

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ
ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΥ ΟΦΕΛΟΥΣ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ
ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΙΑΣ. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ AGROVISION**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ, ΓΙΑΝΝΟΥΛΗ
ΠΕΡΣΕΦΟΝΗ**

**ΔΡΙΤΣΑΑΓΓΕΛΙΚΗ
00093
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 2022**

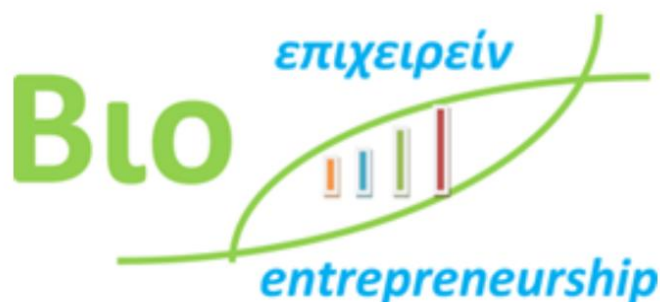


NATIONAL HELLENIC RESEARCH FOUNDATION
INSTITUTE OF CHEMICAL BIOLOGY



UNIVERSITY OF THESSALY
SCHOOL OF HEALTH SCIENCES
DEPARTMENT OF BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY

INTERSTITUTIONAL PROGRAM OF POSTGRADUATE STUDIES IN
BIOENTREPRENEURSHIP



MASTER THESIS

**DEPICTION OF THE ECONOMIC BENEFITS OF USING WINE BY-PRODUCTS.
THE CASE OF AGROVISION**

SUPERVISOR: ASSISTANT PROFESSOR,
GIANNOULI PERSEFONI

DRITSA ANGELIKI
00093
THESSALONIKI, 2022

Σελίδα 2 από 59

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στο

ΒΙΟΕΠΙΧΕΙΡΕΙΝ

που απονέμει το Τμήμα Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, σε συνεργασία με *χώρος εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας* (αν υπάρχει).

Εγκρίθηκε την από την τριμελή
εξεταστική επιτροπή:

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΒΑΘΜΙΔΑ

ΥΠΟΓΡΑΦΗ

Π. Γιαννούλη

Δ. Στάγκος

Σ. Ζωγράφος

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι βιβλιογραφική και πραγματοποιήθηκε για το πανεπιστήμιο Θεσσαλίας σε συνεργασία με το Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών Αθηνών.

Η ολοκλήρωση της εργασίας μου θα ήταν αδύνατη χωρίς την πολύτιμη βοήθεια της επιβλέπουσας καθηγήτριάς μου. Ευχαριστώ θερμά την επίκουρη καθηγήτρια κυρία Γιαννούλη Περσεφόνηγια την στήριξη και καθοδήγηση όλο αυτό το διάστημα.

Επίσης η εργασία μου εκπονήθηκε σε συνεργασία με το οίνοποιείο της DomaineAgrovision, όπου οφείλω ένα ευχαριστώ και στον γενικό διευθυντή της εταιρείας, κύριο Άγγελο Ζαμάνη, που με την πολυετή εμπειρία του με κατεύθυνε καταλλήλως.

Καθώς επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον κύριο Ζωγράφο Σπυρίδων και τον κύριο Στάγκο Δημήτριο.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, τη μητέρα μου Αικατερίνη Καρακόλια και τον πατέρα μου Αναστάσιο Δρίτσα που με έχουν στηρίξει όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Στον πατέρα μου Αναστάσιο,
που δεν κατάφερε να ζήσει την ολοκλήρωση της εργασίας μου.

Περίληψη

Το κρασί είναι ένα από τα πιο σημαντικά αλκοολούχα ποτά στον κόσμο, με μια συνεχώς αυξανόμενη παγκόσμια ζήτηση. Σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό κρασιού (OIV) η παγκόσμια παραγωγή κρασιού το 2020 εκτιμάται σε 260 εκατομμύρια εκατόλιτρα (Mhl). Η οινοποίηση είναι μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων που παράγει μεγάλη ποσότητα οργανικών και ανόργανων υπολειμμάτων. Κατά τη διαδικασία καλλιέργειας και συγκομιδής των σταφυλιών παράγονται έως και 5 τόνοι στερεών αποβλήτων ανά στρέμμα ετησίως, ενώ τα λύματα οινοποιείου ποικίλλουν ανάλογα με το μέγεθος παραγωγής από 650.000 m³ (Ελλάδα) έως πάνω από 18.000.000 m³ (Ισπανία) ανά έτος. Η διαχείριση αυτών των υπολειμμάτων είναι αδύνατον να βασίζεται αποκλειστικά στην απόρριψη τους στο περιβάλλον. Νέοι τρόποι αξιοποίησής τους έχουν αρχίσει να αναδύονται τα τελευταία χρόνια με μεγάλη επιτυχία καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως ο τομέας της γεωργίας, των καλλυντικών, της διατροφής και της υγείας του ανθρώπου. Έτσι επιτυγχάνεται ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας, χωρίς την επιβάρυνση του περιβάλλοντος, δημιουργώντας ταυτόχρονα και νέα καινοτόμα προϊόντα. Ένα παράδειγμα Ελληνικής επιχείρησης είναι το οινοποιείο της Domaine Agrovision, όπου από το 2020 ασπάζεται το συγκεκριμένο έργο, όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

Λέξεις - Κλειδιά:

υπολείμματα, οινοποιείο, αξιοποίηση, κυκλική οικονομία, στέμφυλα, οινολάσπες, Domaine Agrovision

Abstract

Wine is one of the most important alcoholic beverages in the world, with an ever-increasing global demand. According to the World Wine Organization (OIV), global wine production in 2020 is estimated at 260 million hectolitres (Mhl). Winemaking is a multi-stage process that produces a large amount of organic and inorganic residues. The process of growing and harvesting grapes produces up to 5 tonnes of solid waste per hectare per year, while winery wastewater varies depending on the size of production from 650,000 m³ (Greece) to over 18,000,000 m³ (Spain) per year. The management of these residues cannot be based solely on their disposal in the environment. New ways of using them have started to emerge in recent years with great success, covering a wide range of applications such as agriculture, cosmetics and human nutrition and health. Thus we have a strengthening of the circular economy, without polluting the environment, while at the same time new innovative products are being created. An example of a Greek company is the winery of Domaine Agrovision, which has been embracing this project since 2020, as will be discussed below.

Key Words:

Residues, winery, exploitation, circular economy, grape pomace, wine lees, Domaine Agrovision

Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματική εργασίας είναι να παρουσιάσει την παρούσα κατάσταση που υπάρχει όσον αφορά της διαχείριση των υπολειμμάτων οινοποιίας. Επιπλέον γίνεται αναλυτική αναφορά στις εφαρμογές που έχουν τα παραγόμενα υποπροϊόντα οινοποιίας, αλλά και μελλοντικές εφαρμογές που δεν είναι τόσο αναπτυγμένες και χρειάζονται περαιτέρω μελέτη για να εφαρμοστούν σε μεγάλη κλίμακα με αξιόλογο αποτέλεσμα. Τέλος με την ανάδειξη του έργου του οινοποιείου της *Domaine Agrovision*, αποσκοπεί στην κινητοποίηση και άλλων παρόμοιων εταιρειών να συνδράμουν στην ενίσχυση της βιωσιμότητας των επιχειρήσεων και την προστασία του περιβάλλοντος.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	4
Περίληψη	5
Abstract	6
Σκοπός	7
Περιεχόμενα	8
Περιεχόμενες εικόνες	10
Περιεχόμενοι πίνακες	10
Κεφάλαιο 1^ο : Εισαγωγή	10
1.1 Ιστορικά στοιχεία	11
1.2 Μορφολογία αμπέλου.....	11
1.3 Συστατικά ραγών.....	11
1.4 Διαδικασία οινοποίησης.....	13
1.5 Παγκόσμια παραγωγή κρασιού	15
1.6 Νομοθεσία αποβλήτων οινοποιίας στην Ελλάδα.....	15
1.7 Επιπτώσεις αποβλήτων οινοποιίας στο περιβάλλον	16
1.8 Υπολείμματα οινοποιών	17
1.8.1 Υγρά υπολείμματα.....	17
1.8.2 Στερεά υπολείμματα.....	17
1.9 Μέθοδοι εκχύλισης στερεών υποπροϊόντων οινοποιίας	19
Κεφάλαιο 2^ο : Εφαρμογές υποπροϊόντων οινοποιίας στη γεωργία και την κτηνοτροφία .	22
2.1 Κομποστοποίηση.....	22
2.2 Επισιτισμός ζώων ζωικής παραγωγής.....	24
2.3 Βιολογική γεωργία.....	25
Κεφάλαιο 3^ο : Εφαρμογές υποπροϊόντων οινοποιίας για την προστασία του περιβάλλοντος	27
3.1 Παρασκευή βιοκαυσίμων	27

3.2 Χρήση υπολειμμάτων μίσχων αμπέλου για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά λύματα	29
3.3 Παραγωγή ενεργού άνθρακα από υπολείμματα μίσχων αμπέλου	30
Κεφάλαιο 4° : Εφαρμογές υποπροϊόντων οινοποιίας στην καλλυντική και φαρμακευτική βιομηχανία.....	31
4.1 Καλλυντικές ιδιότητες εκχυλισμάτων στεμφύλων και οινολασπών σταφυλιού	31
4.2 Χρήση εκχυλισμάτων σπόρων σταφυλιού για την παραγωγή προϊόντων στοματικής φροντίδας	34
4.3 Αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώδης δράση έλαιου σταφυλιού στην υγεία του ανθρώπου	35
4.4 Αντιμικροβιακή δράση στεμφύλων σταφυλιού	36
4.5 Ηπατοπροστατευτική δράση εκχυλίσματος φύλλων αμπέλου	37
4.6 Προβλήματα μεταφοράς και παράδοσης δραστικής ένωσης εκχυλισμάτων των υποπροϊόντων οινοποιίας σε καλλυντικές και φαρμακευτικές εφαρμογές.....	37
4.7 Παραδείγματα καλλυντικών προϊόντων και συμπληρωμάτων διατροφής που κυκλοφορούν στην αγορά με προστιθέμενη αξία από υποπροϊόντα οινοποιίας	38
Κεφάλαιο 5° : Εφαρμογές υποπροϊόντων οινοποιίας στη βιομηχανία τροφίμων	39
5.1 Παρασκευή γαλακτικού οξέος με τη χρήση υποπροϊόντων οινοποιίας ως μέσα ζύμωσης.....	39
5.2 Παρασκευή τασενεργών ουσιών με τη χρήση υποπροϊόντων οινοποιίας ως υποστρώματα	40
5.3 Παρασκευή πουλουλάνης από υποπροϊόντα οινοποιίας	41
5.4 Χρήση υποπροϊόντων οινοποιίας ως συντηρητικά τροφίμων	42
5.5 Χρήση εκχυλίσματος ανθοκυανινών από στέμφυλα ως φυσικές χρωστικές.....	43
5.6 Αντικατάσταση θειωδών στο κρασί από εκχυλίσματα αμπελοβλαστών.....	44
Κεφάλαιο 6° : Υπόθεση start-υρεταιρείας αξιοποίησης στέμφυλων σταφυλιού και παραδείγματα Ευρωπαϊκών χρηματοδοτούμενων προγραμμάτων αξιοποίησης υποπροϊόντων οινοποιίας	44
Κεφάλαιο 7° : Η περίπτωση της Agrovision	47
7.1 Η ιστορία της Agrovision.....	47
7.2 Τα προϊόντα της Agrovision	47
7.3 Το έργο της εταιρείας.....	48
7.4 Το όφελος της Agrovision από την αξιοποίηση υποπροϊόντων οινοποίησης	49
Κεφάλαιο 8° : Καινοτόμες – μελλοντικές εφαρμογές	50
Κεφάλαιο 9° : Συμπεράσματα	53
Βιβλιογραφία	54

Περιεχόμενες εικόνες

Εικόνα 1: Δομικά χαρακτηριστικά ράγας.....	12
Εικόνα 2: Διαδικασία λευκής οινοποίησης	13
Εικόνα 3: Διαδικασία ερυθρής οινοποίησης	14
Εικόνα 4: Παγκόσμια παραγωγή κρασιού χωρών για το 2019	15
Εικόνα 5: Παραδείγματα αξιοποίησης χρησιμοποιημένων βαρελιών κρασιού από την Agrovision.....	49
Εικόνα 6: Σχεδιάγραμμα εγκατάστασης για την επαναχρησιμοποίηση του CO ₂ απευθείας από τις δεξαμενές	51

Περιεχόμενοι πίνακες

Πίνακας 1: Φαινολικές ενώσεις στα διάφορα μέρη του σταφυλιού	12
Πίνακας 2: Χημική σύνθεση κομπόστ από υπολείμματα σταφυλιού μετά την οινοποίηση	23
Πίνακας 3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά κομπόστ από υπολείμματα σταφυλιού μετά την οινοποίηση	23
Πίνακας 4: Σύγκριση παραμέτρων παραγωγής pellets από μίσχους σταφυλιού και μαλακού ξύλου	29
Πίνακας 5: Φωτοχημική σύνθεση και αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων οινολάσσης και στέμφυλων	32
Πίνακας 6: Ολική περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες παραγόμενων οδοντόκρεμων με εκχύλιμα σπόρων σταφυλιού αιθανόλης ή νερού και αλλαγή περιεκτικότητας μετά από 2 και 4 μήνες.....	34
Πίνακας 3: Οικονομικά αποτελέσματα startup εταιρείας	45
Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά παραδείγματα χρηματοδοτούμενων ερευνητικών έργων για την διαχείριση και την αξιοποίηση υπολειμμάτων κατά την οινοποίηση	46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο:ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορικά στοιχεία

Η καλλιέργεια της αμπέλου και η τέχνη της οινοποίησης αποτελούν συστατικό στοιχείο των σπουδαιότερων αρχαίων πολιτισμών της Μεσογείου. Η άμπελος ήταν από τα πρώτα είδη που προσέλκυσαν την προσοχή του ανθρώπου την εποχή που ήταν συλλέκτης τροφής. Η πρώτη παραγωγή τύπου οίνου άρχισε στη Μέση Ανατολή πριν από την 3^η χιλιετία π.Χ. Η άμπελος ανήκει στην κλάση των *Dicotyledones*, την τάξη των *Ramnales*, την οικογένεια *Vitaceae*, του γένους *Vitis*, με το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο είδος το *Vitis Vinifera L.* για παραγωγή κρασιού. (Νικολάου, 2011)

1.2 Μορφολογία αμπέλου

Το φυτό της αμπέλου αποτελείται από το υπέργειο και το υπόγειο τμήμα. Το υπόγειο τμήμα απαρτίζεται από την κύρια ρίζα και τις διακλαδώσεις της τις δευτερεύουσες ρίζες με τα ριζίδια. Στο υπέργειο τμήμα έχουμε τον κορμό που αποτελείται από τους βραχίονες με τις κεφαλές, τα φύλλα και τους ετήσιους βλαστούς που προέρχονται από την από την εκβλάστηση λανθάνοντος οφθαλμού. Οι έλικες βοηθούν το φυτό να αναρριχηθεί με φυσική ή τεχνητή υποστήριξη. Οι ταξιανθίες είναι που γονιμοποιούνται και δημιουργούν τον καρπό που ονομάζεται ράγα. Οι ράγες αποτελούνται από τον εξωτερικό φλοιό, τη σάρκα και τα σπόρια που ονομάζονται γίγαρτα. Όλες μαζί οι ράγες δημιουργούν το σταφύλι και είναι το μέρος της αμπέλου που αξιοποιείται εμπορικά για την παραγωγή κρασιού ή άλλων προϊόντων. (Νικολάου, 2011)

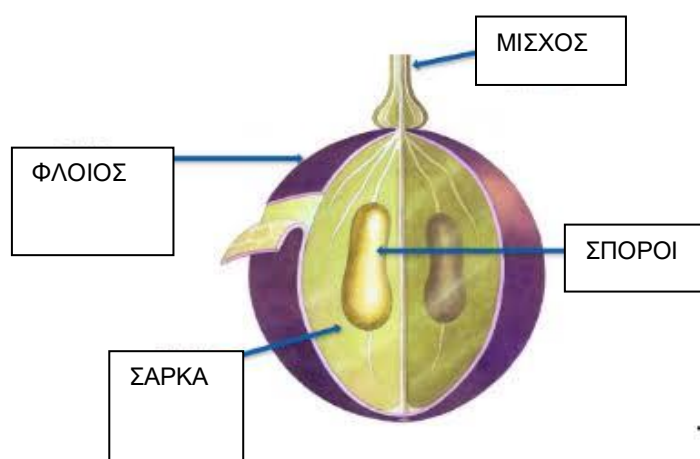
1.3 Συστατικά ραγών

Οι ράγες αποτελούνται από υδατάνθρακες κυρίως D-γλυκόζη και D-φρουκτόζη, οργανικά οξέα με κυρίως τρυγικό, που δίνει ένα όξινο pH στους οίνους, μηλικό και κιτρικό οξύ και αζωτούχες ενώσεις. Η μεγαλύτερη ομάδα ενώσεων που απαντώνται στις ράγες είναι οι φαινολικές ενώσεις και παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα των τελικών προϊόντων. Οι ενώσεις αυτές κατά την οινοποίηση εκχυλίζονται και βρίσκονται στους οίνους σε ποσότητες 100-200 mg/L στους ερυθρούς και 10-20mg/L στους λευκούς. Ακόμη υπάρχουν τα σιλβένια, τα οποία είναι πιο σύνθετες φαινόλες με πιο γνωστή τη ρεσβερατρόλη, η οποία εντοπίζεται στους φλοιούς. Η περιεκτικότητά τους στα κρασιά είναι 1-3mg/L. Τα φλαβονοειδή είναι χρωστικές ενώσεις κίτρινου χρώματος που αντιπροσωπεύονται κυρίως από τις φλαβονόλες και

βρίσκονται κυρίως στους φλοιούς. Στο κρασί βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 100 mg/L στους ερυθρούς και 1-3 mg/L στους λευκούς. Οι βασικές χρωστικές ενώσεις είναι οι ανθοκυανίνες που είναι υπεύθυνες για το ερυθρό χρώμα και βρίσκονται επίσης κυρίως στους φλοιούς, όπως και στα φύλλα σε μεγάλες ποσότητες κατά το τέλος της βλαστικής περιόδου. Οι συγκεντρώσεις τους στα κρασιά κυμαίνονται από 100 mg/L έως 1500 mg/L και κατά τη διάρκεια παλαίωσης μειώνονται έντονα και συνήθως συνδέονται με ταννίνες και σχηματίζουν ενώσεις που προσδίδουν χρώμα. Οι ταννίνες παίζουν σημαντικό ρόλο στην παλαίωση των κρασιών σε δρύινα βαρέλια, λόγω των οξειδωτικών ιδιοτήτων τους επηρεάζοντας τη γεύση. Συνδεδεμένες ταννίνες υπάρχουν σε όλα τα μέρη του σταφυλιού και είναι πολυμερή των φλαβονολών ή κατεχινών με σημαντικότερες την κατεχίνη και την επικατεχίνη. Η περιεκτικότητά τους στα κρασιά κυμαίνεται από 1-4 mg/L. Τέλος οι κατεχίνες είναι υδροξυλιωμένα παράγωγα της φλαβανόλης-3. (Νικολάου, 2011)

Πίνακας 4: Φαινολικές ενώσεις στα διάφορα μέρη του σταφυλιού (Pastrana-Bonilla et al. 2003)

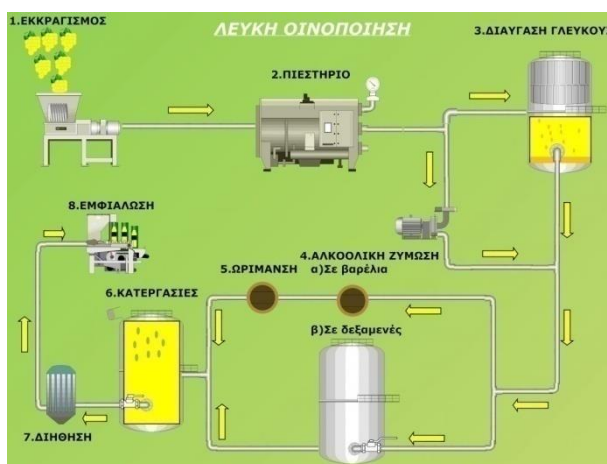
Μέρος σταφυλιού	Φαινολικές ενώσεις
Σπόρος	γαλλικό οξύ, (+)-κατεχίνη, επικατεχίνη, διμερική προκυανιδίνη, προανθοκυανιδίνες
Δέρμα	Προανθοκυανιδίνες, ελλαγικό οξύ, μυρικετίνη, κερκετίνη, καμπφερόλη, τρανς-ρεσβερατρόλη
Στέλεχος	ρουτίνη, 3-Ο-γλυκουρονίδιο κερκετίνης, τρανς-ρεσβερατρόλη, αστιλβίνη
Φύλλο	μυρικετίνη, ελλαγικό οξύ, καμπφερόλη, κερσετίνη, γαλλικό οξύ



Εικόνα 7: Δομικά χαρακτηριστικά ράγας (J. Kennedy 2002)

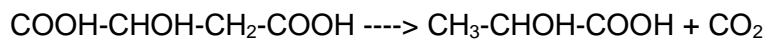
1.4 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

- Στο πρώτο στάδιο έχουμε τον τρύγο και ο διαχωρισμός των ραγών από τους βοστρύχους, τους μίσχους και τα φύλλα.
- Έπειτα έχουμε την σύνθλιψη και πίεση των ραγών χωρίς να σπάζουν τα κουκούτσια. Έτσι οι ζυμομύκητες που βρίσκονται στην επιφάνεια του φλοιού έρχονται σε επαφή με τη σάρκα για να ξεκινήσει η ζύμωση. Γίνεται η απελευθέρωση του χυμού, όπου οδηγείται σε δεξαμενές για ψύξη περίπου μία νύχτα.
- Στη λευκή οινοποίηση γίνεται διαχωρισμός των στέμφυλων και διαύγαση και ο καθαρός χυμός οδηγείται σε δεξαμενή για να γίνει η αλκοολική ζύμωση. Στην ερυθρή οινοποίηση η αλκοολική ζύμωση γίνεται μαζί με τα στέμφυλα διότι προσδίδουν το κόκκινο χρώμα του κρασιού ή το ροζέ, ανάλογα το χρόνο παραμονής του χυμού με τα στέμφυλα. Η αλκοολική ζύμωση κρατάει περίπου 15-25 ημέρες. Κατά τη διαδικασία αυτή η θερμοκρασία αυξάνεται και έτσι οι δεξαμενές ψύχονται, με επιθυμητή θερμοκρασία στα λευκά κρασιά τους 18°C και στα ερυθρά τους 25-28°C. Οι ζυμομύκητες μπορούν να είναι μόνο φυσικοί είτε να έχει γίνει εμβολιασμός του γλεύκους και τρέφονται με σάκχαρα παράγοντας CO₂ και αιθυλική αλκοόλη. Κάποιες φορές γίνεται προσθήκη μεταδιθειώδους καλίου πριν την αλκοολική ζύμωση προληπτικά για προστασία από διάφορους μικροοργανισμούς του γλεύκους και για διατήρηση του χρώματος.

