



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑΣ & ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ & ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Προσδιορισμός της παρουσίας Ωχρατοξίνης Α (ΟΤΑ) σε ελληνικούς οίνους

Λαμπρινή Α. Ρούσση

Επιβλέπων καθηγητής:
Ευστάθιος Ζ. Πανάγου, Καθηγητής ΓΠΑ

ΑΘΗΝΑ
2024

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑΣ & ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Προσδιορισμός της παρουσίας Ωχρατοξίνης Α (ΟΤΑ) σε ελληνικούς οίνους

“Determination of the presence of Ochratoxin A (OTA) in Greek wines”

Λαμπρινή Α. Ρούσση

Εξεταστική Επιτροπή:

Ευστάθιος Πανάγου, Καθηγητής ΓΠΑ (επιβλέπων)

Σταματίνα Καλλίθρακα, Καθηγήτρια ΓΠΑ

Παντελής Νατσκούλης, Κύριος Ερευνητής ΕΛΓΟ-ΔΗΜΗΤΡΑ

Προσδιορισμός της παρουσίας Ωχρατοξίνης Α (ΟΤΑ) σε ελληνικούς οίνους

ΠΜΣ Επιστήμη & Τεχνολογία Τροφίμων
Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου
Εργαστήριο Μικροβιολογίας & Βιοτεχνολογίας Τροφίμων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Ωχρατοξίνη Α (ΟΤΑ) είναι ένας δευτερογενής μεταβολίτης που παράγεται από μύκητες των γενών *Aspergillus* και *Penicillium*, κυρίως από τον *Aspergillus carbonarius*, οι οποίοι μπορούν να αναπτυχθούν σε τρόφιμα και ποτά κατά τη διάρκεια της παραγωγής ή της αποθήκευσης. Η παρουσία της ΟΤΑ στους οίνους αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία, καθώς έχει χαρακτηριστεί ως πιθανώς καρκινογόνος για τον άνθρωπο από τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC)

Στόχος της μελέτης ήταν η ανάλυση μιας ευρείας ποικιλίας δειγμάτων οίνου από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, με σκοπό την ανίχνευση της ΟΤΑ και την αξιολόγηση των επιπέδων συγκέντρωσής της. Αναλύθηκαν δείγματα διαφορετικού τύπου ξηρού οίνου (λευκοί και ερυθροί), προερχόμενα από διάφορες περιοχές της Ελλάδας (Βόρεια Ελλάδα, Στερεά Ελλάδα, Πελοπόννησος, νησιά Αιγαίου και Κρήτη). Επιλέχθηκαν να εξεταστούν οίνοι που προέρχονται από ελληνικές (Ξινόμαυρο και Ασύρτικο) και διεθνείς (Syrah και Sauvignon blanc) ποικιλίες που παρήχθησαν από το 2020 και μετά.

Για την εκτέλεση της μελέτης χρησιμοποιήθηκε ένα τροποποιημένο πρωτόκολλο εκχύλισης της μεθόδου QuEChERS, η οποία είναι μια σύγχρονη τεχνική προετοιμασίας δειγμάτων που χαρακτηρίζεται από την υψηλή της αποδοτικότητα και την ευκολία χρήσης της. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) με ανιχνευτή φθορισμού, μια μέθοδο που επιτρέπει την ακριβή και αξιόπιστη ποσοτικοποίηση της ΟΤΑ. Τα αποτελέσματα έδειξαν τη παρουσία ΟΤΑ στο 55% οίνων που αναλύθηκαν, με ορισμένα δείγματα να υπερβαίνουν τα επιτρεπόμενα όρια που έχουν τεθεί από την ευρωπαϊκή νομοθεσία για τους οίνους (2ppb). Συγκεκριμένα, σε περιοχές με υψηλές μέσες ετήσιες θερμοκρασίες ή υψηλά επίπεδα βροχοπτώσεων παρατηρήθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Τα αποτελέσματα της μελέτης υποδεικνύουν ότι είναι επιτακτική ανάγκη η συνεχιζόμενη παρακολούθηση και ο ενδεδειγμένος έλεγχος της παρουσίας της Ωχρατοξίνης Α στους οίνους, προκειμένου να διασφαλιστεί η ασφάλεια των καταναλωτών.

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική μελέτη διεξήχθη στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου με τίτλο “Shielding food safety and security by enabling the foresight of fungal spoilage and mycotoxins threats in the Mediterranean region under climate change conditions –

FunShield4Med” που χρηματοδοτείται από το πρόγραμμα Έρευνας & Καινοτομίας Horizon Europe (Αριθ. Συμβολαίου: 101079173).

Επιστημονική περιοχή: Μικροβιολογία Τροφίμων

Λέξεις Κλειδιά: Ωχρατοξίνη Α, QuEChERS, υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), οίνος.

Determination of the presence Of Ochratoxin A (OTA) in Greek wines

*MSc Food Science & Technology
Department of Food Science & Human Nutrition
Laboratory of Microbiology & Biotechnology of Foods*

ABSTRACT

Ochratoxin A (OTA) is a secondary metabolite produced by fungi of the genera *Aspergillus* and *Penicillium*, primarily *Aspergillus carbonarius*, which can grow in food commodities during production and storage. The presence of OTA in wines poses a serious risk to public health, as it has been classified as a possible human carcinogen for humans by the International Agency for Research on Cancer (IARC).

The aim of the study was to analyze a wide variety of wine samples from different regions of Greece to detect OTA and assess its concentration levels. Samples of different types of dry wine (white and red) originating from various regions of Greece (Northern Greece, Central Greece, Peloponnese, Aegean Islands, and Crete) were analyzed. Wines from the Greek varieties (Xinomavro and Assyrtiko) and international varieties (Syrah and Sauvignon Blanc) produced from 2020 onwards were selected for analysis.

To implement the study, a modified extraction protocol of the QuEChERS method was used, which is a modern sample preparation technique characterized by its high efficiency and ease of use. The samples were subjected to high-performance liquid chromatography (HPLC) analysis with a fluorescence detector, which allowed the accurate and reliable quantification of OTA. The results showed the presence of OTA in 55% of the wines analyzed, with some samples exceeding the allowable limits set by the European legislation for wines (2 ppb). Specifically, higher OTA concentrations were observed in regions with high average annual temperatures or high levels of rainfall. The findings indicate that ongoing monitoring and thorough control of the presence of Ochratoxin A in wines are imperative to ensure consumer safety.

This thesis was conducted within the framework of the research project entitled “Shielding food safety and security by enabling the foresight of fungal spoilage and mycotoxins threats in the Mediterranean region under climate change conditions – FunShield4Med” financed from the Horizon Europe Research and Innovation Programme (GA 101079173).

Scientific area: Food Microbiology

Keywords: Ochratoxin A, QuEChERS, high-performance liquid chromatography (HPLC), wine

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μικροβιολογίας και Βιοτεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου του ΓΠΑ, στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Τροφίμων» και στην ειδίκευση «Συστήματα Διαχείρισης Ποιότητας και Ασφάλειας Τροφίμων».

