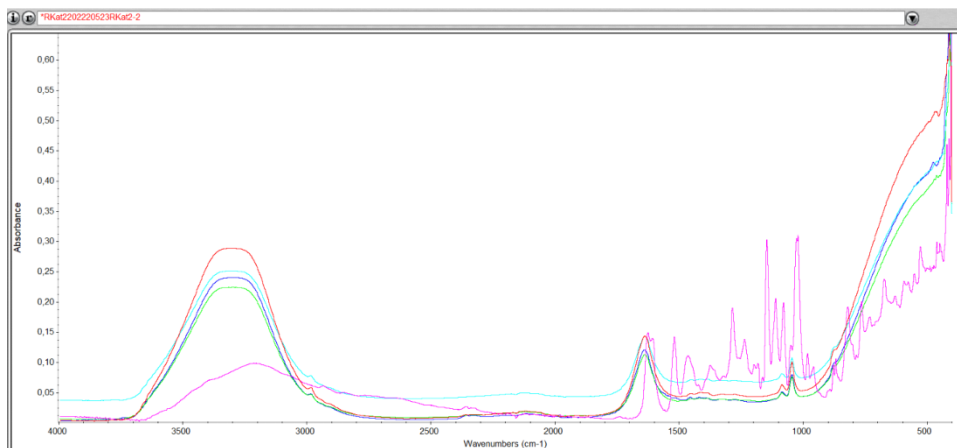
Γενικότερα, σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, η κατεχίνη έχει χαρακτηριστικές κορυφές σε περιοχές απορρόφησης ομάδων -OH ($3400 - 3100\text{cm}^{-1}$) και στην περιοχή αποτυπώματος $1600\text{-}700\text{cm}^{-1}$, με σημαντικότερες: $\text{C}=\text{C}$ ομάδες στα 1600cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ ομάδες στα $1150 - 1010\text{cm}^{-1}$. (L. (2020, 3 November) Infrared Spectroscopy Absorption Table. Chemistry Libre Texts)

Έχοντας συλλέξει αυτές τις πληροφορίες, πρέπει να γίνει σύγκριση με τα δείγματα που συλλέχθηκαν μέσα στο πλαίσιο της εργασίας, ώστε να αποφανθεί αν η προσθήκη κατεχίνης μπορεί να ανιχνευτεί σε οίνους. Παρακάτω παρουσιάζονται φάσματα με διάφορες συγκεντρώσεις κατεχίνης.



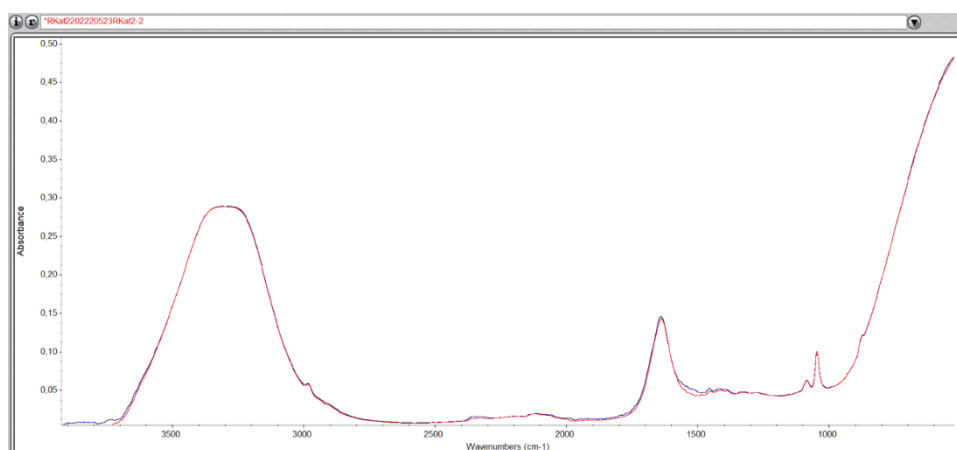
Εικόνα 4.2.3. Φάσμα Ξηρής Κατεχίνης

Στην παραπάνω εικόνα απεικονίζεται το φάσμα της ξηρής κατεχίνης που μετρήθηκε στο εργαστήριο. Όπως και από τη βιβλιογραφία, αναμενόμενες ήταν οι πολλαπλές κορυφές στην περιοχή του αποτυπώματος.



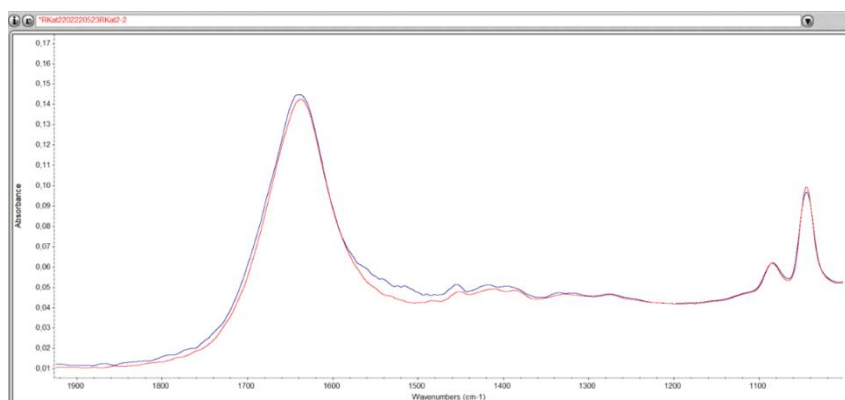
Εικόνα 4.2.4. Φάσματα Ξηρής Κατεχίνης-Rblank-RKat2-RKat4-RKat8

Τα φάσματα τοποθετήθηκαν το ένα πάνω στο άλλο μαζί με αυτό της ξηρής κατεχίνης. Οι περιοχές στις οποίες εντοπίζονται κορυφές στα δείγματα, εμπίπτουν με μερικές από την ξηρή ουσία. (1600 και 1050cm^{-1})



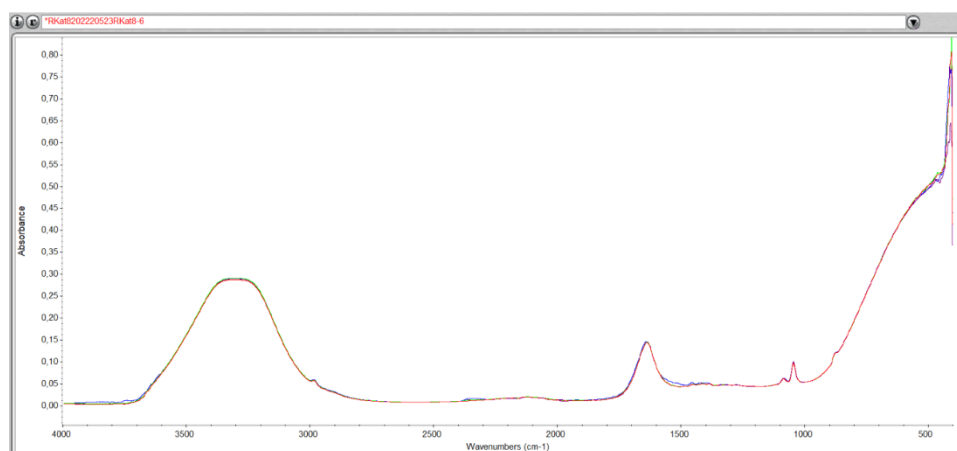
Εικόνα 4.2.5. Φάσματα Rblank-RKat2

Σε αυτό το φάσμα παρατηρούνται τα Rblank και RKat2. Το ένα αποτελεί το τυφλό δείγμα χωρίς καμία προσθήκη και το δεύτερο αποτελεί δείγμα όπου έχει γίνει προσθήκη κατεχίνης συγκέντρωσης 2g/L .



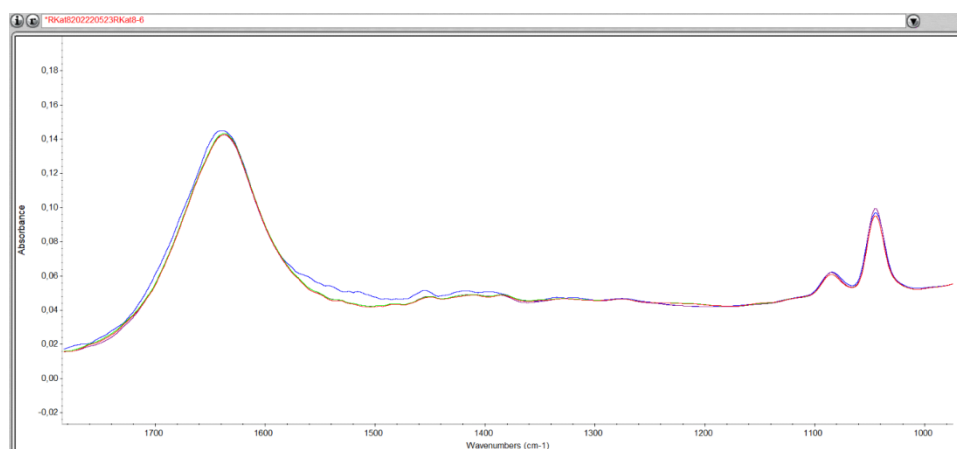
Εικόνα 4.2.6. Φάσματα στην περιοχή αποτυπώματος Rblank-RKat2

Οι μικροκορυφές αποδίδονται πιθανότατα σε θόρυβο. Οι κορυφές του δείγματος δεν ξεπερνούν και δεν απέχουν αυτές του τυφλού.



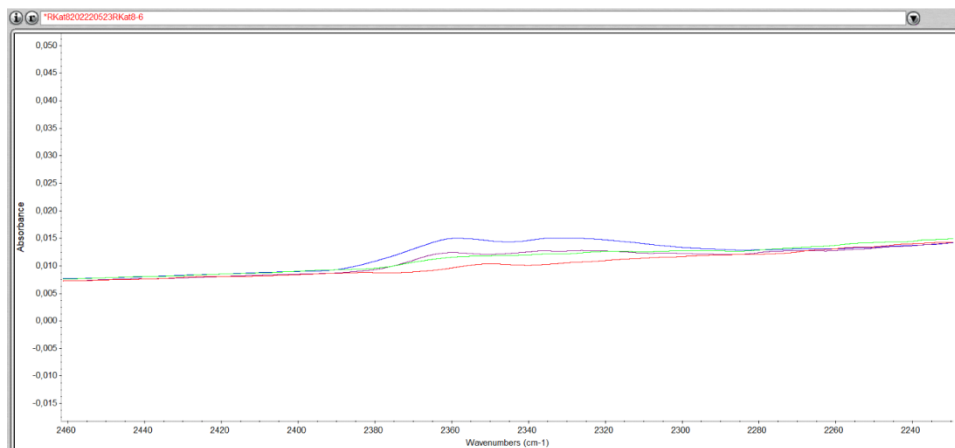
Εικόνα 4.2.7. Φάσματα Rblank-RKat2-RKat4-RKat8

Στα 4 φάσματα, οι κορυφές ακολουθούν το μοτίβο του τυφλού, χωρίς κάποια ορατή, σημαντική αλλαγή.



Εικόνα 4.2.8. Φάσματα στην περιοχή αποτυπώματος Rblank-RKat2-RKat4-RKat8

Ενώ το τυφλό έχει πολλές μικροκορυφές, τα υπόλοιπα δείγματα δεν φαίνεται να ακολουθούν αυξητική τάση στις κορυφές με τις αυξημένες τους συγκεντρώσεις σε κατεχίνη στην περιοχή του αποτυπώματος ούτε έχουν κάποια αυξανόμενη ή μειωμένη σειρά. Ενδιαφέρον αποκτά μια αλλαγή στο φάσμα στα 2350cm^{-1} .

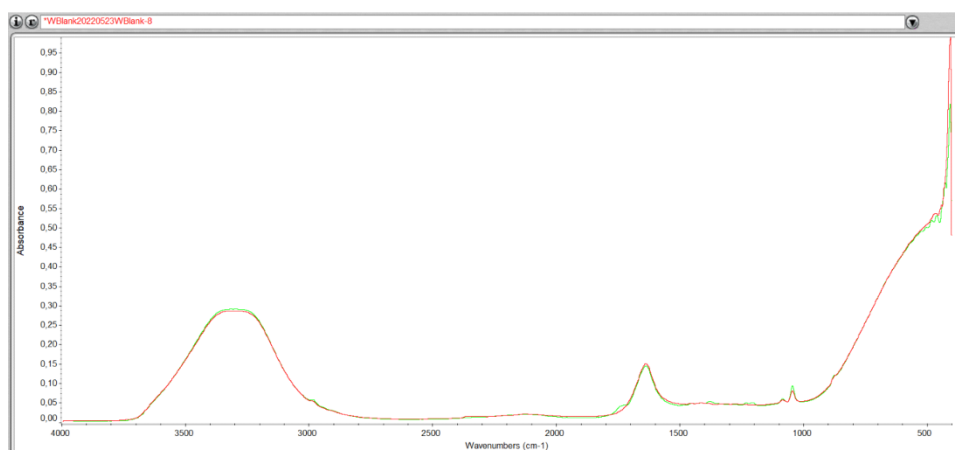


Εικόνα 4.2.9. Φάσματα Rblank-RKat2-RKat4-RKat8 στα 2350cm^{-1}

Η αυξητική σειρά συγκεντρώσεων έχει πτωτική τάση στα φάσματα, όμως, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, δεν μπορεί να αποδοθεί συγκεκριμένα σε παρουσία κατεχίνης.

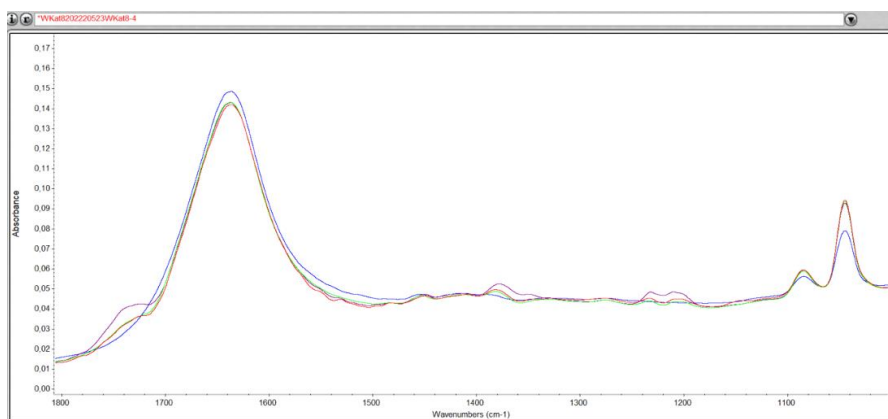
Συνολικά, τα φάσματα ερυθρού οίνου με αυξανόμενες συγκεντρώσεις κατεχίνης δεν φαίνεται να αντικατοπτρίζουν τις προσθήκες. Οι κορυφές που συναντώνται οφείλονται σε υγρασία (3000cm^{-1}), σε αλκοόλη (1050cm^{-1}) ή δεν μπορούν να αποδοθούν σε κατεχίνη λόγω της περιοχής στην οποία βρίσκονται, γιατί μπορεί να σημαίνει επικάλυψη από δεσμούς άλλων ενώσεων (1650cm^{-1}).

Με τον ίδιο γνώμονα, εξετάζονται και τα δείγματα του λευκού οίνου.



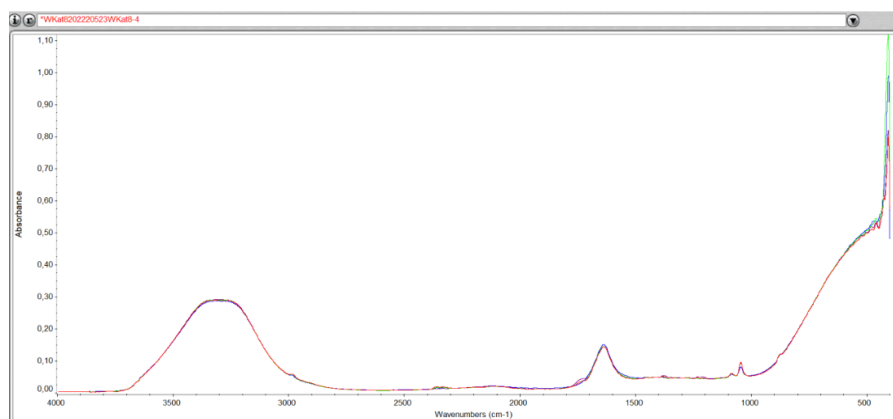
Εικόνα 4.2.10. Φάσματα Wblank-WKat2

Ήδη, ανιχνεύονται κάποιες κορυφές περίπου στα 1700cm^{-1} , 1400cm^{-1} και 1250cm^{-1} που ξεφεύγουν από το φάσμα του τυφλού.



Εικόνα 4.2.11. Περιοχή αποτυπώματος Wblank- WKat2 - WKat8

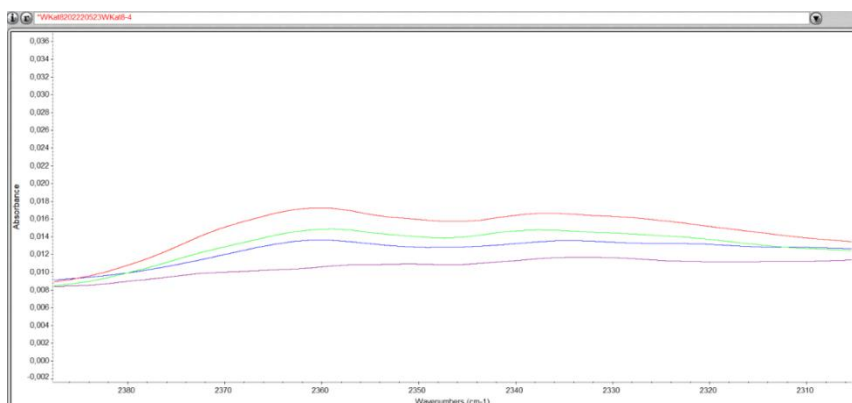
Στα 1740 cm^{-1} , τα δείγματα έχουν ολοένα και πιο ψηλές κορυφές, όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση της κατεχίνης. Στα 1380 cm^{-1} το μοτίβο επαναλαμβάνεται χωρίς διαφοροποίηση, με το τυφλό να έχει την πιο μειωμένη κορυφή. Στα 1240 cm^{-1} , επίσης, η σειρά παραμένει ίδια. Ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία, αναζητώντας στα φάσματα καθαρής κατεχίνης, όλες αυτές οι κορυφές βρίσκονται στη ζώνη αποτυπώματος. Η κορυφή στα 1240 cm^{-1} μπορεί ίσως να αποδοθεί στην κατεχίνη, αφού η καθαρή ουσία έχει κορυφή εκεί. (Christina S. Robb *et al.*, 2001. Analysis of Green Tea Constituents by HPLC-FTIR. Journal of liquid Chromatography & Related Technologies). Οι άλλες δύο κορυφές, ενώ είναι στην ίδια ζώνη, δεν είναι απόλυτα σίγουρο πως οφείλονται σε αυτή, καθώς η επικάλυψη από άλλες πολυφαινόλες ή ακόμη και ο θόρυβος κατά τη λήψη των δειγμάτων μπορεί να επηρεάζει τα αποτελέσματα. Για την κορυφή στα 1740 cm^{-1} φαίνεται πως η ζώνη αντικατοπτρίζει μία τέτοια ομάδα $\text{C}=\text{O}$, ενώ η κορυφή στα 1380 cm^{-1} , ένα $\text{C}-\text{H}$ δεσμό αλδεϋδης. (L. (2020, 3 November) Infrared Spectroscopy Absorption Table. Chemistry Libre Texts)



Εικόνα

4.2.12. Wblank - WKat2 -WKat4- WKat8

Η τοποθέτηση των φασμάτων το ένα πάνω στο άλλο δε δείχνει σημαντικές ή συγκρίσιμες διαφορές πέρα από τις προαναφερθείσες, αλλά, ως σχολιαστεί ότι στην περιοχή των 2350 cm^{-1} τα φάσματα έχουν ως εξής:



Εικόνα 4.2.13. WBlank- WKat2-WKat4 - WKat8 στα 2350cm^{-1}

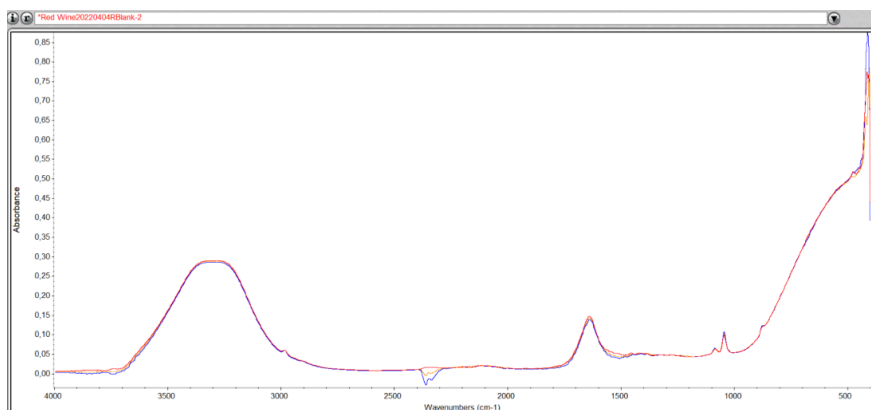
Ενώ στους ερυθρούς οίνους οι αυξανόμενες συγκεντρώσεις είχαν πτωτική τάση στις κορυφές τους, στους λευκούς ισχύει το αντίθετο πέρα από το WKat2, το οποίο φαίνεται να έχει πιο μικρή κορυφή και από το τυφλό. Στη βιβλιογραφία, ακόμη και αν στο φάσμα της καθαρής κατεχίνης φαίνεται μια μικρή κορυφή σε εκείνη τη ζώνη, δεν αιτιολογείται απαραίτητα από αυτή. Μάλιστα, σύμφωνα με πίνακες απορρόφησης δεσμών (sigmaaldrich.com) εκείνη η περιοχή αποδίδεται σε ομάδα $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ και η κορυφή πρέπει να είναι υψηλή.

4.3. Τανίνες Γιγάρτων και Φλοιού

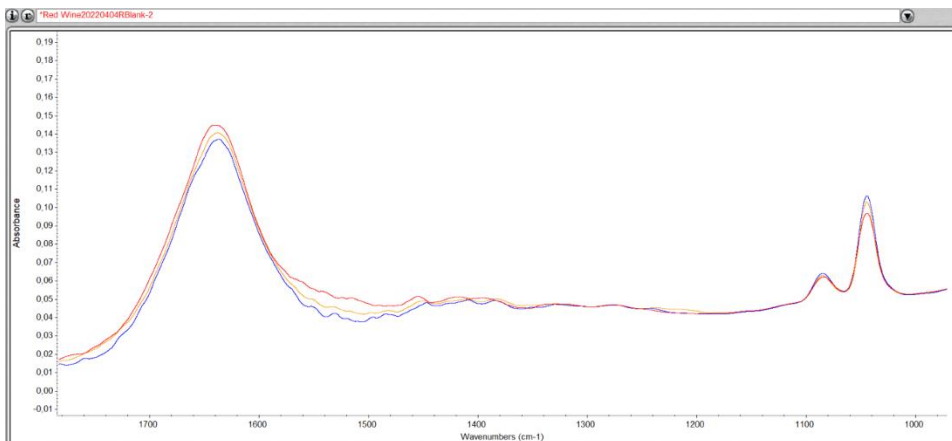
Στα πλαίσια της έρευνας εξετάστηκαν και δείγματα στα οποία είχαν προστεθεί στην μία περίπτωση τανίνες γιγάρτων Ξινόμαυρου από δύο διαφορετικές χρονιές και στην δεύτερη τανίνες από τους φλοιούς των σταφυλιών.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα για τα δείγματα αυτά.