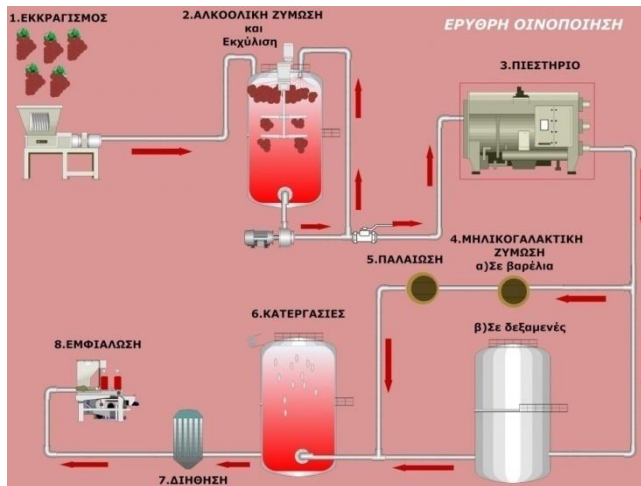


Εικόνα 8 Διαδικασία λευκής οινοποίησης(INFOWINE)

- Μετά την αλκοολική ζύμωση στα περισσότερα κόκκινα κρασιά ακολουθεί η μηλογαλακτική ζύμωση που γίνεται από βακτήρια και μετατρέπεται το μηλικό οξύ σε γαλακτικό βοηθώντας στην ωρίμανση του κρασιού.



Επίσης στα περισσότερα ερυθρά κρασιά γίνεται παλαίωση σε βαρέλια σε θερμοκρασία 12-16°C, ώστε να αποκτήσουν εντονότερο χρώμα, βαθύτερη γεύση και οσμή.

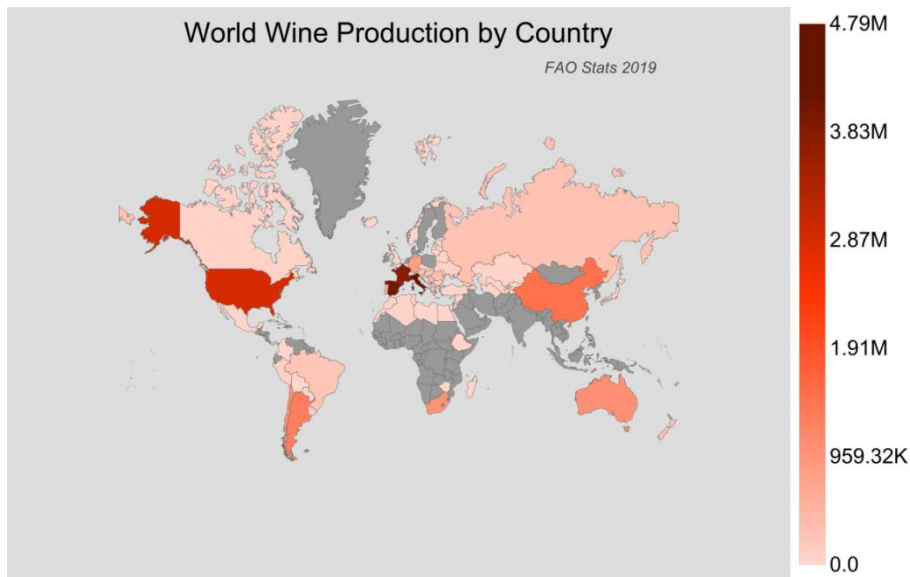


Εικόνα 9 Διαδικασία ερυθρής οινοποίησης (INFOWINE)

- Έπειτα γίνεται απομάκρυνση των σωματιδίων και των οινολασπών που παραμένουν στις δεξαμενές. Πριν ακολουθήσει η εμφιάλωση γίνεται σταθεροποίηση με ψύξη σε θερμοκρασίες κάτω από το μηδέν, ώστε να δημιουργηθούν κρύσταλλοι τρυγικού οξέος και να αποφευχθεί η δημιουργία τους μετά την εμφιάλωση, διαύγαση με κολλάρισμα για την απομάκρυνση ιζημάτων και θολώματος και τελικό φιλτράρισμα.
- Τέλος πραγματοποιείται ωρίμανση του κρασιού σε δεξαμενές ή βαρέλια και εμφιάλωση. Το προϊόν μπορεί να διατεθεί στην αγορά μετά από λίγες μέρες ή να μείνει στο κελάρι για περαιτέρω παλαίωση.
- Στους αφρώδεις οίνους αφού γίνει η διαδικασία της ζύμωσης, πριν την εμφιάλωση προστίθενται σάκχαρα μέσα στη φιάλη ώστε να γίνει μια δεύτερη ζύμωση μέσα σε αυτή για να παραχθεί το διοξείδιο του άνθρακα. Στους γλυκούς οίνους η διαδικασία είναι ίδια με τους απλούς με τη διαφορά ότι έχει σταματήσει η ζύμωση είτε μόνη της είτε με την προσθήκη σακχάρων. (Τσακίρης, 2009)

1.5 Παγκόσμια παραγωγή κρασιού

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό αμπέλου και κρασιού το 2019 η παγκόσμια έκταση αμπελώνων είναι 73.417.710 στρέμματα όπου παράχθηκαν 85.027.772 τόνοι φρέσκων σταφυλιών. Από αυτήν την έκταση παράχθηκαν και καταναλώθηκαν παγκοσμίως 23.748.500.000 λίτρα κρασιού. Οι μεγαλύτερες οινοπαραγωγικές χώρες παγκοσμίως είναι η Ιταλία, η Γαλλία και η Ισπανία με παραγωγή κρασιού 12.340.200.000 λίτρα για το 2019, σχεδόν η μισή ποσότητα κρασιού που παράγεται παγκοσμίως. Συγκεκριμένα για την Ελλάδα το 2019 οι εκτάσεις των αμπελώνων 1.094.890 στρέμματα και παραγωγή κρασιού 242.500.000 λίτρα κρασιού. Είναι φανερό ότι η παραγωγή οίνου καταλαμβάνει μεγάλο ποσοστό στην παγκόσμια αγορά με συνεχή αύξηση και την κύρια παραγωγή να συγκεντρώνεται στην Δυτική λεκάνη της Μεσογείου.



Εικόνα 10 Παγκόσμια παραγωγή κρασιού χωρών για το 2019 (FAO statistics 2019)

Όπως είναι φανερό μια τόσο μεγάλη βιομηχανική παραγωγή θα παράγει και τόνους υπολειμμάτων ετησίως. Το πρόβλημα είναι πως διαχειρίζονται οι επιχειρήσεις αυτά τα υπολείμματα. Εάν διατεθούν μέσω χωματερής και αποτέφρωσης χωρίς παραγωγή ενέργειας, τα υπολείμματα θεωρούνται απόβλητα, ενώ εάν εφαρμοστούν κατάλληλες επιλογές ανάκτησης και ανακύκλωσης, γίνονται υποπροϊόντα που αξιοποιούνται σε εφαρμογές παράγοντας νέα προϊόντα με προστιθέμενη αξία. (Spigno, Marinoni, and Garrido 2017)

1.6 Νομοθεσία αποβλήτων οινοποιίας στην Ελλάδα

Το διάταγμα Κ.Δ.Π. 38/2007 του 2006 περί ελέγχου της ρύπανσης των νερών απαγορεύει τη λειτουργία οποιασδήποτε εγκατάστασης η οποία προκαλεί ή

μπορεί να προκαλέσει ρύπανση στα νερά ή στο έδαφος, αν ο φορέας εκμετάλλευσης της εγκατάστασης δεν κατέχει άδεια απόρριψης αποβλήτων. Έτσι τα οινοποιεία πρέπει να υποβάλλουν αίτηση στο Υπουργείο Περιβάλλοντος για χορήγηση άδειας απόρριψης αποβλήτων, έτσι ώστε με την αδειοδότηση να τους δοθούν οι κατάλληλοι όροι για την ορθολογική διαχείριση των αποβλήτων οι οποίοι πρέπει να τηρούνται. Ως προς την υποχρέωση τους για επαρκή διαχείριση των αποβλήτων τους, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη ανήκουν τα οινοποιεία που διαχειρίζονται όγκο σταφυλιών μεγαλύτερο των 1000 τόνων ανά έτος και οφείλουν να επεξεργάζονται τα απόβλητα τους σε ιδιόκτητο ή μη δανειοδοτημένο σταθμό επεξεργασίας. Στην δεύτερη ανήκουν τα οινοποιεία που διαχειρίζονται ποσότητες σταφυλιών μέχρι 1000 τόνους τον χρόνο και οφείλουν να αποθηκεύουν τα απόβλητα αρχικά σε σηπτική και έπειτα σε στεγανοποιημένη δεξαμενή. (Αδαμίδου, 2008) Στην Ελλάδα η νομοθεσία θέτει ως ανώτατα όρια εκροών για τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα τα 5-15 mg/l TN, 125 mg/l COD, 2 mg/l TP και 10-35 mg/l TSS για άρδευση και εναπόθεση σε υδατικά συστήματα. Η άρδευση πρέπει να ακολουθεί τον κώδικα ορθής γεωργικής πρακτικής Κ.Δ.Π.263/2007.λ, ώστε να μην δημιουργούνται επιφανειακά στάσιμα νερά ή απορροές σε γειτονικά αγροτεμάχια ή εναπόθεση σε ποταμούς που είναι κίνδυνος για τη δημόσια υγεία. (Γ. Λυμπεράτος, 2004) Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1493/1999 του Συμβουλίου για την κοινή οργάνωση της αγοράς οίνου, υποπροϊόντα της οινοποίησης όπως τα στέμφυλα και οι οινολάσπες, μπορούν να αποσταλούν σε οινοπνευματοποιείες, που παράγουν αποξηραμένα στέμφυλα και βινάσσα ή να αποσταλούν σε αποστακτήρια για την ανάκτηση αλκοόλης και τρυγικού οξέος, σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 479/2008. Όσον αφορά την Ελλάδα, οι περισσότερες οινοποιητικές επιχειρήσεις είναι συνήθως μικρού μεγέθους με αποτέλεσμα να μην συμμορφώνονται με την παραπάνω νομοθεσία και να δημιουργούν στερεά οργανικά απόβλητα. (Devesa-Rey et al. 2011)

1.7 Επιπτώσεις αποβλήτων οινοποιείου

Η εναπόθεση των στερεών αποβλήτων από τις περισσότερες επιχειρήσεις σε υπαίθριους χώρους ώστε να διασπαστούν αερόβια, όπως και η αλόγιστη απόρριψη υγρών αποβλήτων χωρίς προ επεξεργασία, είναι λανθασμένη και προκαλεί δυσμενείς και μη αναστρέψιμες επιπτώσεις στο έδαφος, στα ύδατα αλλά και στους οργανισμούς που διαβιώνουν σε αυτά. Πιο συγκεκριμένα τα στερεά απόβλητα υποβαθμίζουν το έδαφος στο οποίο εναποτίθενται διαταράσσοντας τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες (pH, αλατότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, σύσταση) και δημιουργούν προβλήματα στη βλάστηση λόγω περιεκτικότητας τους σε οργανικά ιόντα και βαρέα

μέταλλα. Επιπλέον προκαλείται τοξικότητα σε χλωρίδα και πανίδα, διαταράσσεται η ισορροπία των μικροοργανισμών του εδάφους και δημιουργούνται δευτερογενείς επιπτώσεις και στον άνθρωπο. Σχετικά με τα υγρά απόβλητα η απόρριψη τους επηρεάζει τις φυσικές ροές και τον κύκλο του νερού. Με την εισαγωγή εισροών με υψηλά ποσοστά καλίου, αζώτου και φωσφόρου δημιουργούνται φαινόμενα ευτροφισμού, μείωση του οξυγόνου λόγω πρωτογενούς παραγωγής και ταυτόχρονη παραγωγή δυσάρεστων οσμών, με συνέπεια να μειώνεται το οξυγόνο για τους υδρόβιους οργανισμούς και τα φυτά. Είναι αναμενόμενο ότι από τα μολυσμένα νερά επηρεάζεται άμεσα και άνθρωπος από την κατανάλωσή τους. (Oliveira and Duarte 2015)

Στη συνέχεια της εργασίας θα αναλυθούν τα στερεά υπολείμματα της οινοποίησης και πως μπορούν να αξιοποιηθούν για δευτερογενείς χρήσεις. Η καλλιέργεια των σταφυλιών είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη σε όλο τον κόσμο, κυρίως στις χώρες της εύκρατης ζώνης αποτελώντας έναν δυναμικό κλάδο της οικονομίας. Σε έναν συνεχώς αναπτυσσόμενο κλάδο είναι επιτακτική ανάγκη να βρεθούν νέες λύσεις προς την αξιοποίηση των υπολειμμάτων του για την προστασία του περιβάλλοντος. Τα οινοποιεία παράγουν ετησίως τεράστιες ποσότητες οργανικών υπολειμμάτων, το σύνολο των οποίων αντιστοιχεί ετησίως σε περίπου 10 εκατομμύρια τόνους, τάξη που ισοδυναμεί με το 15% του βάρους των σταφυλιών που οινοποιούνται. Επιπλέον ένας ακόμη παράγοντας που επιβαρύνει αυτό το ποσοστό είναι ότι παράγονται μαζικά σε ελάχιστο χρονικό διάστημα, δηλαδή όσο διαρκεί ο τρύγος και η οινοποίηση. (OIV, 2019)

1.8 Υπολείμματα οινοποιείων

1.8.1 Υγρά υπολείμματα

Τα υπολείμματα στην οινοποιητική διαδικασία χωρίζονται σε στερεά και υγρά. Κατά τη διαδικασία καλλιέργειας και συγκομιδής των σταφυλιών παράγονται έως και 5 τόνοι στερεών υπολειμμάτων ανά στρέμμα ετησίως, ενώ τα υγρά ποικίλλουν ανάλογα με το μέγεθος παραγωγής από 650.000 m³ (Ελλάδα) έως πάνω από 18.000.000 m³ (Ισπανία) ανά έτος. Στη διαδικασία οινοποίησης υπάρχουν αρκετά στάδια πλύσεων μηχανημάτων και επιφανειών, από όπου παράγονται κυρίως τα υγρά υπολείμματα. Ένα οινοποιείο παράγει περίπου 1,3–1,5 kg λυμάτων ανά λίτρο παραγόμενου κρασιού. (Lucas, Peres, and Li Puma 2010) Τα λύματα οινοποιείου χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο και όξινο pH, όπως και υψηλή βιολογική και χημική απαίτηση σε οξυγόνο (COD και BOD), κυρίως λόγω των συγκεντρώσεων σε διαλυτά σάκχαρα, οργανικά οξέα, αλκοόλες, πολυφαινόλες, και τανίνες. Τα συγκεκριμένα

υπολείμματα πρέπει να υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία φυσική ή χημική ώστε να είναι σε δυνατότητα να απορριφθούν στο περιβάλλον σύμφωνα με τη νομοθεσία και χωρίς να δημιουργήσουν πρόβλημα. (Santos et al. 2014)

1.8.2 Στερεά υπολείμματα

Τα στερεά υπολείμματα είναι αυτά που θα μας απασχολήσουν περισσότερο παρακάτω διότι μπορούν με διάφορες μεθόδους και τεχνικές και χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νέων προϊόντων όπως και για την ενίσχυση ήδη υπαρχόντων. Οι συμβατικές επεξεργασίες των υπολειμμάτων οινοποιείων γίνονται ολοένα και πιο ακριβές, απαιτώντας μεγάλο μέγεθος πόρων και ενέργειας. Είναι φανερό λοιπόν, ότι πρέπει να βρεθούν νέοι τρόποι ανακύκλωσης και αξιοποίησης αυτών, ώστε αυτός ο όγκος να αξιοποιηθεί σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βαθμό γίνεται, όχι μόνο λόγω περιβαλλοντικού και οικολογικού προβλήματος, αλλά και για οικονομικό σκοπό.

- Τα στέμφυλα σταφυλιών είναι ένα σημαντικό υποπροϊόν της οινοποίησης, καθώς ισοδυναμούν με το 20% περίπου του βάρους των σταφυλιών που χρησιμοποιούνται. Αποτελούνται από συμπιεσμένες φλούδες και πολτό (10-12%), σπόρους σταφυλιών (3-6%) και στελέχη (2,5-7,5%) και συμβάλλει στο 62% περίπου των οργανικών αποβλήτων. Μολονότι τα στέμφυλα δεν είναι πλούσια σε σάκχαρα, περιέχουν υψηλή ποσότητα σε τανίνες και πολυφαινόλες, οι οποίες είναι ενώσεις υψηλής προστιθέμενης αξίας. Εκτιμάται ότι η παραγωγή 6 λίτρων κρασιού δίνει περίπου 1 κιλό στέμφυλων. (VALIENTE et al. 1995)
- Οι βόστρυχοι του σταφυλιού είναι ένα οργανικό υπόλειμμα της γεωργικής βιομηχανίας που παράγεται σε μεγάλες ποσότητες στις διαδικασίες εκβιομηχάνισης του σταφυλιού. Αποτελούνται από κυτταρίνη (περίπου 30%), ημικυτταρίνες (περίπου 20%), λιγνίνη (περίπου 18%) και τανίνες (περίπου 16%). (Galanakis 2017)
- Οι οινολάσπες αποτελούν στερεό κλάσμα που περιέχει όλα τα ιζήματα που κατακρημνίζονται στον πυθμένα των δεξαμενών, τα οποία αποτελούνται από υπολείμματα καρπών, φλουδών και σάρκας σταφυλιού. Επίσης αποτελούνται από μικροβιακή βιομάζα (ζύμες και βακτήρια), αδιάλυτους υδατάνθρακες (κυτταρινικά ή ημικυτταρινικά υλικά), φαινολικές ενώσεις που συμβάλλουν στο χρώμα και τη γεύση, λιγνίνη, πρωτεΐνες, μέταλλα, ανόργανα άλατα, άλατα οργανικών οξέων (κυρίως τρυγικό). (Galanakis 2017)
- Οι σπόροι σταφυλιού, τα λεγόμενα γίγαρτα, αποτελούν ένα σημαντικό κομμάτι των υποπροϊόντων οινοποίησης. Κάθε καρπός περιέχει συνήθως 2 σπόρους που αποτελούν το 5% του βάρους του. Περιέχουν φυτικές ίνες,

πρωτεΐνες, λιπίδια, υδατάνθρακες, μέταλλα και 5%-8% πολυφαινολικές ενώσεις. (Galanakis 2017)

- Ο φλοιός του καρπού αποτελεί το κύριο συστατικό των στέμφυλων. Η σύνθεση του καρπού ποικίλει συνήθως ανάλογα με τις συνθήκες καλλιέργειας. Περιέχει τις υψηλότερες ποσότητες ανθοκυανών και τανινών με υψηλότερο βαθμό πολυμερισμού (DP) και χαμηλότερη ποσότητα γαλλικών αλάτων σε σύγκριση με άλλα μέρη του σταφυλιού. Η περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά του φλοιού σταφυλιού κυμαίνεται από 285 έως 550 mg φαινόλες/kg φλοιού σταφυλιού. (Pinelo, Arnous, and Meyer 2006)
- Ένα ακόμη μεγάλο κομμάτι υποπροϊόντων είναι τα φύλλα τα οποία απορρέουν από τη διαδικασία της αμπελοουργίας κατά το ξεφύλλισμα. Είναι ευρέως γνωστή η χρήση τους κυρίως στην ανατολική κουζίνα. Περιέχουν πολυφαινόλες φλαβονοειδή, ανθοκυανίνες, ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες, (κατεχίνη, επικατεχίνη), οργανικά οξέα (μηλικό, οξαλικό και τρυγικό οξύ). (Orhan et al. 2007)
- Οι αμπελοβλαστοί αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη και ημικυτταρίνη (68%), λιγνίνη (20%), πρωτεΐνες (5%). Πέρα από τα παραπάνω βασικά συστατικά περιέχουν και ποσότητες φλαβονοειδών, φαινολικών οξέων, αλκοολών, τερπενίων και αλδευδών, τα οποία είναι αυτά με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον λόγω των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων τους. (Sánchez-Gómez, Sánchez-Vioque, et al. 2017)

1.9 Μέθοδοι εκχύλισης στερεών υποπροϊόντων οινοποίησης

Η αξιοποίηση των υποπροϊόντων οινοποίησης έχει ποικίλες εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπου αξιοποιούνται ως φυτικά εκχυλίσματα, με τον πιο γνωστό τομέα να είναι τα καλλυντικά. Με αυτόν τον τρόπο ενισχύονται οι ιδιότητες τους (αντιοξειδωτικές, αντιγηραντικές, αντηλιακές) και γίνονται πιο ελκυστικά προς τους καταναλωτές. Για να χρησιμοποιηθούν ως εκχυλίσματα πρώτο και κυριότερο στάδιο είναι η εκχύλιση του υποπροϊόντος για την ανάκτηση των βιοδραστικών του ενώσεων. Έτσι λοιπόν υπάρχουν διάφορες μέθοδοι ανάλογα με το σκοπό της περαιτέρω χρήσης και η κάθε μέθοδος έχει τα πλεονεκτήματά της και μειονεκτήματά της. Η επιλογή της μεθόδου γίνεται με βάση τι μας εξυπηρετεί καλύτερα κάθε φορά και ποια μέθοδος δίνει το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα. Οι μέθοδοι είναι:

- Εκχύλιση στερεού-υγρού (Solid-liquid extraction)
Είναι από τις πιο γνωστές και απλές μεθόδους εκχύλισης, όπου από στερεά μείγματα απομονώνεται μία ή περισσότερες ενώσεις με τη χρήση οργανικού

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

- Εκχύλιση υπερκρίσιμου υγρού (Supercritical Fluid Extraction)

Είναι μία μέθοδος διαχωρισμού η οποία βασίζεται στις ιδιαίτερες ιδιότητες που αποκτά ένα ρευστό σε υπερκρίσιμες συνθήκες, δηλαδή σε πίεση και θερμοκρασία υψηλότερες από τις κρίσιμες, οι οποίες το καθιστούν καλό διαλύτη (π.χ. διοξείδιο του άνθρακα). Έχει γίνει εφαρμογή σε αρκετές περιπτώσεις για την ανάκτηση της προστιθέμενης αξίας από τα υπολείμματα σταφυλιού. Τα κύρια πλεονεκτήματα της είναι ότι αποφεύγει τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών, είναι γρήγορο, αυτοματοποιημένο και επιλεκτικό. Τα μειονεκτήματά της αφορούν τις δυσκολίες στην εξαγωγή πολικών ενώσεων και ενώσεων από μια σύνθετη μήτρα. Η πιθανή βιομηχανική εφαρμογή της για την εξαγωγή ελαίου σταφυλιού εκμεταλλεύτηκε ο Fiori (2007) όπου πρότεινε ένα ολοκληρωμένο σύστημα παραγωγής ελαίου από σπόρους σταφυλιού και στέμφυλα σταφυλιού, επιτυγχάνοντας ανακτήσεις 86%.(Kalli et al. 2018)

- Επιταχυνόμενη εκχύλιση με διαλύτη και υποκρίσιμο νερό (Accelerated solvent extraction and subcritical water)

Η επιταχυνόμενη εκχύλιση με διαλύτη (ASE) είναι γνωστή ως εκχύλιση υπό πίεση (PLE). Χρησιμοποιεί συμβατικούς διαλύτες σε θερμοκρασίες 100–180 °C και υψηλές πιέσεις 1500–2000 psi για την εκχύλιση οργανικών ενώσεων από στερεά δείγματα. Μία αποτελεσματική τεχνική είναι η εκχύλιση με χρήση υγρού υπό πίεση, όπως το υποκρίσιμο νερό (SW), επειδή επιτρέπει την ταχεία εκχύλιση και τη μειωμένη κατανάλωση διαλύτη. Όταν το νερό συμπιέζεται σε θερμοκρασία και πίεση υπό τις κρίσιμες συνθήκες του επιπέδου (100–374 °C και έως 22 MPa), ονομάζεται υποκρίσιμο νερό (SW). Αυτή η προσέγγιση εκχύλισης αποτελεί δημοφιλή τεχνολογία πράσινης επεξεργασίας και αναδεικνύεται ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνική εκχύλισης για την αντικατάσταση των παραδοσιακών μεθόδων εκχύλισης. Όσον αφορά τις βιομηχανικές εφαρμογές παρέχει ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι των παραδοσιακών τεχνικών εκχύλισης (π.χ. οργανικοί διαλύτες), όπως μείωση του χρόνου εκχύλισης και του κόστους του παράγοντα εκχύλισης και

εκχυλίσματα υψηλότερης ποιότητας. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω έρευνα σχετικά με τον καθαρισμό της εκχυλιζόμενης ουσίας. (Kalli et al. 2018)

- Εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους (Ultrasound-Assisted Extraction)
Στην εκχύλιση με υπερήχους, η ελάχιστη συχνότητα διάδοσης υπερήχων είναι τα 14 kHz και προκαλεί κίνηση του υγρού λόγω συμπίεσης και αραιώσης. Με την αύξηση της πίεσης επιτυγχάνονται τα φαινόμενα διεύθυνσης και μεταφοράς, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνονται τα φαινόμενα διάχυσης και διαλυτοποίησης. Η εκχύλιση με χρήση υπερήχων σχετίζεται με το φαινόμενο που ονομάζεται ακουστική σπηλαίωση, δηλαδή δημιουργία κενών εντός του μέσου (φουσαλίδες σπηλαίωσης). Όσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς των υπερήχων, τόσο περισσότερος διαλύτης θα μπορούσε να εισέλθει στα κύτταρα και τόσο περισσότερες ενώσεις-στόχοι θα μπορούσαν να διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες και να διαρρήξουν τα τοιχώματα των φυτών. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου εκχύλισης αφορά τη χρήση ισχύος υπερήχων, με αποτέλεσμα καλύτερη απόδοση ανάκτησης και πιο συμπυκνωμένο εκχύλισμα βελτιώνοντας την ποιότητα του προϊόντος. Επίσης ελαχιστοποιεί επίσης τον χρόνο και τη θερμοκρασία της διαδικασίας (χρήσιμο για θερμοευαίσθητες ενώσεις), καταναλώνοντας έτσι λιγότερη ενέργεια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους. Σε αρκετές μελέτες έγινε χρήση της μεθόδου για την ανάκτηση φαινολικών από φλούδες σταφυλιών, επιτυγχάνοντας υψηλές αποδόσεις σε σύντομες χρονικές περιόδους. (González-Centeno et al. 2010)
- Εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα (Microwave-Assisted Extraction)
Η υποβοήθηση μικροκυμάτων (MAE) θεωρείται επίσης ως μια νέα μέθοδος για την εκχύλιση διαλυτών ενώσεων. Αυτή η προσέγγιση βασίζεται στη θέρμανση με μικροκύματα με τη βοήθεια μη ιονίζοντων ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Τα μικροκύματα είναι μια πηγή θερμότητας χωρίς επαφή που επιταχύνει τη μεταφορά ενέργειας μειώνοντας τη θερμική κλίση. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων στο δείγμα οδηγεί στην αύξηση της επιφανειακής επαφής μεταξύ των στερεών του δείγματος και του διαλύτη αυξάνοντας έτσι την απόδοση εκχύλισης. (Kalli et al. 2018)

Πέραν των μεμονωμένων αυτών μεθόδων υπάρχει δυνατότητα συνδυασμού 2 μεθόδων. Αναφέρονται στη βιβλιογραφία διάφορες μελέτες όπου υπάρχει σύγκριση των μεθόδων αυτών στην εκχύλιση υποπροϊόντων οινοποίησης. Συγκεκριμένα σε μελέτες συνέκριναν τρεις διαλύτες (νερό, νερό: αιθανόλη (1:1) και αιθανόλη) και τρεις μεθόδους εκχύλισης, συμπεριλαμβανομένης της εκχύλισης με τη βοήθεια

μικροκυμάτων (ΜΑΕ) και της εκχύλισης με τη βοήθεια υπερήχων (ΗΑΕ) και της συμβατικής εκχύλισης Soxhlet. Τα υδατικά εκχυλίσματα Soxhlet έδειξαν καλύτερη απόδοση εκχύλισης ακολουθούμενη από μέθοδο των μικροκυμάτων. Προτείνεται η χρήση της μεθόδου εκχύλισης με υπερήχους με νερό και αιθανόλη (1:1) για τη λήψη εκχυλισμάτων που είναι πολύ πλούσια σε πολυφαινολικές ουσίες, κυρίως κατεχίνη, επικατεχίνη, φαινολικά οξέα, προκυανιδίνες και στιλβένια. (Drosou et al. 2015)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΙΑΣ ΣΤΗ ΓΕΩΡΓΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΑ

2.1 Κομποστοποίηση

Όπως και σε άλλες γεωργικές καλλιέργειες έτσι και στην αμπελουργία είναι δυνατόν τα φυτικά υπολείμματα να χρησιμοποιηθούν για την ενίσχυση του εδάφους σαν κομπόστ. Οι επεξεργασίες προετοιμασίας, όπως η κομποστοποίηση, είναι απαραίτητες για να χρησιμοποιηθούν αυτά τα υπολείμματα για γεωργικούς σκοπούς, επειδή παρόλο που τα υπολείμματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης και μακροθρεπτικών συστατικών (όπως το Κ), που είναι σημαντικοί παράγοντες για τη γονιμότητα του εδάφους, περιέχουν επίσης πολυφαινόλες, που μπορεί να έχουν δυσμενείς επιδράσεις στο έδαφος (φυτοτοξικότητα). Για τη βέλτιστη κομποστοποίηση, το αρχικό υλικό για κομποστοποίηση πρέπει να έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και επαρκή αναλογία άνθρακα προς άζωτο (C:N), ώστε να παρέχει τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά στους μικροοργανισμούς για να επιβιώσουν και να συνεχίσουν την αποικοδόμηση. Τα πλεονεκτήματα της εφαρμογής κομπόστ είναι ότι αυξάνει τα ποσοστά οργανικής ουσίας, τα επίπεδα θρεπτικών συστατικών, τη μικροβιακή βιομάζα και βελτιώνει τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους (αερισμός, ικανότητα συγκράτησης νερού κ.λπ.) Η κομποστοποίηση προσφέρει επίσης το πλεονέκτημα της δέσμευσης άνθρακα. Τα στέμφυλα, οι βόστρυχοι, τα φύλλα, οι αμπελοβλαστοί και οι οινολάσπες χρησιμοποιούνται κυρίως για κομπόστ, όπου εφαρμόζεται στους ίδιους τους αμπελώνες. (Dwyer, Hosseinian, and Rod 2014) Υπάρχει δυνατότητα συν-κομποστοποίηση των αποβλήτων οينوποιείου (οινολάσπη αναμεμιγμένη με μίσχους σταφυλιού). Η βέλτιστη αναλογία για την ανάμειξη των υπολειμμάτων ήταν 1:2, καθώς αυτό εξασφάλιζε ότι η μάζα έφτανε σε υψηλότερες θερμοκρασίες πιο γρήγορα. Το κομπόστ που λαμβάνεται συνιστάται ιδιαίτερα για εφαρμογή στον αμπελώνα επειδή: (i) βελτιώνει τη συγκράτηση νερού του εδάφους, λόγω της υγροποιημένης φύσης της πρώτης ύλης. Αυτός είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την τελική ποιότητα του κρασιού. ii) η σταδιακή

απελευθέρωση του αζώτου είναι κατάλληλη για την αποφυγή επιβάρυνσης τους αμπελώνες με άζωτο. (iii) οι μέτριες έως υψηλές τιμές καλίου βοηθούν επίσης στην βελτίωση της τελικής ποιότητας του κρασιού. Εν ολίγοις, το κομπόστ που λαμβάνεται από υποπροϊόντα οινοποίησης ταιριάζει με τις απαιτήσεις ενός λιπάσματος για τη διασφάλιση της παραγωγής ποιοτικών κρασιών και μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί από κάθε αμπελουργό. (Bertran et al. 2004) Έτσι αξιοποιείται ένα μεγάλο μέρος των υπολειμμάτων χωρίς ιδιαίτερο κόστος επεξεργασίας, όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας από τους οινοπαραγωγούς στις καλλιέργειές τους.

Πίνακας 5-3 Χημική σύνθεση και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά κομπόστ από υπολείμματα σταφυλιού μετά την οινοποίηση (Arvanitoyannis, Ladas, and Mavromatis 2008)

Χημική σύνθεση κομπόστ	
N	2.14–3.74%
P	0.18–0.52%
Ca	3.17–14.3%
Mg	0.3–0.61%
Fe	0.5 %
Zn	77–109 mg/kg
Cu	30–46 mg/kg
Ni	9.1–17.6 mg/kg
Cr	23.4–147 mg/kg
Pb	8–19 mg/kg
Cd	0.2–0.4 mg/kg

Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά κομπόστ	
pH	6.5–8.5
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)	1.57–4.1 MS/cm
Πτητικά στερεά	46.8–67.5%
C/N	11.9–19.5
Υγρασία	47–66%
Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (CEC)	108.65 Cmol/kg
Οργανική ουσία	84.15–89.1%
C	40.5–51.5%

Μια άλλη τεχνική κομποστοποίησης είναι αυτή της βερμικομποστοποίησης όπου οι γαιοσκώληκες μπορούν να μειώσουν το φαινόμενο της τοξικότητας. Συγκεκριμένα είναι μία ταχεία τεχνική κατά την οποία οι απολιθωματοφάγοι γαιοσκώληκες αλληλεπιδρούν με μικροοργανισμούς των υπολειμμάτων. Με τον τρόπο αυτό επηρεάζουν έντονα τις διαδικασίες αποσύνθεσης, επιταχύνοντας τη σταθεροποίηση της οργανικής ύλης και βελτιώνουν σημαντικά τις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες του τελικού κομπόστ. (Domínguez, Sanchez-Hernandez, and Lores 2017) Σε μελέτες χρησιμοποιήθηκαν στέμφυλα λευκών και κόκκινων ποικιλιών για παραγωγή βερμικομποστ. Μετά από 2 εβδομάδες, η διαδικασία έδωσε ένα σταθεροποιημένο υλικό όπου έμοιαζε με τύρφη και ήταν πλούσιο σε θρεπτικά

συστατικά και μικροοργανισμούς. Οι σπόροι στο τελικό προϊόν απομακρύνθηκαν με ευκολία, διότι λόγω των πολυφαινολών που περιέχουν μπορεί να προκαλέσουν τοξικότητα. Μια καλή πρόταση θα ήταν οι σπόροι αυτοί να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω για φαρμακευτική ή καλλυντική χρήση ή στη βιομηχανία των τροφίμων. Η διαδικασία της βερμικομποστοποίησης είναι αποτελεσματική, απλή και οικονομική και θα μπορούσε εύκολα να κλιμακωθεί για βιομηχανική εφαρμογή. (Domínguez et al. 2014)

2.2 Επισιτισμός ζώων ζωικής παραγωγής

Τα τελευταία χρόνια αναδύεται το φαινόμενο του υπερπληθυσμού και της υπερκατανάλωσης, κυρίως ζωικής τροφής, όπου οδηγούν σε προβλήματα που σχετίζονται με την επαρκή παραγωγή κρέατος από τις βιομηχανίες τροφίμων. Ο επερχόμενος ανταγωνισμός για φυσικούς και ενεργειακούς πόρους στο πλαίσιο της παγκόσμιας δημογραφικής ανάπτυξης θα έχει σημαντικό αντίκτυπο στη μελλοντική ζωική παραγωγή. Κατά συνέπεια πρέπει να βρεθούν εναλλακτικοί τρόποι σίτισης των ζώων ζωικής παραγωγής. Μία λύση στο πρόβλημα είναι η αξιοποίηση των υποπροϊόντων οينوποίησης για τη σίτιση των ζώων, όπως τα βοοειδή και τα γουρούνια. Συγκεκριμένα γίνεται ήδη αξιοποίηση των στέμφυλων για τη σίτιση αγελάδων και γουρουνιών. Επιπλέον η σίτιση χοίρων με πάστα σπόρων σταφυλιού 5% για 24 μέρες δεν επηρέασε την απόδοση των χοίρων (αύξηση βάρους ή κατανάλωση τροφής). (Taranu et al. 2018) Συνεπώς παράγεται ένα νέο προϊόν σίτισης ζώων ζωικής παραγωγής με μικρότερο κόστος παραγωγής από τα ήδη υπάρχοντα που έρχεται να λύσει ένα μέρος του προβλήματος επισιτισμού τους.

Πέραν του επισιτισμού όμως, η χρήση των υποπροϊόντων οينوποίησης και συγκεκριμένα των στεμφύλων μπορεί να βοηθήσει στη λύση και ακόμη ενός παγκόσμιου προβλήματος που είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με τη Διεθνή Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) η ζωική παραγωγή παράγει περισσότερα αέρια θερμοκηπίου απ' ό,τι όλα τα μεταφορικά μέσα μαζί (37% του CH₄). Οι ποσότητες εκπομπής εντερικού μεθανίου από τα μηρυκαστικά, είναι συνυφασμένες με το ποσοστό αποδόμησης των υδατανθράκων κατά τη διάρκεια της ζύμωσης στη μεγάλη κοιλία. Είναι ήδη γνωστό ότι ζωοτροφές πλούσιες σε κυτταρίνη παράγουν κατά τη ζύμωση περισσότερο εντερικό μεθάνιο. Ένας τρόπος μείωσης του ποσοστού αυτού είναι η αλλαγή της διατροφής των ζώων και η ενίσχυσή της με άμυλο, λίπη και φυτικά έλαια. Τα στέμφυλα είναι ένα υποπροϊόν πλούσιο σε λίπος και ταννίνες. Το 2014 έγινε η πρώτη βιβλιογραφική αναφορά για μείωση εκπομπών και απόδοσης μεθανίου έπειτα από συμπληρωματική διατροφή αγελάδων με στέμφυλα. Χρησιμοποιήθηκαν 30 αγελάδες σε περίοδο γαλουχίας στις οποίες

εφαρμόστηκε διατροφή στο 1/3 αυτών με 14kg σανού μηδικής και 4,3 kg συμπυκνωμένου μίγματος την ημέρα, στο 1/3 με 9 kg σανού μηδικής, 5 kg ενσίρωμένα στέμφυλα και 4,3 kg συμπυκνωμένου μίγματος την ημέρα και στο 1/3 με 9 kg σανού μηδικής, 5 kg αποξηραμένα στέμφυλα και 4,3 kg συμπυκνωμένου μίγματος την ημέρα. Έπειτα έγιναν μετρήσεις στην απόδοση γάλακτος με το σύστημα De Laval Alpro και η τεχνική ιχνηθέτησης SF₆ του Zimmermann (1993) για την εκτίμηση των εκπομπών CH₄. Στο τρέχον πείραμα, μετρήθηκε μια μείωση 20% στις εκπομπές CH₄ και μια μείωση 23% στην απόδοση CH₄, όταν είτε αποξηραμένα στέμφυλα είτε στέμφυλα από ενσίρωση ταΐζονταν σε αγελάδες γαλακτοπαραγωγής, χωρίς να επηρεάζονται οι αποδόσεις σε γάλα, άλλα έχοντας μία αύξηση στην περιεκτικότητα λινολεϊκού οξέος στο λίπος γάλακτος. Τα στέμφυλα του σταφυλιού περιέχουν τουλάχιστον 4 ουσίες που θεωρητικά θα μπορούσαν να είναι εν μέρει υπεύθυνες για τις παρατηρούμενες επιδράσεις: λίπος, λιγνίνη, τανίνες και dl -τρυγικό οξύ. Είναι απαραίτητη η περαιτέρω έρευνα για εφαρμογή ευρύτερου φάσματος υποπροϊόντων για διατροφή σε βιομηχανική κλίμακα. (Moate et al. 2014)

2.3 Βιολογική γεωργία

Λόγω αυξημένης γεωργικής εκμετάλλευσης τα τελευταία χρόνια, ώστε να καλυφθούν οι ανθρώπινες ανάγκες, έχει αυξηθεί και η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με φυτοφάρμακα και εντομοκτόνα. Έγινε προσπάθεια αξιολόγησης εκχυλισμάτων αμπελοβλαστών για φυτοτοξική δράση έναντι των φυτικών ειδών *L.Sativa* και *L.Perenne* και η εντομοκτόνος δράση κατά των εντόμων *L.Decemlineata*, *S.Littoralis* και *M.Persicae* με τη χρήση διαφόρων γνωστών μεθόδων εκχύλισης (CSLE, SLDE-Naviglio, ME). Το *L.Decemlineata* φαίνεται να είναι το πιο ευαίσθητο κυρίως με τα εκχυλίσματα CSLE και ME, ενώ τα *S.Littoralis* και *M.Persicae* δεν επηρεάστηκαν. Τα εκχυλίσματα που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους CSLE και ME είχαν ισχυρή εντομοκτόνο δράση που οφείλεται πιθανώς στις υψηλές συγκεντρώσεις της (+)κατεχίνης και της (-)επικατεχίνης τόσο στα εκχυλίσματα CSLE. Κανένα από τα εκχυλίσματα δεν είχε φυτοτοξική δράση κατά της βλάστησης και της ανάπτυξης των ριζών του *L.Sativa*. Αντιθέτως, τα δείγματα από την εκχύλιση SLDE-Naviglio είχαν θετική επίδραση και τόνωσαν την επιμήκυνση των ριζιδίων στο *L.Sativa*. Από τα φυτά το *L.Perenne* ήταν πιο ευαίσθητο. Τα εκχυλίσματα με τη μέθοδο της ME ήταν τα πιο δραστικά με σημαντικές ανασταλτικές επιδράσεις στη βλάστηση μετά από 72-96 ώρες, καθώς και στο μήκος της ρίζας και των φύλλων του *L.Perenne*. Λόγω του έντονου προβλήματος που υπάρχει στη γεωργία με την ανθεκτικότητα που αναπτύσσουν οι φυτικοί οργανισμοί στα φυτοφάρμακα και τα έντομα στα εντομοκτόνα, όπως επίσης και οι έντονες ανησυχίες των καταναλωτών για την

υπολειμματικότητα των σκευασμάτων, είναι επιτακτική ανάγκη να παρασκευαστούν βιολογικά σκευάσματα. Φαίνεται λοιπόν να υπάρχει μια φυτοτοξική και εντομοκτόνος δράση έναντι ορισμένων ειδών από τη χρήση εκχυλισμάτων αμπελοβλαστών, που με περαιτέρω έρευνα μπορούν να ενσωματωθούν σε ολοκληρωμένα συστήματα βιολογικής γεωργίας. (Sánchez-Gómez, Sánchez-Vioque, et al. 2017) Έτσι θα αξιοποιηθεί μέρος των αμπελοβλαστών μειώνοντας το κόστος διαχείρισης τους από τους οινοπαραγωγούς.