Με το πέρας της εργασίας θα ήθελα να απευθύνω θερμές ευχαριστίες σε όσους συνετέλεσαν στην επιτυχή διεξαγωγή της. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευστάθιο Πανάγου για την εμπιστοσύνη του στην ανάθεση του θέματος καθώς και τις συμβουλές που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια της εργασίας μου.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Σταματίνα Καλλίθρακα του Εργαστηρίου Οινολογίας και Αλκοολούχων Ποτών για τη συμμετοχή της στη τριμελή επιτροπή αξιολόγησης και για τον χρόνο που διέθεσε κατά την περάτωση της εργασίας μου.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον Δρ. Παντελή Νατσκούλη, Κύριο Ερευνητή του Ινστιτούτου Τεχνολογίας Αγροτικών Προϊόντων του ΕΛ.Γ.Ο.-ΔΗΜΗΤΡΑ για την συμμετοχή στη τριμελή επιτροπή αξιολόγησης καθώς και στην καθοδήγηση που μου παρείχε.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτριο Μηλιόρδο για τις συμβουλές και την καθοδήγηση από την αρχή της πειραματικής διαδικασίας καθώς και για την άριστη συνεργασία μας.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Νίκη Προξενιά μέλος ΕΔΠ του Εργαστηρίου Οινολογίας και Αλκοολούχων Ποτών για τις συμβουλές και τη βοήθεια που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της πτυχιακής μου μελέτης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και προ πάντων κατανόηση και ανοχή σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Με την άδειά μου, η παρούσα εργασία ελέγχθηκε από την Εξεταστική Επιτροπή μέσα από λογισμικό ανίχνευσης λογοκλοπής που διαθέτει το ΓΠΑ και διασταυρώθηκε η εγκυρότητα και η πρωτοτυπία της.

Πίνακας περιεχομένων

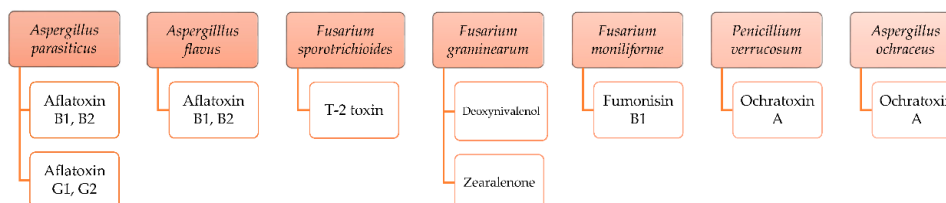
ΜΕΡΟΣ Α: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
1. ΜΥΚΟΤΟΞΙΝΕΣ	8
2. ΩΧΡΑΤΟΞΙΝΕΣ	9
2.1 Ωχρατοξίνη Α.....	9
2.2 Νομοθετικό πλαίσιο στα τρόφιμα.....	11
2.3 Ωχρατοξίνη Α και οίνοι.....	14
2.3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την παρουσία ΟΤΑ.....	14
2.4 Παρουσία ΟΤΑ κατά τη διαδικασία οινοποίησης.....	16
2.5 Τεχνικές εξυγίανσης οίνου.....	19
2.6 Δεδομένα επιμόλυνσης οίνων με ΟΤΑ.....	21
3. QUECHERS	24
4. ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΟΙΝΟΥ	26
4.1 Sauvignon Blanc.....	26
4.2 Ασύρτικο.....	26
4.3 Syrah.....	27
4.4 Ξινόμαυρο.....	28
ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	30
1.1 Υλικά και εξοπλισμός εργαστηρίου.....	30
1.1.1 Χημικές ενώσεις – Πρώτες ύλες.....	30
1.1.2 Εργαστηριακός Εξοπλισμός.....	30
1.2 Προέλευση δειγμάτων.....	31
1.3 Κλίμα της Ελλάδας.....	31
1.4 Εκχύλιση Ωχρατοξίνης Α με τη μέθοδο QuEChERS.....	31
1.5 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων.....	32
1.6 Ανίχνευση ΟΤΑ μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC).....	32
1.7 Επικύρωση της μεθόδου.....	33
1.8 Κλασικές αναλύσεις οίνου.....	34
1.9 Στατιστική επεξεργασία δεδομένων.....	34
2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	35
2.1 Κλασικές αναλύσεις οίνου.....	35
2.2 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών.....	44
3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	46
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	48
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	54

ΜΕΡΟΣ Α: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΜΥΚΟΤΟΞΙΝΕΣ

Ο όρος μυκοτοξίνη είναι σύνθετη λέξη που προέρχεται από την ελληνική λέξη μύκητας και τη λατινική «toxicum» που σημαίνει δηλητήριο. Πρόκειται για προϊόντα δευτερογενούς μεταβολισμού ορισμένων μυκήτων, τα οποία παράγονται με το πέρας της εκθετικής φάσης της ανάπτυξης των μυκήτων (πρωτογενής μεταβολισμός). Αυτές παράγονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, ωστόσο αν και αποτελούν δευτερογενείς μεταβολίτες των μυκήτων, δεν έχει αποδειχθεί να φέρουν κανένα σημαντικό ρόλο για την ανάπτυξη αυτών (Awuchi et al., 2021). Η έκθεση του ανθρώπου στις μυκοτοξίνες μπορεί να γίνει είτε μέσω κατανάλωσης τροφίμων φυτικής προέλευσης ή ζωικής προέλευσης προϊόντων. Χημικά χαρακτηρίζονται ως ετεροκυκλικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους με διάφορες χημικές δομές και βιολογικές δραστηριότητες. Συνήθως, δημιουργούνται από μύκητες των γενών *Aspergillus*, *Penicillium*, και *Fusarium* (Gajęcki et al., 2020; Rai et al., 2019). Η ανάπτυξη των μυκήτων στις τροφές και τις ζωοτροφές μπορεί να γίνει κατά το στάδιο της παραγωγής, της επεξεργασίας, της μεταφοράς ή της αποθήκευσης της τροφής. Η παρουσία μυκοτοξινών στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες συμπεριλαμβανομένων των φυτικών ειδών και της ποικιλίας, της περιοχής, της θερμοκρασίας, της υγρασίας, της βλάβης από έντομα, των συνθηκών αποθήκευσης και των γεωργικών πρακτικών (Reisinger et al., 2019). Οι μυκοτοξίνες συνήθως ανιχνεύονται σε φυτικά προϊόντα όπως σιτηρά, ξηροί καρποί, καφές, κακάο, φρούτα και παράγωγα τους όπως χυμοί, κρασί, και μύρα. Φαίνεται όμως, να ταυτοποιούνται και σε προϊόντα ζωικής προέλευσης όπως το γάλα και το κρέας (Muaz et al., 2021).

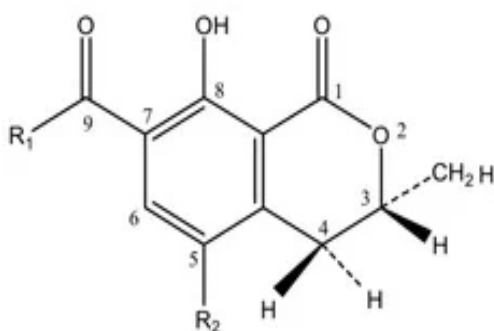
Πολλές μυκοτοξίνες έχουν χαρακτηριστεί, ωστόσο οι πιο σημαντικές για την ασφάλεια τροφίμων και ζωοτροφών φαίνεται να είναι οι αφλατοξίνες (B1, B2, G1, G2, M1), η ωχρατοξίνη A, η τριχοθεσίνη (T-2), οι φουμονισίνες, η δεοξυनिβαλενόλη, η ζεαραλενόνη και πατουλίνη. Ο άνθρωπος μπορεί να επιβαρυνθεί με μυκοτοξίνες από μολυσμένη με μύκητες τροφή με αποτελέσματα που μπορεί να είναι οξεία τοξίκωση ή χρόνιες ασθένειες. Οι περισσότερες από τις μυκοτοξίνες φαίνεται να έχουν καρκινογόνο δράση κυρίως οι αφλατοξίνες και η ωχρατοξίνη A (Awuchi et al., 2021; Kępińska-Pacelik et al., 2021).