4.3.1. Τανίνες γιγάρτων



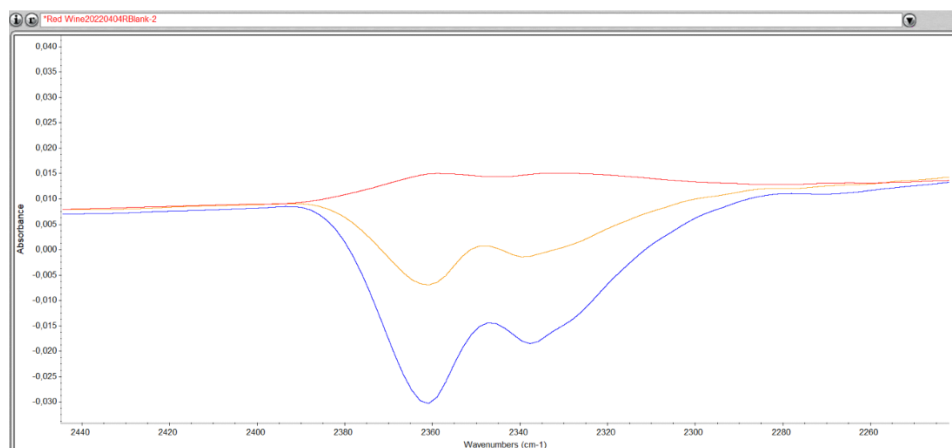
Εικόνα 4.3.1.1. Φάσματα Rblank (κόκκινο)- Rgigval4 (πορτοκαλί) – Rgigval8 (μπλε)



Εικόνα 4.3.1.2. Περιοχή αποτυπώματος Rblank- Rgigval4-Rgigval8

Τα απεικονιζόμενα φάσματα αποτελούν μετρήσεις από το κόκκινο τυφλό δείγμα, το κόκκινο με προσθήκη τανινών από γίγαρτα 1, σε συγκέντρωση 4g/L και 8g/L αντίστοιχα. Οι διαφοροποιήσεις που ανιχνεύονται από το τυφλό είναι στην περιοχή των 2350cm^{-1} και κάποιες στην περιοχή αποτυπώματος.

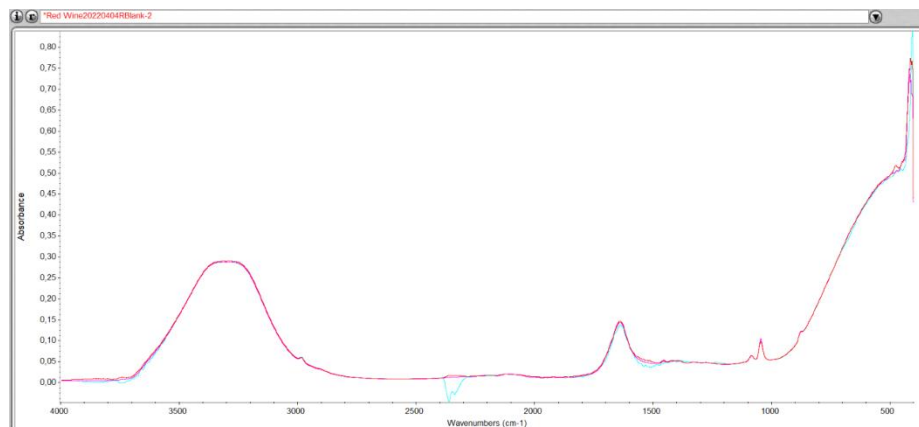
Παρατηρείται πως στα 1500cm^{-1} , η καμπύλη του τυφλού έχει υψηλότερη απορρόφηση από ότι των προσθηκών. Αντιστρόφως στα 1050cm^{-1} , το τυφλό έχει την μικρότερη απορρόφηση με αναλογική αύξηση στα δύο δείγματα.



Εικόνα 4.3.1.3. Φάσματα στα 2350cm^{-1} Rblank-Rgigval4-Rgigval8

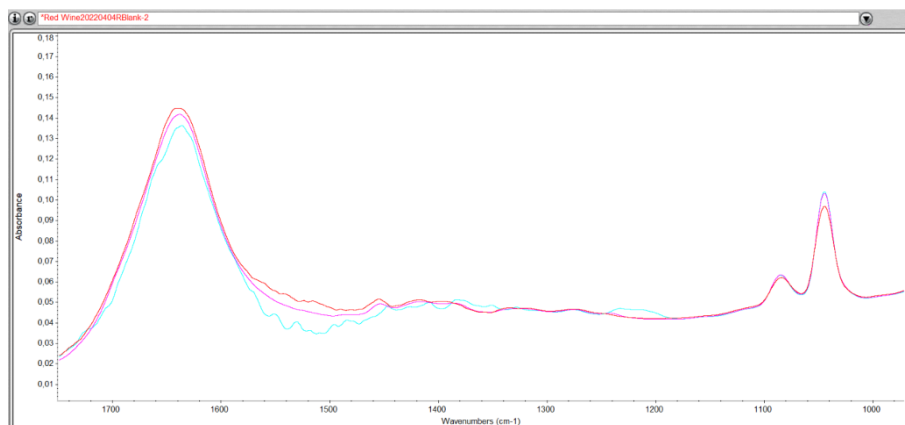
Γίνεται αντιληπτό πως η περιοχή των 2350cm^{-1} , τα φάσματα των δειγμάτων έχουν μειούμενες απορροφήσεις όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση τανινών.

Ακολουθεί η ανάλυση των φασμάτων των δειγμάτων όπου πραγματοποιήθηκε προσθήκη τανινών γιγάρτων 2^{ης} χρονιάς.



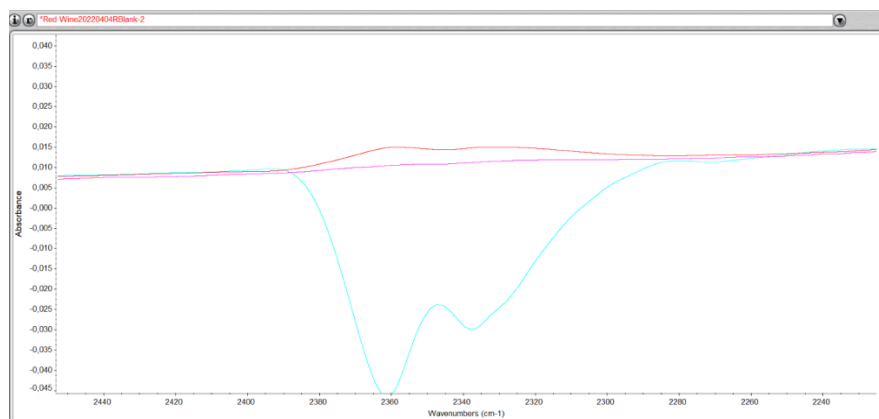
Εικόνα 4.3.1.4. Rblank(κόκκινο)- Rgigx4(τουρκουάζ) –Rgigx8(φούξια)

Στην παραπάνω εικόνα απεικονίζονται τα φάσματα ερυθρού οίνου με προσθήκη τανινών από γιγάρτα, 2^{ης} χρονιάς, σε συγκεντρώσεις 4 και 8 g/L. Παρότι οι μεγάλες κορυφές ακολουθούν το μοτίβο του τυφλού, γίνεται αισθητή μια διαφοροποίηση στα 2350cm⁻¹.



Εικόνα 4.3.1.5. Περιοχή αποτυπώματος Rblank-Rgigx4-Rgigx8

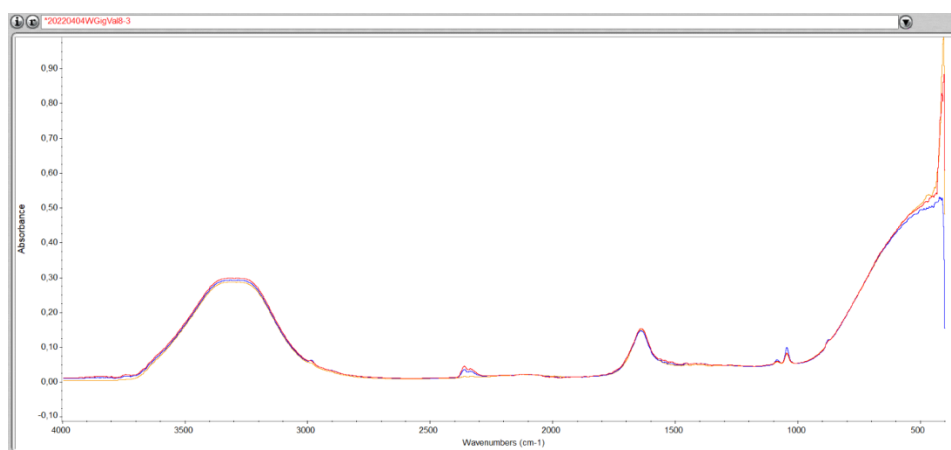
Εκ πρώτης όψεως τα τρία φάσματα δεν έχουν αισθητές διαφορές. Παρατηρώντας όμως το φάσμα τυφλού, φαίνεται να έχει τη μεγαλύτερη απορρόφηση στα 1500cm⁻¹. Ταυτόχρονα, το τουρκουάζ φάσμα, που αντιστοιχεί σε προσθήκη τανινών σε συγκέντρωση 4g/L, έχει την μικρότερη απορρόφηση στα 1500cm⁻¹. Είναι φανερό επίσης πως το τυφλό(κόκκινο) και το Rgigx8(φούξια), έχουν λιγότερες μικρές κορυφές στην καμπύλη τους.



Εικόνα 4.3.1.6. Φάσματα στα 2350cm^{-1} Rblank-Rgigx4-Rgigx8

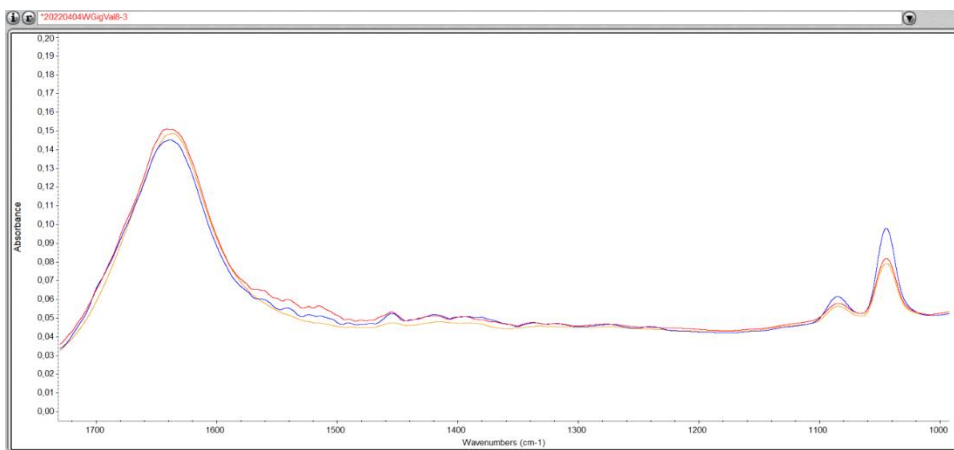
Στην περιοχή των 2350cm^{-1} , τα φάσματα αποκτούν τεράστιες διαφορές. Το τυφλό (κόκκινο) έχει την μεγαλύτερη απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος με το Rgigx8(φούξια) να έχει μια ελάχιστα μικρότερη διαφορά. Η φαινομενική διαφορά βρίσκεται στο Rgigx4, όπου η κορυφή δείχνει πολύ μικρότερη απορρόφηση από τα άλλα δύο φάσματα.

Παρομοίως, έγινε ανάλυση και για τα δείγματα λευκού οίνου.



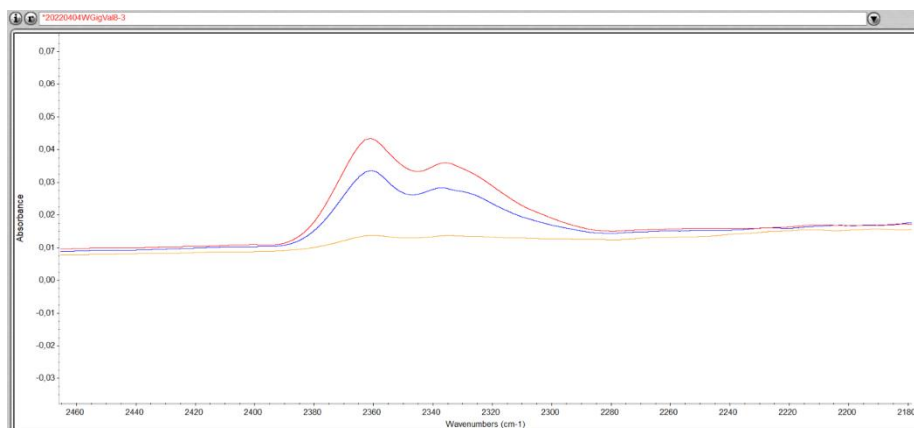
Εικόνα 4.3.1.7. Φάσματα Wblank- Wgigval4- Wgigval8

Στην εικόνα απεικονίζονται τα δείγματα του τυφλού και των προσθηκών τανίνης γιγάρτων $1^{\text{ης}}$ χρονιάς, σε συγκεντρώσεις 4 και 8 g/L. Διαφοροποιήσεις ανιχνεύονται μόνο στα 2350cm^{-1} .



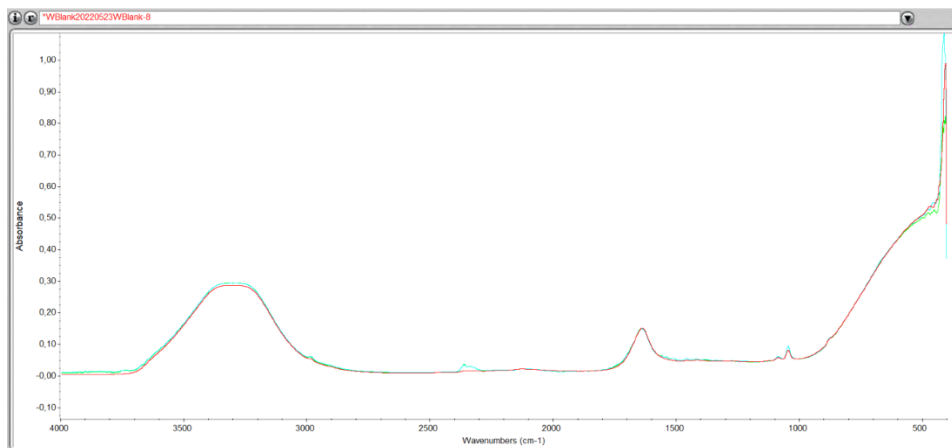
Εικόνα 4.3.1.8. Περιοχή αποτυπώματος Wblank-Wgigval4-Wgigval8

Στην περιοχή αποτυπώματος, το Wgigval8 έχει αυξημένη κορυφή στα 1000-1100cm⁻¹



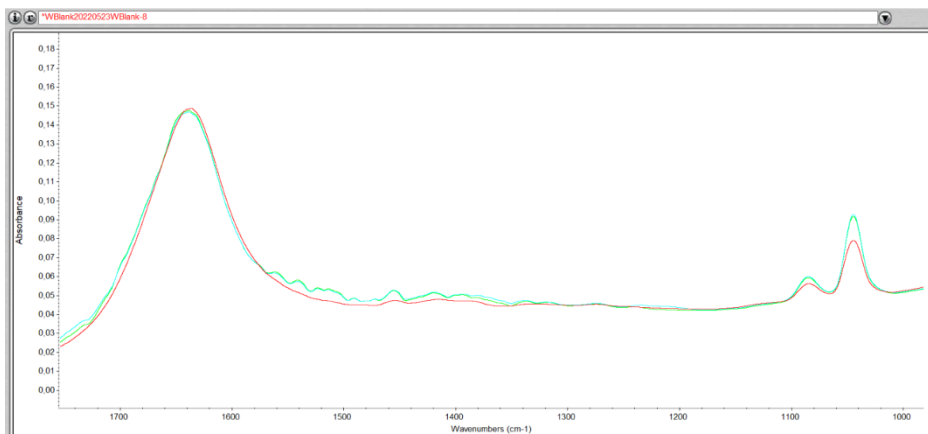
Εικόνα 4.3.1.9. Φάσματα στα 2350cm⁻¹Wblank-Wgigval4- Wgigval8

Στα 2350cm⁻¹ τα φάσματα ακολουθούν αυξητική πορεία. Το τυφλό έχει τη μικρότερη απορρόφηση, τα 4g/L αμέσως μεγαλύτερη και τα 8g/L την μέγιστη.



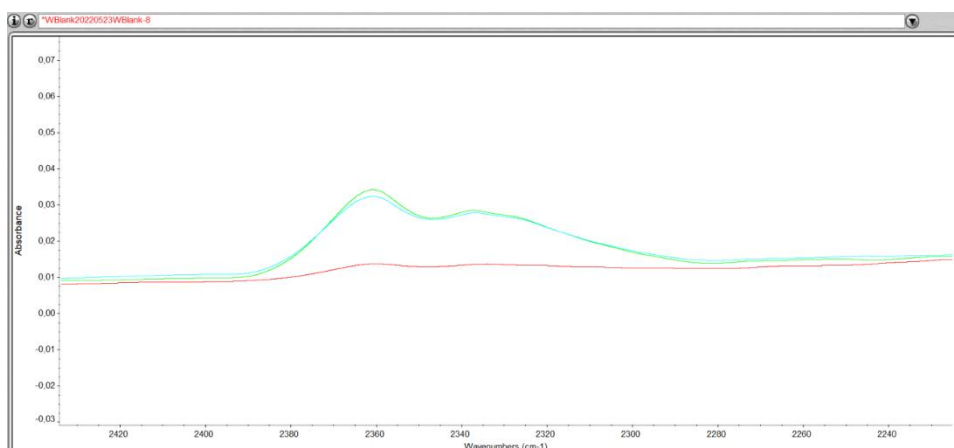
Εικόνα 4.3.1.10. Wblank (πορτοκαλί) – Wgigx4(πράσινο)- Wgigx8 (γαλάζιο)

Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζονται τα δείγματα λευκού οίνου με τανίνες γιγάρτων 2¹⁵ χρονιάς, συγκέντρωσης 4 και 8 g/L αντίστοιχα. Οι καμπύλες ακολουθούν το ίδιο μοτίβο, με την μεγαλύτερη διαφοροποίηση στα 2350cm⁻¹.



Εικόνα 4.3.1.11 Wgigx4-Wgigx8-Wblank

Στην περιοχή του αποτυπώματος ανιχνεύονται μικροκορυφές και μικρές διαφορές στην απορρόφηση στα 1000-1100cm⁻¹. Συνολικά οι διαφορές δεν είναι σημαντικές.

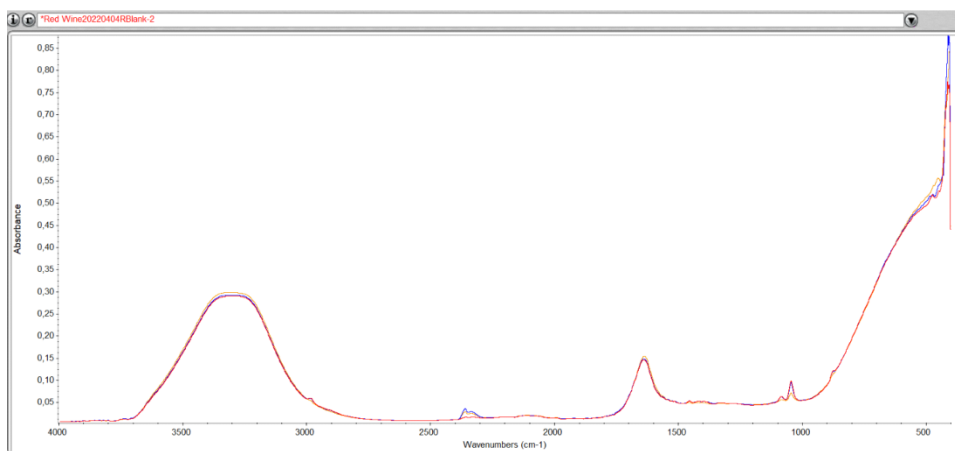


Εικόνα 4.3.1.12. Φάσματα στα 2350cm⁻¹Wgigx4-Wgigx8-Wblank

Στα 2350cm^{-1} το τυφλό έχει τη μικρότερη απορρόφηση και τα δείγματα με προσθήκη τανινών έχουν σχεδόν την ίδια.

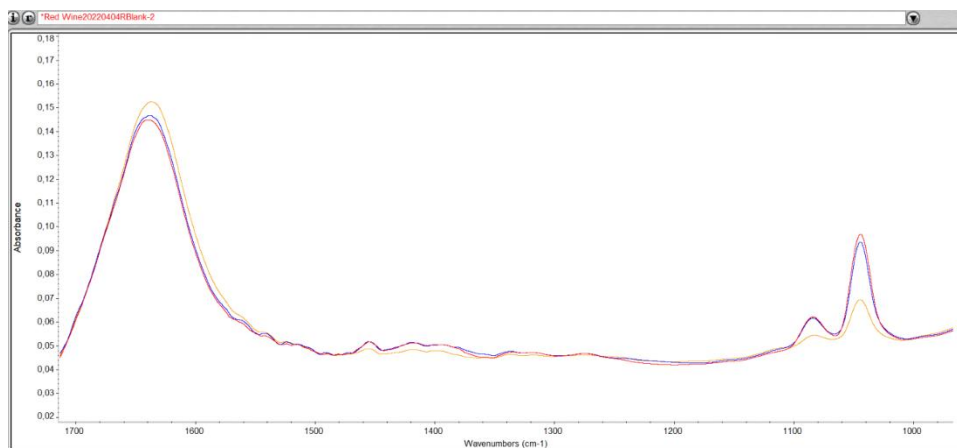
4.3.2. Τανίνες Φλοιού

Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα για τα δείγματα όπου έγινε προσθήκη τανινών φλοιού.



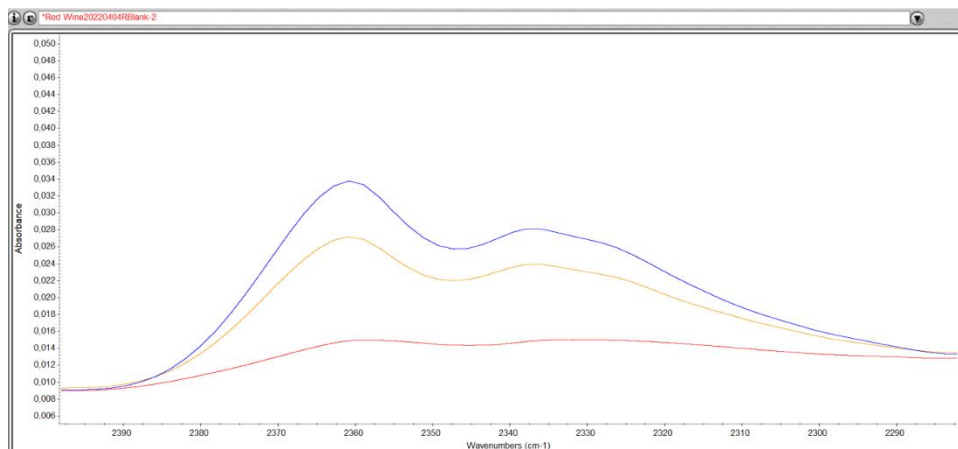
Εικόνα 4.3.2.1. Rblank-Rskinx4-Rskinx8

Στην Εικόνα 4.3.2.1. παρουσιάζονται τα φάσματα των δειγμάτων με προσθήκη τανινών από τους φλοιούς των σταφυλιών σε συγκεντρώσεις 4 και 8g/L. Η μόνη διαφοροποίηση από το τυφλό γίνεται αντιληπτή στα 2350cm^{-1} .