Τα φυτικά υπολείμματα της οινοποίησης μπορούν εύλογα να χρησιμοποιηθούν και στη διαδικασία της οινοποίησης. Συγκεκριμένα έγιναν μελέτες για τη χρήση αμπελοβλαστών για την ενίσχυση του αρώματος των παραγόμενων κρασιών. Παρασκευάστηκαν αρχικά δύο υδατικά εκχυλίσματα από αποξηραμένους (MVS_{Toasted}) και μη (MVS) αμπελοβλαστούς λευκής ποικιλίας χρησιμοποιώντας 0,05% (v/v) Agral (Syngenta). Μια εβδομάδα μετά τον έλεγχο οι αμπελώνες υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με 300 mL κάθε σκευάσματος ανά φυτό με διαφυλλικό ψεκασμό. Τα σταφύλια από κάθε επεξεργασία (τρεις επαναλήψεις) οινοποιήθηκαν ξεχωριστά. Προέκυψαν εννέακρασιά συνολικά από κάθε επεξεργασία, τα οποία εμφιαλώθηκαν και αποθηκεύτηκαν για τέσσερις μήνες. Πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες κρασιού για ανάλυση: αμέσως μετά την αλκοολική ζύμωση και μετά από τέσσερις μήνες από το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης. (Sánchez-Gómez, Zalacain, et al. 2017) Κάθε πτητικό έχει αντιστοιχιστεί σε μια σειρά οσμών σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. [Floral (σειρά 1):εξανοϊκός αιθυλεστέρας, φαρνεσόλη, γερανιόλη, γερανυλοακετόνη, β-ιονόνη, λιναλοόλη, νεροόλη, νερολιδόλη, 2-φαινυλαιθανόλη, οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας, α-τερπινεόλη. Φρουτώδης (σειρά 2): βενζυλική αλκοόλη, κιτρονελλόλη, β-δαμασκενόνη, οξικός αιθυλεστέρας, βουτυρικός αιθυλεστέρας, εξανοϊκός αιθυλεστέρας, οκτανοϊκός αιθυλεστέρας, φαρνεσόλη, οξικός εξυλεστέρας, οξικός ισοαμυλεστέρας, νερολιδόλη, 2-φαινυλαιθανόλη, 2-φαινυλαιθυλεστέρας. Πωώδη (σειρά 3): 1-εξανόλη, cis-3-εξεν-1-όλη; Ταγγό (σειρά 4): γαλακτικός αιθυλεστέρας, δεκανοϊκός αιθυλεστέρας, δεκανοϊκό οξύ, εξανοϊκό οξύ και οκτανοϊκό οξύ. Φαινολικό (σειρά 5): 4-αιθυλφαινόλη, 4-αιθυλογουαϊακόλη, γουαϊακόλη, 2-μεθυλ-1-βουτανόλη, 3-μεθυλ-1-βουτανόλη, συριγόλη, 4-βινυλγουαϊακόλη. Πικάντικο (σειρά 6): ακετοβανιλόνη, ευγενόλη, βανιλίνη, 4-βινυλογουαϊακόλη; Καπνιστό (σειρά 7): 2-φουρανμεθανόλη, φουρφουράλη, γουαϊακόλη, 5-υδροξυμεθυλ-2-φουρφουράλη, 5-μεθυλφουρφουράλη, συριγόλη, 4-βινυλγουαϊακόλη.(C. Lorenzo et al. 2008)] Οι πτητικές ενώσεις του κρασιού εκχυλίστηκαν με προσροφητική εκχύλιση με ράβδο ανάδευσης (SBSE). Η απόδοση σταφυλιών επηρεάστηκε θετικά από τις δύο επεξεργασίες. Τα παραγόμενα κρασιά είχαν σημαντικά χαμηλότερο βαθμό αλκοόλης σε σχέση με τα κρασιά ελέγχου. Αυτή

η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε αλκοόλ θα μπορούσε να θεωρηθεί μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση για τη βιομηχανία κρασιού, καθώς τα κρασιά με χαμηλότερο αλκοολικό βαθμό απαιτούνται από τους καταναλωτές. Κατά τον πρώτο έλεγχο το χρώμα των κρασιών ελέγχου και των επεξεργασμένων παρέμεινε σταθερό ενώ στον δεύτερο έλεγχο τέσσερις μήνες μετά τα επεξεργασμένα κρασιά διατήρησαν το χρώμα τους, ενώ τα κρασιά ελέγχου εμφάνισαν πιο κίτρινους τόνους. Και στους δυο ελέγχους εντοπίστηκαν 38 ενώσεις σε όλα τα κρασιά που ανήκουν σε έντεκα διαφορετικές ομάδες πτητικών οικογενειών. (Sánchez-Gómez, Zalacain, et al. 2017) Ως εκ τούτου, τα εκχυλίσματα βλαστών αμπέλου θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως αμπελουργικά βιοδιεργετικά, καθώς θα μπορούσαν να ενισχύσουν τα μη αρωματικά κρασιά, γεγονός που βελτιώνει την ποιότητα του τελικού προϊόντος βοηθώντας στην μελλοντική του ζήτηση, αλλά ταυτόχρονα μειώνει το κόστος διαχείρισης των αμπελοβλαστών από τους παραγωγούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

3.1 Παρασκευή βιοκαυσίμων

Όπως είναι αντιληπτό τα τελευταία χρόνια αναδύεται μια παγκόσμια ευαισθητοποίηση για την προστασία του περιβάλλοντος, με σκοπό να μειωθεί το οικολογικό αποτύπωμα. Γίνεται προσπάθεια λοιπόν αξιοποίησης των υποπροϊόντων οινοποιίας, ώστε να υποστούν βιομετατροπές και βιομετασχηματισμούς για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Η ιδέα του βιοδιυλιστηρίου έχει εισαχθεί για την αντιμετώπιση της παγκόσμιας ενεργειακής κρίσης και κλιματικής αλλαγής. Η βιοαιθανόλη είναι μια εναλλακτική πηγή βιώσιμης ενέργειας. Επιτυγχάνεται μείωση των εκπομπών CO₂ και χρησιμοποιούνται σαν πρώτες ύλες τα υποπροϊόντα των οινοποιείων, όπως και άλλα βιομηχανικά υποπροϊόντα (Dávila et al. 2017). Έχουν γίνει προσπάθειες ανάκτησης ζυμώσιμων σακχάρων από στελέχη σταφυλιών χρησιμοποιώντας διαφορετικές διεργασίες (αυτοϋδρόλυση και όξινη υδρόλυση) ακολουθούμενες από ένα στάδιο καθαρισμού. Το κύριο προϊόν που ελήφθη κατά την ανάπτυξη του μικροοργανισμού *D.nepalensis* ήταν η αιθανόλη. Κατά την εξάντληση της γλυκόζης παρήχθη γαλακτικό οξύ και ξυλιτόλη παρουσία ξυλόζης. Ως εκ τούτου, ο καλύτερος τρόπος για τη βιομετατροπή ζυμώσιμων σακχάρων από μίσχους σταφυλιού χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *D.nepalensis* για την παραγωγή αιθανόλης είναι η διαδικασία της αυτοϋδρόλυσης μη πλυμένων μίσχων σταφυλιού, με μέγιστη παραγωγή αιθανόλης 20,84 ± 1,25 g/l στις 46 ώρες. (Dávila et al. 2017)

Τα τελευταία χρόνια, τα στέμφυλα έχουν προταθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοενέργειας, όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας για την παραγωγή βιοκαυσίμων στο οινοποιείο, ώστε η εξέλιξη των τοπικών μονάδων επεξεργασίας βιοκαυσίμων μειώσει το κόστος που σχετίζεται με τη μεταφορά της βιομάζας. Ωστόσο, απαιτούνται περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση των στεμφύλων σταφυλιών για να εκτιμηθούν οι αποδόσεις τους ως βιοκαύσιμα. Σε μελέτες χρησιμοποιήθηκαν κόκκινα και λευκά στέμφυλα σταφυλιών (Cabernet Sauvignon και Sauvignon Blanc) για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Τα στέμφυλα σταφυλιών είναι ένα υπολειμματικό υλικό που είναι πλούσιο σε υδατάνθρακες. Για τους υδατοδιαλυτούς υδατάνθρακες απαιτείται ελάχιστη ενεργειακή εισροή για την εκχύλισή τους και μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως ακατέργαστο υπόστρωμα ζύμωσης για την παραγωγή αιθανόλης, αποδίδοντας έως και 270L/t. Οι πολυσακχαρίτες του κυτταρικού τοιχώματος για την εκχύλισή τους πρέπει να υποστούν προ επεξεργασία και σακχαροποίηση. Οι υδατοδιαλυτοί υδατάνθρακες στα λευκά στέμφυλα αντιπροσωπεύουν περίπου το ένα τρίτο του ξηρού βάρους (37,6% w/w) και το 70% της συνολικής περιεκτικότητας σε υδατάνθρακες. Τα στέμφυλα των κόκκινων σταφυλιών έχουν πολύ χαμηλότερο ποσοστό διαλυτών υδατανθράκων (4,6% w/w). Συνολικά, τα στέμφυλα σταφυλιού έχουν τη δυνατότητα να είναι ένα ανταγωνιστικό υποπροϊόν προστιθέμενης αξίας για την παραγωγή βιοκαυσίμων, συνεισφέροντας έως και 400 L/t αιθανόλης. (Corbin et al. 2015) Σύμφωνα με άλλο πείραμα τα αποτελέσματα ζύμωσης σε στερεή κατάσταση έδειξαν ότι οι αποδόσεις παραγωγής αιθανόλης από στέμφυλα είναι μεγαλύτερες από ό,τι στις υγρές ζυμώσεις. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις αιθανόλης ελήφθησαν στις 48 ώρες του χρόνου καλλιέργειας με τη βοήθεια του μικροοργανισμού *Saccharomyces cerevisiae*. Είναι μια εύκολη και γρήγορη μέθοδος, με φθηνή πρώτη ύλη, ενθαρρύνοντας τις περαιτέρω μελέτες για βελτίωση των παραμέτρων και κλιμάκωσής της. (Rodríguez et al. 2010) Έτσι επιτυγχάνεται η μείωση τους κόστους παραγωγής του υποστρώματος ζύμωσης, μιας και τα πρότυπα υποστρώματα έχουν αρκετά αυξημένο κόστος.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μελέτες για την αξιολόγηση των μίσχων σταφυλιού ως στερεό καύσιμο συγκρίνοντάς τους με pellets μαλακού ξύλου. Διαπιστώθηκε ότι η ειδική κατανάλωση ενέργειας για τη σφαιροποίηση των μίσχων σταφυλιών ήταν περίπου 25% χαμηλότερη σε σύγκριση με εκείνη για pellets από μαλακό ξύλο. Όπως φαίνεται στον πίνακα 3^η περιεκτικότητα σε νερό και τέφρα είναι αρκετά υψηλότερη στα pellets μίσχων σταφυλιού απ'ότι σε αυτά του μαλακού ξύλου. Η ανθεκτικότητα των δύο ειδών είναι σχεδόν ίδια, όπως επίσης και η πυκνότητα των σωματιδίων τους. Τέλος η υψηλότερη θερμοκρασιακή αξία των pellets μαλακού ξύλου είναι υψηλότερη.

Συνεπώς οι μίσχοι σταφυλιού μπορούν να είναι ένα αξιοποιήσιμο προϊόν σαν στερεό καύσιμο, αρκεί να γίνουν περαιτέρω μελέτες για βελτίωση των παραμέτρων τους, όπως είναι η μείωση της τέφρας, ώστε να μπορούν να αξιοποιηθούν σε βιομηχανική κλίμακα. (Prozil et al. 2014)

Πίνακας 6 Σύγκριση παραμέτρων παραγωγής pellets από μίσχους σταφυλιού και μαλακού ξύλου.(Prozil et al. 2014)

Παράμετροι	Μαλακού ξύλου pellets	Pellets μίσχων σταφυλιού
Περιεκτικότητα σε νερό %	8,1	12,6
Περιεκτικότητα σε τέφρα %	0,37	2,9
Πυκνότητα σωματιδίων (kg/m ³)	1098	1129
Ανθεκτικότητα	95,6	95,8
Υψηλότερη θερμοαντική αξία (MJ/kg)	18,2	16,7

3.2 Χρήση υπολειμμάτων μίσχων αμπέλου για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά λύματα

Η παγκόσμια ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται σε μεγάλο βαθμό σε βιομηχανικές και γεωργικές εργασίες. Τα βιομηχανικά λύματα αποτελούν ένα μεγάλο κομμάτι ρύπων που αντιμετωπίζονται δύσκολα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας τους σε βαρέα μέταλλα. Οι συμβατικές μέθοδοι για την απομάκρυνση μετάλλων από βιομηχανικά λύματα περιλαμβάνουν χημική καθίζηση, πήξη, εκχύλιση με διαλύτη, ηλεκτρόλυση, διαχωρισμό μεμβράνης, ανταλλαγή ιόντων και προσρόφηση. Αυτές οι μέθοδοι δεν είναι πολύ αποτελεσματικές, είναι δαπανηρές, απαιτούν υψηλή εισροή ενέργειας και συχνά συμβάλλουν στη δημιουργία τοξικών υποπροϊόντων. Διάφορα γεωργικά απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων των μίσχων σταφυλιού, έχουν καθιερωθεί ως ισχυρά προσροφητικά για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων. Συγκεκριμένα σε μελέτες χρησιμοποιήθηκαν υπολείμματα μίσχων σταφυλιών και παρασκεύασαν μεταλλικά διαλύματα $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ και $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ και για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποίησαν NaOH και HCl . Η προσρόφηση των μετάλλων εξαρτάται από το pH και η μέγιστη προσρόφηση και για τα δύο μέταλλα βρέθηκε να

εμφανίζεται σε pH 5,5–6,0. Η παρουσία συγκέντρωσης χλωρίου μείωσε σημαντικά την απομάκρυνση των μετάλλων. Το φαινόμενο της απελευθέρωσης Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ και H^+ από τους μίσχους των σταφυλιών λόγω της πρόσληψης Cu(II) και Ni(II) δείχνει ότι η ανταλλαγή ιόντων είναι ο πιο σημαντικός μηχανισμός που λαμβάνει χώρα στη διαδικασία προσρόφησης μετάλλων από βιομηχανικά λύματα. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η ταχεία πρόσληψη μετάλλου διευκολύνει τη χρήση των υπολειμμάτων του μίσχου σταφυλιού ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση Cu(II) και Ni(II) από υδατικά διαλύματα. (Villaescusa et al. 2004) Σύμφωνα με τα παραπάνω η τελική διαδικασία απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα είναι οικονομικότερη από τις συμβατικές μεθόδους.

3.3 Παραγωγή ενεργού άνθρακα από υπολείμματα μίσχων σταφυλιού

Ο μίσχος είναι ένα υποπροϊόν της οινοποίησης που παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και αποτελείται από λιγνιτωμένους ιστούς με υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, όπου όπου αποτελούνται από πολλά άτομα άνθρακα. Η διαδικασία ενεργοποίησης του άνθρακα περιλαμβάνει μερική αεριοποίηση της ανθρακούχου πρώτης ύλης υπό ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα ή και ατμού (φυσική ενεργοποίηση) ή τον εμποτισμό της πρώτης ύλης με μια χημική ένωση που ακολουθείται από θερμική επεξεργασία (χημική ενεργοποίηση). Σε μελέτες χρησιμοποίησαν μίσχους σταφυλιού διαφορετικών ποικιλιών (Torrontés, Syrah, Chardonnay, Merlot, Malbec) με φυσική ενεργοποίηση και χημική ενεργοποίηση με φωσφορικό οξύ. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κατά τη φυσική ενεργοποίηση απαιτείται ένα στάδιο έκπλυσης για να μειωθούν τα ποσοστά τέφρας έως και 70%. Ταυτόχρονα η περιεκτικότητα σε σταθερό άνθρακα αυξάνεται σε παρόμοιες τιμές με εκείνες άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ενεργού άνθρακα. Παραλήφθηκαν τελικά προϊόντα με εμβαδόνειδικής επιφάνειας μεταξύ 700 και 900 m^2/g με καλή συνδεσιμότητα πόρων. Η χημική ενεργοποίηση παρόλα αυτά φαίνεται να έχει καλύτερα αποτελέσματα διότι οι τιμές της ειδικής επιφάνειας BET ήταν υψηλότερες, με τελικές ειδικές επιφάνειες προϊόντων μεταξύ 1000 και 1500 m^2/g . Συνεπώς η χρήση μίσχων σταφυλιού με τη μέθοδο της χημικής ενεργοποίησης για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, φαίνεται να είναι η πιο αποτελεσματική για εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα. (Deiana et al. 2009)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΑΣ ΣΤΗΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΗ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Τα τελευταία χρόνια οι καταναλωτές έχουν αρχίσει να ανησυχούν για τις επιπτώσεις που έχουν τα συνθετικά συστατικά (π.χ. parabens, χρωστικές) σταθεροποιητές στην υγεία τους. Γι αυτό το λόγο έχουν έρθει στο επίκεντρο της αγοράς βιολογικά προϊόντα και φυσικές συνθέσεις.

4.1 Καλλυντικές ιδιότητες εκχυλισμάτων στεμφύλων και οινολασπών σταφυλιού

Οι φαινολικές ουσίες που υπάρχουν στα σταφύλια έχουν διερευνηθεί για τις καλλυντικές τους ιδιότητες, λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης και της ικανότητάς τους να αναστέλλουν τα ένζυμα που σχετίζονται με τη γήρανση του δέρματος. Το γερασμένο δέρμα έχει αυξημένο κίνδυνο για δερματικές διαταραχές διότι έχει υποβαθμισμένη λειτουργία φραγμού, με αποτέλεσμα την ξηρή εμφάνιση και την ευαισθησία σε περιβαλλοντικούς παράγοντες (ρύποι, ηλιακή ακτινοβολία). Οι κύριες αλλαγές στη γήρανση του δέρματος συμβαίνουν στο επίπεδο του δερματικού συνδετικού ιστού και ουσιαστικά μεταφράζονται σε απώλεια ώριμου κολλαγόνου και αλλοιώσεις στο ελαστικό δίκτυο. Επίσης συμβαίνει ανομοιόμορφη μελάγχρωση της επιδερμίδας, λόγω προβλημάτων στη δραστηριότητα της τυροσινάσης. Κατά την έκθεση σε περιβαλλοντικούς παράγοντες προκύπτουν τα αντιδραστικά είδη οξυγόνου (ROS), τα οποία είναι ασταθή και ικανά να προκαλέσουν βλάβη σε πολλά βιομόρια, οδηγώντας σε αλλοίωση της λειτουργικότητάς τους. Αυτά τα οξειδωτικά είδη συμβάλλουν σημαντικά στη διαδικασία γήρανσης του δέρματος, είτε μέσω άμεσης βλάβης στα βιομόρια, είτε μέσω παρεμβολής στις οδούς σηματοδότησης, αλλάζοντας έτσι την ισορροπία έκφρασης των μεταλλοπρωτεϊνών (MMPs), του προκολλαγόνου και των γονιδίων κυτοκίνης. Εκχυλίσματα από στέμφυλα και οινολάσπες κόκκινων σταφυλλιών με εκχύλιση στερεού-υγρού και υποβοήθηση μικροκυμάτων παρασκευάστηκαν σε πείραμα από και προσδιορίστηκε το ολικό φαινολικό προφίλ και οι ολικές ανθοκυανίνες με τη μέθοδο Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης – Φασματομετρίας Μάζας (HPLC-DAD-MS/MS). (Matos et al. 2019)

Πίνακας 7 Φωτοχημική σύνθεση και αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων οινολάσπης και στεμφύλων. Τα αποτελέσματα που προσδιορίζονται με διαφορετικά γράμματα (α έως f) στην ίδια στήλη είναι στατιστικά διαφορετικά (p-value ≤ 0,05)(Matosetal. 2019)

Εκχύλισμα	Φωτοχημική σύνθεση					
	Ολικέςφαι νόλες (TAC)	Ολικέςανθοκυ ανίνες (TPC)	ORAC (μμοΙΤΕ/gΕκχ ύλισμα)	HOSC (μμοΙΤΕ/gΕκχύλ ισμα)	HORAC (μμοΙCAE/gΕκχύλισμα)	
Οινολάσπες	RW	237,4±7,7 α	28,6 ± 2,4 ^α	3167±189 ^α	3680±163 ^α	1932 ± 130 ^α
	RW- MW	266,0±5,6 β	29,5 ± 2,3 ^α	3500±223 ^α	4776±268 ^β	2625 ± 135 ^β
	GM	83,9 ± 2,0 ^e	1,7 ± 0,1 ^d	481 ± 30 ^β	746 ± 49 ^γ	305 ± 28 ^e
Στέμφυλα	GM- MW	45,9± 1,5 ^{στ}	2,7 ± 0,3 ^e	448 ± 31 ^β	441 ± 34 ^e	198 ± 19 ^{στ}

Αντιοξειδωτική δράση

Στο εκχύλισμα των στεμφύλων οι ολικές ανθοκυανίνες ήταν 1,82 φορές υψηλότερες στο μη επεξεργασμένο εκχύλισμα από ότι στο επεξεργασμένο εκχύλισμα, αλλά οι ολικές φαινόλες ήταν 1,58 φορές υψηλότερες στο επεξεργασμένο εκχύλισμα σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένο, υποδεικνύοντας ότι η προ κατεργασία με ακτινοβολία μικροκυμάτων ενίσχυσε επιλεκτικά την εκχύλιση ανθοκυανίνης σε σχέση με το ολικό προφίλ φαινολών. Στο εκχύλισμα οινολασπών αντιθέτως φαίνεται το επεξεργασμένο εκχύλισμα να έχει αυξημένες συγκεντρώσεις φαινολών και ανθοκυανινών. Οι δοκιμασίες βασίστηκαν σε κυτταρικές σειρές κερατινοκυττάρων (HaCaT) και ινοβλαστών (HFF, CCD-1112Sk), διότι είναι οι κυρίαρχοι τύποι κυττάρων στο δέρμα, αντιπροσωπεύοντας τις επιδερμικές και δερμικές στοιβάδες αντίστοιχα. Αυτοί οι τύποι κυττάρων είναι υπεύθυνοι για την ακεραιότητα και τη γήρανση του δέρματος. Για την κατανόηση των προστατευτικών επιδράσεων των παραπάνω εκχυλισμάτων στα κερατινοκύτταρα και τους ινοβλάστες, έγιναν περαιτέρω μελέτες με τη χρήση επαγωγέα οξειδωτικού στρες. Ο επαγωγέας ήταν ένα πιο σταθερό αλκυλικό παράγωγο του H₂O₂ (tert-Butylhydroperoxide) και μπορεί να προκαλέσει οξειδωτικό στρες οδηγώντας σε βλάβες βιομορίων. Το μη επεξεργασμένο εκχύλισμα είχε καλύτερα προστατευτικά αποτελέσματα έναντι της