Εικόνα 1: Είδη μυκητών και μυκοτοξίνες που παράγουν

2. ΩΧΡΑΤΟΞΙΝΕΣ

Οι ωχρατοξίνες είναι δευτερογενείς μεταβολίτες μυκήτων που προέρχονται κυρίως από τα είδη *Aspergillus* και *Penicillium* που μολύνουν τις καλλιέργειες. Οι ωχρατοξίνες που συναντώνται πιο συχνά είναι οι ωχρατοξίνη Α (ΟΤΑ), ωχρατοξίνη Β (ΟΤΒ), ωχρατοξίνη C (ΟΤC). Χημικά, οι ωχρατοξίνες είναι ασθενή οργανικά οξέα που αποτελούνται από μια ομάδα διυδροϊσοκουμαρίνης (dihydroisocoumarin) που ενώνεται με πεπτιδικό δεσμό με μια L-Φαινυλαλανίνη. Οι τρεις μορφές έχουν μικρές δομικές διαφορές μεταξύ τους και σε αυτό οφείλεται η διαφορά στη τοξικότητά τους. Η ωχρατοξίνη Β (ΟΤΒ) είναι μια μη χλωριωμένη μορφή της ωχρατοξίνης Α (ΟΤΑ) και η ωχρατοξίνη C (ΟΤC) είναι ένας αιθυλεστέρας της ΟΤΑ. Με βάση δεδομένα πολλών μελετών δεν μπορεί να γίνει σαφής κατάταξη τοξικότητας των δομών, σε αυτό που όλες συγκλίνουν είναι πως η ΟΤΑ είναι η πιο τοξική μορφή. Για το γεγονός αυτό φαίνεται να οφείλεται το τμήμα ισοκουμαρίνης καθώς και η ομάδα καρβονυλίου λακτόνης η οποία συμβάλλει στην τοξικότητά (Samuel et al., 2021).



MOLECULE	R1	R2
Ochratoxin A	Phenylalanine	Cl
Ochratoxin B	Phenylalanine	H
Ochratoxin C	Ethyl-ester phenylalanine	Cl
Ochratoxin α	OH	Cl
Ochratoxin β	OH	H
Ochratoxin A methyl-ester	Methyl-ester phenylalanine	Cl
Ochratoxin B methyl-ester	Methyl-ester phenylalanine	H
Ochratoxin B ethyl-ester	Ethyl-ester phenylalanine	H

Εικόνα 2: Χημική δομή των κύριων μυκοτοξινών

2.1 Ωχρατοξίνη Α

Η ωχρατοξίνη Α περιγράφηκε για πρώτη φορά σε μια εργασία που δημοσιεύτηκε από τον Van der Merwe και τους συνεργάτες του (1965) αφού απομόνωσαν έναν νέο τοξικό μεταβολίτη από τον *Aspergillus ochraceus* (Van der Merwe et al. 1965). Άλλοι μύκητες ικανοί να παράγουν ΟΤΑ είναι: *Petromyces alliaceus* (Lai et al., 1970), *Aspergillus sulphureus* (Hesseltine et al., 1972), *Penicillium verrucosum* (Pitt, 1987), *A. niger* (Abarca et al., 1994), *A. carbonarius* (Téren et al., 1996), *P. nordicum* (Larsen et al., 2001), *A. lacticoffeatus* και *A. sclerotium* (Samson et al., 2004), *A. cretensis*, *A. flocculosus*, *A. pseudoelegans*, *A. roseoglobulosus*, *A. turbigensis*, *A. westerdijkiae*, *A. sulphurous*, *Neopetromyces muricatus* και *A. steynii* (Samson et al., 2003). Ωστόσο, η ΟΤΑ φαίνεται να παράγεται κυρίως από ορισμένα είδη *Aspergillus*, όπως *A. ochraceus*, *A. carbonarius*, *A. niger* καθώς επίσης και

από το μύκητα *Penicillium verrucosum*. (Amézqueta et al., 2012; Cabañes et al., 2010, 2018). Η ανάπτυξη των στελεχών αυτών φαίνεται να ευνοείται υπό ορισμένες συνθήκες όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξη οχρατοξίνης A.

	<i>P. verrucosum</i>	<i>A. ochraceus</i>	<i>A. carbonarius</i>	<i>A. niger</i>
Ελάχιστη θερμοκρασία	4–10 °C	5–10 °C	5–15 °C	10–15 °C
Μέγιστη θερμοκρασία	21–31 °C	30–40 °C	30–45 °C	35–41 °C
Άριστη θερμοκρασία	24–25 °C	20–35 °C	15–35 °C	15–35 °C
Ελάχιστη a_w	0.80–0.83	0.87–0.90	0.85–0.94	0.90–0.95
Άριστη a_w	0.95–0.99	0.95–0.99	0.95–0.99	0.95–0.99
Ελάχιστος χρόνος	7 d	3 d	2–5 d	3–7 d
Άριστος χρόνος	>14 d	9–21 d	10–15 d	5–30 d

Τέλος, η OTA φαίνεται να παρουσιάζει νεφροτοξικές, νευροτοξικές, τερατογόνες και ανοσοτοξικές ιδιότητες τόσο για τα ζώα όσο και για τον άνθρωπο και έχει ταξινομηθεί ως πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο (ομάδα 2B) από τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC).(26) Η πλήρης ονομασία της σύμφωνα με την IUPAC είναι (R)-N-[(5-chloro-3,4-dihydro-8-hydroxy-3-methyl-1-oxo-1H-2-benzopyran-7-yl)carbonyl]phenylalanine. Το μοριακό βάρος της OTA είναι 403,8 g/mol, και ο χημικός της τύπος είναι C₁₈H₁₈ClNO₆. Η δομή της περιλαμβάνει έναν δακτύλιο ισοκουμαρίνης, ο οποίος συνδέεται μέσω ενός πεπτιδικού δεσμού με τη φαινυλαλανίνη, ενώ φέρει και μία χλωρο-υποκατάσταση στον δακτύλιο. Η ύπαρξη μιας καρβοξυλικής ομάδας (–COOH) στον δακτύλιο ισοκουμαρίνης την καθιστά ασθενές οργανικό οξύ, με pK_a περίπου 7,1. Αυτό σημαίνει ότι σε φυσιολογικά pH μπορεί να βρίσκεται τόσο σε ιονισμένη όσο και σε μη ιονισμένη μορφή, κάτι που επηρεάζει τη σταθερότητά της και τη βιοδιαθεσιμότητά της. Επιπλέον, η OTA είναι διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες, όπως το ακετονιτρίλιο και η μεθανόλη, ενώ παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Αυτή η χημική σύνθεση της OTA ευθύνεται για την ανθεκτικότητά της στις συνθήκες επεξεργασίας τροφίμων, συμβάλλοντας στην ευρεία παρουσία της σε μολυσμένα τρόφιμα και καθιστώντας την έναν σοβαρό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία (Bayman et al., 2006). Η παρουσία OTA έχει επιβεβαιωθεί σε πληθώρα προϊόντων όπως τα δημητριακά και τα παράγωγα τους, τα

σταφύλια , το κρασί, η μπύρα, το κακάο, ο καφές και τα μπαχαρικά (Bellver Soto et al., 2014; Heussner et al., 2015).

Αναμφίβολα, η συμβολή της ΟΤΑ στη δημόσια υγεία απασχολεί τα τελευταία χρόνια. Η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) δημοσιοποίησε το 2020 την ανάλυση επικινδυνότητας της ΟΤΑ συμπεραίνοντας ότι παρουσιάζει γονοτοξικότητα τόσο *in vivo* όσο και *in vitro* χωρίς όμως να είναι σαφείς οι μηχανισμοί. Ακόμα, φαίνεται πως άμεσοι και έμμεσοι γονοδιοτοξικοί και μη τρόποι δράσης μπορούν να συμβάλλουν στο σχηματισμό όγκων. Ωστόσο, οι πρόσφατες μελέτες έχουν δημιουργήσει αβεβαιότητα για τον τρόπο δράσης της ΟΤΑ στη καρκινογένεση των νεφρών και πιθανώς ο κίνδυνος να υπερεκτιμάται (Schrenk et al., 2020).