Εικόνα 4.3.2.2. Περιοχή αποτυπώματος Rblank-Rskinx4-Rskinx8

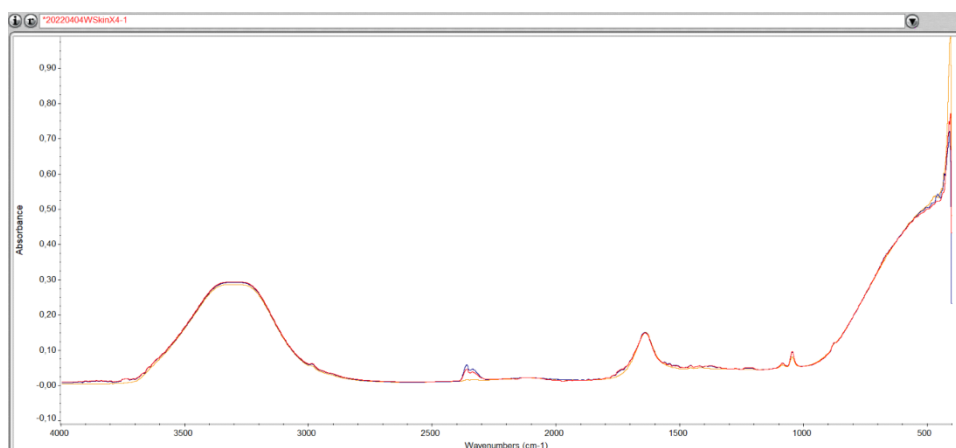
Στην περιοχή αποτυπώματος το Rskinx4 φαίνεται να έχει μικρότερες κορυφές στα 1000-1100cm⁻¹.



Εικόνα 4.3.2.3. Φάσματα στα 2350cm⁻¹Rblank(κόκκινο) -Rskinx4(πορτοκαλί) -Rskinx8(μπλε)

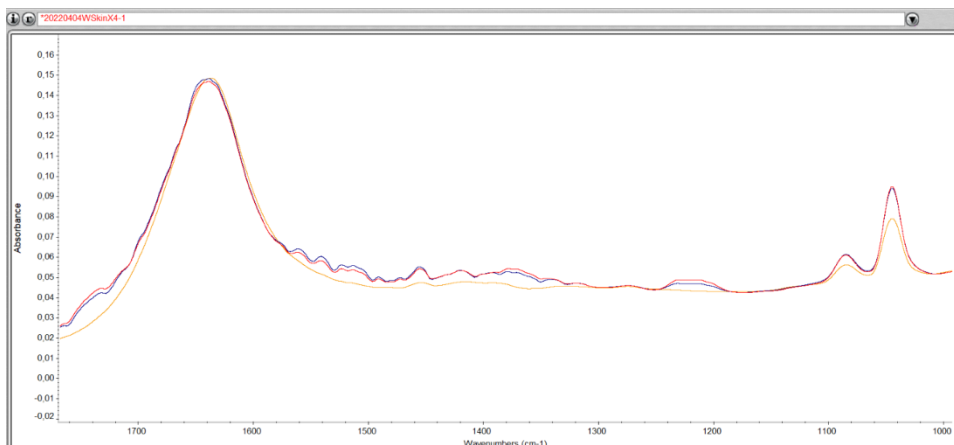
Στα 2350cm⁻¹ οι καμπύλες φαίνεται να ακολουθούν αυξητική πορεία. Δηλαδή το τυφλό έχει την μικρότερη απορρόφηση, το Rskinx4 την αμέσως μεγαλύτερη και το Rskinx8 την μέγιστη.

Παρομοίως και για τα δείγματα λευκού οίνου.



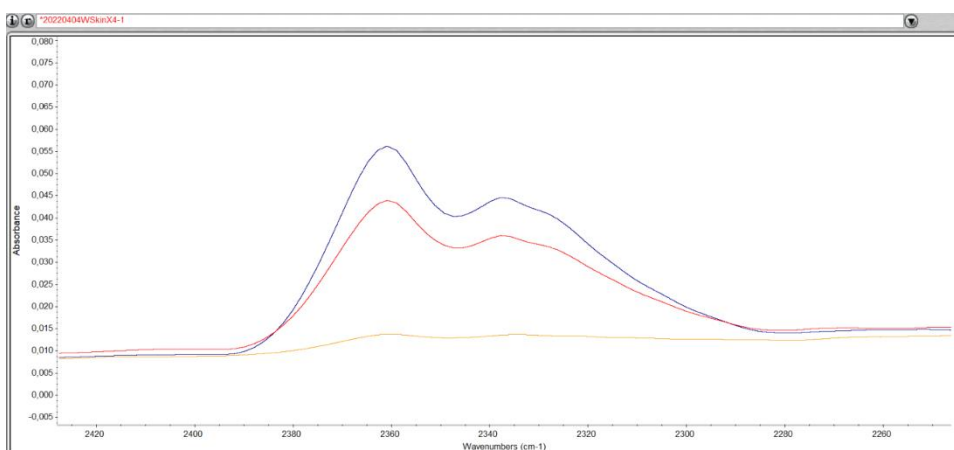
Εικόνα 4.3.2.4.Wblank (πορτοκαλί)- Wskinx4 (κόκκινο) – Wskinx8(μπλε)

Αυτά τα φάσματα έχουν διαφορά μόνο στα 2350cm⁻¹ και δεν φαίνεται να υπάρχουν αλλαγές πουθενά αλλού. Οι κύριες κορυφές είναι παραπλήσιες και οι μικροκορυφές είναι ελάχιστες.



Εικόνα 4.3.2.5. Περιοχή αποτυπώματος Wblank-Wskinx4-Wskinx8

Στην περιοχή του αποτυπώματος γίνονται αντιληπτές οι περισσότερες μικροκορυφές με το τυφλό να έχει τις μικρότερες κορυφές απορρόφησης σε όλα τα μήκη κύματος και τα δείγματα με τις προσθήκες να είναι ελάχιστα αυξημένα.



Εικόνα 4.3.2.6. Φάσματα στα 2350cm^{-1} Wblank-Wskinx4-Wskinx8

Τέλος, στα 2350cm^{-1} , οι απορροφήσεις ακολουθούν αυξητική πορεία με το τυφλό να έχει την μεγαλύτερη απορρόφηση, το δείγμα με 4g/L την αμέσως μεγαλύτερη και το δείγμα με τα 8g/L την μέγιστη.

Γενικότερα, με μια πρώτη ματιά, από την ανάλυση τόσο των δειγμάτων γαλλικού, όσο και της κατεχίνης και των τανινών γιγάρτων και φλοιού, ανεξάρτητα από τον οίνο στον οποίο έγινε η προσθήκη, δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στα φάσματα των δειγμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις, ούτε ξεκάθαρα διακριτές κορυφές. Το μόνο σημείο όπου φαίνεται κάποια διαφοροποίηση είναι στα 2350cm^{-1} , η οποία ενδεχομένως να οφείλεται στην παρουσία του CO_2 . (L.(2020, 3 November) Infrared Spectroscopy Absorption Table. Chemistry Libre Texts)

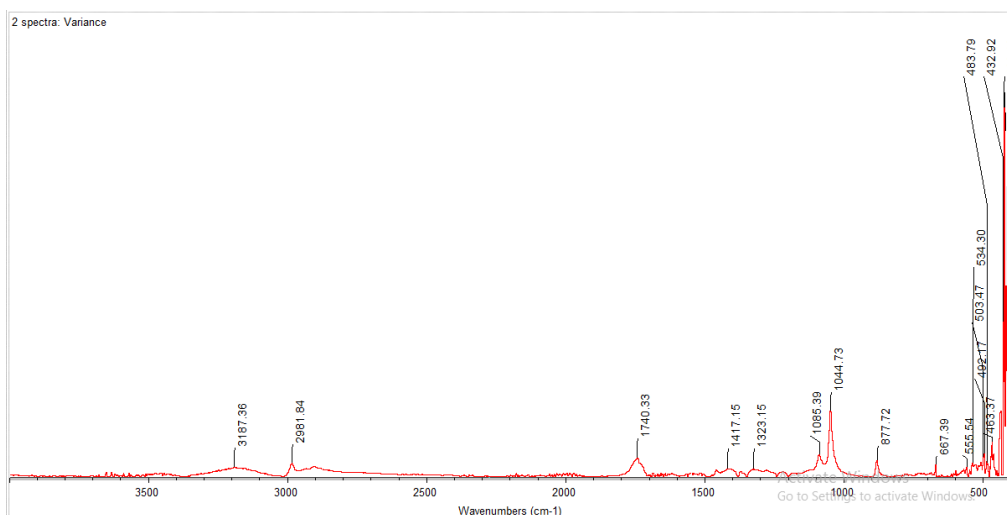
Στο κεφάλαιο 4.4. ακολουθεί περαιτέρω ανάλυση των δειγμάτων με Διακύμανση.

4.4. Ανάλυση Φασμάτων με Διακύμανση

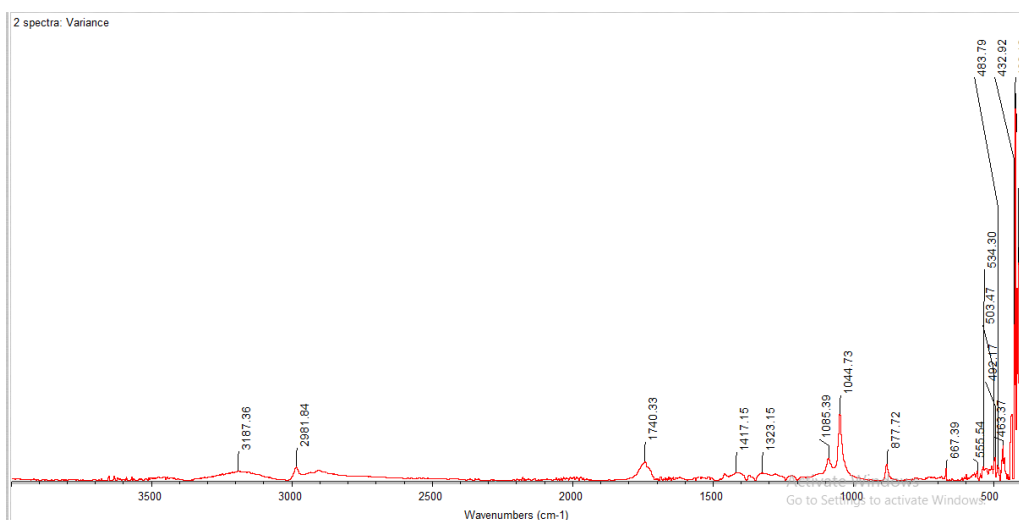
Αφού έγινε μελέτη των φασμάτων ξεχωριστά, πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ τους με την χρήση Διακύμανσης, στο λογισμικό OMNIC. Με αυτόν τον τρόπο ήταν δυνατή η σύγκριση μεταξύ φασμάτων του ίδιου οίνου, με διαφορετικές συγκεντρώσεις της ουσίας που είχε προστεθεί σε αυτά, μέσα από τις κορυφές των φασμάτων, και η σύγκριση αυτών με την ξηρά ουσία, που είχε προστεθεί, ώστε να εξεταστεί κατά πόσον η ουσία αυτή, σε δεδομένη συγκέντρωση, επηρέασε το δείγμα.

4.4.1. Διακύμανση Γαλλικού Οξέος

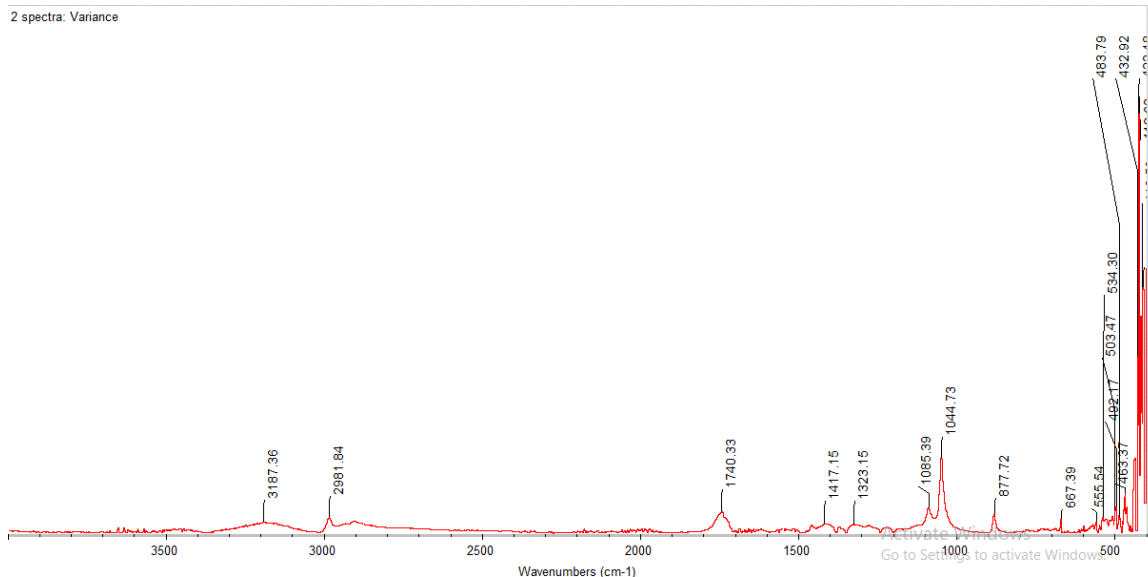
Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται οι κορυφές που εντοπίστηκαν στα δείγματα ερυθρού οίνου όπου είχε προστεθεί γαλλικό οξύ 4g/L και 8g/L, σε σύγκριση μεταξύ τους καθώς και με το τυφλό δείγμα.



Εικόνα 4.4.1.1. Διακύμανση Ερυθρού Οίνου με 4 και 8 g/L γαλλικού οξέος.



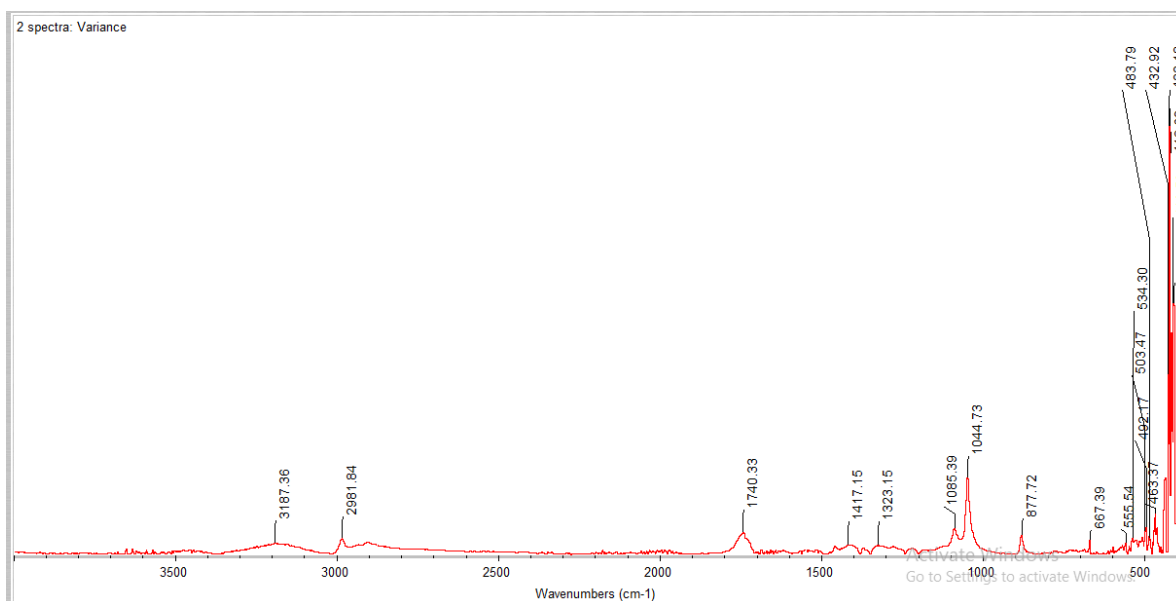
Εικόνα 4.4.1.2 Διακύμανση Ερυθρού Οίνου με 4 και 8 g/L σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα



Εικόνα 4.4.1.3. Διακύμανση ερυθρού οίνου με 8g/L γαλλικού οξέος σε σύγκριση με τυφλό δείγμα

Με μια πρώτη ανάλυση δεν φαίνεται να υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ των τριών αυτών δειγμάτων εφόσον φαίνεται να παρουσιάζουν τις ίδιες κορυφές.

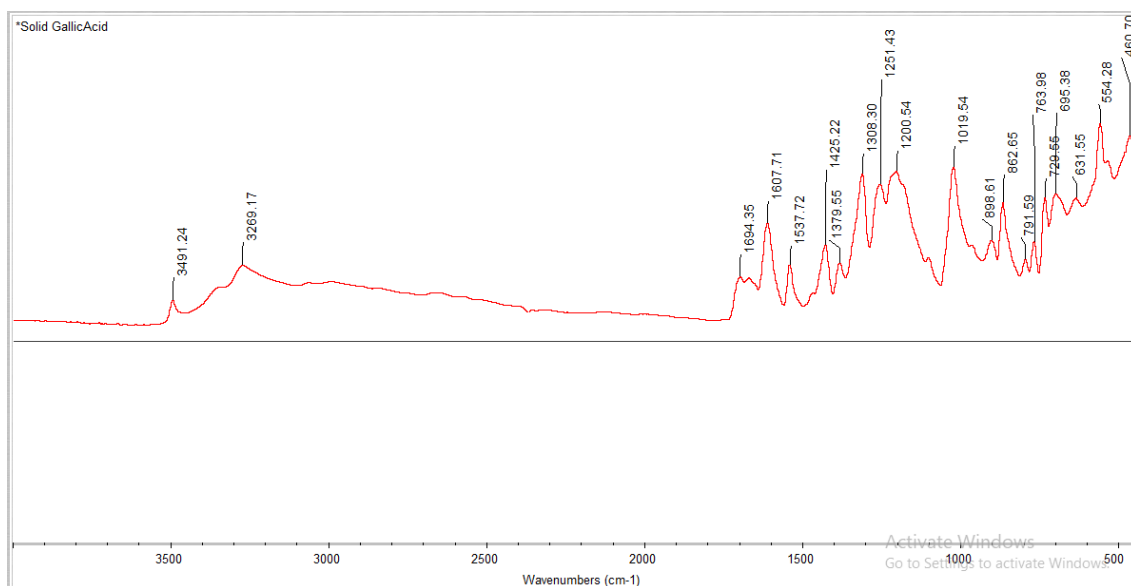
Με σκοπό πιο εκτενής ανάλυση, πραγματοποιήθηκε και ένα Μέσο μεταξύ των δειγμάτων αυτών και σύγκριση αυτού με το τυφλό με Διακύμανση.



Εικόνα 4.4.1.4. Διακύμανση μέσου ερυθρού οίνου με 4 και 8g/L γαλλικού οξέος σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα

Παρατηρείται ότι και στην προκειμένη περίπτωση οι κορυφές είναι ίδιες με τις προηγούμενες αναλύσεις.

Ύστερα, εντοπίστηκαν κορυφές και στο φάσμα για το ξηρό γαλλικό οξύ με σκοπό να βρεθεί ποιες κορυφές, στις παραπάνω εικόνες, οφείλονται στην παρουσία γαλλικού οξέος.

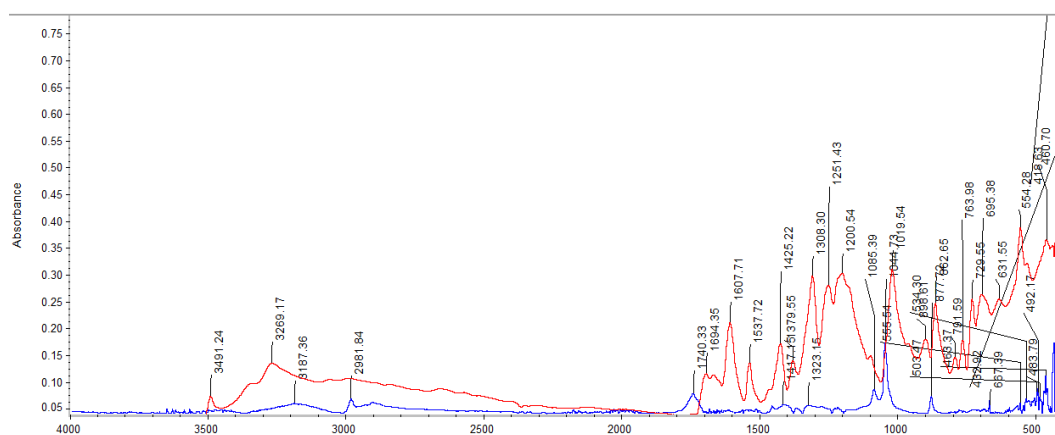


Εικόνα 4.4.1.5. Κορυφές γαλλικού οξέος

Παρατηρείται ότι για το γαλλικό οξύ, οι περισσότερες κορυφές εντοπίζονται από τα 1500cm^{-1} και μετά.

Στα δείγματα που εξετάστηκαν παρουσιάζονται οι ίδιες ακριβώς κορυφές, οι οποίες φαίνεται να αντιστοιχούν με τις κορυφές του φάσματος του ξηρού γαλλικού οξέος. Το γεγονός ότι όλα τα πιο πάνω φάσματα του ερυθρού παρουσιάζουν τις ίδιες κορυφές μεταξύ τους ενδεχομένως να σημαίνει ότι οι καταγραφές αυτές οφείλονται στο γαλλικό οξύ. Μικρο-διαφοροποιήσεις παρατηρούνται στην κορυφή της αλκοόλης. Αυτές οφείλονται πιθανόν στην αυξημένη ευαισθησία του μηχανήματος σε αυτήν.

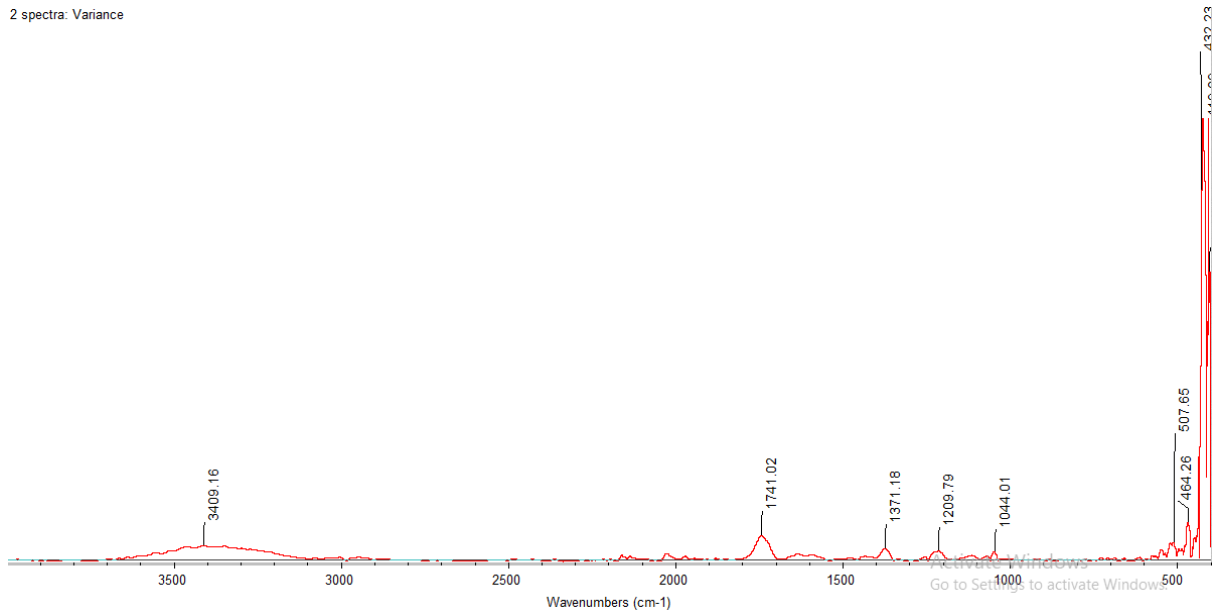
Για περαιτέρω ανάλυση πραγματοποιήθηκε μια τοποθέτηση των διακυμάνσεων με την ξηρά ουσία το οποίο παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



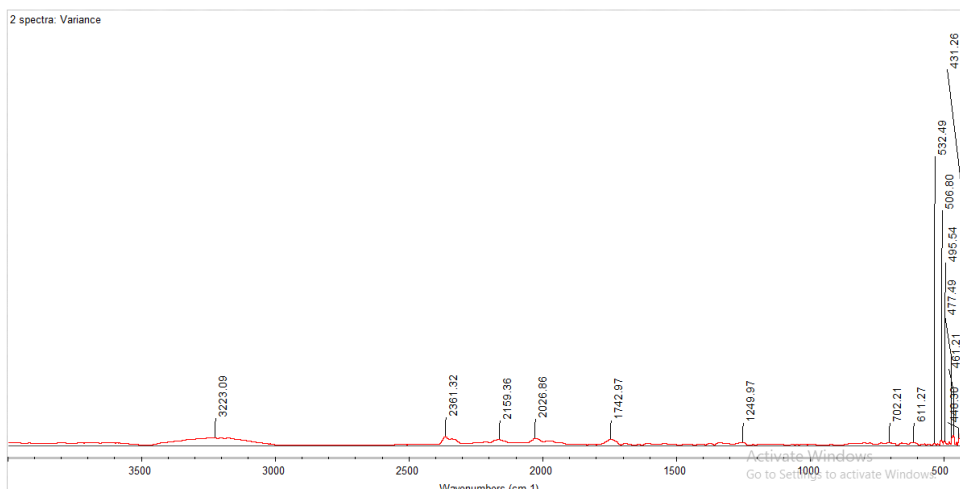
Εικόνα 4.4.1.6. Διακύμανση ερυθρού όνου με συγκεντρώσεις γαλλικού 4 και 8g/L σε σύγκριση με ξηρό γαλλικό οξύ

Όπως μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί, πολλές από τις κορυφές των δειγμάτων συμπίπτουν με αυτές του ξηρού φάσματος, με πιο έντονες τις κορυφές 1417cm^{-1} και 1323cm^{-1} , οι οποίες πιθανόν να οφείλονται σε γαλλικό οξύ.