επαγόμενης οξειδωτικής βλάβης σε σύγκριση με το εκχύλισμα που ακτινοβολήθηκε με MW. Απαιτείται να επιβεβαιωθεί η παραπάνω αντιοξειδωτική δράση και σε βιολογικό περιβάλλον. (Hoss et al. 2021)

Δραστηριότητα κατά της μελάγχρωσης του δέρματος

Οι βλάβες που προκαλούν μελάγχρωση του δέρματος οφείλονται σε αλλοιώσεις που έχουν ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση μελανίνης. Επομένως η αναστολή της παραγωγής μελανίνης είναι η πιο εξερευνημένη προσέγγιση σε αυτόν τον τομέα. Καθώς η τυροσινάση είναι το ένζυμο που περιορίζει το ρυθμό σύνθεσης της μελανίνης, είναι ένας πολλά υποσχόμενος στόχος για την ανάπτυξη καλλυντικών προϊόντων κατά της μελάγχρωσης του δέρματος. Οι φαινόλες έχουν ομοιότητες με το υπόστρωμα σύνθεσης της τυροσινάσης, καθιστώντας αυτές ως αναστολείς σύνθεσης της τυροσινάσης, λόγω ανταγωνισμού στην ενεργό θέση ή λόγω αλλοστερικών αλληλεπιδράσεων. Έπειτα από εξέταση των παραπάνω εκχυλισμάτων φάνηκαν να παρουσιάζουν μια δοσοεξαρτώμενη αναστολή της τυροσινάσης, με το εκχύλισμα των οινολασπών να είναι ισχυρότερο. Η δράση αυτή φαίνεται να οφείλεται περισσότερο σε συγκεκριμένες ενώσεις, όπως η συριγγετίνη-3-Ο-γλυκοσίδη, μυρικετίνη και μαλβιδίνη-3-Ο-γλυκοσίδη και όχι στην ποσότητα των φαινολικών ενώσεων. (Matos et al. 2019)

Αντιγηραντική δραστηριότητα

Όσον αφορά την αντιγηραντική δράση των εκχυλισμάτων η ελαστάση, η κολλαγενάση και η μήτρα μεταλλοπρωτεϊνάση-1 (MMP-1) είναι ένζυμα που σχετίζονται με τη γήρανση του δέρματος. Τα ένζυμα ελαστάση και κολλαγενάση εμπλέκονται στην αποδόμηση του κολλαγόνου και της ελαστίνης που είναι υπεύθυνα για την ελαστικότητα του δέρματος, ενώ το MMP-1 προκαλεί την αποικοδόμηση του ινιδώδους κολλαγόνου στο δέρμα. Παρόλο που έχουν γίνει αναφορές ότι το γαλλικό οξύ, η κατεχίνη και οι προκυανιδίνες εμφάνισαν ανασταλτική δράση έναντι της ελαστάσης. (Wittenauer et al. 2015) Στο παραπάνω πείραμα φαίνεται ότι οι συνολικές φαινόλες παίζουν καθοριστικό ρόλο στην αναστολή της ελαστάσης. Η μεταλλοπρωτεϊνάση μήτρας-1 (MMP-1), γνωστή και ως διάμεση κολλαγενάση, είναι ένα από τα πιο σημαντικά ένζυμα που συμμετέχουν στη διαδικασία της γήρανσης του δέρματος. Η αναστολή της μπορεί να οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις με τη θέση δέσμευσης ή σε μη ειδικές μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις με πλευρικές αλυσίδες αμινοξέων που οδηγούν σε αλλαγές της διαμόρφωσής της ή σε συμπλοκοποίηση του ιόντος ψευδαργύρου (Zn^{2+}) που υπάρχει στην καταλυτική θέση. Οι κόκκινες οινολάσπες παρουσίασαν καλύτερα ανασταλτικά αποτελέσματα έναντι της MMP-1 ($IC_{50} \leq 0,22$ mg εκχύλισμα/mL). Οι σημαντικότερες ενώσεις που φαίνεται να παίζουν

ρόλο στην αναστολή της κολλαγενάσης είναι οι κατεχίνες, οι προκουανιδίνες, το γαλλικό οξύ, η μυρικετίνη, η κερσετίνη και η καμπφερόλη. (Matos et al. 2019)

Η προσθήκη εκχυλισμάτων οινοποιίας στα καλλυντικά προϊόντα, πέραν της αναβάθμισης του ίδιου του προϊόντος που συνεπάγεται και αύξηση της τελικής τιμής του, βοηθά και στην ενίσχυση του brandname της εταιρείας, δημιουργώντας ένα πιο οικολογικό προφίλ που προστατεύει το περιβάλλον. Συνεπώς το κέρδος της εταιρείας απορρέει από την επερχόμενη αύξηση των πωλήσεων.

4.2 Χρήση εκχυλισμάτων σπόρων σταφυλιού για την παραγωγή προϊόντων στοματικής φροντίδας

Τα εκχυλίσματα από υποπροϊόντα σταφυλιού έχουν προταθεί ως προϊόντα στοματικής φροντίδας και μελετήθηκαν ιδιαίτερα στις οδοντόκρεμες. Έγιναν προσπάθειες αξιολόγησης των εκχυλισμάτων κόκκινων και λευκών σταφυλιών με διάφορους τρόπους εκχύλισης, χρησιμοποιώντας σπόρους ή φλούδες και νερό ή αιθανόλη σαν διαλύτη, για την ανάκτηση πολυφαινόλων. Τα τελικά εκχυλίσματα που μελετήθηκαν ήταν μόνο της κόκκινης ποικιλίας Cabernet Sauvignon, διότι είχαν καλύτερη δυναμική και προστέθηκαν σε συγκεντρώσεις 2-10% σε οδοντόκρεμες εμπορίου όπου έχουν 0% αρχική περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες. Τα δείγματα πρώτα καταψύχθηκαν και λυοφιλοποιήθηκαν και μετά αναλύθηκαν. Έπειτα ακολούθησε η αξιολόγηση της χρονικής σταθερότητας μετά από 2 και 4 μήνες. Τελικά σύμφωνα με μία εργαστηριακή δοκιμή καταναλωτών η οδοντόκρεμα που παράγεται με 5% εκχυλίσματος σπόρων υδατικά ήταν η πιο ευχάριστη επιλογή. Προτείνεται μια εύκολη, χαμηλού κόστους και βιώσιμη μέθοδος παραγωγής οδοντόκρεμας με αξιοποίηση των υποπροϊόντων οινοποίησης. (Emmulo et al. 2021)

Πίνακας 8 Ολική περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες παραγόμενων οδοντόκρεμων με εκχύλιση σπόρων σταφυλιού αιθανόλης ή νερού και αλλαγή περιεκτικότητας μετά από 2 και 4 μήνες. (Emmulo et al. 2021)

		Αλλαγή στις πολυφαινόλες (%)	
Δείγμα	Ισοδύναμα γαλλικού οξέος (mg g ⁻¹ εκχυλίσματος)	Μετά από 2 μήνες	Μετά από 4 μήνες
Οδοντόκρεμα εμπορίου +5% εκχύλιση σπόρων νερού	4,5 ± 0,4	-3.9	-3.9
Οδοντόκρεμα εμπορίου +10% εκχύλιση σπόρων νερού	9,2 ± 1,1	-9.4	-7,5

Οδοντόκρεμα εμπορίου +2,5% εκχύλισμα αιθανόλης σπόρων	20,1 ± 3,2	3.7	3.7
Οδοντόκρεμα εμπορίου +5% εκχύλισμα αιθανόλης σπόρων	30,7 ± 4,0	3.5	3.5

4.3 Αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώδης δράση έλαιου σταφυλιού στην υγεία του ανθρώπου.

Τα εκχυλίσματα σπόρων σταφυλιού χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη για θεραπευτικούς σκοπούς εδώ και αρκετές δεκαετίες, με κύριο πρωταγωνιστή τον Jack Masquelier, όπου μετά το τέλος του Β' Παγκοσμίου πολέμου προσπάθησε να εξηγήσει τα οφέλη τους στην ανθρώπινη υγεία. Τα OPC (ολιγομερείς προανθοκυανιδίνες) από σπόρους σταφυλιού χρησιμοποιούνται σε τυπικές δόσεις 50–200 mg/ημέρα, ως συμπληρωματικό φάρμακο. Το ενδιαφέρον για το έλαιο σταφυλιού έχει αυξηθεί, λόγω των υψηλών επιπέδων φαινολικών ενώσεων, βιταμίνης E, ακόρεστων λιπαρών οξέων (UFAs) και φυτοστερολών. (Weseler and Bast 2017)

Αντιοξειδωτική δράση

Η κύρια ιδιότητα του εκχυλίσματος ελαίου σταφυλιού (GSO) είναι κυρίως η αντιοξειδωτική. Αυτή η υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα σχετίζεται με την υψηλή περιεκτικότητα σε γαλλικό οξύ, κατεχίνη, επικατεχίνη, προκυανιδίνες και προανθοκυανιδίνες στους σπόρους σταφυλιού και στο έλαιο των σπόρων. Ο βιολογικός μηχανισμός που ευθύνεται για την αντιοξειδωτική δράση του ελαίου σχετίζεται με την απομάκρυνση των ελεύθερων ριζών (κυρίως της ρίζας υδροξυλίου) και τη χηλίωση των βαρέων μετάλλων, που επηρεάζουν τη λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος. (Soobrattee et al. 2005)

Αντιφλεγμονώδης δράση

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η χρόνια και σε χαμηλό βαθμό, συστηματική φλεγμονή είναι ένας κοινός μηχανισμός για τις χρόνιες μη μεταδοτικές ασθένειες, συμπεριλαμβανομένης της αθηροσκλήρωσης, της παχυσαρκίας, του διαβήτη τύπου 2 και των καρδιαγγειακών παθήσεων. (Yang et al. 2021) Οι πολυφαινόλες σταφυλιού μειώνουν τη χρόνια φλεγμονή είτε με τη ρύθμιση των φλεγμονωδών οδών είτε με τη μείωση των επιπέδων των ελεύθερων ριζών οξυγόνου (ROS). Για τη διερεύνηση του

μηχανισμού δράσης των προανθοκυανιδινών από σπόρους σταφυλιού, παρασκευάστηκαν οίδημα αυτιού που προκλήθηκε από κροτονέλαιο σε ποντικούς και οίδημα οπίσθιου ποδιού που προκλήθηκε από καραγενάνη σε αρουραίους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι προανθοκυανιδίνες απομάκρυναν τις ελεύθερες ρίζες, ανέστειλαν την υπεροξειδωση των λιπιδίων και τον σχηματισμό προφλεγμονωδών κυτοκινών, παρουσιάζοντας έτσι αντιφλεγμονώδη δράση. (Wen-Guang et al. 2001)

Επιπλέον δοκιμάστηκε ησίτιση χοίρων με πάστα σπόρων σταφυλιού 5% για 24 μέρες και στο τέλος λήφθηκαν δείγματα αίματος και ήπατος. Η ανάλυση των πολυφαινόλων έγινε με τη μέθοδο υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης και τα αποτελέσματά μας επιβεβαιώνουν προηγούμενα ευρήματα που υποδηλώνουν τις αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες των πολυφαινόλων και άλλων βιοδραστικών ενώσεων. Πολυφαινόλες, όπως η κατεχίνη, το γαλλικό οξύ, η επικατεχίνη και άλλες δραστικές ενώσεις από τους σπόρους σταφυλιού μείωσαν την απορρόφηση της χοληστερόλης μέσω της αναστολής της παγκρεατικής εστεράσης της χοληστερόλης. Πραγματοποιήθηκε ποσοτική PCR σε πραγματικό χρόνο με cDNA από ολικό RNA ήπατος και έπειτα έγινε αξιολόγηση των γονιδιακών εκφράσεων των προφλεγμονωδών δεικτών, (TNF- α , IL-1 β , IL-6, IL-8, IFN- γ), των αντιοξειδωτικών ενζύμων (SOD, CAT, GPx) και των σχετικών μορίων σηματοδότησης (πυρηνικοί παράγοντες NF- κ B και Nrf2). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μειώθηκε η παραγωγή προφλεγμονωδών κυτοκινών και η έκφραση του γονιδίου και της πρωτεΐνης του NF- κ B όπου είναι ο βασικός ρυθμιστής της φλεγμονής σε μοριακό επίπεδο. Ο χοίρος θεωρήθηκε επίσης ως πειραματικό μοντέλο για την ανθρώπινη διατροφή σε αυτή τη μελέτη, λόγω του υψηλού βαθμού ομοιότητας μεταξύ χοίρου και ανθρώπου στην ανατομία και τη φυσιολογία του πεπτικού συστήματος. (Taranu et al. 2018)

4.3 Αντιμικροβιακή δράση στεμφύλων σταφυλιού

Οι αλοιφές και οι καλλυντικές θεραπείες που περιέχουν πολυφαινόλες σταφυλιού έχουν χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα για τη θεραπεία και την πρόληψη ορισμένων δερματικών παθήσεων. Σύμφωνα με μελέτες χρησιμοποιήθηκαν εκχυλίσματα υπολειμμάτων στεμφύλων 2 ποικιλιών (Pinot noir και Pinot meunier) για να προσδιορίσουν την αντιβακτηριακή και αντιμυκητιακή δράση έναντι Gram-αρνητικών (*E.coli*), Gram-θετικών (*S.aureus*) και μυκήτων (*C.albicans*). Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν πως όλα τα εκχυλίσματα εμφάνισαν αντιβακτηριδιακή και αντιμυκητιακή δράση έναντι των παραπάνω οργανισμών. Τα εκχυλίσματα ήταν πιο αποτελεσματικά έναντι του *S.aureus* σε σύγκριση με το *E.coli*. Η παρατηρούμενη αντιμυκητιακή δράση των υποπροϊόντων σταφυλιού, τα έκανε ελκυστικά για

εμπορική εφαρμογή και μερικά ενσωματώνονται σε καλλυντικά περιποίησης δέρματος. (Cheng et al. 2012)

4.4 Ηπατοπροστατευτική δράση εκχυλίσματος φύλλων αμπέλου

Οι ασθένειες του ήπατος παραμένουν ένα από τα σοβαρά προβλήματα υγείας, διότι τα σύγχρονα φάρμακα έχουν λίγα να προσφέρουν για την ανακούφιση των ηπατικών παθήσεων. Τα περισσότερα είναι κυρίως φυτικά σκευάσματα που χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία των ηπατικών διαταραχών, χωρίς να υπάρχουν πολλά διαθέσιμα. Σύμφωνα με μελέτες έγιναν προσπάθειες αξιολόγησης της ηπατοπροστατευτικής δράσης του εκχυλίσματος φύλλων αμπέλου με αιθανόλη, χρησιμοποιώντας το μοντέλο οξείας ηπατικής βλάβης που προκαλείται από CCl₄ σε αρουραίους. Τα επίπεδα μαλονδιαλδεύδης (MDA) στο πλάσμα (45,7%) και στο ήπαρ (14,0%) μειώθηκαν σημαντικά σε δόση 125 mg/kg του εκχυλίσματος. Από την άλλη πλευρά, η περιεκτικότητα σε γλουταθειόνη (GSH) στον ηπατικό ιστό αυξήθηκε σημαντικά με τη χορήγηση 250 mg/kg (27,9%) και 125 mg/kg (22,4%) του εκχυλίσματος. Οι πιθανοί ηπατοπροστατευτικοί μηχανισμοί του εκχυλίσματος των φύλλων *V.vinifera* σε ηπατική βλάβη που προκαλείται από CCl₄ σε αρουραίους μπορεί να οφείλονται στα ακόλουθα: (1) αναστολή της εξαρτώμενης από το κυτόχρωμα P450 δραστηριότητας οξυγονάσης, (2) αναστολή της υπεροξειδωσής των λιπιδίων και (3) σταθεροποίηση της ηπατοκυτταρικής μεμβράνης. Οι υπεύθυνες δραστικές ενώσεις δεν προσδιορίστηκαν, αλλά βρέθηκε ότι η πιο αποτελεσματική δόση είναι 125 mg/kg αιθανολικού εκχυλίσματος φύλλων. (Orhan et al. 2007) Η επιτυχία ενός τέτοιου σκευάσματος θα ήταν ένα αρκετά σημαντικό γεγονός στο χώρο της φαρμακοβιομηχανίας, διότι δεν υπάρχουν δραστικά ηπατοπροστατευτικά σκευάσματα και θα μπορούσε να αποφέρει υψηλά κέρδη στην εταιρεία παραγωγής του.

4.5 Προβλήματα μεταφοράς και παράδοσης δραστικής ένωσης εκχυλισμάτων των υποπροϊόντων οινοποίησης σε καλλυντικές και φαρμακευτικές εφαρμογές.

Τα εκχυλίσματα υποπροϊόντων σταφυλιού που μας αποφέρουν τις παραπάνω ευεργετικές ιδιότητες αντιμετωπίζουν κάποια προβλήματα κυρίως κατά τη διαδικασία παράδοσής τους στον επιθυμητό στόχο. Πρώτη αντίσταση βρίσκουν κατά τη διείσδυσή τους μέσω του δερματικού φραγμού. *In vitro* πειράματα διείσδυσης στο δέρμα επιβεβαίωσαν τη δυνατότητα των πολυφαινολών ως ενεργά συστατικά καλλυντικών. Μείγματα φαινολικών μοντέλων (κατεχίνη, επιγαλλοκατεχίνη γαλάτη, ρεσβερατρόλη, κερκετίνη, ρουτίνη και πρωτοκατεχουικό οξύ) που παρασκευάζονται σε γαλακτώματα O/W μπορούσαν να περάσουν το φράγμα της κεράτινης στιβάδας

και βρέθηκαν κυρίως στην επιδερμίδα και το χόριο. Η πιο διαπερατή ουσία ήταν το πρωτοκατεχουικό οξύ και η λιγότερο διαπερατή ήταν η κερσετίνη. (Zillich et al. 2013) Επίσης οι πολυφαινόλες παρουσιάζουν κακή βιοδιαθεσιμότητα κυρίως λόγω χαμηλής υδατοδιαλυτότητας και έχουν περιορισμένη σταθερότητα στο φως και τη θερμότητα, κατά την επεξεργασία, την αποθήκευση και στο γαστρεντερικό σωλήνα. Το γεγονός αυτό περιορίζει τη δραστηριότητά τους και τα πιθανά οφέλη για την υγεία. Η τοπική χρήση φυσικών πολυφαινολών είναι επίσης περιορισμένη λόγω της ευαισθησίας τους σε περιβαλλοντικούς παράγοντες. Επομένως είναι αναγκαία η σωστή μεταφορά των δραστικών ενώσεων χωρίς να αποδυναμωθούν. Έχουν αναπτυχθεί νέα συστήματα παράδοσης, όπως λιποσώματα, φυτοσώματα, τρανσφεροσώματα, νανογαλακτώματα, νανοσωματίδια, μικρογαλακτώματα, νανοκρύσταλλοι και κυβοσώματα. Μεταξύ αυτών η μέθοδος της ενθυλάκωση φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενη. (Soto, Falqué, and Domínguez 2015) Λαμβάνοντας υπόψη τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα προηγούμενων *in vivo* μελετών, τα υαλουροσώματα και τα υαλο-τρανσφεροσώματα που είναι φορτωμένα με τα εκχυλίσματα σταφυλιού μπορεί να είναι ένα πολλά υποσχόμενο σύστημα για τη θεραπεία δερματικών διαταραχών που σχετίζονται με το οξειδωτικό στρες. (Manca et al. 2019)

4.6 Παραδείγματα καλλυντικών προϊόντων και συμπληρωμάτων διατροφής που κυκλοφορούν στην αγορά με προστιθέμενη αξία από υποπροϊόντα οινοποίησης

- ❖ Γαλλική εταιρεία που ασχολείται με το χώρο της καλλυντικής και κοσμετολογίας από το 1995, λανσάρει προϊόντα που αφορούν πρόσωπο και σώμα (κρέμες, καθαριστικά, λάδια, οροί, μάσκες, αντηλιακά) βασιζόμενα στα εκχυλίσματα των υποπροϊόντων της αμπέλου, λόγω των πολυφαινολών και των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων τους. Η πρώτη τους προσπάθεια το 1995 αφορούσε καλλυντικά με εκχύλισμα σπόρων σταφυλιού. Επίσης αξιοποιεί τη ρεσβερατρόλη από μίσχους σταφυλιού και έχει δίπλωμα ευρεσιτεχνία το 1997 για τη σταθεροποίηση της ένωσης σε καλλυντικά όπως επίσης και για τη σύνδεσή της με το υαλουρονικό οξύ. Επιπλέον αξιοποιούν τον κολλώδες χυμό που εκκρίνεται από τους αμπελοβλαστούς κατά το κλάδεμα. Συγκεκριμένα ο καθηγητής Joseph Vercauteren κατάφερε να απομονώσει και να σταθεροποιήσει την βινιφερίνη χρησιμοποιώντας την σε ορό προσώπου για τη μείωση των μαύρων κηλίδων. Τέλος από το 2000 αξιοποιούν το πλεονάζον νερό που εξάγεται από τα σταφύλια και είναι πλούσιο σε μέταλλα. Η εξαγωγή

- αυτού του νερού βοηθά στην καλύτερη ποιότητα του τελικού κρασιού και χρησιμοποιείται για κρέμες ενυδάτωσης. (Morel-Salmi et al. 2014)
- ❖ Επίσης Γαλλική εταιρεία από το 1998 παράγει φυσικά ενεργά συστατικά από βλαστούς και ρίζες αμπέλου για χρήση σε καλλυντικά και συμπληρώματα διατροφής. Τα προϊόντα τους βασίζονται κυρίως στη ρεσβερατρόλη και τα μονομερή και ολιγομερή παράγωγά της (βινιφερίνη, βιτισίνη και άλλες) και βρίσκονται σε μορφή σκόνης ή σε υγρή μορφή. (Salehi et al. 2018)
 - ❖ Υπάρχουν επιπλέον σκευάσματα όπου περιέχουν ολιγομερή προανθοκυανιδίνης OPCs από καθαρό εκχύλισμα σπόρων σταφυλιού. Η μορφή τους είναι σε δισκία και γίνεται χρήση από το στόμα ως συμπλήρωμα διατροφής. Λαμβάνονται ως φλεβοτονωτικά και αγγειοπροστατευτικά, λόγω των αντιοξειδωτικών τους ιδιοτήτων και για των ευεργετικών ιδιοτήτων στην υγεία της καρδιάς. Χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία της φλεβο-λεμφικής ανεπάρκειας και του λεμφοιδήματος . (Unusan 2020)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΑΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Τα τελευταία χρόνια, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για την υποκατάσταση των συνθετικών προσθέτων τροφίμων από φυσικά. Τα υποπροϊόντα οινοποίησης θα μπορούσαν να προσφέρουν μια εναλλακτική πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών στη βιομηχανία τροφίμων και ένα ευρύ φάσμα φυσικών πρόσθετων.