2.2 Νομοθετικό πλαίσιο στα τρόφιμα

Η υψηλή τοξικότητα που παρουσιάζουν οι μυκοτοξίνες και η ανάγκη προστασίας της υγείας του ανθρώπου λόγω της έκθεσης του σε αυτές οδήγησαν τις κοινοτικές αρχές στη θέσπιση ορίων. Συγκεκριμένα, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) με τον κανονισμό 2023/915 ο οποίος τέθηκε σε ισχύ τον Μάιο 2023 ορίζει τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα για ορισμένες ουσίες που επιμολύνουν τα τρόφιμα και καταργεί τον υπάρχοντα κανονισμό (ΕΚ) 1881/2006. Τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα καθορίστηκαν σε αυστηρό επίπεδο το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή ορθών γεωργικών, αλιευτικών και μεταποιητικών πρακτικών και με συνεκτίμηση του κινδύνου που σχετίζεται με την κατανάλωση των τροφίμων. Όσον αφορά της παρουσία ωχρατοξίνης Α στο νέο κανονισμό θεσπίζονται σε κάποιες περιπτώσεις πιο χαμηλά όρια όπως στο στιγμιαίο καφέ με όριο 5μg/kg (10 μg/kg ΕΚ. 1881/2006) καθώς και στους φρυγμένους κόκκους στα 3μg/kg (5 μg/kg ΕΚ. 1881/2006). Το μέγιστο επιτρεπτό όριο για τους οίνους είναι 2μg/kg.

Σε παγκόσμιο επίπεδο έχουν εκδοθεί κώδικες από τον Codex Alimentarius με σκοπό την πρόληψη και τη μείωση των επιπέδων ωχρατοξίνης Α στον οίνο. (CAC/RCP 63-2007). Περιλαμβάνονται οδηγίες για την διαχείριση στο πρωτογενή τομέα, τη συγκομιδή αλλά και τη διαδικασία οινοποίησης.

Πίνακας 2: Μέγιστα επιτρεπτά όρια ΟΤΑ για τα προϊόντα αμπέλου (ΕΚ 2023/915).

Προϊόντα αμπέλου	Μέγιστο επιτρεπτό όριο µg/kg
Όινοσ και ποτά από ζύμωση φρούτων	2,0
Αρωματισμένοι οίνοι, αρωματισμένα ποτά με βάση τον οίνο και αρωματισμένα κοκτέιλ αμπελοοιλικών προϊόντων	2,0
Χυμός σταφυλιών, χυμός σταφυλιών από συμπύκνωμα, συμπυκνωμένος χυμός σταφυλιών, νέκταρ σταφυλιών, γλεύκος σταφυλιών και συμπυκνωμένο γλεύκος σταφυλιών, που διατίθενται στην αγορά για τον τελικό καταναλωτή	2,0
Σταφίδες (κορινθιακή, ξανθή σταφίδα και σουλτανίνα)	8,0

Ουσιαστικά Α	Μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο (μg/kg)
Αποξηραμένα φρούτα	
Σταφίδες (κορινθιακή, ξαυθή σταφίδα και σουλτανίνα) και αποξηραμένα σύκα	8,0
Άλλα αποξηραμένα φρούτα	2,0
Σιρόπι χουρμάδων	15
Φιστίκια που υπόκεινται σε διαλογή ή άλλη φυσική κατεργασία πριν από τη διάθεσή τους στην αγορά για τον τελικό καταναλωτή ή για χρήση ως συστατικό σε τρόφιμα	10,0
Φιστίκια που διατίθενται στην αγορά για τον τελικό καταναλωτή ή για χρήση ως συστατικό σε τρόφιμα	5,0
Αποξηραμένα βότανα	10,0
Ρίζες ζαζαράκης (αποξηραμένες) για χρήση σε αφενήματα βοτάνων	15
Ρίζες δενδρομολόχας (αποξηραμένες), ρίζες πικραλίδας (αποξηραμένες) και άνθη πορτοκαλιού (αποξηραμένα) για χρήση σε αφενήματα βοτάνων ή σε υποκατάστατα του καφέ	20
Σπόροι ηλίανθου, σπόροι κολοκύθας, σπόροι πεπονιού (καρπουζιού), σπόροι κάνναβης, σπόροι σόγιας	5,0
Μη μεταποιημένοι σπόροι δημητριακών	5,0
Προϊόντα που παράγονται από μη μεταποιημένους σπόρους δημητριακών και δημητριακά που διατίθενται στην αγορά για τον τελικό καταναλωτή, εκτός από τα προϊόντα που παρατίθενται στα σημεία 1.2.11, 1.2.12, 1.2.13, 1.2.23 και 1.2.24	3,0
Αρτοσκευάσματα, σνακ δημητριακών και δημητριακά για πρωινό	
προϊόντα που δεν περιέχουν ελαιόσπόρους , ξηρούς καρπούς ή αποξηραμένα φρούτα	2,0
προϊόντα που περιέχουν τουλάχιστον 20 % σταφίδες και/ή αποξηραμένα σύκα	4,0
άλλα προϊόντα που περιέχουν ελαιόσπόρους , ξηρούς καρπούς και/ή αποξηραμένα φρούτα	3,0
Μη αλκοολούχα ποτά βύνης	3,0
Γρανή σίτου που δεν διατίθεται στην αγορά για τον τελικό καταναλωτή	8,0
Φρυγμένοι κόκκοι καφέ και φρυγμένος και αλεσμένος καφές, εκτός από τα προϊόντα που παρατίθενται στο σημείο 1.2.15	3,0
Διαλυτός καφές (στιγμαίος καφές)	5,0
Σκόνη κακάου	3,0
Αποξηραμένα καρυκεύματα, εκτός από τα προϊόντα που παρατίθενται στο σημείο 1.2.18	15
Καρυκώματα (αποξηραμένοι καρποί, ολόκληροι ή αλεσμένοι, συμπεριλαμβανομένων του καρύδι , του καρύδι σε σκόνη, του καρύδι ή της πάπρικας)	20

Εικόνα 3: Επιτρεπόμενα νομοθετικά όρια για την παρουσία ΟΤΑ στα τρόφιμα (ΕΚ 2023/915)

2.3 Ωχρατοξίνη Α και οίνοι

Η κατανάλωση σταφυλιών αλλά και οίνου έχει συσχετιστεί με ευεργετικές επιδράσεις στην υγεία, λόγω της παρουσίας φαινολικών ενώσεων, οι οποίες έχουν αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις και βακτηριοκτόνες ιδιότητες και βοηθούν στην πρόληψη καρδιαγγειακών παθήσεων (Toaldo et al., 2015). Ωστόσο, οι μικροοργανισμοί που υπάρχουν στα σταφύλια, εκτός του ότι επηρεάζουν την υγεία των αμπελιών και είναι υπεύθυνοι για την υποβάθμιση τους, μπορούν επίσης να παράγουν τοξικές ενώσεις για τον άνθρωπο, όπως μυκοτοξίνες. Η πιο συχνά ανιχνεύσιμη μυκοτοξίνη είναι η ωχρατοξίνη Α. Είναι γνωστό πως η παρουσία ΟΤΑ στους οίνους σχετίζεται με τη μόλυνση από μύκητες στους αμπελώνες. Έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες με σκοπό την εύρεση των πιο σημαντικών ωχρατοξιγονικών ειδών που απαντώνται στα σταφύλια. Οι περισσότερες μελέτες έδειξαν πως η ΟΤΑ παράγεται κυρίως από τους *Aspergillus* της τάξης *Nigri* (Cabanes et al., 2002), η παρουσία του διαφέρει ανάλογα με την περιοχή (Varga et al., 2006). Σύμφωνα με μελέτες το γένος που εμφανίζει τη μεγαλύτερη σημασία είναι ο *Aspergillus carbonarius*, λόγω της μεγάλης ικανότητας των στελεχών για τοξινογένεση σε διάφορα ποσοστά (Freire et al., 2017). Η παραγωγή ωχρατοξίνης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες με κύριο τη τοποθεσία του αμπελώνα. Στις μεσογειακές χώρες φαίνεται να επικρατεί ο *Aspergillus carbonarius*, ενώ στη Κύπρο ο *Aspergillus turbigensis*. Στη Λατινική Αμερική και την Αυστραλία ενοχοποιείται κυρίως ο *Aspergillus niger* (García-Cela et al., 2015; Gil-Serna et al., 2018; Lasram et al., 2012).