Με την ίδια λογική πραγματοποιήθηκαν Διακυμάνσεις και για το δείγμα λευκού οίνου, και προέκυψαν τα παρακάτω.

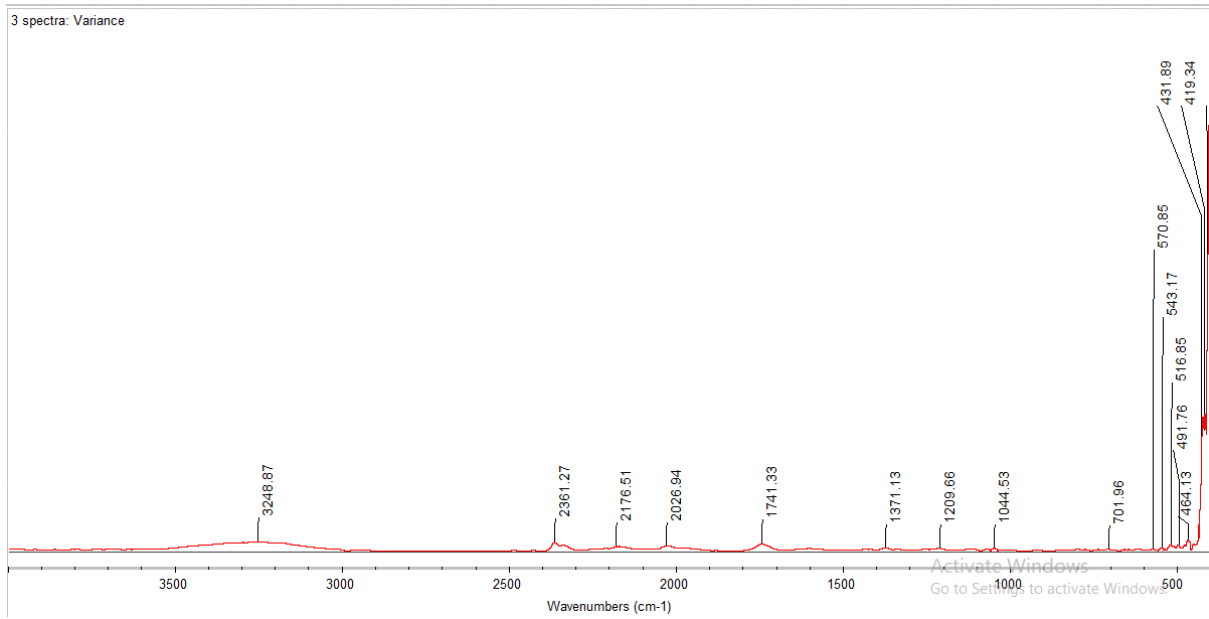


Εικόνα 4.4.1.7. Διακύμανση λευκού οίνου με συγκεντρώσεις γαλλικού οξέος 4 και 8 g/L

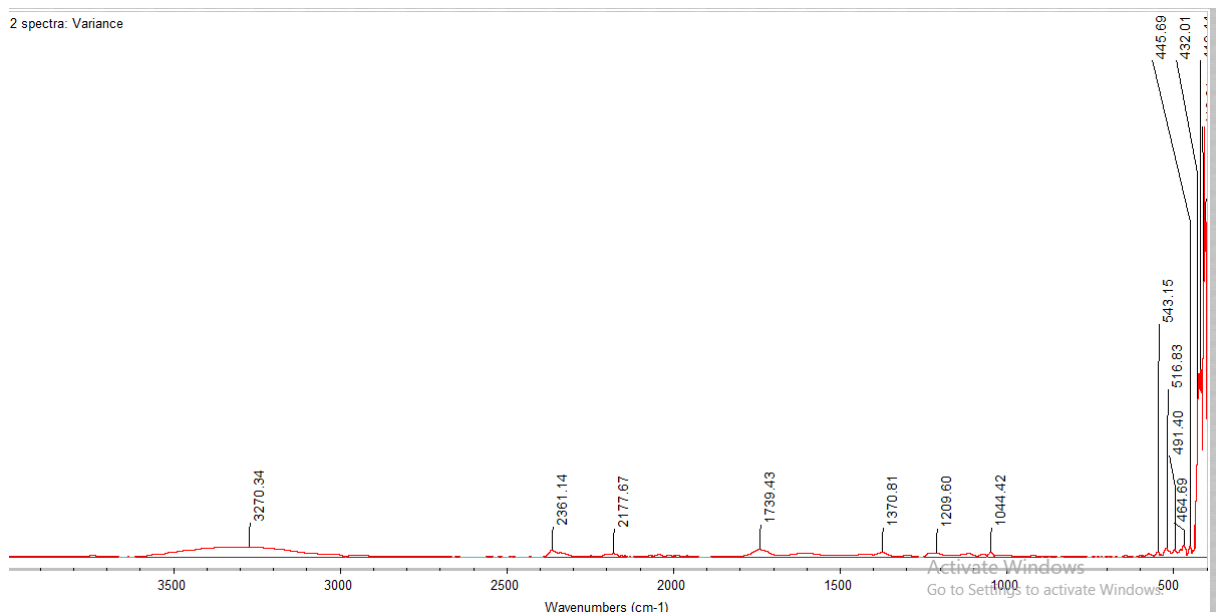


Εικόνα 4.4.1.8.

Διακύμανση λευκού οίνου με συγκέντρωση 8g/L σε σχέση με το τυφλό δείγμα.



Εικόνα 4.4.1.9. Διακύμανση λευκού οίνου με συγκεντρώσεις 4 και 8g/L σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα



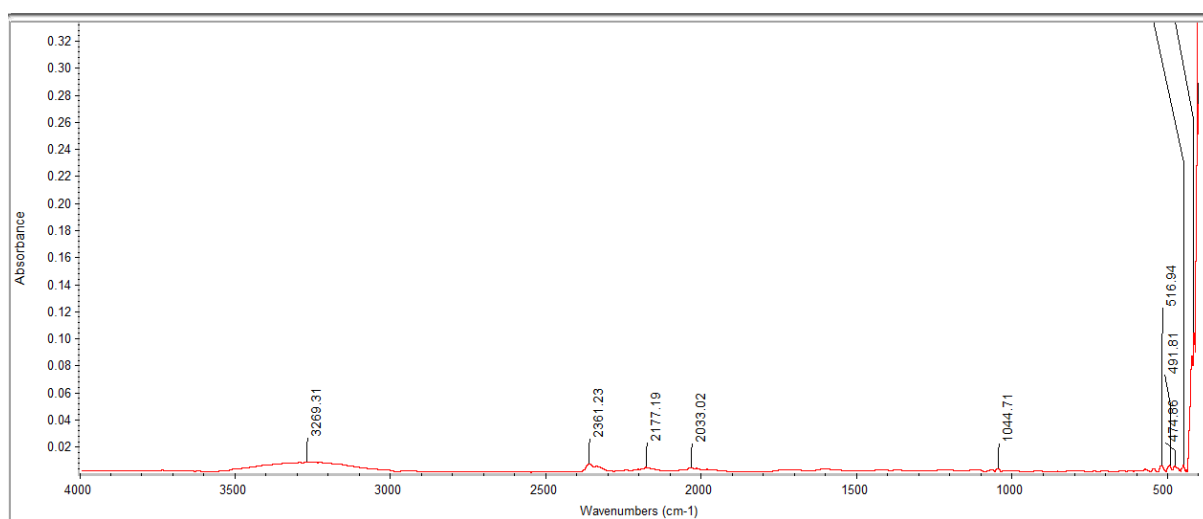
Εικόνα 4.4.1.10. Διακύμανση μέσου λευκού οίνου με 4 και 8 g/L γαλλικού οξέος σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.

Αναλύοντας τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται ότι στον λευκό οίνο παρουσιάζονται λιγότερες κορυφές από ότι στον ερυθρό και ότι οι διαφορές μεταξύ των δειγμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις είναι πιο εύκολα ορατές.

Συγκεκριμένα, όλα τα δείγματα φαίνεται να παρουσιάζουν μια χαρακτηριστική κορυφή γύρω στα 1739 με 1740 cm^{-1} . Στην περιοχή αυτή, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, μπορεί να εντοπίζονται υδρολυόμενες τανίνες.

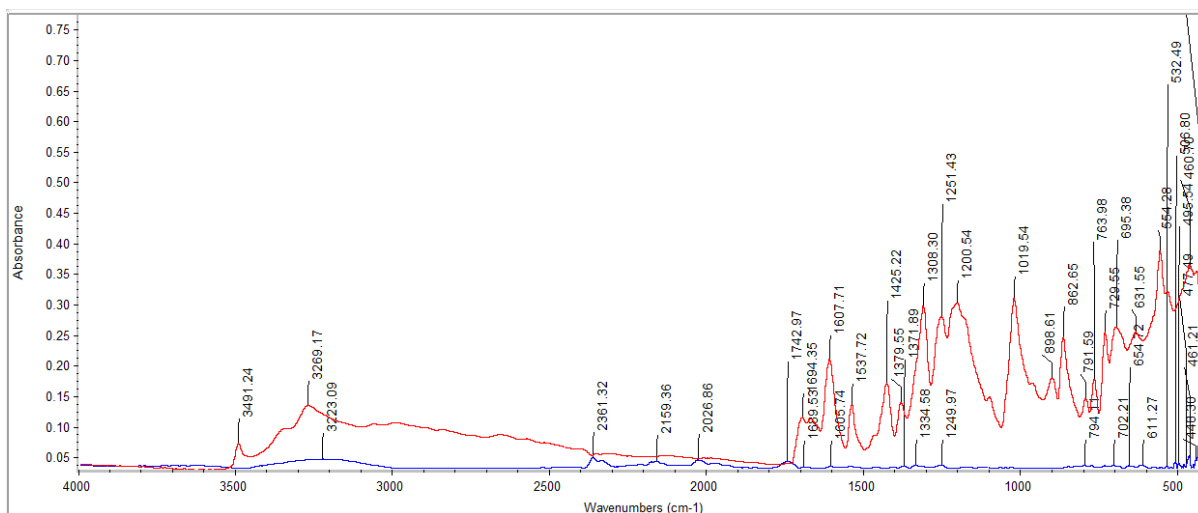
Συγκρίνοντας το τυφλό δείγμα, με το δείγμα με την υψηλότερη συγκέντρωση γαλλικού οξέους, 8g/L, παρατηρείται μεγάλη διαφορά στις κορυφές που εντοπίζονται στην περιοχή από 1500 cm^{-1} και μετά όπου, είναι γνωστό από την βιβλιογραφία, απορροφά το γαλλικό οξύ. Αυτό οφείλεται μάλλον στο γεγονός ότι οι λευκοί οίνοι δεν είναι πλούσιοι σε τανίνες οπότε μια συγκέντρωση 8g/L γαλλικού οξέος είναι πιο εύκολα ορατή σε ένα φάσμα λευκού απ' ότι σε ένα φάσμα ερυθρού οίνου, σαν αυτά που αναλύθηκαν προηγουμένως. Μεταξύ των συγκεντρώσεων 4 και 8g/L βέβαια, δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική έντονη διαφορά.

Παρατηρείται επίσης πως στον λευκό οίνο, η συγκέντρωση γαλλικού οξέος 4g/L δεν φαίνεται να καταγράφει κάποια κορυφή, ενδεχομένως επειδή η συγκέντρωση είναι πολύ χαμηλή.



Εικόνα 4.4.11. Διακύμανση λευκού οίνου με 4g/L γαλλικό οξύ σε σύγκριση με το τυφλό

Πράγματι, κάνοντας διακύμανση μεταξύ του δείγματος με συγκέντρωση 4g/L και του τυφλού, η μόνη κορυφή που εντοπίζεται είναι αυτή της αλκοόλης στα 1044 cm^{-1} .



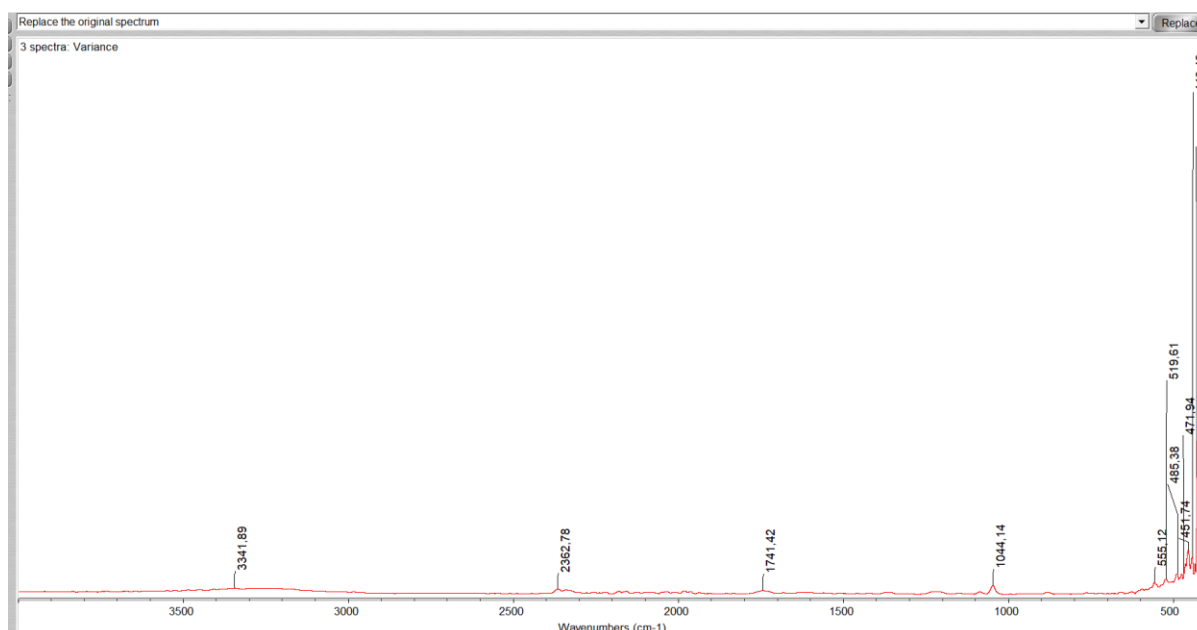
Εικόνα 4.4.12. Διακύμανση λευκού οίνου με γαλλικό συγκέντρωσης 4 και 8g/L σε σύγκριση με το κηρό γαλλικό οξύ

Συγκρίνοντας τις διακυμάνσεις για τον λευκό οίνο με αυτό του ξηρού γαλλικού οξέος, φαίνεται πώς, πιθανόν, οι κορυφές που εντοπίζονται στους λευκούς οίνους στα 1300 με 1200 cm^{-1} , για παράδειγμα οι κορυφές 1334.58 και 1249.97 cm^{-1} να οφείλονται στο γαλλικό οξύ, το οποίο φαίνεται επίσης να απορροφά στην συγκεκριμένη περιοχή.

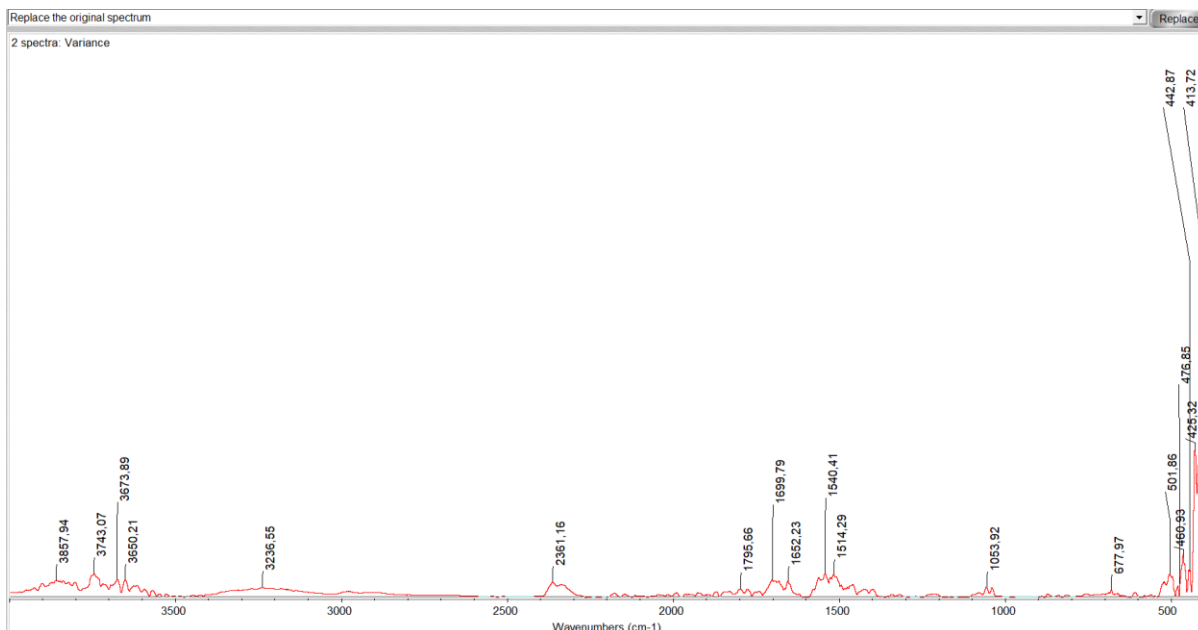
4.4.2. Διακύμανση Κατεχίνης

Εν συνέχεια η ίδια ανάλυση με Διακύμανση πραγματοποιήθηκε και στα δείγματα με κατεχίνη. Στην προκειμένη περίπτωση οι συγκεντρώσεις που προστέθηκαν ήταν 2, 4 και 8 g/L.

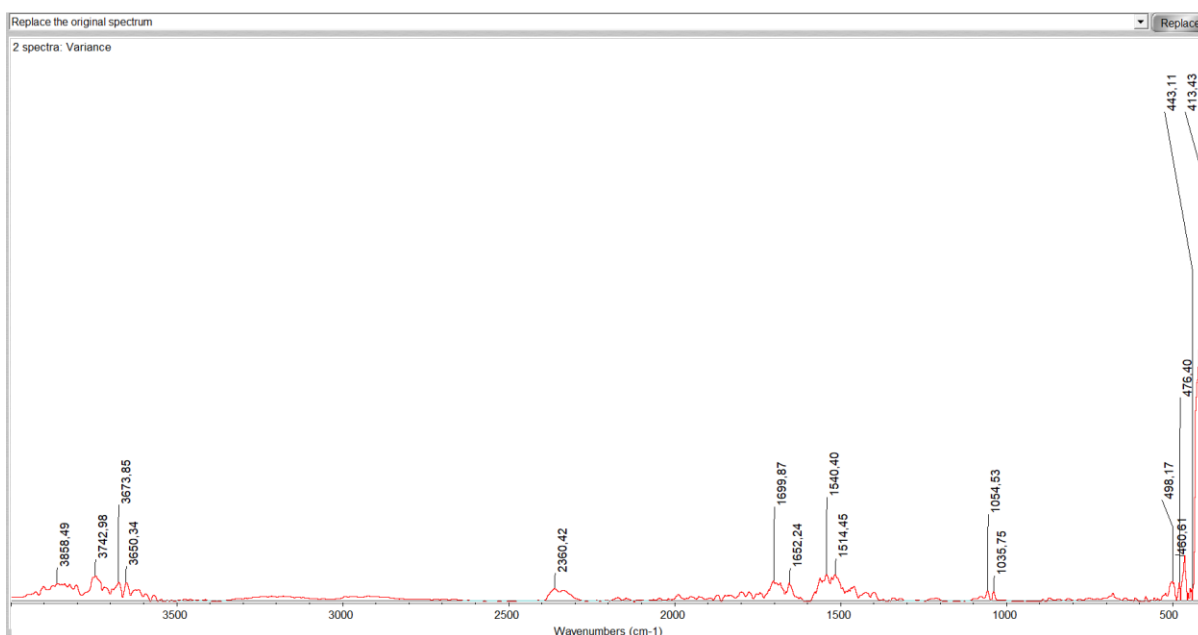
Για τον ερυθρό οίνο βρέθηκαν τα παρακάτω.



Εικόνα 4.4.2.1 Διακύμανση ερυθρού οίνου με συγκεντρώσεις κατεχίνης 2, 4 και 8 g/L.



Εικόνα 4.4.2.2. Διακύμανση ερυθρού οίνου με συγκέντρωση κατεχίνη 8g/L σε σύγκριση με τυφλό δείγμα

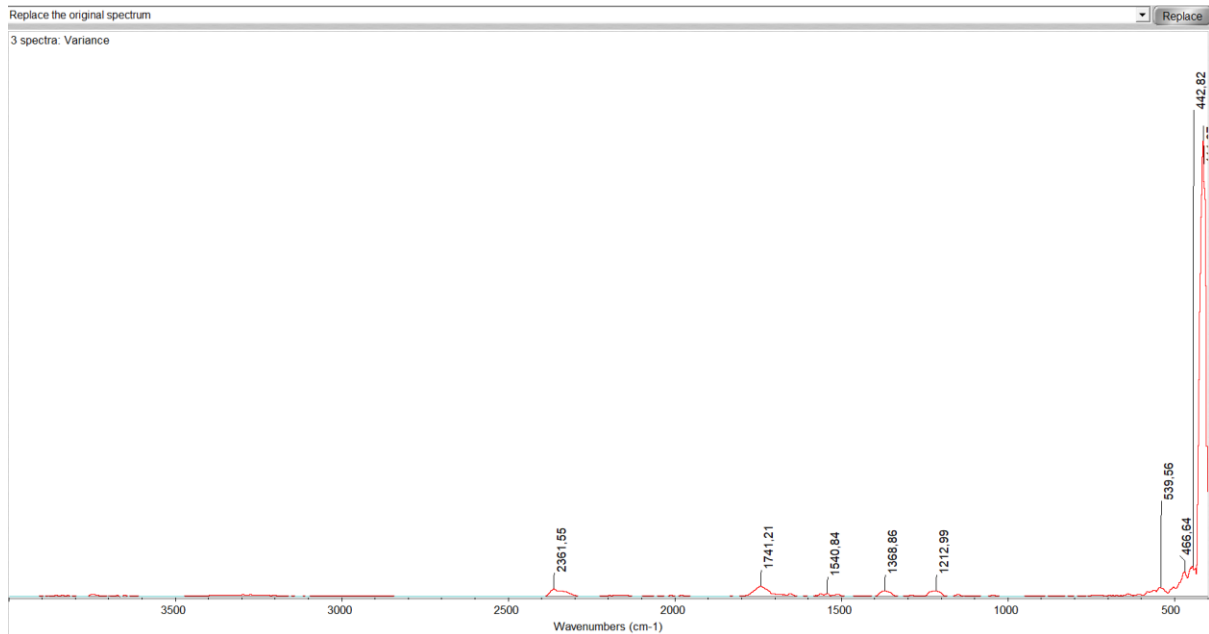


Εικόνα 4.4.2.3. Διακύμανση μέσου ερυθρού οίνου με συγκεντρώσεις 2, 4 και 8 g/L σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.