5.1 Παρασκευή γαλακτικού οξέος με τη χρήση υποπροϊόντων οινοποιίας ως μέσα ζύμωσης

Το γαλακτικό οξύ (LA) είναι μια βασική χημική ουσία με ευρύ φάσμα εφαρμογών, κυρίως στη βιομηχανία τροφίμων, σαν μικροβιακό συντηρητικό ή ως παράγοντα οξίνισης ή ρυθμιστικό διάλυμα. Επίσης χρησιμοποιείται και στην παραγωγή φαρμακευτικών και καλλυντικών προϊόντων καθώς και στη βιομηχανία παρασκευής πολυμερών, για την κατασκευή βιοαποδομήσιμων πλαστικών. Σε μελέτες χρησιμοποιήθηκαν η μέθοδος Soxhlet και η μέθοδος όξινης υδρόλυσης για την εκχύλιση αποσταγμένων στεμφύλων σταφυλιών. Στη διαδικασία της ζύμωσης βοήθησε ο μικροοργανισμός *L. Pentosus*. Κατά την υδρόλυση με αραιωμένο οξύ (προϋδρόλυση), δημιουργούνται ημικυτταρινικά σάκχαρα (κυρίως ξυλόζη και μικρότερες ποσότητες αραβινόζη) καθώς και γλυκόζη ως κύρια συστατικά. Αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή μέσων ζύμωσης για την παραγωγή γαλακτικού οξέος. Ταυτόχρονα παράγονται και ανεπιθύμητα προϊόντα

(οξικό οξύ) τα οποία δρουν κατασταλτικά και εμποδίζουν τη διαδικασία της ζύμωσης. Το καταλληλότερο μέσο ζύμωσης, σύμφωνα με την κινητική της ζύμωσης, μπορεί να ληφθεί με τον χαμηλότερο χρόνο αντίδρασης υδρόλυσης (30 λεπτά). Φάνηκε πως πιο γρήγορα χρησιμοποιήθηκε η γλυκόζη, ενώ πιο αργά καταναλώθηκαν η ξυλόζη και η αραβινόζη, αυξάνοντας το ποσοστό κατανάλωσης σακχάρων στο τέλος της ζύμωσης σε 42,7% και 87,6% αντίστοιχα. Η τελική παραγωγή γαλακτικού οξέος ήταν ικανοποιητική, με απόδοση προϊόντος 0,71 g/g (θεωρητική απόδοση 97%) και ογκομετρική παραγωγικότητα $Q P = 0,476 \text{ g/L}\cdot\text{h}$. Όσον αφορά το οξικό οξύ, όπου ήταν το κύριο παραπροϊόν της ζύμωσης, η τελική του συγκέντρωση ήταν 3,5 g/L. Ως επί των πλείστων τα καλύτερα αποτελέσματα για την παραγωγή γαλακτικού οξέος δόθηκαν στους 130°C με 3,3% H_2SO_4 και χρόνο υδρόλυσης τα 30 λεπτά. (Rivera et al. 2007)

Σε μία άλλη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν λευκές και κόκκινες οινολάσπες πριν και μετά την απόσταξη τους, ως θρεπτικό μέσο για την παραγωγή γαλακτικού οξέος με τη βοήθεια του μικροοργανισμού *L.Rhamnosus*. Έγιναν δοκιμές με συνδυασμό του πρότυπου υποστρώματος ζύμωσης κατά Mercier και των οινολασπών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι κόκκινες οινολάσπες παρήγαγαν σε πιο αργό ρυθμό γαλακτικό οξύ, πιθανώς λόγω των αυξημένων φαινολικών ενώσεων που παρεμποδίζουν την ζύμωση. Μετά από 42 ώρες, η συγκέντρωση γαλακτικού οξέος κυμάνθηκε μεταξύ 52,6 και 63,1 g/L, και μετά από 72 ώρες, δεν ξεπέρασε τα 86,3 g/L. Η υπολογισμένη απόδοση προϊόντος ήταν μόνο 0,81–0,82 g/g. Ο καλύτερος συνδυασμός αποδείχθηκε να είναι οι λευκές οινολάσπες μετά το δεύτερο στάδιο μετάγγισης ως το μοναδικό μέσο παραγωγής γαλακτικού οξέος. Μετά από 42 ώρες, η συγκέντρωση γαλακτικού οξέος ήταν και η συνολική ογκομετρική παραγωγικότητα η υπολογισμένη απόδοση προϊόντος ήταν 0,91 g/g. Όλες οι οινολάσπες λευκού οίνου χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς με συγκεντρώσεις γαλακτικού οξέος >96,5 g/L μετά από 72 ώρες και υπολογισμένες αποδόσεις προϊόντων >0,86 g/g. Το καλύτερο μέσο ζύμωσης για την παραγωγή γαλακτικού οξέος φαίνεται να είναι οι οινολάσπες λευκού οίνου μετά το δεύτερο στάδιο μετάγγισης. Η υπολογισμένη απόδοση ήταν 0,91g/g, ενώ μετά από 42 ώρες η συγκέντρωση γαλακτικού οξέος ήταν 105,5 g/L και η συνολική ογκομετρική παραγωγικότητα ήταν $Q P = 2,470 \text{ g/L}\cdot\text{h}$. Τα αποτελέσματα είναι καλύτερα ακόμη και από αυτά του πρότυπου μέσου κατά Mercier, όπου η γλυκόζη καταναλώθηκε γρήγορα, φτάνοντας τελική συγκέντρωση γαλακτικού οξέος μετά από 46 ώρες τα 104,3 g/L, που αντιπροσωπεύει μια πειραματική ογκομετρική παραγωγικότητα $Q P=2,251 \text{ g/L}\cdot\text{h}$. (Bustos et al. 2004) Συνεπώς επειδή τα θρεπτικά μέσα που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά στη διαδικασία της ζύμωσης, ιδιαίτερα το εκχύλισμα ζύμης και η

πεπτόνη, είναι πολύ ακριβά, αντιπροσωπεύοντας σχεδόν το 30% του συνολικού κόστους της διαδικασίας, μπορούν να αντικατασταθούν από την αξιοποίηση των λευκών οινολασπών. (M. Kennedy and Krouse 1999)

5.2 Παρασκευή τασενεργών ουσιών με τη χρήση υποπροϊόντων οινοποίησης ως υποστρώματα

Το ενδιαφέρον για τις τασενεργές ουσίες που απομονώνονται από βιομηχανικά υπολείμματα έχουν αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Στη βιομηχανία τροφίμων αυτές οι ουσίες χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές, και έχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των χημικών τασενεργών ουσιών. Οι γαλακτωματοποιητές είναι αμφίφιλες ενώσεις αποτελούμενοι από ένα υδρόφοβο και ένα υδρόφιλο μόριο και ανήκουν στην κατηγορία των τασενεργών ουσιών. Στα τρόφιμα βοηθούν την ενσωμάτωση αρωματικών ουσιών και ελαίων. Έχουν γίνει προσπάθειες παραγωγής τασενεργών ουσιών χρησιμοποιώντας σαν πηγή στέμφυλα λευκών και κόκκινων ποικιλιών με τη βοήθεια του μικροοργανισμού *L.Pentosus*. Όσον αφορά τη συγκέντρωση και την απόδοση σε τασενεργές ουσίες, οι υψηλότερες τιμές αντιστοιχούν στη ζύμωση όπου το μέσο ζύμωσης ελήφθη με το μικρότερο χρόνο αντίδρασης υδρόλυσης. Η παραγωγή τασενεργών σχετίζεται με τη σύνθεση των μέσων ζύμωσης, και επηρεάζεται όπως και στην παραγωγή γαλακτικού οξέος από την συγκέντρωση αναστολέων που παράγονται σε παρατεταμένο χρόνο υδρόλυσης (Rivera et al. 2007). Επιπλέον σε άλλη μελέτη δοκίμασαν να χρησιμοποιήσουν λευκές και κόκκινες οινολάσπες για την παραγωγή τασενεργών ουσιών με ζύμωση με τον μικροοργανισμό *Saccharomyce scerevisiae*. Για να αξιολογηθεί η δυνατότητα χρήσης οινολάσπης ως μέσο για την παρασκευή τασενεργών ουσιών για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων, συγκρίθηκαν οι επιδράσεις στις γαλακτωματοποιητικές και αφριστικές ιδιότητες των εκχυλισμάτων οινολασπών, με τις επιδράσεις εκχυλισμάτων που προέρχονται από ζυμομύκητες στο εργαστήριο. Τα εκχυλίσματα από οινολάσπες ερυθρού κρασιού είχαν καλύτερη απόδοση ως γαλακτωματοποιητές, λόγω των πολυφαινολών που πιθανώς συνδέονται με πρωτεΐνες και σχηματίζουν σύμπλοκα που βοηθούν στο σχηματισμό σταθερών γαλακτωμάτων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα οι οινολάσπες φαίνεται να αντιπροσωπεύουν ένα ισοδύναμο ή και πιο αποτελεσματικό μέσο ζύμωσης για την παρασκευή τασενεργών ουσιών, σε σύγκριση με τη βιομάζα ζύμης που χρησιμοποιείται επί του παρόντος για αυτόν τον σκοπό. (De Iseppi et al. 2021) Για τη μείωση του κόστους επεξεργασίας των οινολασπών λόγω της διαφορετικότητας τους από κάθε ποικιλία θα ήταν αρκετά σοφό να οργανωθεί ένα κοινό και μεγάλης κλίμακας σύστημα διαλογής οινολασπών στις εγκαταστάσεις των οινοποιών, ώστε να μειωθεί η μεταβλητότητα της σύστασης

τους, βοηθώντας έτσι την τυποποίηση που απαιτείται για βιομηχανική εκμετάλλευση. Πριν προταθούν οι οινολάσπες ως πηγή πρόσθετων τροφίμων θα πρέπει να εξαιρεθεί η πιθανότητα παρουσίας υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε αυτές.

5.3 Παρασκευή πουλουάνης από υποπροϊόντα οينوποιίας

Η πουλουάνη είναι μία γραμμική γλυκάνη και η δομή της αποτελείται από μαλτοτριόζη ως επαναλαμβανόμενες δομές. Είναι ένα βρώσιμο πολυμερές και έχει πιστοποιηθεί ως αβλαβές για χρήση σε προϊόντα διατροφής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σταθεροποιητής, ενισχυτικό, πληρωτικό ποτών, πυκνωτικό, βελτιωτικό υφής, συσκευασία τροφίμων. Εμπορικά, η πουλουάνη παράγεται από το μικροοργανισμό *Aureobasidium pullulans*. Τα θρεπτικά συστατικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πουλουάνης είναι ακριβά, γεγονός που προσθέτει στο κόστος παραγωγής της. Ωστόσο, τα γεωργικά υπολείμματα που παράγονται από πολλές βιομηχανίες είναι πλούσια σε οργανικά και ανόργανα συστατικά που απαιτούνται για την ανάπτυξη του μικροοργανισμού *A.pullulans*. Αυτά τα υπολείμματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικό υπόστρωμα για την παραγωγή πουλουάνης με βυθισμένη ή σε στερεά κατάσταση ζύμωση. (Singh, Kaur, and Kennedy 2019) Συγκεκριμένα αναφέρεται πως το εκχύλισμα φλοιού σταφυλιού σαν υπόστρωμα παράγαγε πολύ καλής ποιότητας πουλουάνη (97,4%) σε σχέση με άλλα υποστρώματα φυτικών υπολειμμάτων. (Israilides et al. 1999)

5.4 Χρήση υποπροϊόντων οينوποιίας ως συντηρητικά τροφίμων

Τις τελευταίες δεκαετίες οι συνθετικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετα και συντηρητικά στη βιομηχανία των τροφίμων έχουν μελετηθεί ευρέως σε υψηλές δόσεις για πιθανές τοξικότητες. Οι καταναλωτές και η βιομηχανία τροφίμων ζητούν φυσικά αντιοξειδωτικά που υποκαθιστούν τα συνθετικά. Ένα παράδειγμα είναι η παραγωγή κατεψυγμένων κρεάτων και ψαριών όπου προτιμούνται από τις βιομηχανίες τροφίμων, λόγω αυξημένης ζήτησης, προς ευκολία του καταναλωτή. Το μεγαλύτερο πρόβλημα τους είναι η σωστή διατήρηση κατά την αποθήκευσή τους, η οποία εξαρτάται από την οξείδωση των λιπιδίων και επηρεάζει το χρώμα, την υφή και οσμή. Ουσίες με αντιοξειδωτικές ιδιότητες είναι γνωστό ότι έχουν κατασταλτική λειτουργία απέναντι στην οξείδωση των λιπιδίων. Άρα τα εκχυλίσματα υποπροϊόντων οينوποιίας όντας πλούσια σε πολυφαινόλες, που έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες όπως έχει προαναφερθεί, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αυτόν τον σκοπό. Η αντιοξειδωτική τους δράση αποδείχθηκε σε κατεψυγμένα ψάρια σκουμπριού,

χρησιμοποιώντας υπολείμματα φλούδας, σπόρων και μίσχων σταφυλιού. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μυς, ιχθυέλαιο και γαλάκτωμα ιχθυέλαιου και έγινε σύγκριση με τη δραστικότητα του γαλλικού προπυλεστέρα που χρησιμοποιείται ήδη ευρέως. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στο ιχθυέλαιο, ο γαλλικός προπυλεστέρας ήταν πολύ καλύτερο αντιοξειδωτικό από τα υπολείμματα του σταφυλιού. Στα γαλακτώματα, τα υπολείμματα σταφυλιού ήταν εξίσου αποτελεσματικά με τον γαλλικό προπυλεστέρα. Συγκεκριμένα, τα ολιγομερή φλαβονόλης ήταν οι πιο ισχυροί αναστολείς της οξειδωσης στα γαλακτώματα και τα ολιγομερή προκυανιδίνης στους κατεψυγμένους μυς των ψαριών. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ένα πολύ καλό δείγμα για περαιτέρω μελέτη της αντιοξειδωτικής ικανότητας των υποπροϊόντων οινοποίησης στη συντήρηση τροφίμων. (Pazos et al. 2005)

Επιπροσθέτως σε άλλη μελέτη έγιναν προσπάθειες αποτροπής της αλλοίωσης των τροφίμων από την ανάπτυξη μικροοργανισμών με τη χρήση εκχυλισμάτων σπόρων σταφυλιού λευκής ποικιλίας. Πέραν της αντιοξειδωτικής ικανότητας που ανέπτυξαν, κατάφεραν να μειώσουν τη μικροβιακή ανάπτυξη των *Pseudomonas spp.*, βακτηρίων γαλακτικού οξέος (LAB) και ψυχοτρόπων αερόβιων βακτηρίων σε χοιρινά μπιφτέκια. Επιπλέον τα μπιφτέκια που υπέστησαν επεξεργασία με το εκχύλισμα σπόρων σταφυλιού είχαν πιο φωτεινό χρώμα και ήταν πιο κόκκινα από τα μπιφτέκια ελέγχου. Ως εκ τούτου, η προσθήκη εκχυλισμάτων σταφυλιού σε χοιρινά μπιφτέκια θα βοηθούσε στη διατήρηση του χρώματος τους για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα κατά την αποθήκευση με απλή ψύξη. Αυτή η προστατευτική δράση έναντι του επιθυμητού κόκκινου χρώματος των ωμών μπιφτεκιών μπορεί να επηρεάσει επίσης και την απόφαση αγοράς των καταναλωτών, κάνοντάς τα πιο ελκυστικά. (J. M. Lorenzo et al. 2014)

5.5 Χρήση εκχυλίσματος ανθοκυανινών από στέμφυλα ως φυσικές χρωστικές

Οι ανθοκυανίνες είναι φυσικές χρωστικές ουσίες, οι οποίες ευθύνονται για ορισμένα χρώματα φρούτων, λαχανικών και λουλουδιών, όπως το κόκκινο, το πορτοκαλί, το μπλε και το μωβ. Πέραν του ελκυστικού χρώματος που προσδίδουν έχουν και θετικές επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου με τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες. Η σταθερότητα τους εξαρτάται από το φως, τη θερμοκρασία, το pH, τα ιόντα μετάλλων, τα ένζυμα, το οξυγόνο, τα αντιοξειδωτικά συστατικά και τον τύπο της ανθοκυανίνης. (Bridle and Timberlake 1997) Από τα υποπροϊόντα οινοποίησης η καλύτερη πηγή ανθοκυανινών είναι τα στέμφυλα σταφυλιών. Πραγματοποιήθηκε συμβατική εκχύλιση με διάφορους διαλύτες και υπερκρίσιμη εκχύλιση με CO₂ σε στέμφυλα κόκκινων ποικιλιών (Refošk, Merlot και Cabernet). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η υψηλότερη

θερμοκρασία αύξησε την ποσότητα των εκχυλισμένων ανθοκυανινών από στέμφυλα σταφυλιού. Συγκρίνοντας τους διαφορετικούς οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, τα μείγματα αιθανόλης-νερού και ακετόνης-νερού είχαν παρόμοιες αποδόσεις για το σύνολο των φαινολών, οι οποίες ήταν υψηλότερες από αυτές που ελήφθησαν με το μείγμα οξικού αιθυλεστέρα-νερού. Όσον αφορά τη σταθερότητα τους, με το μη οξινομένο μέσο εκχύλισης η αποικοδόμηση μετά από 2 μήνες ήταν 6,5%, ενώ για το οξινομένο μέσο ήταν 47%. Παρότι η απόδοση ανθοκυανινών ήταν υψηλότερη με οξινομένο διαλύτη, θα πρέπει να αποφεύγεται, λόγω της υψηλής αποικοδόμησης κατά την αποθήκευση. (Vatai, Škerget, and Knez 2009) Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν και προηγούμενες μελέτες σχετικά με τη χρήση των ανθοκυανινών ως φυσικές χρωστικές (Bridle and Timberlake 1997). Η επιλογή των στεμφύλων είναι μια οικονομική και άμεσα διαθέσιμη επιλογή που ενισχύει την πράσινη οικονομία. Θα πρέπει να διεξαχθούν περαιτέρω μελέτες ώστε να εφαρμοστεί σε εμπορική κλίμακα.

5.6 Αντικατάσταση θειωδών στο κρασί από εκχυλίσματα αμπελοβλαστών

Το SO₂ είναι το πιο σημαντικό και ευρέως χρησιμοποιούμενο συντηρητικό στην οινοποίηση λόγω των γνωστών αντιοξειδωτικών και αντιμικροβιακών ιδιοτήτων του. Ωστόσο θεωρείται ένα από τα χαρακτηριζόμενα ως αλλεργιογόνα και μπορεί να έχει δυσμενείς επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό όπως κνίδωση, δερματίτιδα, αναφυλαξία και κοιλιακό άλγος. (Guerrero and Cantos-Villar 2015) Κατά συνέπεια, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για την εξεύρεση εναλλακτικών λύσεων για το SO₂ στην οινοποίηση. Έχουν γίνει προσπάθειες αξιολόγησης εκχυλίσματος αμπελοβλαστών ποικιλίας Syrah και συγκεκριμένα με τη χρήση του έτοιμου σκευάσματος Vineatrol® (30% στιλβένια) της Actichem. Μετά τη μηλογαλακτική ζύμωση το κρασί χωρίστηκε σε 3 παρτίδες, όπου προστέθηκαν 50 mg/L SO₂, 175 mg/L Vineatrol (VIN-50) και 430 mg/L Vineatrol (VIN-100). Ένα τυχαία δείγμα φιάλης κρασιού αναλύθηκε κατά την εμφιάλωση και ένα άλλο μετά από 12 μήνες αποθήκευσης. Σύμφωνα με τις αναλύσεις δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές στην σύσταση των 3 κρασιών, εκτός από το γεγονός ότι στα κρασιά με VIN μειώθηκαν οι ανθοκυανίνες και αυξήθηκαν οι ταννίνες. Όσον αφορά το χρώμα του κρασιού μετά από 12 μήνες, το VIN κατάφερε να σταθεροποιήσει το χρώμα του κρασιού, να διατηρήσει το έντονο χρώμα και πιο σκούρα απόχρωση κατά την αποθήκευση της φιάλης. Επιπλέον έπειτα από γευστική δοκιμή τα κρασιά VIN-50 ήταν πιο αποδεκτά από τα κρασιά VIN-100. Έτσι κρασιά VIN-50 μπορούν να προταθούν ως κόκκινα κρασιά με προστιθέμενη αξία έχοντας χαμηλή περιεκτικότητα σε SO₂ και υψηλή βιοδραστική περιεκτικότητα σε στιλβένιο. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση της

αλλεργιογόνου χημικής ουσίας (SO₂) στα κόκκινα κρασιά και να συμβάλουν στη βιωσιμότητα της οινοποίησης με την αξιοποίηση ενός υποπροϊόντος, όπως ο βλαστός αμπέλου. (Raposo et al. 2018)

Οι παραπάνω εφαρμογές στον τομέα των τροφίμων φαίνεται να είναι αρκετά ελπιδοφόρες. Το πρόβλημα είναι ότι τα χημικά συντηρητικά και πρόσθετα τροφίμων παράγονται σε μεγαλύτερη κλίμακα και οικονομικότερα, συνεπώς δυσχεραίνεται η χρήση των φυτικών εκχυλισμάτων μιας και δεν παράγονται σε βιομηχανική κλίμακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΥΠΟΘΕΣΗ START-UP ΕΤΑΙΡΕΙΑΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ ΣΤΑΦΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΥΡΩΠΑΪΚΩΝ ΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΟΥΜΕΝΩΝ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΟΙΝΟΠΟΙΙΑΣ

Η συνεχής αύξηση της παραγωγής κρασιού παγκοσμίως έχει ως αποτέλεσμα έναν τεράστιο όγκο υποπροϊόντων τα οποία καταλήγουν σαν απόβλητα στο περιβάλλον. Τα πρόστιμα απόρριψης αποβλήτων στο περιβάλλον έχουν αυξηθεί ραγδαία με σκοπό την στροφή των οινοπαραγωγών σε εναλλακτικές μεθόδους αξιοποίησης τους. Το μεγαλύτερο εμπόδιο συνήθως, όπου μικρές οινοπαραγωγικές επιχειρήσεις δεν αξιοποιούν τα υποπροϊόντα τους, είναι το κόστος της διαδικασίας επεξεργασίας τους. Ο όγκος αυτός των αποβλήτων παράγεται σε μικρή χρονική περίοδο, την περίοδο του τρύγου. Συνεπώς μια τέτοια εγκατάσταση θα αξιοποιείται συγκεκριμένες ημέρες το χρόνο, γεγονός που για μικρές οινοπαραγωγικές επιχειρήσεις ίσως να είναι ζημιογόνο. Το ζήτημα της βιωσιμότητας έχει αναγνωρισθεί ως μια καθολική σύγχρονη πρόκληση στο πλαίσιο ενός εντελώς νέου, πρωτοφανούς και φυσικά σύγχρονου περιβάλλοντος. Το Πανεπιστήμιο Γεωπονίας και το Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Αθήνας παρουσιάζουν τη δημιουργία μιας start-up εταιρείας αξιοποίησης υπολειμμάτων οινοποιίας στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στην Κρήτη για την αξιοποίηση των στεμφύλων από 7 οινοποιία. (Malindretos, Tsiboukas, and Argyroulou-Konstantaki 2016) Παρακάτω παρουσιάζεται ένας συνοπτικός πίνακας με τα οικονομικά στοιχεία της επένδυσης.