Εικόνα 4: Ράγα σταφυλιών προσβεβλημένη από μύκητα

2.3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την παρουσία ΟΤΑ

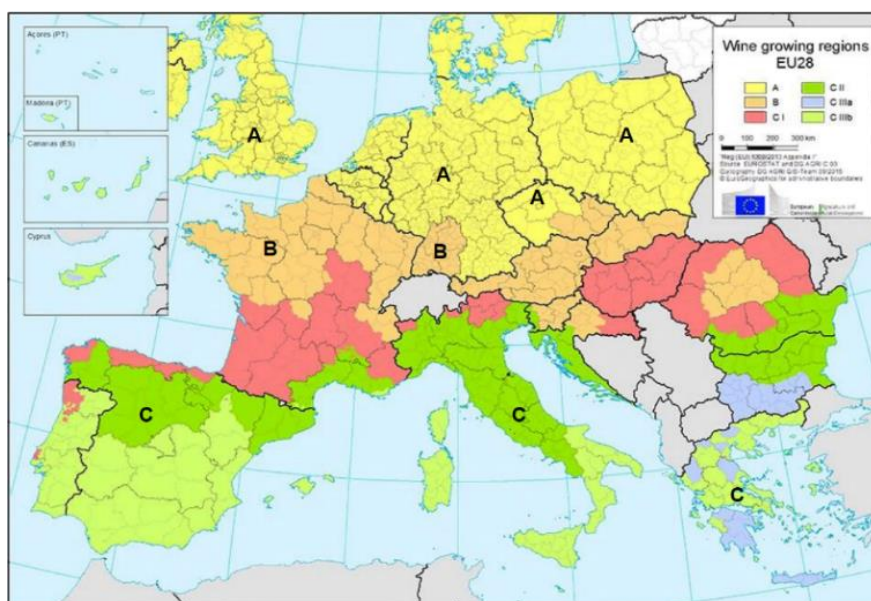
Η μόλυνση των σταφυλιών από αυτά τα είδη μπορεί να συμβεί από την αρχή του σταδίου ωρίμανσης και γίνεται πιο εμφανής κοντά στον χρόνο συγκομιδής, λόγω της αύξησης τόσο της σχετικής υγρασίας όσο και της θερμοκρασίας του αμπελώνα (Freire et al., 2017). Έρευνες αποδεικνύουν τη συσχέτιση εμφάνισης της ΟΤΑ με τη τοποθεσία. Οι Ευρωπαϊκές χώρες

χωρίζονται σε τρεις οινοπαραγωγικές ζώνες. Στη Ζώνη Α περιλαμβάνεται η Γερμανία, το Λουξεμβούργο και το Ηνωμένο Βασίλειο ενώ στη ζώνη Β η νότια Γερμανία και η βόρεια Γαλλία. Στη ζώνη Γ κατατάσσονται οι νότιες χώρες μεταξύ των οποίων η Ιταλία, η Ισπανία και η Ελλάδα. Μελέτη των Otteneder και Majerus (2000) έδειξε ότι οίνοι που παρήχθησαν στις ζώνες Α και Β ήταν μολυσμένοι σε ποσοστό 12% αντίθετα με αυτούς που παρήχθησαν στη ζώνη Γ όπου βρέθηκαν ποσοστά μόλυνσης 95%. Ακόμα, φαίνεται να υπάρχει διακύμανση και μέσα στην ίδια χώρα με αύξηση των συγκεντρώσεων από το βόρειο προς το νότιο τμήμα της γεγονός που επιβεβαιώθηκε από έρευνες τόσο στην Ιταλία (Pietri et al., 2001) όσο και στην Ελλάδα (Stefanaki et al., 2003). Ωστόσο, η τοποθεσία δεν είναι η μόνη παράμετρος που συμβάλλει στην εμφάνιση της ΟΤΑ αλλά αλληλεπιδρά και με άλλους παράγοντες όπως οι καιρικές συνθήκες, βιοτικοί παράγοντες, περίοδος συγκομιδής, συλλεκτικές πρακτικές αλλά και με τον τύπο του οίνου.

Συγκεκριμένα, όσον αφορά τις καιρικές συνθήκες σύμφωνα με έρευνες παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στα επίπεδα μόλυνσης των σταφυλιών και των οίνων για τις ίδιες περιοχές σε διαφορετικές χρονιές. Μελέτη των Lopez de Certain et al. (2010) στην Ισπανία για δυο συνεχόμενα έτη στον ίδιο αμπελουργικό πειραματικό σταθμό εμφάνισε ραγδαία μείωση στα ποσοστά μόλυνσης από 85% σε 15%. Για το γεγονός αυτό φαίνεται να οφείλονται οι κακές καιρικές συνθήκες που επικράτησαν τη πρώτη χρονιά, με χαμηλές θερμοκρασίες και έντονες βροχοπτώσεις το καλοκαίρι, δημιουργώντας έτσι ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη μυκήτων. Ακόμα, σημείο μελέτης είναι η κλιματική αλλαγή και οι επιπτώσεις που αυτή θα φέρει καθώς προβλέπονται αυξημένες θερμοκρασίες και ξηρότερες συνθήκες. Οι συνθήκες αυτές ευνοούν την ανάπτυξη των Ασπέργιλλων οι οποίοι επιβιώνουν στα εδάφη των αμπελώνων, για να εισέλθουν όμως στο σταφύλι πρέπει η σάρκα να είναι κατεστραμμένη. Αρκετά έντομα είναι ικανά να δημιουργήσουν τέτοιου είδους βλάβες με κυρίαρχο στις χώρες της νότιας Ευρώπης την ευδεμίδα της αμπέλου (*Lobesia botrana*). Το έντομο αυτό καταστρέφει το δέρμα επιτρέποντας στα ωχρατοξιγόνα είδη να αποικιστούν και να αναπτυχθούν μέσα στα σταφύλια (Cozzi et al., 2006). Επίσης, παθογόνοι μύκητες όπως το οΐδιο, το *Rhizopus stolonifera* και ο *Botrytis cinerea* ευνοούν τον αποικισμό από Ασπέργιλλους. Ως εκ τούτου, ο φυτοϋγειονομικός έλεγχος των μυκητιασικών ασθενειών και η χρήση εντομοκτόνων κρίνονται απαραίτητα για τον περιορισμό της μόλυνσης από ΟΤΑ. Επίσης, η αργοπορία στη συγκομιδή φαίνεται να συμβάλλει στην εμφάνιση ΟΤΑ καθώς τα μούρα είναι πιο ευαίσθητα στη μόλυνση από μύκητες λόγω του μαλακότερου δέρματος και της υψηλής περιεκτικότητας σακχάρων (Covarelli et al., 2012).