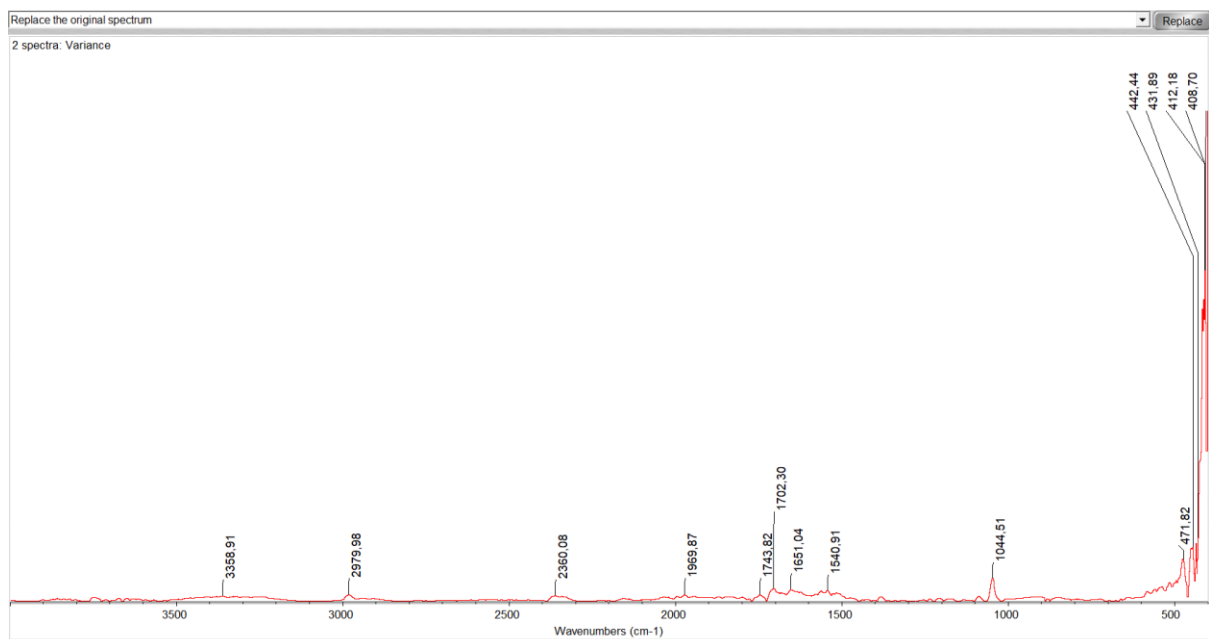
Οι κατεχίνες αποτελούν συμπυκνωμένες τανίνες, και από την βιβλιογραφία φαίνεται πως απορροφούν στην περιοχή 1200cm^{-1} αλλά και 1600cm^{-1} . Στην προκειμένη περίπτωση παρατηρούμε ορισμένες κορυφές στην περιοχή 1600cm^{-1} με 1500cm^{-1} οι οποίες ενδεχομένως να οφείλονται στην προστιθέμενη κατεχίνη. Αυτό υποστηρίζεται και από το γεγονός ότι στην Εικόνα 4.4.2.1 όπου συγκρίνονται και οι 3 συγκεντρώσεις, σε αυτήν την περιοχή δεν παρουσιάζονται κορυφές, μόνο μια, πιθανόν διότι είναι μικρή η διαφορά μεταξύ τους ώστε να

εντοπιστεί. Στην Εικόνα 4.4.2.2. όμως, όπου συγκρίνεται το δείγμα με την υψηλότερη συγκέντρωση με το τυφλό, και στην Εικόνα 4.4.2.3. όπου συγκρίνεται το μέσο των συγκεντρώσεων με το τυφλό, στην περιοχή 1600cm^{-1} με 1500cm^{-1} παρουσιάζονται αρκετές κορυφές που μπορεί να οφείλονται στη προσθήκη.

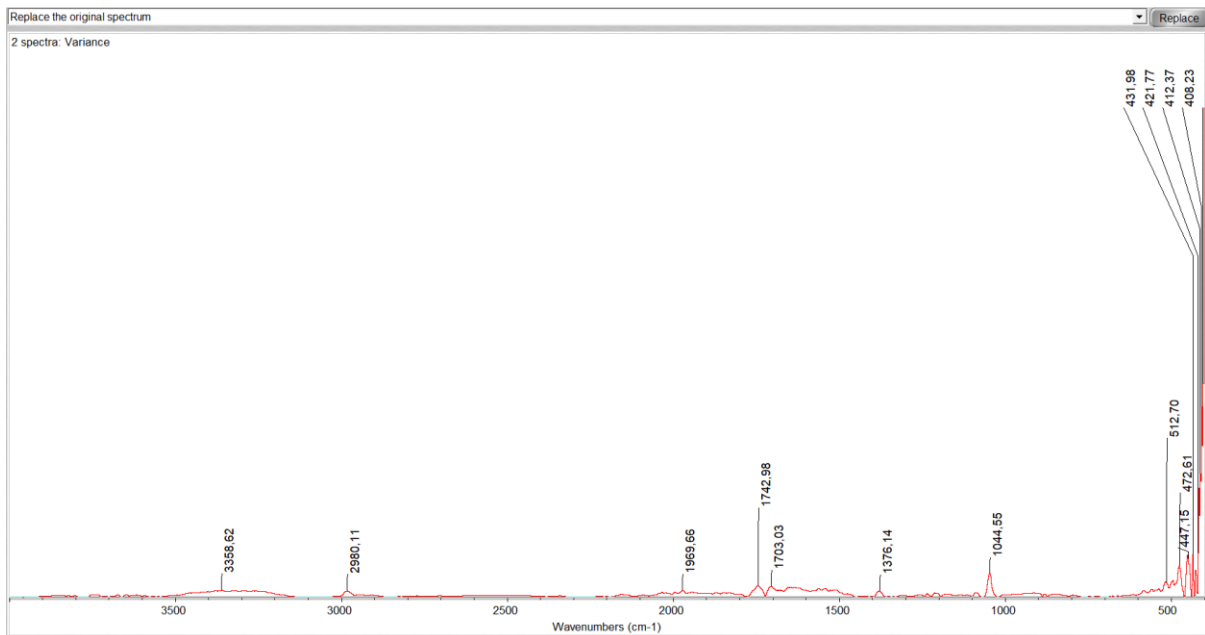
Παρομοίως και για τον λευκό οίνο.



Εικόνα 4.4.2.4. Διακύμανση λευκού οίνου με συγκεντρώσεις κατεχίνης 2, 4 και 8 g/L

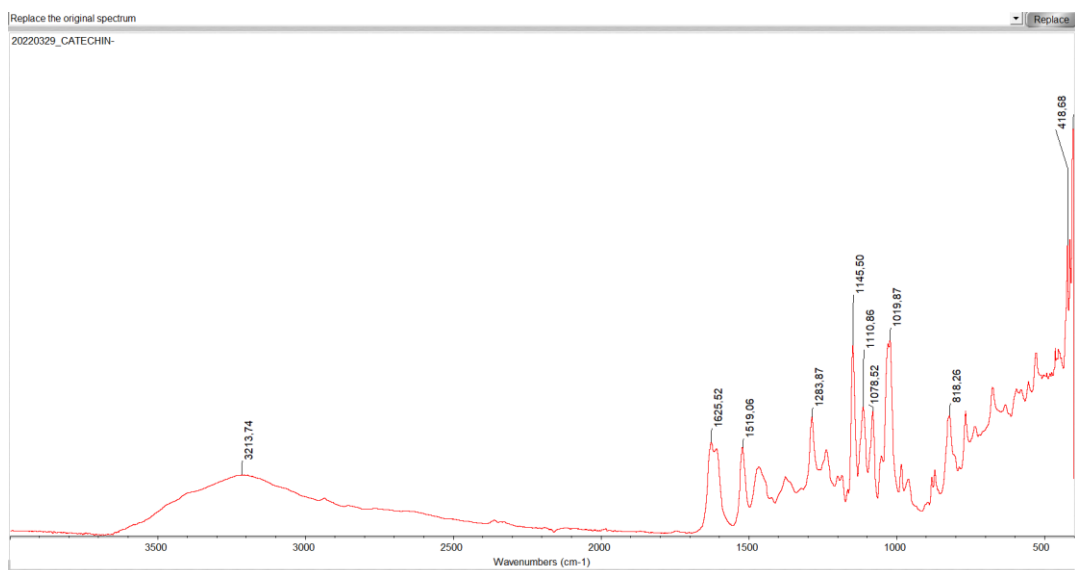


Εικόνα 4.4.2.5. Διακύμανση λευκού οίνου με 8g/L κατεχίνη σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα



Εικόνα 4.4.2.6. Διακύμανση μέσου λευκού οίνου με συγκεντρώσεις 2, 4 και 8 g/L σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.

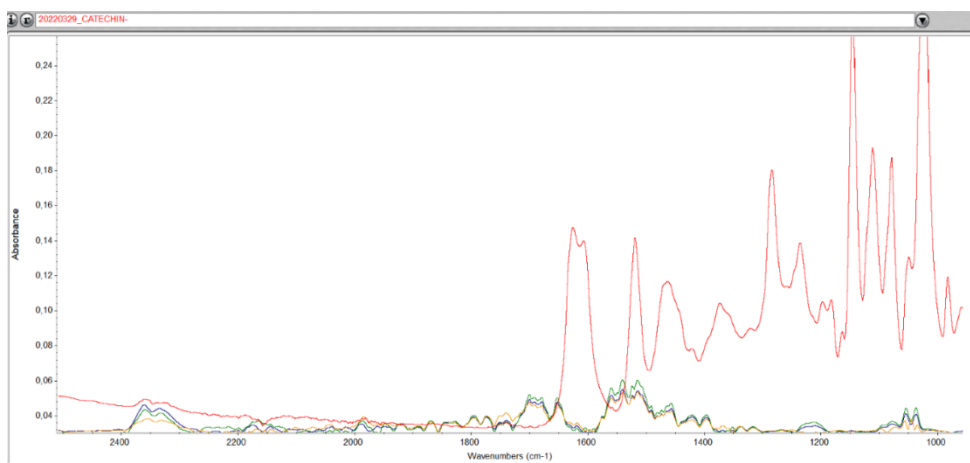
Αναλύοντας τα παραπάνω φαίνεται ότι παρουσιάζονται ορισμένες κορυφές στην περιοχή του 1700 με 1500cm^{-1} , οι οποίες ενδεχομένως να οφείλονται στην προστιθέμενη κατεχίνη. Βέβαια, δεν είναι πολλές ούτε έντονες, άρα ίσως οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν να ήταν χαμηλές και ανεπαρκείς ώστε να φανεί στο φάσμα η απορρόφησης της προστιθέμενης κατεχίνης σε έναν λευκό οίνο.



Εικόνα 4.4.2.7. Κορυφές φάσματος κατεχίνης

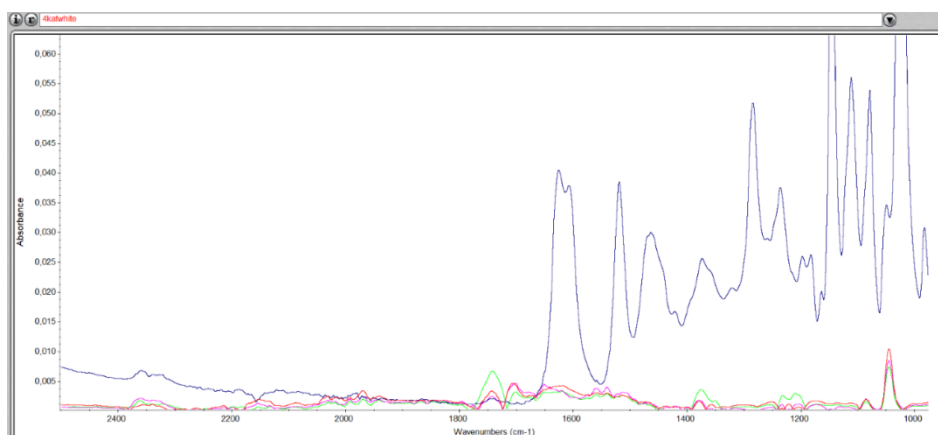
Συγκρίνοντας τις κορυφές των φασμάτων των δειγμάτων με αυτές της ξηρής κατεχίνης, τόσο στα ερυθρά όσο και στα λευκά δείγματα, δεν παρατηρείται κάποια κορυφή που να αντιστοιχεί με τις κορυφές της κατεχίνης, ώστε να μπορεί να αποδοθεί η ύπαρξη των κορυφών αυτών στα δείγματα, στην παρουσία της ουσίας αυτής.

Για περαιτέρω ανάλυση πραγματοποιήθηκε μια τοποθέτηση των διακυμάνσεων όλων των δειγμάτων, τόσο για τον ερυθρό όσο και για τον λευκό οίνο, με την ξηρή ουσία.



Εικόνα 4.4.2.8. Διακύμανση 2,4,8 g/L με τυφλό και ξηρή ουσία σε ερυθρούς οίνους

Στην παραπάνω εικόνα παρατηρούνται τα variances των δειγμάτων με προσθήκη 2,4,8 g/L σε σχέση με το τυφλό και το φάσμα της ξηρής ουσίας κατεχίνης σε ερυθρό οίνο. Οι κορυφές των δειγμάτων που συμπίπτουν με αυτές της ξηρής κατεχίνης βρίσκονται στα 1050cm^{-1} και στα 1520cm^{-1} . Οι κορυφές των δειγμάτων δεν μπορούν να αποδοθούν με απόλυτη σιγουριά στην κατεχίνη, καθώς το προφίλ των οίνων είναι απολύτως διαφορετικό από αυτό μιας ξηρής ουσίας. Σχολιάζοντας, η κορυφή στα 1520cm^{-1} είναι αρκετά πιθανό να οφείλεται όμως στην προσθήκη, ενώ στα 1050cm^{-1} λιγότερο πιθανό λόγω της ύπαρξης αλκοόλης που επικαλύπτει τους δεσμούς που προέρχονται από άλλες πηγές.



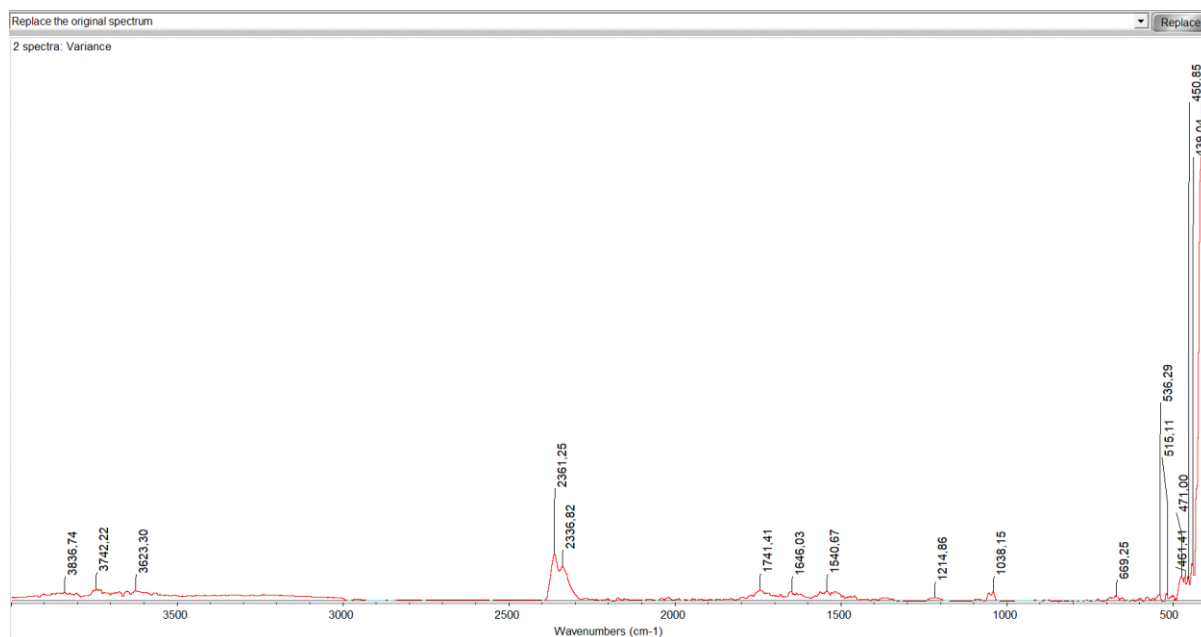
Εικόνα 4.4.2.9. Διακύμανση 2,4,8,g/L με τυφλό και ξηρή ουσία στον λευκό οίνο

Αντιστοίχως, στον λευκό οίνο η έντονη κορυφή στα 1050cm^{-1} , ενισχύει το γεγονός πως η κορυφή οφείλεται στην παρουσία αλκοόλης των δειγμάτων και όχι απαραίτητα στην ξηρή ουσία κατεχίνης, γιατί είναι έντονη σε κάθε δείγμα, ακόμη και στον ερυθρό οίνο. Κορυφές που πιθανά να οφείλονται στην προσθήκη και αν είναι ενδιαφέρον αν μελετηθούν σε επόμενα μοντέλα είναι αυτές στα 1280cm^{-1} και 1370cm^{-1} . Η ξηρή ουσία έχει ξεκάθαρες και έντονες κορυφές σε αυτές τις περιοχές και πιθανά να έχουν επηρεάσει το προφίλ του οίνου ώστε να κάνουν δυνατή την ανίχνευση της ουσίας στο μέλλον.

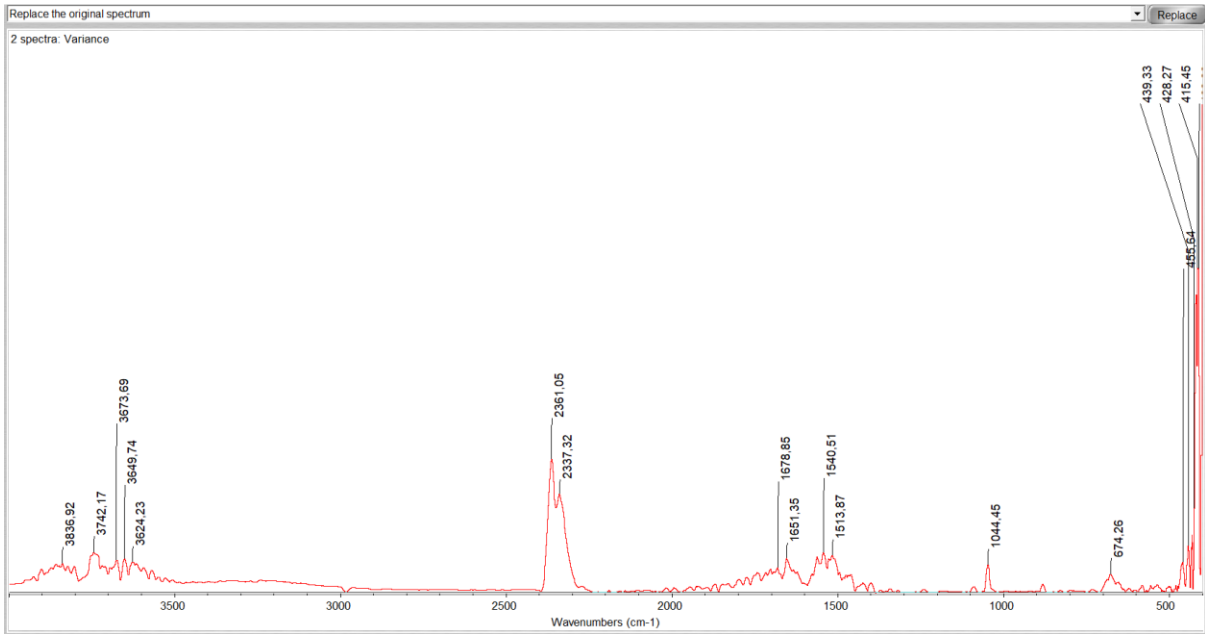
4.4.3. Διακύμανση Δειγμάτων με τανίνες από φλοιούς και γίγαρτα

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση με Διακύμανση και στα δείγματα ερυθρού και λευκού οίνου στα οποία είχαν εκχυλιστεί τανίνες από γίγαρτα, (χρονιά 1, και χρονιά 2), στην μια περίπτωση, και φλοιούς στην άλλη.

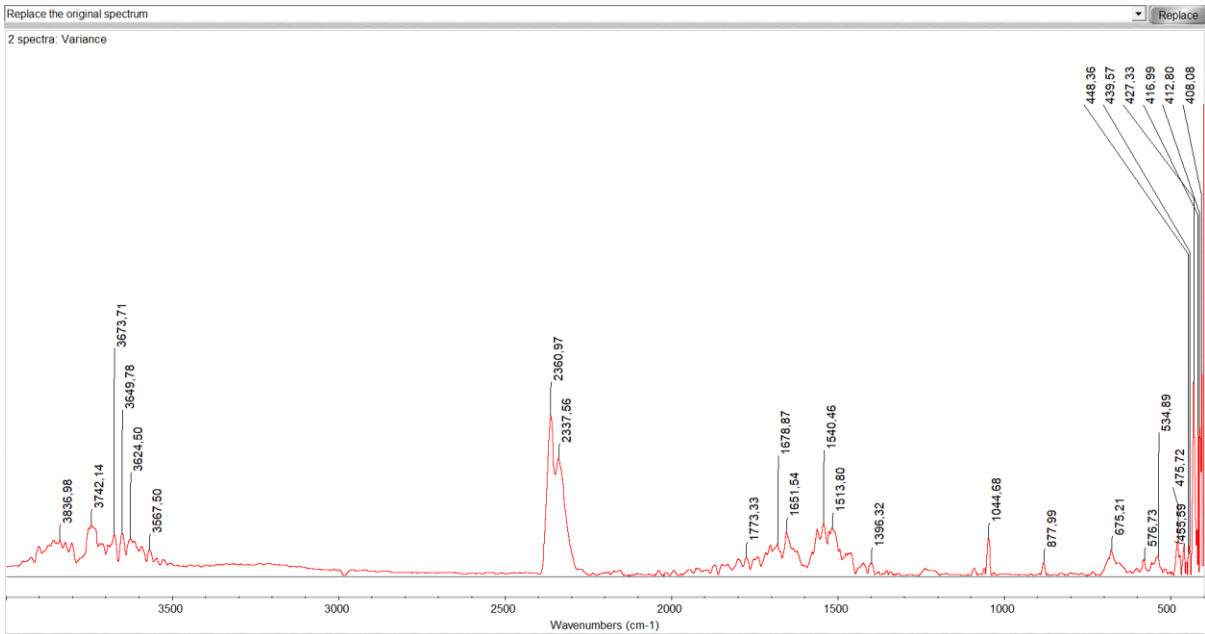
Αρχίζοντας με τον ερυθρό οίνο παρατηρήθηκαν τα εξής στα δείγματα με τανίνες από γίγαρτα και φλοιούς αντίστοιχα.