Πίνακας 9 Οικονομικά αποτελέσματα startup εταιρείας (Malindretos, Tsiboukas, and Argyroulou-Konstantaki 2016)

Παράμετροι €	1 ^{ος} χρόνος	2 ^{ος} χρόνος	3 ^{ος} χρόνος	4 ^{ος} χρόνος	5 ^{ος} χρόνος
Συνολικά έσοδα	1.968.750	1.968.750	2.034.375	2.100.000	2.100.000
Λειτουργικό	1.453.118	1.453.118	1.453.118	1.453.118	1.453.118

κόστος					
Μικτό κέρδος	515.632	515.632	581.257	646.882	646.882
Αποσβέσεις	130.095	130.095	130.095	130.095	130.095
Κέρδη προ φόρων	385.537	385.537	451.162	516.787	516.787
Φόροι 26%	100.240	100.240	117.302	134.365	134.365
Καθαρά κέρδη	285.297	285.297	333.860	382.422	382.422

Τα συνολικά έσοδα αφορούν 17.500 τόνους στεμφύλων που θα εξάγουν 656,25 τόνους πολυφαινολών με τιμή κιλού 3 €. Η έκταση εκμετάλλευσης είναι 7.000τ.μ. και το κτίριο εγκατάστασης 1.000τ.μ.. Στο λειτουργικό κόστος έχει συμπεριληφθεί το μεταβλητό κόστος 1.250.703€, το σταθερό κόστος 133.219€, το απροσδόκητο κόστος 69.196€ και οι αποσβέσεις του εξοπλισμού 130.095€.

Ένα αναλυτικό επιχειρηματικό πλάνο είναι αναγκαίο για να διερευνήσει τις λεπτομέρειες λειτουργίας μίας τέτοιας εταιρείας, συμπεριλαμβανομένης της εφοδιαστικής αλυσίδας και των ροών των πρώτων υλών προς τη γραμμή παραγωγής και της παραγωγής της προς τους πελάτες. Φαίνεται όμως πως ο οινοπαραγωγικός τομέας είναι κατάλληλος για επενδύσεις εταιρειών με σκοπό την αειφορία. (Malindretos, Tsiboukas, and Argyropoulou-Konstantaki 2016)

Έχουν γίνει πολυπληθείς μελέτες σχετικά με την απομόνωση ενεργών ουσιών από τα υποπροϊόντα οινοποίησης και τις χρήσεις τους σε άλλους τομείς. Οι εφαρμογές είναι πολλές γι αυτό είναι ανάγκη να υπάρχει συνεχής έρευνα, ώστε να μπορέσουν οι εξαγόμενες ουσίες να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανική κλίμακα και να επιτευχθεί η αειφορία στον τομέα της οινοποίησης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ερευνών που έχουν γίνει της τελευταία εικοσαετία παρουσιάζονται στον πίνακα 6. Οι περισσότερες έρευνες επικεντρώθηκαν σε καινοτόμες, μη συμβατικές μεθόδους για την εξαγωγή βιοδραστικών ενώσεων από στερεά υπολείμματα σταφυλιού κατά την οινοποίηση.

Πίνακας 10 Χαρακτηριστικά παραδείγματα χρηματοδοτούμενων ερευνητικών έργων για την διαχείριση και την αξιοποίηση υπολειμμάτων κατά την οινοποίηση (Spigno, Marinoni, and Garrido 2017)

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ	ΣΥΜΜΕΤΕΧΟΥΣΕΣ ΧΩΡΕΣ	ΣΤΟΧΟΣ	ΠΡΟΫΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ
VALUXTRACT (2012-2015)	Γαλλία, Ελβετία, Γερμανία	Εκχύλιση και καθαρισμός πολυφαινολών από απόβλητα οινοποίησης για βιομηχανίες καλλυντικών, φαρμακευτικών και αγροδιατροφικών προϊόντων	541.380 €
VALSOVIT (2014-2017)	Ιταλία	Αξιοποίηση υπολειμμάτων οινοποίησης και βελτιστοποίηση πράσινων διαδικασιών εκχύλισης για την ανάκτηση βιομορίων και την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας	1.383.098 €
VALORVITIS (2011-2015)	Ιταλία	Διερεύνηση της αξιοποίησης υποπροϊόντων οινοποίησης για την παραγωγή ενώσεων προστιθέμενης αξίας και καινοτόμες τεχνικές εκχύλισης	1.339.000 €
HAProwINE (2010-2013)	Ισπανία	Ενσωμάτωση εργαλείων διαχείρισης απορριμμάτων για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων στον αμπελοοινικό τομέα και αξιολόγηση του κύκλου ζωής στην οινοβιομηχανία.	1.508.636 €
SUSTANIVO (2009-2012)	Γερμανία, Ισπανία, Ιταλία, Ελλάδα, Γαλλία, Πορτογαλία, Ουγγαρία, Ρουμανία, Τσεχία	Ανάπτυξη μιας ενιαίας ευρωπαϊκής στρατηγικής για τους οινοπαραγωγούς που συμμορφώνεται με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς για μία πιο βιώσιμη παραγωγή κρασιού. Ανάπτυξη μεθόδων διαχείρισης αποβλήτων και λυμάτων οινοποίησης με οικονομικά πιο αποδοτικό και οικολογικό τρόπο.	2.042.315 €
ΔΙΟΝΥΣΟΣ (2003-2006)	Ελλάδα	Ανάπτυξη μιας οικονομικά εφικτής διαδικασίας διαχείρισης υπολειμμάτων οινοποίησης στην Ελλάδα. Ανάπτυξη μονάδας για την επεξεργασία στερεών υπολειμμάτων για την ανάκτηση δραστικών ενώσεων (πολυφαινόλες) και χρήση τους για παραγωγή προϊόντων με προστιθέμενη αξία	1.316.423 €

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ AGROVISION

7.1 Η ιστορία της Agrovision

Το Οινοποιείο Domaine Agrovision βρίσκεται στη Χαλκιδική, λίγα χιλιόμετρα μακριά από το Άγιο Όρος. Ιδρύθηκε το 2011 και αποτελείται από 6,4 εκτάρια αμπελώνων που εκτείνονται από το Βορρά έως το Νότο της περιοχής του Ξηροποτάμου. Τα 6,4

εκτάρια των ιδιωτικών αμπελώνων του Domaine Agrovision είναι διάσπαρτα σε μικρά κομμάτια και όλα βρίσκονται λίγα χιλιόμετρα από το οινοποιείο. Η ιδανική τοποθεσία των αμπελώνων με το ιδανικό χώμα, το σωστό προσανατολισμό και έκθεση τους στον ήλιο δίπλα στη θάλασσα, τους δίνει τα ιδανικά χαρακτηριστικά. Όλες οι διαδικασίες οινοποίησης (τρύγος, συλλογή-διαλογή, αποβοστρύχωση, σύνθλιψη-ζύμωση, εμφιάλωση) πραγματοποιούνται σχολαστικά, ώστε να επιτευχθεί αυτό το τελικό αποτέλεσμα των κρασιών υψηλής ποιότητας με εξαιρετική γεύση.

7.2 Τα προϊόντα της Agrovision

- ❖ 20 Λευκό: Ποικιλίας Sauvignon Blanc 13% (Single Vineyard). Έντονη αίσθηση στην μύτη, με τα τροπικά φρούτα να κυριαρχούν, σε ένα ήπιο φόντο λευκόσαρκων, όπως ροδάκινο. Έχει κερδίσει το χάλκινο βραβείο στο 19^ο διεθνή διαγωνισμό κρασιού Θεσσαλονίκης.
- ❖ 20 Ροζέ: Ποικιλίας Cabernet Sauvignon, Merlot 13%. Απαλό ρόδινο χρώμα, με νότες από μικρά κόκκινα φρούτα, φράουλα και βύσσινο να κυριαρχούν στην μύτη. Στόμα αρμονικό, ευχάριστο και δροσερό με μακρά επίγευση. Έχει κερδίσει το ασημένιο βραβείο στον 19^ο διεθνή διαγωνισμό κρασιού Θεσσαλονίκης.
- ❖ 20 Ερυθρό: Ποικιλίας Cabernet Sauvignon, Merlot 14,5%. Πολύπλοκη μύτη, με αρώματα μικρών κόκκινων φρούτων, με κυρίαρχο το φραγκοστάφυλο σε ένα φόντο μαύρου πιπεριού. Το πλούσιο και συγχρόνως πολύπλοκο στόμα, με τις πολύ διακριτικές τανίνες, ολοκληρώνεται σε μια μακράς διάρκειας επίγευση. Έχει κερδίσει το χάλκινο βραβείο στον 19^ο διεθνή διαγωνισμό κρασιού Θεσσαλονίκης.
- ❖ Ιερίς Οίνος: Ποικιλίας Cabernet Sauvignon, Merlot 15%. Τα ώριμα μαύρα φρούτα κυριαρχούν στη μύτη, ενώ σε ένα δεύτερο στρώμα εμφανίζονται αρώματα μπαχαρικών και ξηρών καρπών. Ο συνδυασμός αρμονίας τους έχει ως αποτέλεσμα την πλούσια αίσθηση στο στόμα και τη μεγάλη επίγευση.

7.3 Το έργο της εταιρείας

Η εταιρεία διαχειρίζεται 50 τόνους σταφυλιών, παράγοντας 17.500 λίτρα κρασιού. Το 98% αυτών εξάγεται, κατέχοντας έτσι ένα μεγάλο ποσοστό εξαγωγών για την περιοχή που βρίσκεται το οινοποιείο. Η επιχείρηση της Domaine Agrovision έχει υιοθετήσει και εφαρμόζει τις αρχές της κυκλικής οικονομίας. Βασιζόμενοι στις αρχές της εταιρείας φέρονται με σεβασμό και ευθύνη προς το περιβάλλον αξιοποιώντας τα υποπροϊόντα οινοποίησης από το 2020, δημιουργώντας νέα καινοτόμα προϊόντα. Συγκεκριμένα η εταιρεία αξιοποιεί τα στέμφυλα έχοντας ειδικές εγκαταστάσεις, όπου

τα λιπασματοποιούν και χρησιμοποιούνται απευθείας στο χωράφι σαν λίπασμα, καθώς επίσης στέλνονται σε άλλες επιχειρήσεις για τη δημιουργία ζωτροφής. Επίσης αξιοποιείται σε μεγάλο βαθμό μεγάλη ποσότητα οινολάσπης. Η Domaine Agrovision έχει αναπτύξει ένα μεγάλο δίκτυο συνεργατών όπου τους προμηθεύει οινολάσπη και δημιουργούνται νέα προϊόντα με προστιθέμενη αξία των ευεργετικών συστατικών της οινολάσπης, όπως είναι οι πολυφαινόλες. Τέτοια προϊόντα είναι αρτοσκευάσματα όπως ψωμί, πίτσα και κουλουράκια. Τέλος η εταιρεία εκμεταλλεύεται την τουριστική ταυτότητα της περιοχής δημιουργεί έργα τέχνης από τους χρησιμοποιημένους φελλούς, μπουκάλια και βαρέλια, διακοσμώντας έτσι τον εσωτερικό χώρο του οινοποιείου. Ακόμη με τα συγκεκριμένα υποπροϊόντα διακοσμούνται και άλλα μαγαζιά της περιοχής. Θέλοντας να ενισχύσουν το τουριστικό κομμάτι της περιοχής έχουν δημιουργήσει ένα αξιοθέατο από παλαιά χρησιμοποιημένα βαρέλια, τον λεγόμενο «Θρόνο του Ξέρξη».



Εικόνα 11 Παραδείγματα αξιοποίησης χρησιμοποιημένων βαρελιών κρασιού από την Agrovision (προσωπικό αρχείο)

7.4 Το όφελος της Agrovision από την αξιοποίηση υποπροϊόντων οινοποίησης.

Το όφελος της εταιρείας είναι κυρίως ηθικό, προστατεύοντας το περιβάλλον υπεύθυνα μειώνοντας τα απόβλητα που απορρίπτονται. Ταυτόχρονα μειώνεται και το κόστος διαχείρισης αποβλήτων. Σε δεύτερη φάση υπάρχει μεγάλη αναγνωρισιμότητα από φορείς, πανεπιστήμια και εμπόρους του εξωτερικού. Έτσι αναπτύσσεται ακόμα περισσότερο το δίκτυο συνεργατών της εταιρείας. Οι συνεργάτες που προμηθεύονται την οινολάσπη έχουν συνεργασία με την Agrovision για την προμήθεια των κρασιών τους («foodpairing» ψωμιού οινολάσπης με κρασί

από όπου προήλθε η οινολάσπη). Συνεπώς έχουμε άμεση αύξηση των πωλήσεων. Επιπρόσθετα αύξηση των πωλήσεων επέρχεται λόγω της εικόνας της εταιρείας, διότι έχει δημιουργήσει ένα οικολογικό προφίλ που προστατεύει το περιβάλλον και είναι πιο αποδεκτό από τους ευαισθητοποιημένους πλέον καταναλωτές. Όραμα της εταιρείας είναι να συνεχίσει να ενισχύει την κυκλική οικονομία, μειώνοντας το αποτύπωμα των προϊόντων της και δημιουργώντας νέα καινοτόμα προϊόντα, καθώς και να ενισχύσει την τοπική παραγωγή και την ιστορία του τόπου δημιουργώντας νέες θέσεις εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο: ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

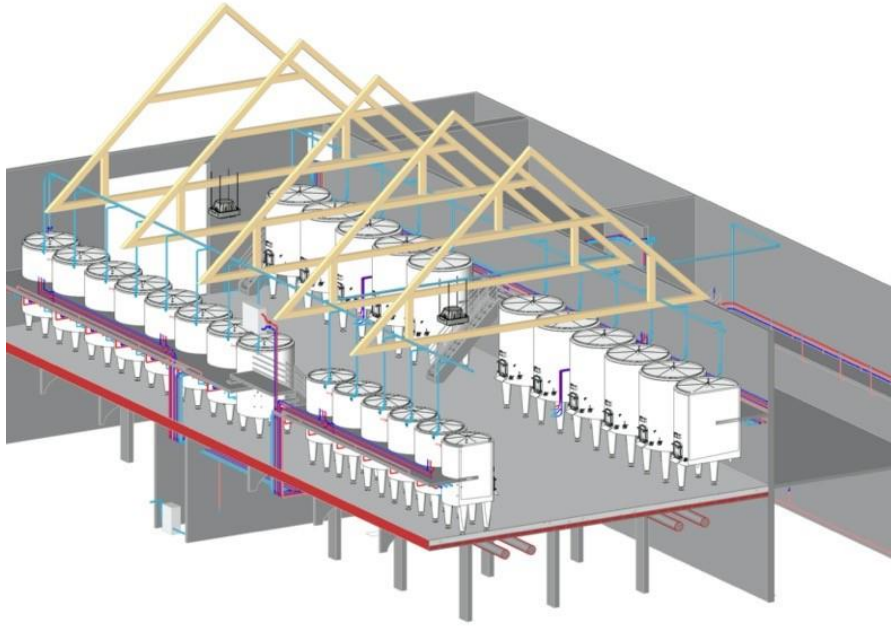
Πέραν των κλασικών εφαρμογών που έχουν αναφερθεί παραπάνω που λαμβάνουν χώρα τα τελευταία χρόνια με πολύ καλά αποτελέσματα, υπάρχουν και κάποιοι τομείς που βρίσκονται υπό μελέτη και δεν είναι τόσο ανεπτυγμένοι παγκοσμίως, αλλά παρόλα αυτά έχουν αρκετά ελπιδοφόρα αποτελέσματα για το μέλλον. Μερικά από αυτά είναι:

➤ Αντικαρκινική δράση εκχυλίσματος σπόρων σταφυλιού

Έχουν γίνει πολλές αναφορές για το εκχύλισμα σπόρων σταφυλιού και προκυανιδίνες και τις πιθανές αντικαρκινικές τους ιδιότητες, παρόλα αυτά δεν είναι τόσο ανεπτυγμένες. Οι προκυανιδίνες των σπόρων σταφυλιού (GSP) μπορούν να αναστείλουν τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό και την ογκογένεση και να προκαλέσουν κυτταρική απόπτωση σε ανθρώπινο μαστό, προστάτη, δέρμα και σε ορθοκολικό καρκίνωμα, όχι όμως σε όλα τα κύτταρα. Έχουν ισχυρή αντικαρκινική και χημειοπροληπτική δράση έναντι διαφορετικών καρκίνων τόσο σε κυτταροκαλλιέργεια όσο και σε ζωικά μοντέλα. (Kaur et al. 2008) Αναφορικά έχουν γίνει μελέτες και έχουν δείξει ότι η πρόσληψη διατητικών ινών κόκκινων σταφυλιών (GADF) μπορεί δυναμικά να μειώσει την απόπτωση του βλεννογόνου παχέους εντέρου σε αρουραίους. (Lpez-Oliva et al. 2010). Η πιθανή χρήση εκχυλισμάτων φλοιού και σπόρων σταφυλιού στην πρόληψη του καρκίνου έχει μεγάλες δυνατότητες, αλλά απαιτείται περαιτέρω έρευνα σε αυτό το συναρπαστικό πεδίο για να μπορέσουν να εφαρμοστούν, διότι οι περισσότερες διαθέσιμες αναφορές εστιάζουν στις in vitro δραστηριότητες και μηχανισμούς τους.