Τέλος, τόσο οι ορθές συλλεκτικές πρακτικές όσο και το στάδιο που πραγματοποιείται η συγκομιδή μπορούν να βοηθήσουν στον έλεγχο επιμόλυνσης με ΟΤΑ. Η παρουσία της όμως

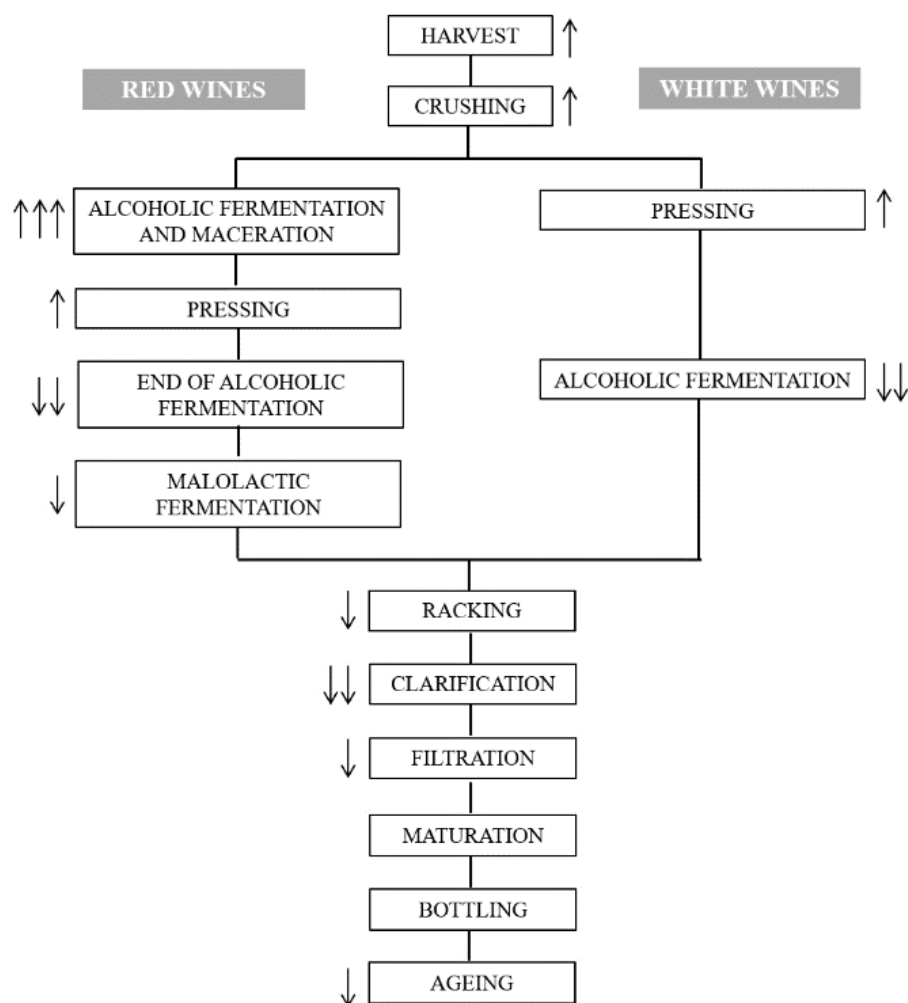
δεν επηρεάζεται μόνο από τη διαχείριση στο πρωτογενή τομέα αλλά και από τη διαδικασία οινοποίησης.



Εικόνα 5: Χάρτης της Ευρώπης όπου διαχωρίζονται οι τρεις οινοπαραγωγικές ζώνες

2.4 Παρουσία ΟΤΑ κατά τη διαδικασία οινοποίησης

Σύμφωνα με μελέτες, η παρουσία και η συγκέντρωση ΟΤΑ φαίνεται να είναι μεγαλύτερη σε ερυθρούς οίνους σε σχέση με λευκούς καθώς και στους γλυκείς συγκριτικά με τους ξηρούς (Zimmerli et al., 1996). Κατά τη διαδικασία της οινοποίησης παρατηρείται μείωση ΟΤΑ έως και 80% ανεξαρτήτως του αρχικού φορτίου. Η διαφορά στις συγκεντρώσεις ανάμεσα σε λευκούς και ερυθρούς οίνους φαίνεται να οφείλεται κυρίως στο πρώτο βήμα της οινοποιητικής διαδικασίας κατά το οποίο περιλαμβάνεται η σύνθλιψη του σταφυλιού. Συγκεκριμένα, κατά το σπάσιμο του σταφυλιού που περιέχει ΟΤΑ η τοξίνη μεταφέρεται στο χυμό του ενώ το 41% παραμένει στη φλούδα (Abrunhosa et al., 2005). Κατά την ερυθρή οινοποίηση τα στέμφυλα παραμένουν σε επαφή με το μούστο για κάποιες ώρες με αποτέλεσμα η τοξίνη που υπάρχει στη φλούδα να διαλυτοποιείται στο μούστο. Αντίθετα στη λευκή οινοποίηση αυτά απομακρύνονται αμέσως (Lasram et al., 2008).



Εικόνα 6: Επίδραση της οινοποιητικής διαδικασίας στην συγκέντρωση της OTA

Η συνολική διαδικασία φαίνεται να μειώνει τη συγκέντρωση OTA έως και 80% (Cozzi et al., 2013). Το γεγονός αυτό αιτιολογείται από δύο κύριες προσεγγίσεις: 1) το διαχωρισμό μεταξύ υγρών και στερεών φάσεων λόγω της προσρόφησης OTA στα στερεά σωματίδια του γλεύκους και την επακόλουθη φυσική καθίζηση τους και 2) προσρόφηση ή αποικοδόμηση από διάφορους ζυμομύκητες ή/και οξυγαλακτικά βακτήρια(LAB). Τέλος, μια ακόμη αιτιολόγηση είναι η αποδόμηση ή μετατροπή της OTA σε τροποποιημένες μυκοτοξίνες κατά τη διάρκεια των διεργασιών ζύμωσης (Freire et al., 2020).

Στη λευκή οινοποίηση τα σταφύλια συνθλίβονται και διαχωρίζονται έπειτα υποβάλλονται σε ζύμωση. Σε πολλές περιπτώσεις πραγματοποιείται παστερίωση ή θείωση γεγονός που αποτρέπει την ανάπτυξη μυκήτων. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης η παραγωγή OTA αναστέλλεται λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αιθανόλης και των αναερόβιων συνθηκών καθώς εμποδίζεται η ανάπτυξη μυκήτων. Στη λευκή οινοποίηση, η αλκοολική ζύμωση πραγματοποιείται από επιλεγμένα είδη ζύμης. Η μείωση της OTA σε αυτή τη φάση μπορεί να αποδοθεί στη προσρόφηση της τοξίνης στα κυτταρικά τοιχώματα του ζυμομύκητα. Όλα τα στελέχη που αφορούν την οινοποιία, είτε προέρχονται από είδη *Saccharomyces* ή μη, φαίνεται

να συμβάλλουν στη μείωση της OTA ωστόσο τα ποσοστά διαφέρουν (Gil-Serna et al., 2018). Τα στελέχη *S. cerevisiae*, *S. bayanus* and *Schizosaccharomyces pombe* φαίνεται να έχουν τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα (Cecchini et al., 2006).