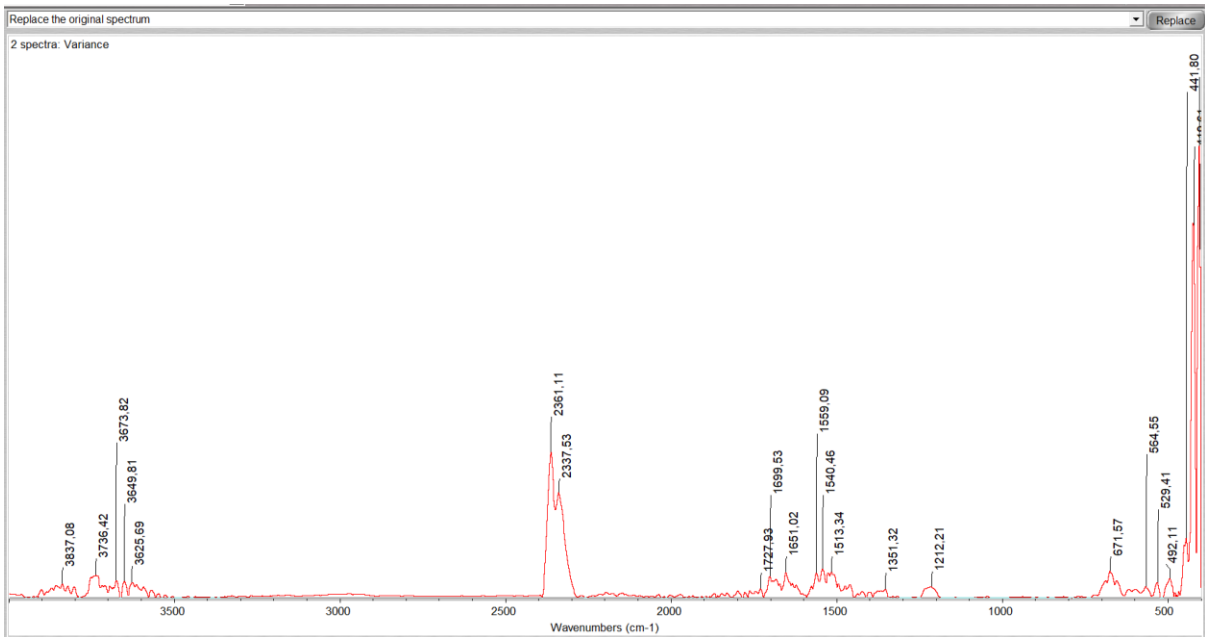
Εικόνα 4.4.3.1. Διακύμανση ερυθρού οίνου με τανίνες γιγάρτων 1, συγκεντρώσεις 4 και 8 g/L



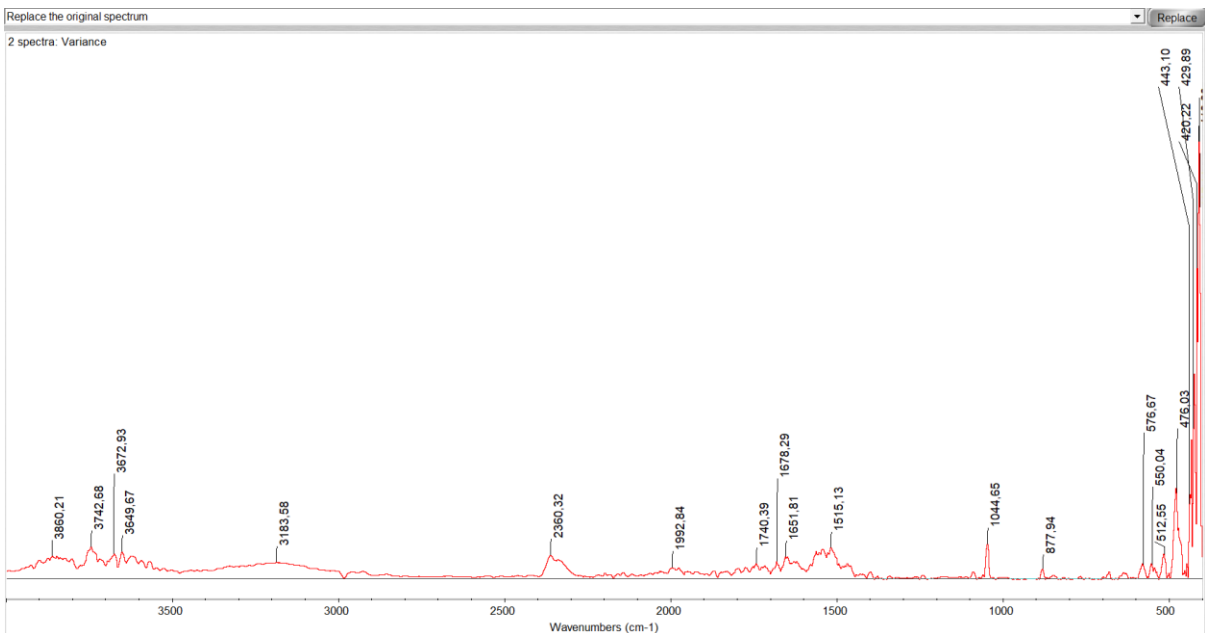
Εικόνα 4.4.3.2. Διακύμανση ερυθρού οίνου με τανίνες γιγάρτων 1, συγκέντρωση 8g/L, σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.



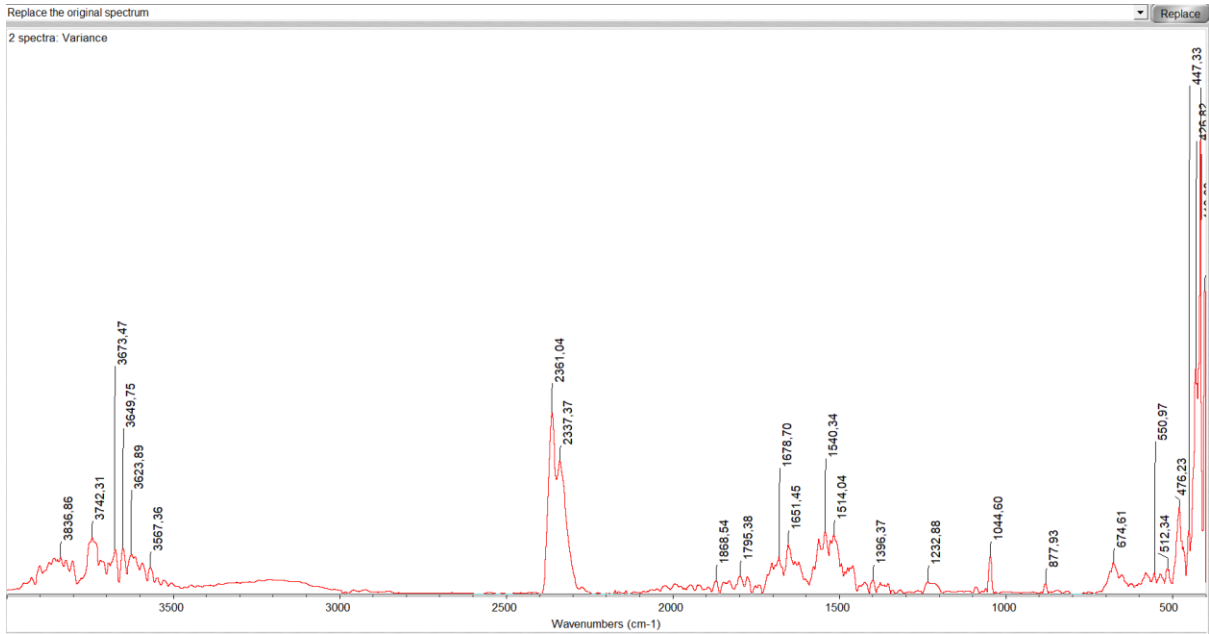
Εικόνα 4.4.3.3. Διακύμανση μέσου ερυθρού οίνου με τανίνες γιγάρτων 1, συγκέντρωση 4 και 8g/L, σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.



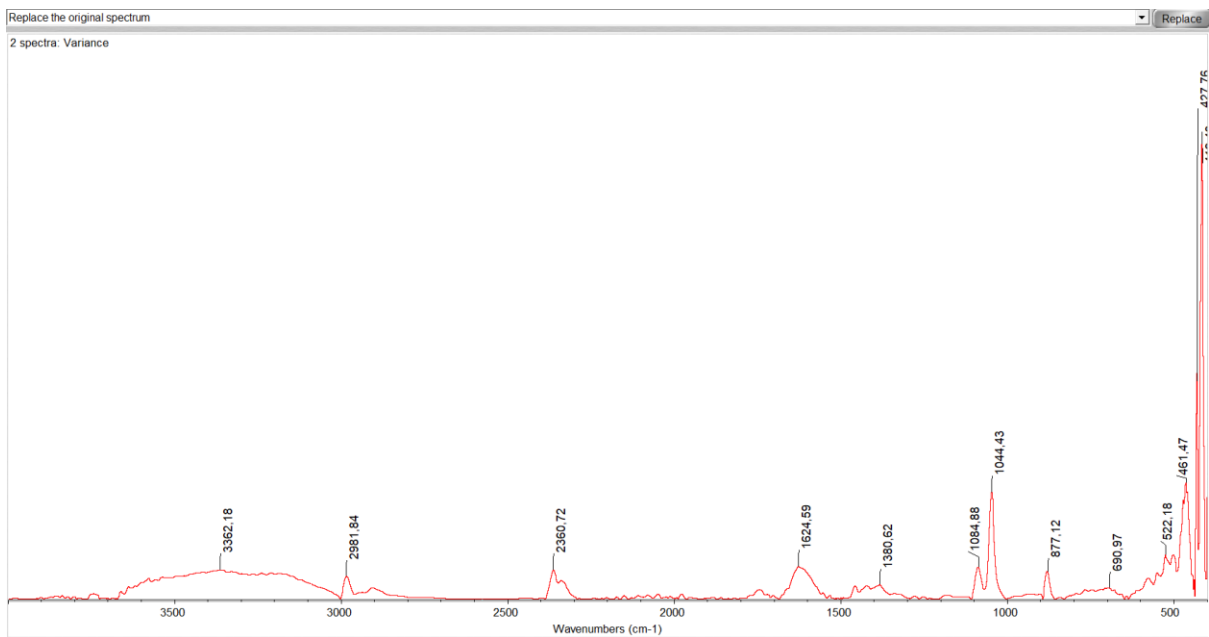
Εικόνα 4.4.3.4. Διακύμανση ερυθρού οίνου με τανίνες γιγάρτων 2, συγκεντρώσεις 4 και 8 g/L.



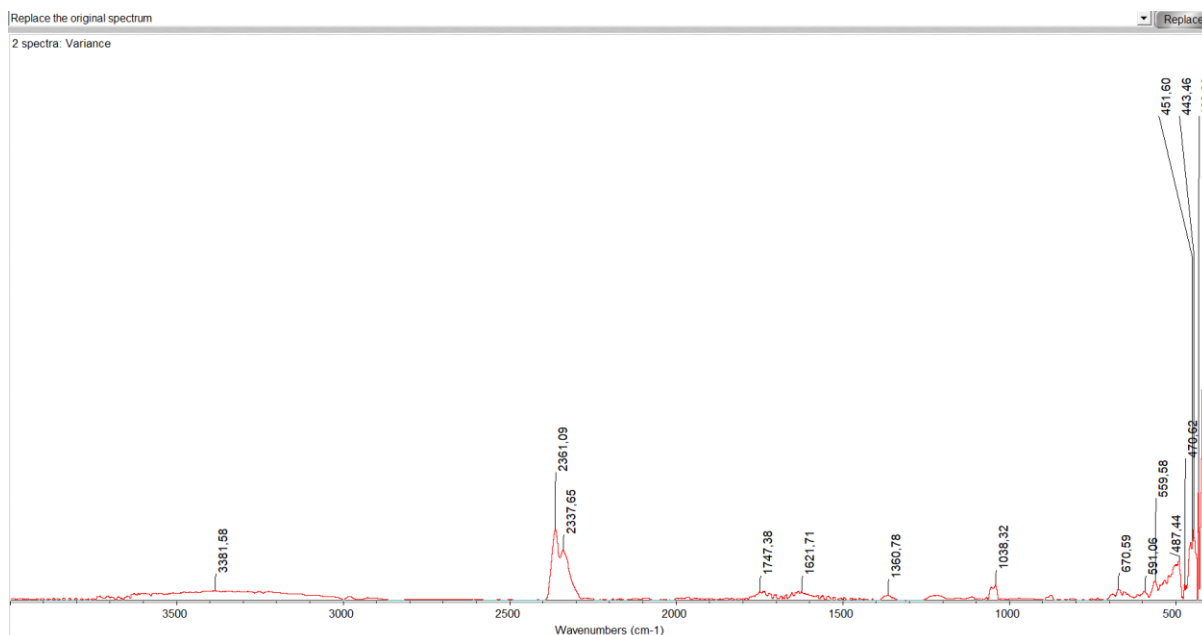
Εικόνα 4.4.3.5. Διακύμανση ερυθρού οίνου με τανίνες γιγάρτων 2, συγκέντρωσης 8 g/L σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.



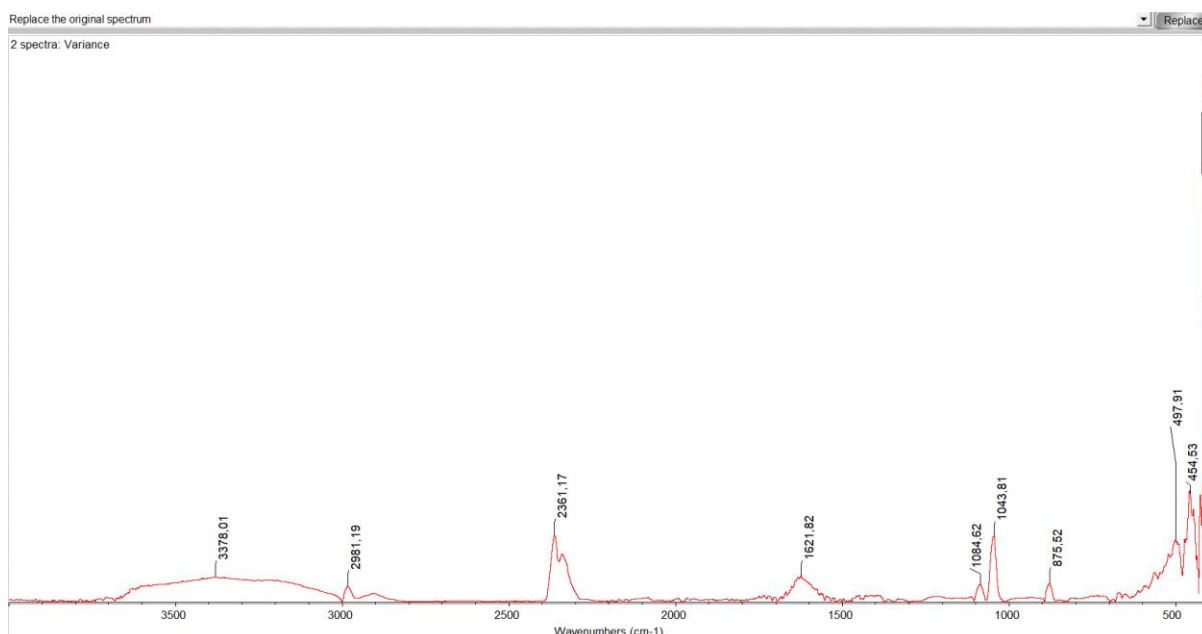
Εικόνα 4.4.3.6. Διακύμανση μέσου ερυθρού οίνου με τανίνες γιγάρτων 2, συγκέντρωσης 4 και 8 g/L σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.



Εικόνα 4.4.3.7. Διακύμανση ερυθρού οίνου με τανίνες φλοιού, 4 και 8g/L.



Εικόνα 4.4.3.8. Διακύμανση ερυθρού οίνου με τανίνες φλοιού, συγκέντρωσης 8g/L σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.



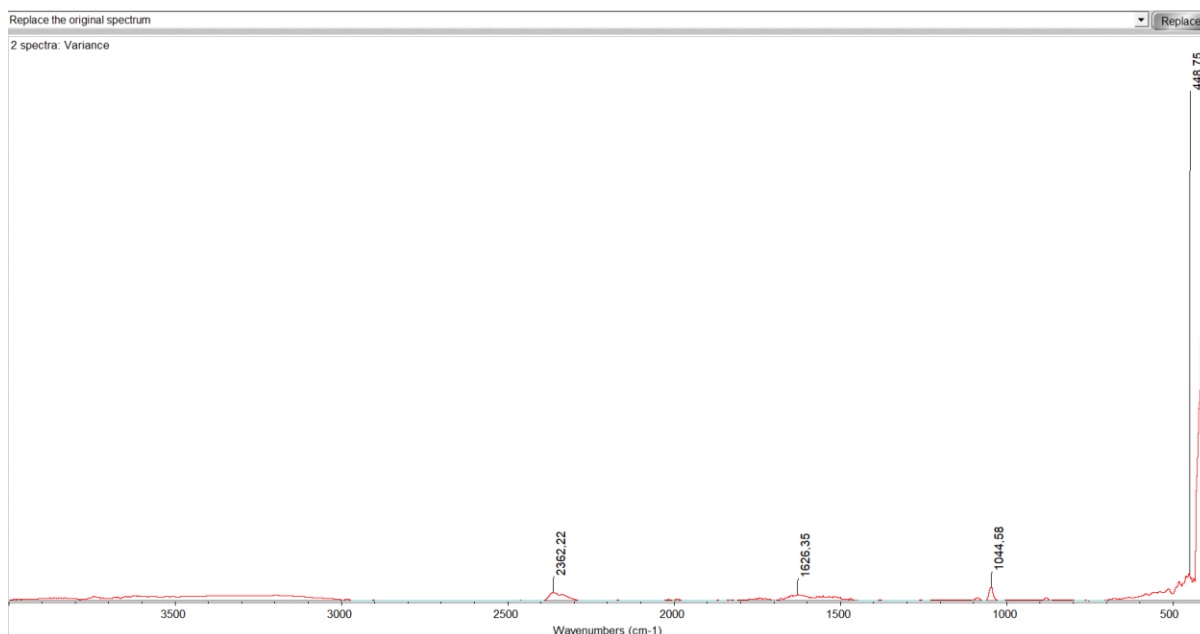
Εικόνα 4.4.3.9. Διακύμανση μέσου ερυθρού οίνου με τανίνες φλοιού συγκέντρωσης 4 και 8g/L, σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.

Συγκρίνοντας οι παραπάνω Διακυμάνσεις μεταξύ τους παρατηρούνται ορισμένες σταθερές κορυφές, ανεξάρτητα από την προέλευση των γιγάρτων, στην περιοχή $2360\text{-}2330\text{cm}^{-1}$ και μεταξύ των 1740cm^{-1} και 1360cm^{-1} . Συγκεκριμένα, σε αυτά όπου έγινε προσθήκη γιγάρτων, και από τις δύο χρονιές, παρατηρούνται σταθερές κορυφές γύρω στα 1740cm^{-1} , 1650cm^{-1} και 1540cm^{-1} , και είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι αυτή είναι μια περιοχή όπου

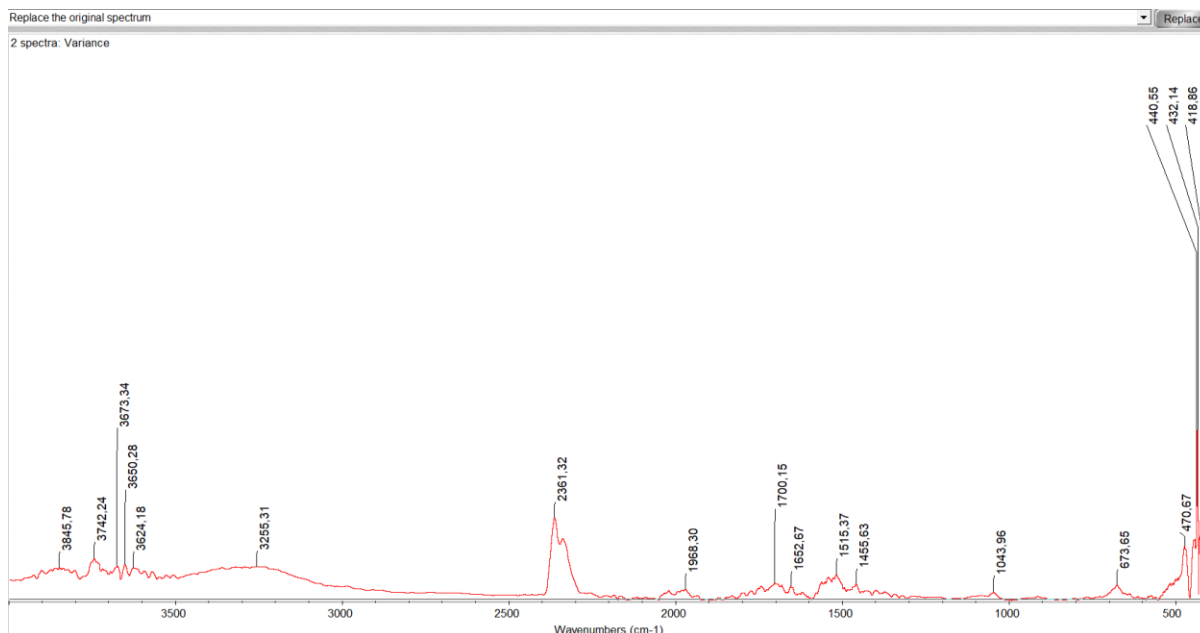
εντοπίζονται τανίνες. Στα δείγματα με τις τανίνες από φλοιούς, παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο με απορροφήσεις κυρίως στα 1620cm^{-1} .

Συγκρίνοντας τις κορυφές που προκύπτουν από τα γίγαρτα και αυτές που προκύπτουν από τους φλοιούς, και θεωρώντας ότι οι τανίνες εντοπίζονται κάπου στην περιοχή 1600 με 1300cm^{-1} κυρίως, φαίνεται να έχουν εκχυλιστεί περισσότερες από τα γίγαρτα. Βέβαια, οι συγκεντρώσεις είναι ίσως λίγο χαμηλές για να δοθεί ακριβές συμπέρασμα.

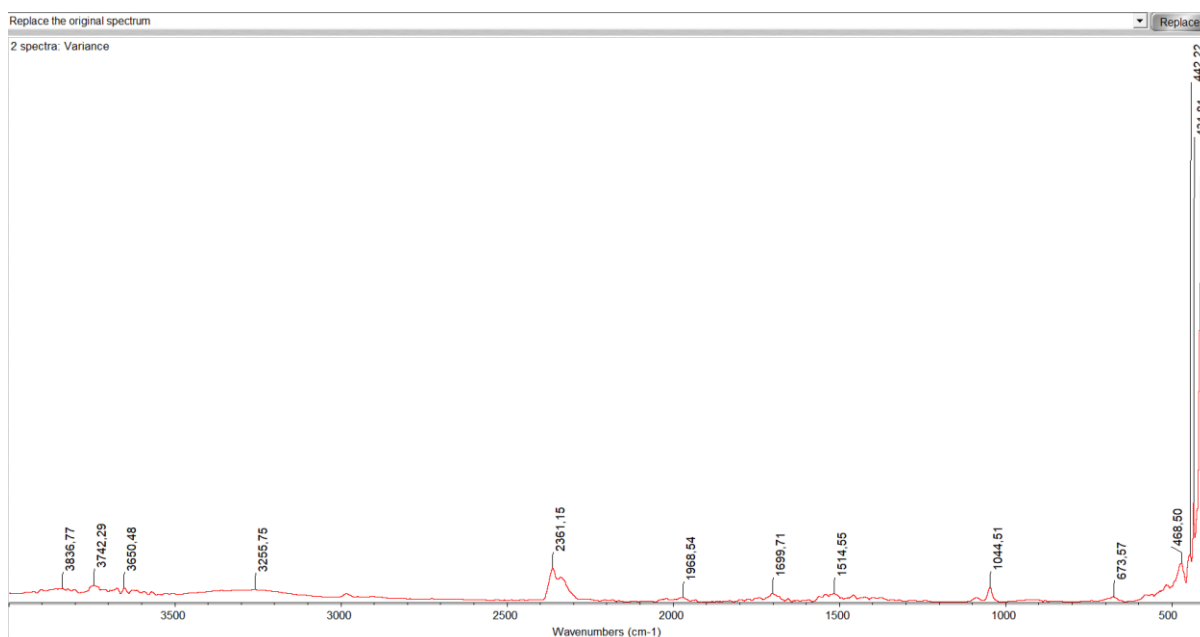
Εν συνέχεια, παρουσιάζονται τα φάσματα για τα δείγματα λευκού οίνου με την εξής σειρά: δείγματα με τανίνες από γίγαρτα1, δείγματα με τανίνες γιγάρτων 2 και τέλος δείγματα με τανίνες φλοιού.