➤ **Επαναχρησιμοποίηση CO₂ αλκοολικής ζύμωσης**

Όλες οι βιομηχανικές δραστηριότητες εκπέμπουν διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα επιβαρύνοντας το περιβάλλον καθημερινά. Σε μια οινοποιητική εγκατάσταση εκπέμπεται εξτρά διοξείδιο του άνθρακα κατά την αλκοολική ζύμωση. Επί δεκαετίες τώρα είναι γνωστό ότι γίνεται να δεσμευτεί αυτό το διοξείδιο, αλλά οι οινοπαραγωγοί λόγω υψηλού κόστους δεν το επιχειρούν. Ένα Γαλλικό οινοποιείο επιχειρεί το 2022 να δοκιμάσει τη σύλληψη του διοξειδίου του άνθρακα της αλκοολικής ζύμωσης με αγωγούς από ανοξείδωτο χάλυβα στις δεξαμενές για να οδηγήσουν το δεσμευμένο CO₂ σε έναν συμπιεστή διοξειδίου του άνθρακα έξω από το οινοποιείο. Τα υδραυλικά είναι απλή και χαμηλή επένδυση. Το κόστος των υδραυλικών εγκαταστάσεων από ανοξείδωτο χάλυβα και PVC ήταν 24.000 ευρώ για το οινοποιείο με 29 δεξαμενές. Ένας εύκαμπτος σωλήνας είναι προσαρτημένος στο καπάκι στην κορυφή κάθε δεξαμενής, όπου τουλάχιστον 30 εκατοστά του σωλήνα πρέπει να στερεωθούν σε γωνία 45-90° έτσι ώστε το συμπυκνωμένο νερό και το οινόπνευμα να τρέχουν πίσω στη δεξαμενή. Ο εύκαμπτος σωλήνας από κάθε δεξαμενή συνδέεται σε μια κεντρική γραμμή, η οποία είναι από ανοξείδωτο χάλυβα ή PVC. Η κεντρική γραμμή περνά μέσα από τον τοίχο και οδηγεί σε μια περιοχή έξω. Η εξωτερική τοποθέτηση θα πρέπει να έχει περίπου 3*3 μέτρα χώρο για να περιέχει τον συμπιεστή και τον εξοπλισμό δέσμευσης άνθρακα. Το μπουκάλι των 575 γραμμαρίων του οινοποιείου είναι υπεύθυνο για περίπου 0,75 κιλά CO₂ και 1 εκατόλιτρο κρασί με 13,5% δυναμικό αλκοόλ παράγει 11,5 κιλά CO₂. Μελλοντικά για την καλύτερη λειτουργία της εγκατάστασης θα απαιτούσε αγωγούς γύρω από τις αμπελοουργικές περιοχές, ώστε να μεταφέρουν το συμπιεσμένο διοξείδιο του άνθρακα σε μία κεντρική εγκατάσταση ανακύκλωσης άνθρακα, όπου θα παράγονται βιοκαύσιμα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Εάν εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα το παραπάνω σχέδιο, έχει τη δυνατότητα να μετατρέψει τα οινοποιία σε βιομηχανίες αρνητικών εκπομπών CO₂. (Seysse, 2021)



Εικόνα 12 Σχεδιάγραμμα εγκατάστασης για την επαναχρησιμοποίηση του CO₂ απευθείας από τις δεξαμενές (Seysse, 2021)

➤ **Παραγωγή ενδυμάτων και υποδημάτων από υπολείμματα οινοποίησης**

Είναι ήδη γνωστή η ευαισθητοποίηση των βιομηχανιών ένδυσης και υπόδησης, όπου λανσάρουν κολεξιόν με περιβαλλοντική ενσυναίσθηση χρησιμοποιώντας ανακυκλωμένο πλαστικό και βαμβάκι για την παραγωγή τους. Πλέον έχουν αρχίσει να αναδύονται τεχνικές που αξιοποιούν γεωργικά υπολείμματα. Συγκεκριμένα η Βρετανική εταιρεία το 2020 κυκλοφόρησε την καινούργια σειρά δερμάτινων παπουτσιών, όπου το δέρμα αποτελείται από μίσχους, φλοιό και σπόρους σταφυλιού ως υποπροϊόντα από τη διαδικασία της οινοποίησης, η σόλα από ανακυκλωμένο καουτσούκ, τα κορδόνια από ανακυκλωμένο βαμβάκι και κόλλα με βάση το νερό. Παράγονται στην Πορτογαλία από υπολείμματα βιομηχανιών της Ιταλίας και το κάθε ζευγάρι κοστίζει 210€ και όπως έχει αναφέρει η εταιρεία έχουν δείξει ήδη μεγάλο ενδιαφέρον παγκοσμίως γνωστοί καλλιτέχνες. (Ho, 2020)

Επιπλέον γνωστή Σουηδική εταιρεία ούχων έκανε συνεργασία με Ιταλική startup εταιρεία βιοϋλικών, ώστε να λανσάρει στη νέα της σειρά Conscious δερμάτινα παπούτσια και τσάντες από βιολογικό δέρμα από υπολείμματα σταφυλιών. Μία κίνηση όπου ενισχύει πιο βιώσιμες λύσεις μόδας. (Ho, GreenQueen, 2020)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό αμπέλου και κρασιού ο κλάδος της οινοποιίας είναι συνεχώς αυξανόμενος. Μια τόσο μεγάλη παραγωγή είναι αναμενόμενο να παράγει και τεράστιες ποσότητες υπολειμμάτων. Η νομοθεσία περί απόρριψης αποβλήτων στο περιβάλλον γίνεται όλο και πιο αυστηρή λόγω της ανεύθυνης συμπεριφοράς οινοπαραγωγών και της ανεξέλεγκτης μόλυνσης του περιβάλλοντος. Συνεπώς είναι επιτακτική ανάγκη η αξιοποίηση των υπολειμμάτων οινοποιίας και η ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας. Οι τομείς που μπορούν να αξιοποιηθούν είναι πολυπληθείς. Στη γεωργία έχουμε κυρίως την παραγωγή κομπόστ από στέμφυλα λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους, όπου μπορούν να εφαρμοστούν απευθείας στους αμπελώνες, ενώ στην κτηνοτροφία παράγεται καλής ποιότητας ζωοτροφή από στέμφυλα όπου στην περίπτωση των αγελάδων έχει αποδειχθεί ότι μειώνουν τις εκπομπές μεθανίου. Προσπάθειες έγιναν επίσης για την αξιολόγηση της φυτοτοξικής και εντομοκτόνου δράση εκχυλίσματος αμπελοβλαστών, που με περαιτέρω μελέτη για ευρεία εφαρμογή θα μπορούσαν να παρασκευαστούν σκευάσματα για την ενίσχυση της βιολογικής γεωργίας και της ολοκληρωμένης αντιμετώπισης εντόμων και ζιζανίων. Τα υποπροϊόντα οινοποιίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προστασία του περιβάλλοντος και την αποφυγή της περαιτέρω μόλυνσής του. Τέτοιες εφαρμογές είναι η χρήση τους για την παρασκευή βιοκαυσίμων όπως είναι η παρασκευή βιοαιθανόλης από στέμφυλα και βλαστούς σταφυλιών, όπως και η παρασκευή pellets από μίσχους σταφυλιών. Επιπλέον έγιναν προσπάθειες για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα με τη χρήση μίσχων αμπέλου, όπως επίσης και η παρασκευή ενεργού άνθρακα από υπολείμματα μίσχων σταφυλιού, με τη χημική ενεργοποίηση να δίνει ελπιδοφόρα αποτελέσματα για εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα. Πέραν αυτών η καλλυντική και φαρμακευτική βιομηχανία είναι ένας αναδυόμενος κλάδος, όπου πραγματοποιούνται συνεχώς μελέτες και εφευρίσκονται νέοι τρόποι αξιοποίησης των υποπροϊόντων οινοποιίας με μεγάλη επιτυχία. Μεγάλο ενδιαφέρον φαίνεται να υπάρχει στο έλαιο των σπόρων για την υγεία του ανθρώπου λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε προανθοκυανιδίνες. Χρησιμοποιείται κυρίως σαν συστατικό σε συμπληρώματα διατροφής έχοντας αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώδη. Σήμερα πλέον έχει αποδειχθεί η ηπατοπροστατευτική δράση των φύλλων της αμπέλου σε μοντέλα οξείας ηπατικής βλάβης σε αρουραίους, γεγονός που με περαιτέρω μελέτη θα μπορούσε να εφαρμοστεί στον άνθρωπο για την πρόσληψη και την επικουρική θεραπεία ασθενειών του ήπατος. Ο τελευταίος κλάδος που αξιοποιούνται τα υποπροϊόντα της οινοποιίας, είναι αυτός των τροφίμων, όπου χρησιμοποιούνται

κυρίως ως συντηρητικά, λόγω των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων τους, αποτρέποντας την οξείδωση των λιπιδίων και παρατείνοντας έτσι τη ζωή των τροφίμων όπως είναι τα κατεψυγμένα κρέατα και ψάρια. Επιπλέον τα υποπροϊόντα οινοποίησης, όπως είναι οι οινολάσπες και τα στέμφυλα, χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τασενεργών ουσιών, γαλακτικού οξέος και πουλουλάνης σαν υποστρώματα, γεγονός που μειώνει αρκετά το κόστος παρασκευής τους μιας και τα πρότυπα υποστρώματα είναι αρκετά ακριβά. Φαίνεται συνεπώς πως ο κλάδος της οινοποίησης είναι ένας αρκετά υποσχόμενος τομέας για την αξιοποίηση των υπολειμμάτων και την ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας. Κάποιες επιπλέον εφαρμογές που στο μέλλον ίσως εφαρμόζονται σε μεγαλύτερη κλίμακα είναι η χρήση εκχυλισμάτων σπόρων στην πρόληψη και την επικουρική θεραπεία του καρκίνου. Ακόμη είναι στη μόδα ενδύματα και υποδήματα από ανακύκλωσιμα υλικά. Τέλος ένα τεράστιο πρόβλημα των βιομηχανιών είναι το αποτύπωμα του άνθρακα το οποίο στις βιομηχανίες παραγωγής οίνου θα μπορούσε να μειωθεί δραματικά με την ανακύκλωση του παραγόμενου CO₂ απευθείας από τις δεξαμενές ωρίμανσης των κρασιών. Προφανώς και όγκος των υπολειμμάτων οινοποίησης είναι τεράστιος, άρα έμμεσα και το κέρδος από την αξιοποίηση τους είναι μεγάλο. Αρχικά ενισχύεται η κυκλική οικονομία, προστατεύεται το περιβάλλον και μειώνεται το κόστος επεξεργασίας αποβλήτων. Σε δεύτερη φάση υπάρχει η δημιουργία νέων καινοτόμων προϊόντων που αυτά με τη σειρά τους αποφέρουν κέρδος σε άλλες εταιρείες, εκτείνοντας τον κύκλο συνεργατών της επιχείρησης. Έτσι ενισχύεται το brand name της επιχείρησης δημιουργώντας ένα οικολογικό προφίλ φιλικό προς το περιβάλλον, κερδίζοντας περισσότερους καταναλωτές που πλέον στρέφονται σε τέτοιες επιχειρήσεις. Άρα έμμεσα επέρχεται οι αύξηση των πωλέσεων και των κερδών και η επέκταση της επιχείρησης. Ένα τέτοιο ανερχόμενο παράδειγμα ελληνικής εταιρείας είναι η Agrovision που από το 2020 προσπαθεί να φτάσει το προϊόν της να έχει κάποια στιγμή στο μέλλον μηδενικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Μία τέτοια περίπτωση θα πρέπει να ευαισθητοποιήσει και άλλες παρόμοιες εταιρείες να ασπαστούν το έργο τους, ώστε να ενισχυθούν οι μελέτες για την αξιοποίηση των υπολειμμάτων οινοποίησης και να καταφέρουν και άλλες εταιρείες να μειώσουν το τελικό περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα ενισχύοντας την κυκλική οικονομία και προστατεύοντας το περιβάλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Arvanitoyannis, Ioannis S., Demetrios Ladas, and Athanasios Mavromatis. 2008. "Wine Waste Management: Treatment Methods and Potential Uses of Treated Waste." In *Waste Management for the Food Industries*,.
- Bertran, E., X. Sort, M. Soliva, and I. Trillas. 2004. "Composting Winery Waste: Sludges and Grape Stalks." *Bioresource Technology* 95(2).
- Bridle, P., and C. F. Timberlake. 1997. "Anthocyanins as Natural Food Colours - Selected Aspects." *Food Chemistry* 58(1–2).
- Bustos, Guadalupe, Ana Belén Moldes, José Manuel Cruz, and José Manuel Domínguez. 2004. "Formulation of Low-Cost Fermentative Media for Lactic Acid Production with *Lactobacillus Rhamnosus* Using Vinification Lees as Nutrients." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52(4).
- Cheng, Vern Jou et al. 2012. "Effect of Extraction Solvent, Waste Fraction and Grape Variety on the Antimicrobial and Antioxidant Activities of Extracts from Wine Residue from Cool Climate." *Food Chemistry* 134(1).
- Corbin, Kendall R. et al. 2015. "Grape Marc as a Source of Carbohydrates for Bioethanol: Chemical Composition, Pre-Treatment and Saccharification." *Bioresource Technology* 193.
- Dávila, Izaskun et al. 2017. "The Biorefinery Concept for the Industrial Valorization of Grape Processing By-Products." In *Handbook of Grape Processing By-Products: Sustainable Solutions*,.
- Deiana, A. C. et al. 2009. "Use of Grape Stalk, a Waste of the Viticulture Industry, to Obtain Activated Carbon." *Journal of Hazardous Materials* 172(1).
- Devesa-Rey, R. et al. 2011. "Valorization of Winery Waste vs. the Costs of Not Recycling." *Waste Management* 31(11).
- Domínguez, Jorge, Hugo Martínez-Cordeiro, Marta Álvarez-Casas, and Marta Lores. 2014. "Vermicomposting Grape Marc Yields High Quality Organic Biofertiliser and Bioactive Polyphenols." *Waste Management and Research* 32(12).
- Domínguez, Jorge, Juan C. Sanchez-Hernandez, and Marta Lores. 2017. "Vermicomposting of Winemaking By-Products." In *Handbook of Grape Processing By-Products: Sustainable Solutions*,.
- Drosou, Christina et al. 2015. "A Comparative Study on Different Extraction Techniques to Recover Red Grape Pomace Polyphenols from Vinification Byproducts." *Industrial Crops and Products* 75.
- Dwyer, Kyle, Farah Hosseinian, and Michel Rod. 2014. "The Market Potential of Grape Waste Alternatives." *Journal of Food Research* 3(2).
- Emmulo, Emanuela, Brunella Ceccantoni, Andrea Bellincontro, and Fabio Mencarelli. 2021. "Use of Water and Ethanol Extracts from Wine Grape Seed Pomace to Prepare an Antioxidant Toothpaste." *Journal of the Science of Food and Agriculture* 101(14).

- Fiori, L. 2007. "Grape Seed Oil Supercritical Extraction Kinetic and Solubility Data: Critical Approach and Modeling." *Journal of Supercritical Fluids* 43(1).
- Galanakis, Charis M. 2017. Handbook of Grape Processing By-Products: Sustainable Solutions *Handbook of Grape Processing By-Products: Sustainable Solutions*.
- González-Centeno, M. R. et al. 2010. "Physico-Chemical Properties of Cell Wall Materials Obtained from Ten Grape Varieties and Their Byproducts: Grape Pomaces and Stems." *LWT - Food Science and Technology* 43(10).
- Guerrero, Raúl F., and Emma Cantos-Villar. 2015. "Demonstrating the Efficiency of Sulphur Dioxide Replacements in Wine: A Parameter Review." *Trends in Food Science and Technology* 42(1).
- Hoss, Israa et al. 2021. "Valorization of Wine- making By- products' Extracts in Cosmetics." *Cosmetics* 8(4).
- De Iseppi, Alberto et al. 2021. "Red and White Wine Lees as a Novel Source of Emulsifiers and Foaming Agents." *LWT* 152.
- Israilides, Cleanthes, Alan Smith, Bernard Scanlon, and Christian Barnett. 1999. "Pullulan from Agro-Industrial Wastes." *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews* 16(1).
- Kalli, Efsthathia et al. 2018. "Novel Application and Industrial Exploitation of Winery By-Products." *Bioresources and Bioprocessing* 5(1).
- Kaur, Manjinder, Reinuka Mandair, Rajesh Agarwal, and Chapla Agarwal. 2008. "Grape Seed Extract Induces Cell Cycle Arrest and Apoptosis in Human Colon Carcinoma Cells." In *Nutrition and Cancer*.
- Kennedy, James. 2002. "Understanding Grape Berry Development | Practical Winery & Vineyard Journal." *Practical Winery & Vineyard Journal*.
- Kennedy, M., and D. Krouse. 1999. "Strategies for Improving Fermentation Medium Performance: A Review." *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 23(6): 456–75.
- Lorenzo, Cándida et al. 2008. "Differentiation of Co-Winemaking Wines by Their Aroma Composition." *European Food Research and Technology* 227(3).
- Lorenzo, José M., Jorge Sineiro, Isabel R. Amado, and Daniel Franco. 2014. "Influence of Natural Extracts on the Shelf Life of Modified Atmosphere-Packaged Pork Patties." *Meat Science* 96(1).
- Lpez-Oliva, Mara Elvira, Angel Agis-Torres, Isabel Goñi, and Emilia Muñoz-Martnez. 2010. "Grape Antioxidant Dietary Fibre Reduced Apoptosis and Induced a Pro-Reducing Shift in the Glutathione Redox State of the Rat Proximal Colonic Mucosa." *British Journal of Nutrition* 103(8).
- Lucas, Marco S., José A. Peres, and Gianluca Li Puma. 2010. "Treatment of Winery Wastewater by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a Pilot-Scale Bubble Column Reactor and Process Economics." *Separation and Purification Technology* 72(3).
- Malindretos, George, Konstantinos Tsiboukas, and Sofia Argyropoulou-Konstantaki. 2016.

- “Sustainable Wine Supply Chain and Entrepreneurship. The Exploitation of by-Products in a Waste Management Process.” *International Journal of Business Science and Applied Management* 11(2Special Issue).
- Manca, Maria Letizia et al. 2019. “Phytocomplexes Extracted from Grape Seeds and Stalks Delivered in Phospholipid Vesicles Tailored for the Treatment of Skin Damages.” *Industrial Crops and Products* 128.
- Matos, Melanie S. et al. 2019. “Polyphenol-Rich Extracts Obtained from Winemakingwaste Streams as Natural Ingredients with Cosmeceutical Potential.” *Antioxidants* 8(9).
- Moate, P. J. et al. 2014. “Grape Marc Reduces Methane Emissions When Fed to Dairy Cows.” *Journal of Dairy Science* 97(8).
- Morel-Salmi, Cécile, Audrey Julia, Claire Vigor, and Joseph Vercauteren. 2014. “A Huge PVDF Adsorption Difference between Resveratrol and ϵ -Viniferin Allows to Quantitatively Purify Them and to Assess Their Anti-Tyrosinase Property.” *Chromatographia* 77(13–14).
- Oliveira, Margarida, and Elizabeth Duarte. 2015. “Winery Wastewater Treatment: Evaluation of the Air Micro-Bubble Bioreactor Performance.” In *Toward a Sustainable Wine Industry: Green Enology Research*.
- Orhan, Didem Deliorman, Nilüfer Orhan, Ender Ergun, and Fatma Ergun. 2007. “Hepatoprotective Effect of *Vitis Vinifera* L. Leaves on Carbon Tetrachloride-Induced Acute Liver Damage in Rats.” *Journal of Ethnopharmacology* 112(1).
- Pastrana-Bonilla, Eduardo, Casimir C. Akoh, Subramani Sellappan, and Gerard Krewer. 2003. “Phenolic Content and Antioxidant Capacity of Muscadine Grapes.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(18).
- Pazos, Manuel, José Manuel Gallardo, Josep Lluís Torres, and Isabel Medina. 2005. “Activity of Grape Polyphenols as Inhibitors of the Oxidation of Fish Lipids and Frozen Fish Muscle.” *Food Chemistry* 92(3).
- Pinelo, Manuel, Anis Arnous, and Anne S. Meyer. 2006. “Upgrading of Grape Skins: Significance of Plant Cell-Wall Structural Components and Extraction Techniques for Phenol Release.” *Trends in Food Science and Technology* 17(11).
- Prozil, S O et al. 2014. “Evaluation of Grape Stalks as a Feedstock for Pellets Production.” In *13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*.
- Raposo, Rafaela et al. 2018. “Sulfur Free Red Wines through the Use of Grapevine Shoots: Impact on the Wine Quality.” *Food Chemistry* 243.
- Rivera, Oscar Manuel Portilla, Ana Belén Moldes, Ana María Torrado, and José Manuel Domínguez. 2007. “Lactic Acid and Biosurfactants Production from Hydrolyzed Distilled Grape Marc.” *Process Biochemistry* 42(6).
- Rodríguez, L. A. et al. 2010. “Bioethanol Production from Grape and Sugar Beet Pomaces by Solid-State Fermentation.” *International Journal of Hydrogen Energy* 35(11).
- Salehi, Bahare et al. 2018. “Resveratrol: A Double-Edged Sword in Health Benefits.” *Biomedicines* 6(3).

- Sánchez-Gómez, R., R. Sánchez-Vioque, et al. 2017. "A Potential Use of Vine-Shoot Wastes: The Antioxidant, Antifeedant and Phytotoxic Activities of Their Aqueous Extracts." *Industrial Crops and Products* 97.
- Sánchez-Gómez, R., A. Zalacain, et al. 2017. "Moscatel Vine-Shoot Extracts as a Grapevine Biostimulant to Enhance Wine Quality." *Food Research International* 98.
- Santos, Cátia et al. 2014. "Winery Wastewater Treatment by Combination of *Cryptococcus Laurentii* and Fenton's Reagent." *Chemosphere* 117(1).
- Singh, Ram Sarup, Navpreet Kaur, and John F. Kennedy. 2019. "Pullulan Production from Agro-Industrial Waste and Its Applications in Food Industry: A Review." *Carbohydrate Polymers* 217.
- Soobrattee, M. A. et al. 2005. "Phenolics as Potential Antioxidant Therapeutic Agents: Mechanism and Actions." *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 579(1–2).
- Soto, María Luisa, Elena Falqué, and Herminia Domínguez. 2015. "Relevance of Natural Phenolics from Grape and Derivative Products in the Formulation of Cosmetics." *Cosmetics* 2(3).
- Spigno, Giorgia, Laura Marinoni, and Guillermo D. Garrido. 2017. "State of the Art in Grape Processing By-Products." In *Handbook of Grape Processing By-Products: Sustainable Solutions*,.
- Taranu, I. et al. 2018. "Assessment of the Effect of Grape Seed Cake Inclusion in the Diet of Healthy Fattening-Finishing Pigs." *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition* 102(1).
- Unusan, Nurhan. 2020. "Proanthocyanidins in Grape Seeds: An Updated Review of Their Health Benefits and Potential Uses in the Food Industry." *Journal of Functional Foods* 67.
- VALIENTE, C., E. ARRIGONI, R. M. ESTEBAN, and R. AMADO. 1995. "Grape Pomace as a Potential Food Fiber." *Journal of Food Science* 60(4).
- Vatai, Tünde, Mojca Škerget, and Željko Knez. 2009. "Extraction of Phenolic Compounds from Elder Berry and Different Grape Marc Varieties Using Organic Solvents and/or Supercritical Carbon Dioxide." *Journal of Food Engineering* 90(2).
- Villaescusa, Isabel et al. 2004. "Removal of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solutions by Grape Stalks Wastes." *Water Research* 38(4).
- Wen-Guang, L., Z. Xiao-Yu, W. Yong-Jie, and T. Xuan. 2001. "Anti-Inflammatory Effect and Mechanism of Proanthocyanidins from Grape Seeds." *Acta Pharmacologica Sinica* 22(12).
- Weseler, Antje R., and Aalt Bast. 2017. "Masquelier's Grape Seed Extract: From Basic Flavonoid Research to a Well-Characterized Food Supplement with Health Benefits." *Nutrition Journal* 16(1).
- Wittenauer, Judith et al. 2015. "Inhibitory Effects of Polyphenols from Grape Pomace Extract on Collagenase and Elastase Activity." *Fitoterapia* 101.

- Yang, Chenlu et al. 2021. "Processing Technologies, Phytochemical Constituents, and Biological Activities of Grape Seed Oil (GSO): A Review." *Trends in Food Science and Technology* 116.
- Zillich, O. V. et al. 2013. "Release and in Vitro Skin Permeation of Polyphenols from Cosmetic Emulsions." *International Journal of Cosmetic Science* 35(5).