Στη περίπτωση του ερυθρού οίνου, τα σταφύλια συνθλίβονται και διαβρέχονται για αρκετές μέρες, η σάρκα παραμένει στο μούστο με σκοπό την εκχύλιση των ανθοκυανινών ώστε να δημιουργηθεί το επιθυμητό κόκκινο χρώμα. Η διαδικασία αυτή συμβαίνει σε αυξημένες θερμοκρασιακές συνθήκες και υπό αερόβιες συνθήκες γεγονός που συμβάλλει στην ανάπτυξη μυκήτων και τη δημιουργία OTA (Leong et al., 2006). Η αλκοολική ζύμωση ξεκινά παράλληλα με την εκχύλιση. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ο διαχωρισμός σάρκας και μούστου και συνεχίζει η αλκοολική ζύμωση. Τέλος, συνήθως πραγματοποιείται μηλογαλακτική ζύμωση η οποία έχει ως σκοπό τη μείωση της οξύτητας του προϊόντος. Η ζύμωση αυτή πραγματοποιείται από οξυγαλακτικά βακτήρια (LAB) και φαίνεται να επιδρά στη μείωση της OTA (Grazioli et al., 2006). Στις περισσότερες περιπτώσεις η απομάκρυνση οφείλεται σε μια διαδικασία δέσμευσης κυττάρων, αφού η μείωση της τοξίνης δε σχετίζεται με τη βιωσιμότητα των βακτηρίων και δεν ταυτοποιούνται προϊόντα αποδόμησης (Del Prete et al., 2007).

Στην παραγωγή γλυκών οίνων εμφανίζεται αυξημένη παρουσία OTA έναντι των ξηρών. Εκτιμάται πως για το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως η διακοπή της αλκοολικής ζύμωσης με προσθήκη εξωγενούς αλκοόλης με αποτέλεσμα να μείνει αζύμωτη ποσότητα σακχάρων (Bellver et al., 2014). Σε ορισμένες περιπτώσεις ακολουθείται η τεχνική του λιασίματος, όπου τα σταφύλια είναι εκτεθειμένα στο περιβάλλον για αρκετές ημέρες οπότε και ο *Aspergillus* μπορεί να κυριαρχήσει ως χλωρίδα και να παραχθεί OTA (Valero et al., 2008).

Στις περισσότερες οινοποιητικές πρακτικές απαιτείται ο οίνος να αποθηκευτεί σε δεξαμενές για μεγάλο χρονικό διάστημα. Μελέτες έδειξαν πως η παρουσία OTA μειώθηκε κατά 50% μετά από αποθήκευση 5 μηνών. Η OTA κατακρημνίζεται μαζί με στερεά αιωρήματα που προέρχονται από τη σάρκα είτε με υπολείμματα ζύμης ή/και βακτηρίων δημιουργώντας οινολάσπη η οποία απομακρύνεται κατά τη μετάγγιση ή κατά τη διαδικασία της διαύγασης (Lasram et al., 2008). Η διαδικασία της διαύγασης είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση των αιωρημάτων που κάνουν το κρασί θολό. Πριν την εμφιάλωση, ιδιαίτερα των λευκών οίνων απαιτείται περαιτέρω φιλτράρισμα με χρήση μεμβρανών προκειμένου να αποφευχθεί το θολό χρώμα. Οι Gambuti et al. (2005) έδειξαν πως το στάδιο αυτό μπορεί να μειώσει την παρουσία OTA σε επίπεδα έως 80%. Τέλος, η εμφιαλωμένη παλαίωση επιδρά στη μείωση της συγκέντρωσης της OTA αν διατηρηθούν οι σωστές συνθήκες συντήρησης (Leong et al., 2006). Τέλος, συμπεραίνεται ότι τόσο οι οινοποιητικές πρακτικές όσο και οι τεχνολογικές παρεμβάσεις που θα πραγματοποιηθούν μπορούν να έχουν θετική ή αρνητική επίδραση στη συγκέντρωση της OTA.

2.5 Τεχνικές εξυγίανσης οίνου

Οι τεχνικές εξυγίανσης του οίνου στοχεύουν στην εξάλειψη ή μείωση της ΟΤΑ καταστρέφοντας, τροποποιώντας ή απορροφώντας τη μυκοτοξίνη. Διάφορες μέθοδοι χρησιμοποιούνται και ταξινομούνται ανάλογα με το είδος της παρέμβασης ως φυσικές, χημικές και μικροβιολογικές. Η ιδανική μέθοδος θα πρέπει να είναι εύχρηστη, οικονομική και να μην αλλοιώνει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου.

Οι φυσικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μείωση της ωχρατοξίνης Α (ΟΤΑ) κατά τη διαδικασία της οινοποίησης βασίζονται κυρίως σε προληπτικά μέτρα και στη σωστή διαχείριση της πρώτης ύλης. Η επιλογή των σταφυλιών είναι κρίσιμη, καθώς η απομάκρυνση των μouxλιασμένων ή μολυσμένων σταφυλιών κατά τη συγκομιδή μπορεί να μειώσει σημαντικά την αρχική συγκέντρωση της ΟΤΑ στο γλεύκος. Ακόμα, η άμεση σύνθλιψη μετά τη συγκομιδή μειώνει τη πιθανότητα ανάπτυξης της μυκοτοξίνης (Gil-Serna et al., 2018). Εκτός από την επιλογή και την επεξεργασία των σταφυλιών, οι συνθήκες ζύμωσης και ωρίμανσης του οίνου παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στη συγκράτηση των επιπέδων ΟΤΑ. Έχει παρατηρηθεί ότι η θερμοκρασία και η διάρκεια της ζύμωσης μπορούν να επηρεάσουν τη σύνθεση της ΟΤΑ. Για παράδειγμα, οι χαμηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ενδέχεται να περιορίσουν την ανάπτυξη των μυκήτων που παράγουν ΟΤΑ, αν και η επίδραση αυτή δεν είναι πάντα προβλέψιμη (Esteban et al., 2004). Τέλος, η επανακατεργασία του μολυσμένου γλεύκους ή κρασιού με γλεύκος σταφυλιών που δεν έχουν μολυνθεί με τη μυκοτοξίνη οδηγεί σε μείωση της αρχικής συγκέντρωσης ως και 65% (Solfrizzo et al., 2009).

Οι μικροβιολογικές μέθοδοι για την εξυγίανση του οίνου από την ΟΤΑ αντιπροσωπεύουν μια πιο φυσική προσέγγιση σε σύγκριση με τις χημικές μεθόδους, καθώς βασίζονται στη χρήση μικροοργανισμών για τη μείωση των επιπέδων της τοξίνης. Παρόλο που η αποικοδόμηση της ΟΤΑ από μικροοργανισμούς δεν έχει παρατηρηθεί μέχρι σήμερα, υπάρχουν ενδείξεις ότι ορισμένα στελέχη ζυμών και βακτηρίων μπορούν να μειώσουν τα επίπεδα της ΟΤΑ μέσω μηχανισμών προσρόφησης. Η ζύμη *Saccharomyces cerevisiae* έχει μελετηθεί εκτενώς για την ικανότητά της να προσροφά την ΟΤΑ. Τα αποτελέσματα των ερευνών δείχνουν ότι τα κύτταρα της ζύμης μπορούν να δεσμεύσουν την τοξίνη, μειώνοντας τα επίπεδα της ΟΤΑ στον οίνο. Μια συγκεκριμένη μελέτη έδειξε ότι η προσθήκη ζωντανών κυττάρων *S. cerevisiae* στο γλεύκος μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση της ΟΤΑ έως και κατά 68%. Παράλληλα, η χρήση θερμοκατεργασμένων κυττάρων ζύμης έχει επίσης δείξει καλά αποτελέσματα, υποδηλώνοντας ότι η προσρόφηση της τοξίνης μπορεί να συμβεί ακόμη και όταν τα κύτταρα της ζύμης δεν είναι ζωντανά (La Placa et al., 2023). Εκτός από τις ζύμες, τα οξυγαλακτικά βακτήρια, όπως το *Lactobacillus plantarum*, έχουν επίσης δοκιμαστεί για την ικανότητά τους να προσροφούν

την ΟΤΑ. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ορισμένα στελέχη αυτών των βακτηρίων μπορούν να μειώσουν τα επίπεδα της ΟΤΑ κατά 50%, ανάλογα με τις συνθήκες καλλιέργειας. Αυτές οι μικροβιολογικές τεχνικές μπορούν να εφαρμοστούν κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ή της ωρίμανσης του οίνου, προσφέροντας μια φυσική μέθοδο εξυγίανσης που μπορεί να ενσωματωθεί εύκολα στις υπάρχουσες διαδικασίες οινοποίησης (Castro et al., 2022).