Εικόνα 4.4.3.10. Διακύμανση λευκού οίνου με τανίνες γιγάρτων 1, συγκέντρωσης 4 και 8g/L.

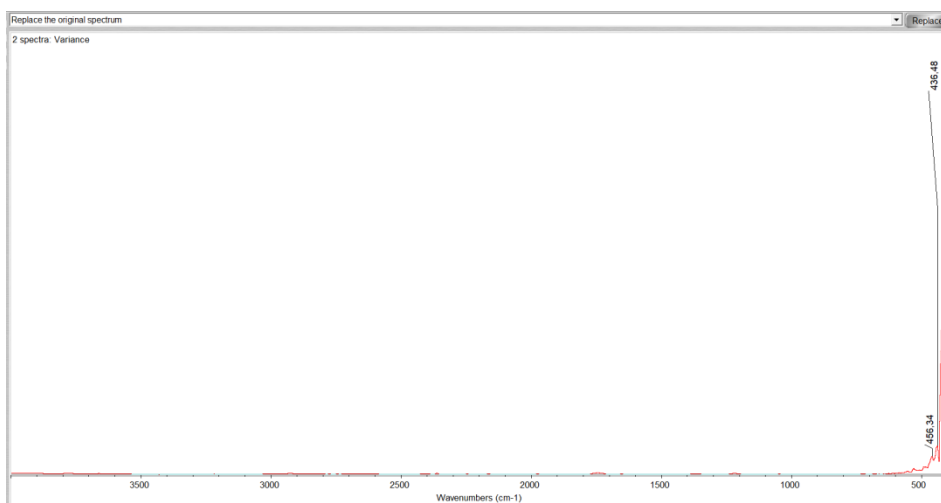


Εικόνα 4.4.3.11.V Διακύμανση λευκού οίνου με τανίνες γιγάρτων 1, συγκέντρωσης 8g/L σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.



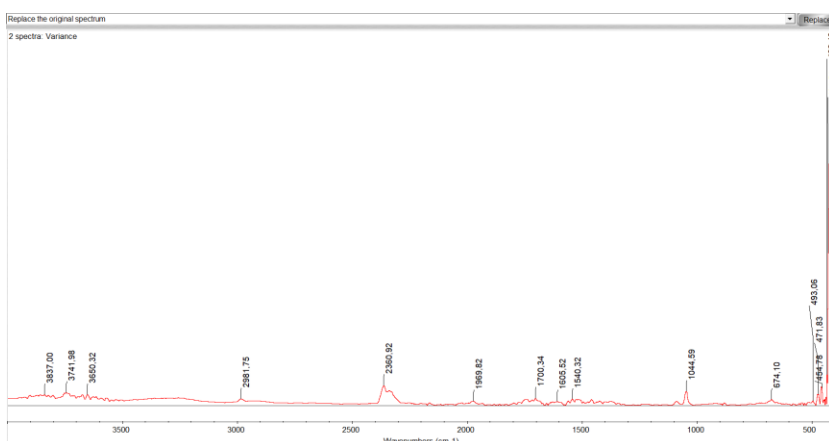
Εικόνα 4.4.3.12. Διακύμανση μέσου λευκού οίνου με τανίνες γιγάρτων 1, συγκεντρώσεων 4 και 8g/L, σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.

Στην Εικόνα 4.4.3.11 παρατηρούνται περισσότερες και πιο ξεκάθαρες κορυφές από ότι στην εικόνα 4.4.3.10, ενδεχομένως διότι η διαφορά των συγκεντρώσεων 4 και 8 g/L είναι πολύ χαμηλή για να εντοπιστεί κάποια ουσιαστική διαφορά μεταξύ τους. Και στις τρεις πιο πάνω εικόνες βέβαια, παρατηρείται μια κάποια απορρόφηση την περιοχή 1600 με 1500cm⁻¹, που πολύ πιθανόν να οφείλεται στην προστιθέμενη ποσότητα τανινών γιγάρτων.



Εικόνα 4.4.3.13. Διακύμανση λευκού οίνου με τανίνες γιγάρτων 2, συγκέντρωσης 4 και 8g/L

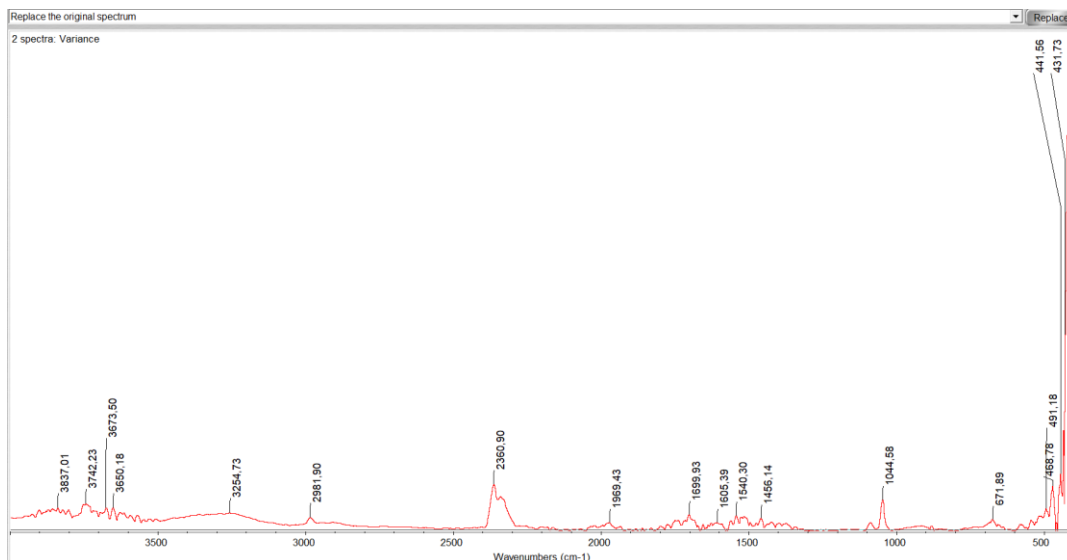
Στο πιο πάνω φάσμα δεν παρατηρείται καμία κορυφή, συνεπώς μπορεί να υποθεθεί ότι οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολύ χαμηλές, και όχι αρκετές, ώστε να εμφανιστούν οι τανίνες στο φάσμα.



Εικόνα 4.4.3.14. Διακύμανση λευκού οίνου με τανίνες γιγάρτων 2, συγκέντρωσης 8g/L σε σύγκρισή με το τυφλό δείγμα.

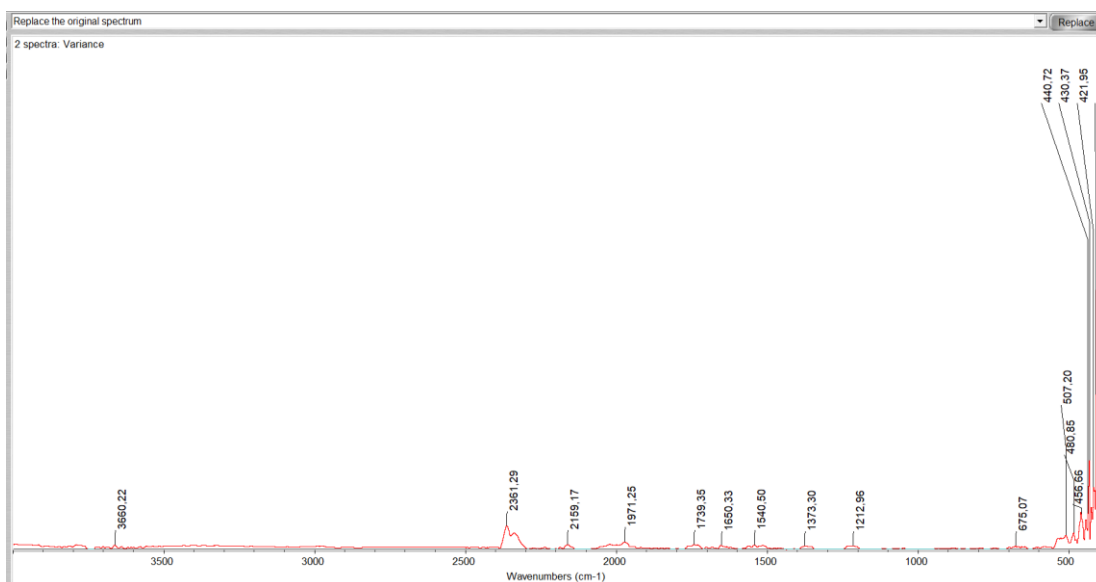
Σε αυτό το φάσμα παρατηρούνται κάποιες κορυφές, ειδικά στην περιοχή 1700 με 1540 cm^{-1} μπορεί να οφείλονται στις τανίνες.

Το γεγονός ότι στην δεύτερη εικόνα παρατηρούνται κορυφές ενώ στην πρώτη όχι, μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλές και όχι επαρκείς για σύγκριση.

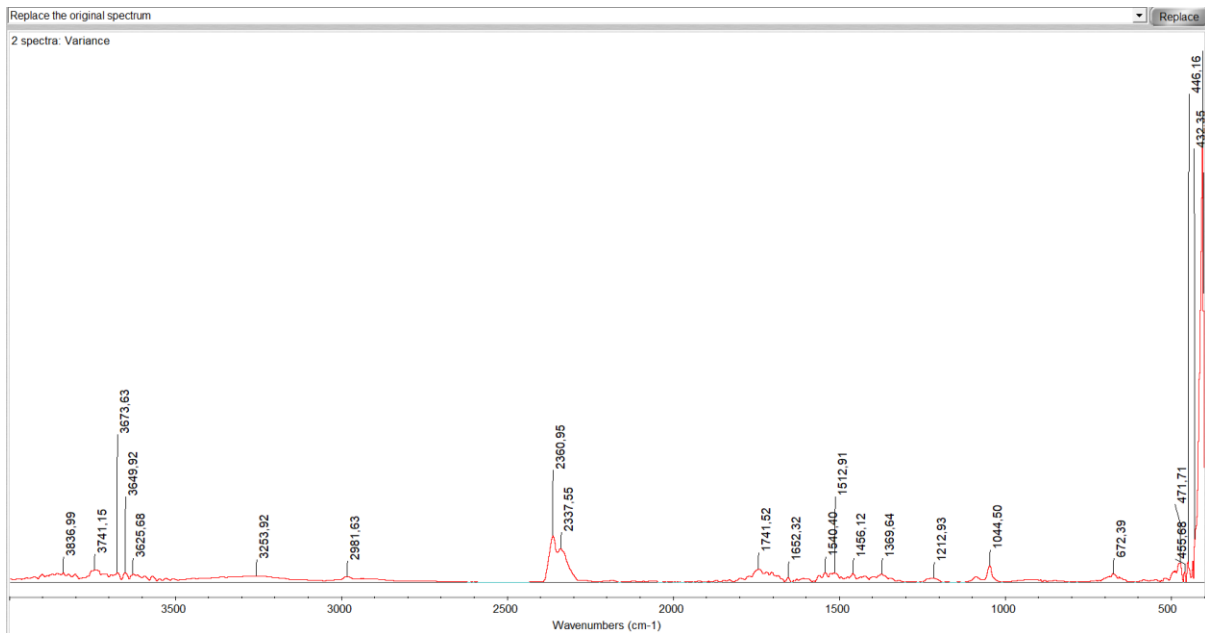


Εικόνα 4.4.3.15. Διακύμανση μέσου λευκού οίνου με τανίνες γιάρτων 2, συγκέντρωσης 4 και 8 g/L, σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.

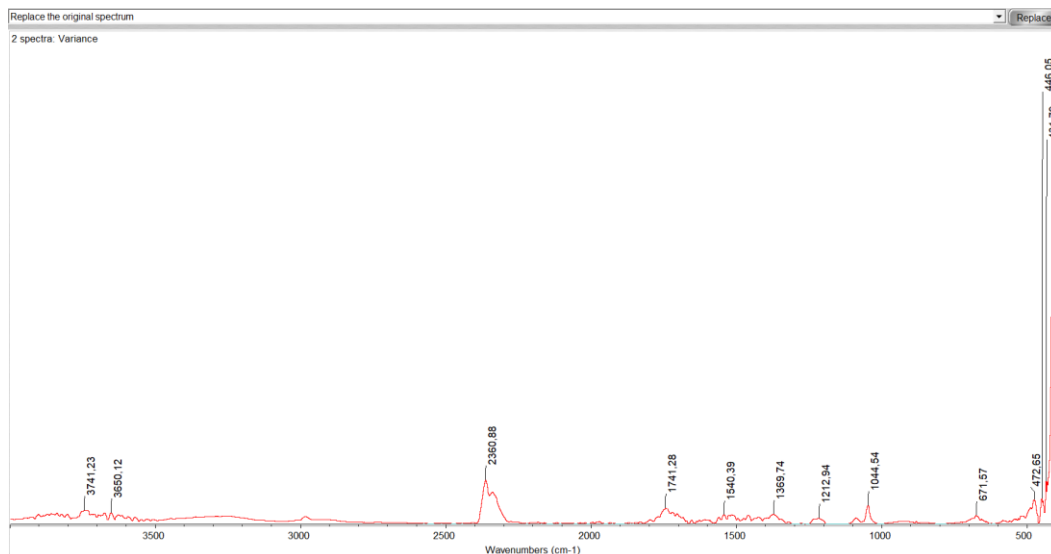
Η Εικόνα 4.4.3.15. επιβεβαιώνει την παρουσία κορυφών στην περιοχή 1700 με 1540 cm^{-1} . Αφού, από την βιβλιογραφία, σε αυτήν την περιοχή απορροφούν τανίνες, μπορεί οι κορυφές αυτές να οφείλονται στην προσθήκη.



Εικόνα 4.4.3.16. Διακύμανση λευκού οίνου με τανίνες φλοιού συγκέντρωσης 4 και 8 g/L



Εικόνα 4.4.3.17. Διακύμανση λευκού οίνου με τανίνες φλοιού συγκέντρωσης 8g/L σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.



Εικόνα 4.4.3.18. Διακύμανση μέσου λευκού οίνου με τανίνες φλοιού συγκέντρωσης 4 και 8g/L, σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα.

Και στις τρεις παραπάνω εικόνες παρατηρούνται κορυφές στην περιοχή 1700 με 1360 cm^{-1} χοντρικά. Αυτές ενδεχομένως να οφείλονται στις προστιθέμενες τανίνες.

Λόγου χάρη, στους ερυθρούς οίνους, που έχουν παραπάνω πολυφαινόλες, γενικότερα, από τους λευκούς, παρατηρήθηκαν περισσότερες και πιο έντονες κορυφές στην περιοχή αυτή, οι οποίες βέβαια μπορεί να οφείλονται και στις φυσικές τανίνες του οίνου. Στο λευκό δείγμα αυτές οι κορυφές που εντοπίζονται, οφείλονται ενδεχομένως στις προστιθέμενες τανίνες, αλλά οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλές για να δοθούν ικανοποιητικά αποτελέσματα

5. Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, η ερμηνεία φάσματος FTIR είναι δύσκολη, λόγω της ύπαρξης δεσμών που μπορούν να προκύπτουν από άλλες ενώσεις. Αυτό προκαλεί επικάλυψη στους δεσμούς που αφορούν την μελέτη τανινών και κάνει δύσκολη τη δημιουργία καμπύλης αναφοράς. Στην πρώτη μελέτη, όσον αφορά και το γαλλικό οξύ και την κατεχίνη, η μέθοδος φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενη, αλλά πρέπει να γίνει πιο εκτεταμένη έρευνα. Έχοντας ολοκληρώσει την πιο οπτικοποιημένη έρευνα με τη βοήθεια των στατιστικών αναλύσεων που δίνει το λογισμικό και βλέποντας πως αυτή έφερε σα βάση, λιγότερα αποτελέσματα, ίσως η πληθώρα των δειγμάτων πρέπει να είναι μεγαλύτερη ώστε, πιθανότατα, να μπορέσει να δημιουργηθεί αναπαράξιμο μοντέλο. Ιδανικά, τα δείγματα και οι συγκεντρώσεις θα πρέπει να είναι πολλαπλές για να γίνει δυνατός ο εντοπισμός σημείων ξεκάθαρων και συγκεκριμένων στις κορυφές ενδιαφέροντος της κάθε ουσίας. Σίγουρα, πρέπει να υπάρξει περαιτέρω έρευνα στον τομέα, για να αποδειχθεί ότι η μελέτη των φασμάτων IR, μπορεί να ανιχνεύει συγκεντρώσεις τανινών. Ενδιαφέρον θα ήταν να φτιαχνόταν ένα μοντέλο που εστιάζει στις περιοχές που ανιχνεύονται απορροφήσεις και από γαλλικό οξύ και από κατεχίνη για να μπορέσει να ταυτοποιηθεί η μια από την άλλη.

6. Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 2.1.

1. Αργύρης Τσακίρης. *Οινολογία, έρευνα & εφαρμογές*. Εκδόσεις Ψυχάλου.
2. Αργύρης Τσακίρης (2017). *Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί*. Εκδόσεις Ψυχάλου.
3. Ivana Ivic, Mirela Korjar, Ivana Bulijeta, Dubravko Pichler, Josip Mesic & Anita Pichler. (2022). Influence of Reverse Osmosis Process in Different Operating Conditions on Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Conventional and Ecological Cabernet Sauvignon Red Wine. *Membranes*(<https://www.mdpi.com/2077-0375/12/1/76/htm>)
4. Noelia Castillo – Munoz, Sergio Gomez – Alonso, Esteban Garcia – Romero & Isidro Hermosin Gutierrez. (2007). Flavonol Profiles of *Vitis vinifera* Red Grapes and Their Single – Cultivar Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf062800k>)
5. Irimi F. Strati & Vassilia J. Sinanoglou. (2021) Impact of tannin addition on the antioxidant activity and sensory character of Malagousia white wine. *Current Research in Food Science*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2665927121001064>)
6. Orestis Tsiakkas, Carlos Escott, Iris Loira, Antonio Morata, Doris Rauhut & Jose Antonio Suarez – Lepe. (2020). Determination of Anthocyanin and Volatile Profile of Wines from Varieties Yiannoudi and Maratheftiko from the Island of Cyprus. *Beverages*. (<https://www.mdpi.com/2306-5710/6/1/4/htm>)
7. Fei He, Na-Na Liang, Lin Mu, Qiu – Hong Pan, Jun Wang, Malcolm J. Reeves & Chang – Qing Duan. (2012). Anthocyanins and Their Variation in Red wines I. Monomeric Anthocyanins and Their Color Expression. *Molecules*(<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6268338/>)
8. Yanlun Ju & Yulin Fang. (2021). Anthocyanin profiles and color properties of red wines made from *Vitis davidii* and *Vitis vinifera* grapes. *Food Science and Human Wellness*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213453021000343>)
9. Stephanie Kruger & Gertrud E. Morlock. (2013). Development of a planar chromatographic method for quantitation of anthocyanes in pomace, feed, juice and wine. *Journal of Chromatography A*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967313004287>)
10. R. Gil – Munoz, J.D. Moreno – Olivares, D.F. Paladines – Quezada, J.A. Bleda – Sanchez, A. Cebrian – Perez, M.J. Gimenez – Banon & J.I. Fernandez – Fernandez. (2021) Characterization of Anthocyanins From Intraspecific Crosses of Monastrell With Other Premium Varieties. *Frontiers*. (<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fnut.2021.664515/full>)

11. F. Cosme, J. Andrea-Silva, L. Filipe – Ribeiro, A.S.P. Malheiro, M.A. Coimbra, M.R.M. Domingues & F.M. Nunes. (2019). The origin of pinking phenomena in white wines: An update. *BIO Web of Conferences*. (https://www.bio-conferences.org/articles/bioconf/full_html/2019/01/bioconf-oiv2018_02013/bioconf-oiv2018_02013.html)
12. Silvia Motta, Massimo Guaita, Claudio Cassino & Antonella Bosso. (2020) Relationship between polyphenolic content, antioxidant properties and oxygen consumption rate of different tannins in a model wine solution. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814619321910>)
13. Hayden R. Jones-Moore, Rebecca E. Jelley, Matteo Marangon & Bruno Fedrizzi. (2022) The interactions of wine polysaccharides with aroma compounds, tannins, and proteins, and their importance to winemaking. *Food Hydrocolloids*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X2100566X>)
14. Elisabetta Pittari, Paola Piombino, Isabelle Andriot, Veronique Cheynier, Sylvie Cordelle, Gilles Feron, Karine Gourrat, Jean – Luc Le Quere, Emmanuelle Meudec, Luigi Moio, Fabrice Neiers, Pascal Schlich & Francis Canon. (2022). Effects of oenological tannins on aroma release and perception of oxidized and non – oxidized red wine: A dynamic real-time in-vivo study coupling sensory evaluation and analytical chemistry. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814621022354>)
15. Adeline Vignault, Maria Reyes Gonzalez-Centero, Olga Pascual, Jordi Gombau, Michael Jourdes, Virginie Moine, Netrea Iturmendi, Juan Miquel Canals, Fernando Zamora & Pierre- Louis Teissedre. (2018) Chemical characterization, antioxidant properties and oxygen consumption rate of 36 commercial oenological tannins in a model wine solution. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814618310021>)
16. Stacy Deshaies, François Garcia, Lucas Suc, Cedric Saucier & Laetitia Mous. Study of the oxidative evolution of tannins during Syrah red wines ageing by tandem mass spectrometry. (2022) *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814622005003>)
17. P.A. Smith, J.M. McRae & K.A. Bindon. (2015) Impact of winemaking practices on the concentration and composition of tannins in red wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/ajgw.12188?src=getfr>)
18. Jiaheng Lyu, Jianhua Fu, Shuang Chen, Yan Xu, Yao Nie & Ke Tang. (2022). Impact of tannins on intraoral aroma release and retronasal perception, including detection by taste, in model wines. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881462102896X>)
19. Rachel L. Kilmister, Marica Mazza, Nardia K. Baker, Peta Faulkner & Mark O. Downey. (2014). A role for anthocyanin in determining wine tannin concentration in Shiraz. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613018621>)

Κεφάλαιο 2.2.

1. Κούη, Μ., Χειλάκου, Ε., Θεοδωρακέας, Π., Δρίτσα, Β., Αβδελίδης, Ν., 2015. « ΜηΚαταστρεπτικέςκαιΦασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών», κεφ. 7, σελ. 190 – 220.
2. Theophanides, T. 2012. « Introduction to Infrared Spectroscopy», Materials Science, Engineering and Technology, chapter 1.
3. Wolfgang Frenzel& Ian D. McKelvie (2008). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Chapter 12. Photometry. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0166526X08006120>)
4. Ryan P. McLaughlin. (2022). Spectroscopy: Overview. *Encyclopedia of Dairy sciences (Third edition)* (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128187661001525>)
5. Yoko Kebukawa. (2011). Infrared Spectroscopy. *Encyclopedia of Astrobiology*. (https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-642-11274-4_789)
6. Niteen Jadhav, Maocheng Yan, Christopher A. Vetter, Subramanyam V. Kasisomayajula& Victoria J. Gelling. (2013). Infrared Spectroscopy (IR). *Encyclopedia of Tribology*. (https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-0-387-92897-5_1226)
7. https://eclass.uniwa.gr/modules/document/file.php/OINO109/%CE%A0%CE%91%CE%A0%CE%91%CE%99%CE%A9%CE%91%CE%9D%CE%9D%CE%9F%CE%A5_IR_FTIR.pdf
8. Principles of infrared spectroscopy (4). Advantages of FTIR spectroscopy. *Jasco*.(<https://www.jasco-global.com/principle/principles-of-infrared-spectroscopy-4-advantages-of-ftir-spectroscopy/>)
9. Jan W. Gooch. (2011). Fourier – Transform Infrared Spectroscopy. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. (https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-1-4419-6247-8_5263)
10. Bryan C. Smith. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Second Edition. (https://books.google.gr/books?hl=en&lr=&id=LR9HkK2cP_0C&oi=fnd&pg=PP1&dq=fourier+infrared+spectroscopy+&ots=iMEgGaVL1v&sig=Aft-HkMa7uTnJlQ2o0dnrZ7BF0w&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)

Κεφάλαιο 2.3.

1. Berta Baca- Bocanegra, Leticia Martinez – Lapuente, Julio Nogales- Bueno, Jose Miguel Hernandez-Hierro& Raul Ferrer- Gallego. (2022). Feasibility study of the use of ATR-FTIR spectroscopy as a tool for the estimation of wine polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861722002697>)
2. Sandra D. Silva, Rodrigo P. Feliciano, Luis V. Boas & Maria R. Bronze. (2014). Application of FTIR-ATR to Moscatel dessert wines for prediction of total Phenolic

- and flavonoid contents and antioxidant capacity. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613016518>)
3. Matthias Friedel, Claus-Dieter Patz & Helmut Dietrich. (2013). Comparison of different measurement techniques and variable selection methods for FT-MIR in wine analysis. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613008972>)
 4. Andrea Edelmann, Jose Diewok, Josefa Rodriguez Baena& Bernhard Lendl. (2003). High- performance liquid chromatography with diamond ATR-FTIR detection for the determination of carbohydrates, alcohols and organic acids in red wines. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. (<https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-003-1879-0>)
 5. Clement Miramont, Michael Jourdes& Pierre-Louis Teissedre. (2021). Development of UV-Vis and FTIR Partial Least Squares models: comparison and combination of two spectroscopy techniques with chemometrics for polyphenols quantification in red wine. (<https://hal.inrae.fr/hal-03297195>)
 6. J.C. Boulet, P. Williams & T. Doco. (2007). A Fourier-transform infrared spectroscopy study of wine polysaccharides. *Carbohydrate Polymers* (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486170600436X>)
 7. Andrea Versari, Giuseppina Paola Parpinello, Francesca Scazzina& Daniele Del Rio. (2010). Prediction of total antioxidant capacity of red wine by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Food Control*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713509003090>)
 8. C.-D Patz, A. Blieke, R Ristow& H Dietrich. (2004). Application of FT-MIR spectrometry in wine analysis. *Analytica Chimica Acta*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000326700400251X>)
 9. Thanasi Vasiliki, Catarino Sofia, Ricardo-da-Silva, Jorge M. (2022). Fourier transform infrared spectroscopy in monitoring the wine production (<https://www.repository.utl.pt/handle/10400.5/24873>)
 10. Niquel Puxeu, Imma Andorra, Silvia De Lamo-Castellvi & Raul Ferrer-Gallego. (2019). Determination of Nutrient Supplementation by Means of ATR-FTIR Spectroscopy during Wine Fermentation. *Fermentation*. (<https://www.mdpi.com/2311-5637/5/3/58/htm>)
 11. U. Regmi, M. Palma & C.G. Barroso. (2012). Direct determination of organic acids in wine and wine-derived products by Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy and chemometric techniques. *Analytica Chimica Acta*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267011014826>)
 12. Paola Scano. (2021). Characterization of the medium infrared spectra of polyphenols of red and white wines by integrating FTIR and UV-Vis spectral data. *LWT*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002364382100757X>)
 13. C. Garcia-Hernandez, C. D. Salvo-Comino, F. Martin-Pedrosa, C. Garcia-Cabezón & M.L. Rodriguez-Mendez. (2020). Analysis of red wines using an electronic tongue and infrared spectroscopy. Correlations with Phenolic content and color parameters. *LWT*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643819311272>)

14. Claudia A. Teixeira dos Santos, Ricardo N.M.J. Pascoa, Patricia A.L.S. Porto, Antonio L. Cerdeira & Joao A. Lopes. (2016). Application of Fourier-transform infrared spectroscopy for the determination of chloride and sulfate in wines. *LWT- Food Science and Technology*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643815303418>)
15. Jose Luis Moreira & Lucia Santos. (2005). Analysis of organic acids in wines by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. (<https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-005-3062-2#Sec10>)
16. C. Pizarro, J.M. Gonzalez – Saiz, I. Esteban – Diez & P. Orio. (2010). Prediction of total and volatile acidity in red wines by Fourier-transform mid-infrared spectroscopy and iterative predictor weighting. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. (<https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-010-4356-6#Sec1>)
17. Jose Luis Moreira & Lucia Santos. (2004). Spectroscopic interferences in Fourier-transform infrared wine analysis. *Analytica Chimica Acta*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267003012492>)
18. Yan-ling Zhang, Jian-bo Chen, Yu Lei, Qun Zhou, Su-qin Sun & Isao Noda. (2010). Discrimination of different red wine by Fourier-transform infrared and two-dimensional infrared correlation spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286010002474>)
19. P.A. Tarantilis, V.E. Troianou, C.S. Pappas, Y.S. Kotseridis & M.G. Polissiou. (2008). Differentiation of Greek red wines on the basis of grape variety using attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881460800318X>)
20. Dasa Kruzlicova & Silvia Gruberova. (2022). Classification and authentication of Slovak varietal wines by attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectrometry and multidimensional data analysis. *Chemical Papers*. (<https://link.springer.com/article/10.1007/s11696-021-02041-8#Sec13>)
21. Roxana Banc, Felicia Loghin, Miere Doina, Florinela Fetea & Carmen Socaciu. (2014). Romanian Wines Quality and Authenticity Using FT-MIR Spectroscopy Coupled with Multivariate Data Analysis. (https://www.researchgate.net/publication/345983020_Romanian_Wines_Quality_and_Authenticity_Using_FT-MIR_Spectroscopy_Coupled_with_Multivariate_Data_Analysis)
22. Ofelia Anjos, Miguel Martinez Comesana, Ilda Caldeira, Soraia Ines Pedro, Pablo Eguia Oller & Sara Canas. (2020). Application of Functional Data Analysis and FTIR-ATR Spectroscopy to Discriminate wine Spirits Ageing Technologies. *Mathematics*. (<https://www.mdpi.com/2227-7390/8/6/896/html>)
23. Marianthi Basalekou, Christos Pappas, Petros Tarantilis, Yorgos Kotseridis & Stamatina Kallithraka. (2017). Wine authentication with Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: a feasibility study on variety, type of barrel wood and ageing time classification. *International Journal of Food Science + Technology*. (<https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/ijfs.13424>)
24. Mario Malacarne, Luca Bergamo, Daniela Bertoldi, Giorgio Nicolini & Roberto Larcher. (2013). Use of Fourier-transform infrared spectroscopy to create models

- forecasting the tartaric stability of wines. *Talanta*.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914013006942>)
25. Burcu Ozturk, DilaYucesoy& Banu Ozen. (2012). Application of Mid-Infrared Spectroscopy for the Measurement of Several Quality Parameters of Alcoholic Beverages, Wine and Raki. *Food Analytical Methods*.
(<https://link.springer.com/article/10.1007/s12161-012-9397-3>)
26. D. Cozzolino, W. Cynkar, N. Shah & P. Smith. (2011). Technical solutions for analysis of grape juice, must, and wine: the role of infrared spectroscopy and chemometrics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
(<https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-011-4946-y>)

Κεφάλαιο 2.4.

1. L. Vera, L. Acena, R. Boque, J. Guasch, M. Mestres& O. Busto. (2010). Application of an electronic tongue based on FT_MIR to emulate the gustative mouthfeel “tannin amount” in red wines. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
(<https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-010-3852-z>)
2. Christos Pappas, Maria Kyraleou, Eleni Voskidi, Yorgos Kotseridis, Petros A. Tarantilis&StamatinaKallithraka. (2015). Direct and Simultaneous Quantification of Tannin Mean Degree of Polymerization and Percentage of Galloylation in Grape Seeds using Diffuse Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Food Science*. (<https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/1750-3841.12770>)
3. Jacob S. Jensen, Max Egebo& Anne S. Meyer. (2008). Identification of Spectral Regions for the Quantification of Red Wine Tannins with Fourier-Transform Mid-Infrared Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
(<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jf703573f>)
4. Ana Maria Simoes Costa, Maria Madalena Costa Sobral, Ivonne Delgadillo, Antonio Cerdeira& Alisa Rudnitskaya. (2015). Astringency quantification in wine: comparison of the electronic tongue and FT-MIR spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514012623>)
5. Marianthi Basalekou, StamatinaKallithraka, Petros A. Tarantilis, Yorgos Kotseridis& Christos Pappas. (2019). Ellagitannins in wines: Future prospects in methods of analysis using FTIR spectroscopy. *LWT*.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002364381830968X>)
6. Arianna Ricci, Kenneth J. Olejar, Giuseppina P. Parpinello, Paul A. Kilmartin& Andrea Versari. (2015). Application of Fourier–Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins. *Applied Spectroscopy Review*.
(<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/05704928.2014.1000461>)
7. Luca Laghi, Giuseppina P. Parpinello, Daniele Del Rio, Luca Calani, Alessia U. Mattioli & Andrea Versari (2010). Fingerprint of enological tannins by multiple techniques approach. *Food Chemistry*.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814610000300>)

8. Maria Kyraleou, Christos Pappas, Eleni Voskidi, Yorgos Kotseridis, Marianthi Basalekou, Petros A. Tarantilis & Stamatina Kallithraka. (2015). Diffuse reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy for simultaneous quantification of total phenolics and condensed tannins contained in grape seeds. *Industrial Crops and Products*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015301813>)
9. Katherina Fernandez & Eduardo Agosin. (2007). Quantitative Analysis of Red wine Tannins Using Fourier-Transform Mid-Infrared Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jf071193d>)
10. Katherina Fernandez, Ximena Labarca, Edmundo Bordeu, Andres Guesalaga & Eduardo Agosin. (2007). Comparative Study of Wine Tannin Classification Using Fourier-Transform Mid-Infrared Spectrometry and Sensory Analysis. *Applied Spectroscopy*. (<https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1366/000370207782597120>)

Κεφάλαιο 2.5.

1. Felipe Hugo Alencar Fernandez & Herida Regina Nunes Salgado (2016). Gallic Acid: Review of the Methods of Determination and Quantification. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. (<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408347.2015.1095064>)
2. Ferenc Billes, Ildiko Mohammed-Ziegler & Petra Bombicz. (2007). Vibrational Spectroscopic study on the quantum chemical model and the X-Ray structure of Gallic Acid, solvent effect on the structure and spectra. *Vibrational Spectroscopy*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203106001561>)
3. Daniel Granato, Flavia Chizuko Uchida Katayama & Inar Alves de Castro. (2011). Phenolic composition of South American red wines classified according to their antioxidant activity, retail price and sensory quality. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814611006510>)
4. Chrys O. Chikere, Emma Hobben, Nadimul Haque Faisal, Paul Kong-Thoo-Lin & Carlos Fernandez. (2021). Electro analytical determination of gallic acid in red and white wines samples using cobalt oxide nanoparticles – modified carbon- paste electrodes. *Microchemical Journal*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X20322086>)
5. Jayaraman Iyamani & Ganesh Shanmugam. (2014). Gallic acid, one of the components in many plant tissues, is a potential inhibitor for insulin amyloid fibril formation. *European Journal of Medicinal Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523414007260>)
6. Yusuf Yilmaz & Romeo T. Toledo. (2004). Major Flavonoids in Grape seeds and skins: Antioxidant capacity of Catechin, Epicatechin and Gallic Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf030117h>)
7. Sonja Sterneder, Verena Stoeger, Celina Angela Dugulin, Kathrin Ingrid Liszt, Antonella di Pizio, Karin Korntheuer, Andreas Dunkel, Reinhard Eder, Jakob Peter Ley & Veronika Somoza. (2021), Astringent Gallic Acid in Red wine regulates mechanisms

- of Gastric acids via Activation of Bitter Taste Sensing Receptors TAS2R4. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jafc.1c03061>)
8. EfimiaHatzidimitriou, Nikolaos Nenadis& Maria Z. Tsimidou. (2007). Changes in the Catechin and Epicatechin content of grape seeds on storage under different water activity (a_w) conditions. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814607004785>)
 9. P. Iacopini, M. Baldi, P. Storchi& L. Sebastiani. (2008). Catechin, epicatechin, quercetin, rutin and resverstrolin red grape: Content, in vitro antioxidant activity and interactions. *Journal of Food Composition and Analysis*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157508000653>)
 10. V. Katalinic, M. Milos, D. Modun, I. Music & M. Boban. (2004). Antioxidant effectiveness of selected wines in comparison with (+) – catechin. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814603005351>)
 11. Tibor Fuleki& Jorge M. Ricardo da Silva. (1997). Catechin and Procyanidin Composition of Seeds from Grape Cultivars Grown in Ontario. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jf960493k>)
 12. I. Kekelidze, N. Ebelashvili, M. Japaridze, B. Chankvetadze& L. Chankvetadze. (2018). Phenolic antioxidants in red dessert wine produced with innovative technology. *Annals of Agrarian Science*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S151218871830023X>)

Κεφάλαιο 4.

1. C. Garcia-Hernandez, C. Salvo- Comino, F. Martin-Pedrosa, C. Garcia-Cabezon &M.L. Rodriguez-Mendez. (2020). Analysis of red wines using an electronic tongue and infrared spectroscopy. Correlations with phenolic content and color parameters. *LWT*.(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643819311272>)
2. A. Soriano, P.M. Perez-Juan, A. Vicario, J. M. Gonzalez &M.S. Perez-Coello. (2007). Determination of anthocyanins in red wines using a newly developed method based on Fourier Transforms Infrared spectroscopy. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814606007953>)
3. Elem T.S. Carames, Priscila D. Alamar, Ronei J. Poppi& Juliana A. Lima Pallone. (2016). Rapid Assessment of Total Phenolic and Anthocyanin Contents in Grape Juice using Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration. *Food Analytical Methods*. (<https://link.springer.com/article/10.1007/s12161-016-0721-1>)
4. C. Pizarro, J.M. Gonzalez-Saiz, I. Esteban Diez & P. Orio. (2010). Prediction of total and volatile acidity in red wines by Fourier-Transform mid- infrared spectroscopy and iterative prediction weighting. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. (<https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-010-4356-6>)
5. Jun Niimi, Kristian H. Liland, Oliver Tomic, David W. Jeffery Susan E.P. Bastian & Paul K. Boss. (2021). Prediction of wine sensory properties using mid-infrared spectra

- of Cabernet Sauvignon and Chardonnay grape berries and wines. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814620324961>)
6. Daniel Schron-Garcia, Julieta Cavaglia, Barbara Giussani, Olga Busto, Laura Acena, Montserrat Mestres & Ricard Boque. (2021) ATR-MIR spectroscopy as a process analytical technology in wine alcoholic fermentation – A tutorial. *Microchemical Journal*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X2100299X>)
 7. Paolo Scano (2021). Characterization of the medium infrared spectra of polyphenols of red and white wines by integrating FT-IR and UV-Vis spectral data. *LWT* (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002364382100757X>)
 8. Jose Luis Aleixandre-Tudo, Helene Nieuwoudt, Jose Luis Aleixandre & Wesel du Toit. (2018). Chemometric Compositional analysis of phenolic compounds in fermenting samples and wines using different infrared spectroscopy techniques. *Talanta*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914017308950>)
 9. Berta Baca-Bocanegra, Leticia Martinez-Lapuente, Julio Nogales-Bueno, Jose Miguel Hernandez – Hierro, & Raul Ferrer – Gallego. (2022). Feasibility study on the use of ATR-FTIR spectroscopy as a tool for the estimation of wine polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861722002697>)
 10. Sandra D, Silva, Rodrigo P. Feliciano, Luis V. Boas & Maria R. Bronze. (2014). Application of FTIR-ATR to Moscatel dessert wines for prediction of total phenolic and flavonoid contents and antioxidant capacity. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613016518>)
 11. Andrea Versari, Giuseppina Paola Parpinello, Francesca Scazzina & Daniele Del Rio. (2010). Prediction of total antioxidant capacity of red wine by Fourier -transform infrared spectroscopy. *Food Control*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713509003090>)
 12. P.A. Tarantilis, V.E. Troianou, C.S. Pappas, Y.s. Kotseridis & M.G. Polissiou. (2008). Differentiation of Greek red wines on the basis of grape variety using attenuated total reflectance Fourier – transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881460800318X>)
 13. Luca Laghi, Andrea Versari, Giuseppina P. Parpinello, David Y. Nakaji & Roger B. Boulton. (2011). FTIR Spectroscopy and direct orthogonal signal correction preprocessing applied to selected phenolic compounds in red wines. *Food Analytical Methods*. (<https://link.springer.com/article/10.1007/s12161-011-9240-2>)
 14. Arianna Ricci, Kenneth J. Olejar, Giuseppina P. Parpinello, Paul A. Kilmartin & Andrea Versari. (2015). Application of Fourier-transform infrared (FTIR) Spectroscopy in the characterization of Tannins. *Applied Spectroscopy Views*. (<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/05704928.2014.1000461>)
 15. Roxana Banc, Felicia Loghin, MiereDoina, FlorinelaFetea & Carmen Socaciu. (2014). Romanian Wines quality and authenticity using FR-MIR Spectroscopy coupled with multivariate data analysis. *NotulaeBotanicae*. (https://www.researchgate.net/publication/345983020_Romanian_Wines_Quality_and_Authenticity_Using_FT-MIR_Spectroscopy_Coupled_with_Multivariate_Data_Analysis)

16. SnezanaKustrin. (2013). The use of Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and artificial neural networks (ANNs) to assess wine quality. *Modern Chemistry and Applications*. (https://www.researchgate.net/profile/Snezana-Kustrin/publication/271097489_The_Use_of_Fourier_Transform_Infrared_FTIR_Spectroscopy_and_Artificial_Neural_Networks_ANNs_to_Assess_Wine_Quality/links/574cb8cb08a2393/The-Use-of-Fourier-Transform-Infrared-FTIR-Spectroscopy-and-Artificial-Neural-Networks-ANNs-to-Assess-Wine-Quality.pdf?sg%5B0%5D=started_experiment_milestone&origin=journalDetail)
17. Alejandra Urtubia, J. Ricardo Perez-correa, Francisco Pizarro & Eduardo Agostin. (2008). Exploring the applicability of MIR spectroscopy to detect early indications of wine fermentation problems. *Food Control*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713507000953>)
18. Keshav Kumar, Anja Giehl, Ralf Schweiggert & Claus-Dieter Patz. (2021). Network analysis of Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopic data sets in an Eigen space layout: Introducing a novel approach for analyzing wine samples. *Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142521000160>)
19. Matthias Friedel, Claus-Dieter Patz & Helmut Dietrich. (2013). Comparison of different measurements techniques and variable selection methods for FT-MIR in wine analysis. *Food Chemistry*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613008972>)
20. Ofelia Anjos, Miguel Martinez Comesana, Ilda Caldeira, Soraia Ines Pedro, Pablo EguiaOller & Sara Canas. (2020). Application of functional data analysis and FTIR-ATR spectroscopy to discriminate wine spirits ageing technologies. *Functional Statistics: Outliers Detection and Quality Control*. (<https://www.mdpi.com/2227-7390/8/6/896/htm>)
21. Yan-ling Zhang, Jian-bo Chen, Yu Lei, Qun Zhou, Su-qin Sun & Isao Noda. (2010) Discrimination of different red wine by Fourier-transform infrared and two-dimensional infrared correlation spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286010002474>)

Κεφάλαιο 4.1.

1. Felipe Hugo Alencar Fernandes & Herida Regina Nunes Salgado. (2016). Gallic Acid: Review of the Methods of Determination and Quantification. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. (<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408347.2015.1095064>)
2. Ildiko Mohammed – Ziegler & Ferenc Billes. (2002). Vibrational spectroscopic calculations on pyrogallol and gallic acid. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016612800200547X>)
3. Ferenc Billes, Ildiko Mohammed – Ziegler & Petra Bombicz. (2007). Vibrational spectroscopic study on the quantum chemical model and the X-ray structure of gallic

acid, solvent effect on the structure and spectra. *Vibrational Spectroscopy*. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203106001561>)

Κεφάλαιο 4.2.

1. Christina S. Robb, Susan E. Geldart, John A. Seelenbinder & Phyllis R. Brown. (2001). Analysis of Green tea constituents by HPLC-FTIR. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. (<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/JLC-120003036>)
2. Malgorzata Latos-Brozio & Anna Masek. (2020). Natural Polymeric Compounds Based on high thermal stability Catechin from Green Tea. *Plant-Based Biomolecules. Potential Effects on Degenerative Diseases*. (<https://www.mdpi.com/2218-273X/10/8/1191/htm>)
3. L. (2020, 3 November) *Infrared Spectroscopy Absorption Table*. Chemistry LibreTexts) (https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table)
1. *IR Spectrum Table & Chart* (<https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>)

Παράρτημα

Ημερομηνία	Δείγμα	Όνομα Δείγματος	Είδος Δείγματος	Είδος Προσθήκης	Συγκέντρωση Προσθήκης g/l
20220404	1	MBlank	Model	-	0
20220404	2	MGigVal4	Model	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 1	4
20220404	3	MGigVal8	Model	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 1	8
20220404	4	MGigX4	Model	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 2	4
20220404	5	MGigX8	Model	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 2	8
20220404	6	MSkinX4	Model	Φλοιός X	4
20220404	7	MSkinX8	Model	Φλοιός X	8
20220404	8	Wblank	White	-	0
20220404	9	WGigVal4	White	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 1	4
20220404	10	WGigVal8	White	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 1	8
20220404	11	WGigX4	White	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 2	4
20220404	12	WGigX8	White	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 2	8
20220404	13	WSkinX4	White	Φλοιός X	4
20220404	14	WSkinX8	White	Φλοιός X	8
20220404	15	Rblank	Red	-	0
20220404	16	RGigVal4	Red	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 1	4
20220404	17	RGigVal8	Red	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 1	8
20220404	18	RGigX4	Red	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 2	4
20220404	19	RGigX8	Red	Γίγαρτα Ξινόμαυρο 2	8
20220404	20	RSkinX4	Red	Φλοιός X	4

20220404	21	RSKinX8	Red	Φλοιός X	8
16052022	22	WGal4	White	Γαλλικό οξύ	4
16052022	23	WGal8	White	Γαλλικό οξύ	8
16052022	24	RGal4	Red	Γαλλικό οξύ	4
16052022	25	RGal8	Red	Γαλλικό οξύ	8
16052022	26	Solid Gallic Acid		Γαλλικό οξύ	
20220523	27	WGal8	White	Γαλλικό οξύ	8
20220523	28	RGal8	Red	Γαλλικό οξύ	8
20220523	29	Wblank	White	-	0
20220523	30	RBlank	Red	-	0
20220523	31	WKat2	White	Κατεχίνη	2
20220523	32	WKat4	White	Κατεχίνη	4
20220523	33	WKat8	White	Κατεχίνη	8
20220523	34	RKat2	Red	Κατεχίνη	2
20220523	35	RKat4	Red	Κατεχίνη	4
20220523	36	RKat8	Red	Κατεχίνη	8

Πίνακας 3.1.1. Δείγματα προς ανάλυση.