Οι χημικές μέθοδοι εξυγίανσης του οίνου από την ΟΤΑ έχουν εξεταστεί εκτενώς και θεωρούνται ως μια από τις πιο αποτελεσματικές προσεγγίσεις για τη μείωση των επιπέδων της τοξίνης. Η χρήση κατεργαστικών παραγόντων, όπως ο ενεργός άνθρακας, η πυριτική γέλη, το καζεϊνικό κάλιο, ο μπετονίτης, η αλβουμίνη αυγού, η ζελατίνη αλλά και φυσικά πολυμερή όπως η χητίνη και η χιτοζάνη έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποδοτική (Gil-Serna et al., 2018). Ο ενεργός άνθρακας είναι γνωστός για την υψηλή του ικανότητα να προσροφά οργανικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των τοξινών όπως η ΟΤΑ. Η αποτελεσματικότητα του ενεργού άνθρακα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η ποσότητα του άνθρακα που χρησιμοποιείται, η αρχική συγκέντρωση της ΟΤΑ και ο χρόνος επαφής μεταξύ του άνθρακα και του οίνου. Έρευνες έχουν δείξει ότι η χρήση ενεργού άνθρακα μπορεί να μειώσει σημαντικά τα επίπεδα της ΟΤΑ, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί επίσης να επηρεάσει αρνητικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου, όπως το χρώμα και τη γεύση (Var et al., 2008). Άλλα χημικά μέσα που έχουν δοκιμαστεί για την αφαίρεση της ΟΤΑ περιλαμβάνουν την πυριτική γέλη και το καζεϊνικό κάλιο. Η πυριτική γέλη είναι ένα προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών για την αφαίρεση ανεπιθύμητων ουσιών. Στην περίπτωση του οίνου, η πυριτική γέλη μπορεί να δεσμεύσει την ΟΤΑ και να μειώσει τη συγκέντρωσή της στο τελικό προϊόν. Παρόμοια, το καζεϊνικό κάλιο, ένα παράγωγο της καζεΐνης, έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην απομάκρυνση της ΟΤΑ, με ποσοστά μείωσης που μπορούν να φτάσουν έως και το 82% (Castellari et al., 2001). Παρά την αποτελεσματικότητά τους στην εξυγίανση του οίνου φαίνεται η χρήση τους ακόμα και στα επιτρεπτά όρια πολλές φορές να υποβαθμίζει οργανοληπτικά τον οίνο (Gil-Serna et al., 2018).

Η εξυγίανση του οίνου από την ΟΤΑ είναι μια κρίσιμη διαδικασία για την εξασφάλιση της ασφάλειας και της ποιότητας του προϊόντος. Παρά τη δυσκολία της διαδικασίας, έχουν αναπτυχθεί ποικίλες τεχνικές για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, καθεμία με τα δικά της πλεονεκτήματα και περιορισμούς. Από την προσεκτική επιλογή των σταφυλιών μέχρι τη χρήση προηγμένων χημικών και μικροβιολογικών μεθόδων, η βιομηχανία οίνου έχει στη διάθεσή της πολλά εργαλεία για τη διαχείριση της ΟΤΑ. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου ή συνδυασμού μεθόδων πρέπει να βασίζεται σε λεπτομερή ανάλυση της κατάστασης, συμπεριλαμβανομένων των επιπέδων μόλυνσης και των χαρακτηριστικών του οίνου.

2.6 Δεδομένα επιμόλυνσης οίνων με ΟΤΑ

Η παρουσία ΟΤΑ σε οίνους αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1996 (Zimmerli et al., 1996). Έκτοτε πολλές έρευνες δημοσιεύθηκαν σχετικά με τη παρουσία της σε διάφορες χώρες. Τα επίπεδα μόλυνσης φαίνονται να σχετίζονται με διάφορους παράγοντες όπως αναφέρθηκαν παραπάνω. Σύμφωνα με πολλές μελέτες για την Ευρώπη οι περιοχές με τον υψηλότερο κίνδυνο μόλυνσης από ΟΤΑ είναι η νότια Ιταλία, η νοτιοανατολική Ισπανία και τμήματα της Ελλάδας. Για τον υπόλοιπο κόσμο, μια τέτοια συσχέτιση μεταξύ γεωγραφικού πλάτους και εμφάνισης ΟΤΑ δεν είναι γνωστή, αλλά γενικά θεωρείται ότι οίνοι από περιοχές με υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως η Μεσόγειος, μολύνονται συχνότερα με ΟΤΑ συγκριτικά με αυτά από περιοχές με πιο εύκρατες κλιματολογικές συνθήκες (Zjalic, S. et al., 2024).

Τα επίπεδα παρουσίας ΟΤΑ στους οίνους έχουν απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα δεδομένου του κινδύνου για την υγεία των καταναλωτών. Στους παρακάτω πίνακες συγκεντρώνονται οι πιο σημαντικές και εκτενείς αναλύσεις της εμφάνισης ΟΤΑ σε οίνους στην Ευρώπη. Η συχνότητα εμφάνισης της τοξίνης στα κρασιά είναι εκτεταμένη, αλλά σπάνια η περιεκτικότητα σε ΟΤΑ υπερβαίνει τα όρια που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (2 μg/L). Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται μελέτες που αφορούν την Ελλάδα και στον Πίνακα 4 μελέτες που αφορούν άλλες Ευρωπαϊκές χώρες.

Για πρώτη φορά το 2001 μια έρευνα σε οίνους παραγόμενους στην λεκάνη της Μεσογείου, έδειξε πως οκτώ Ελληνικοί οίνοι εμφάνισαν ΟΤΑ, με την υψηλότερη συγκέντρωση να είναι 2.35 μg/L (Markaki et al., 2001). Έκτοτε, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες σε ελληνικούς οίνους που επισήμαναν την υψηλή συχνότητα εμφάνισης ΟΤΑ όπως φαίνεται στον Πίνακα 3. Σε έρευνα που διεξήχθη σε 268 (104 ερυθρούς, 118 λευκούς, 20 ροζέ, 18 επιδόρπιους) οίνους και 8 ρετσίνες από τους Stefanaki et al., 2003 ανιχνεύθηκε ΟΤΑ σε ποσοστό 60% στους ξηρούς οίνους χωρίς να εντοπίζεται διαφορά ανάμεσα σε λευκούς, ροζέ και ερυθρούς. Στους ερυθρούς ξηρούς παρατηρείται μια τάση αυξανόμενης μόλυνσης από τη βόρεια προς τη νότια Ελλάδα. Στους επιδόρπιους οίνους και τη ρετσίνα παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τους ξηρούς. Σε άλλη μελέτη που δημοσιεύθηκε την ίδια χρονιά από τους Soufleros et al., 2003 σε 35 οίνους (14 ερυθρούς, 13 λευκούς, 1 ροζέ και 7 γλυκούς) ανιχνεύθηκε μόλυνση στο 54.3% του συνόλου των δειγμάτων ενώ 3 δείγματα εμφανίστηκαν να ξεπερνάν το νομοθετικό όριο με συγκέντρωση έως 3.2 μg/L. Δεν φάνηκε να υπάρχει διακύμανση στη παρουσία της ΟΤΑ με βάση τη γεωγραφική θέση στην ηπειρωτική χώρα αλλά υπήρξε διαχωρισμός των δειγμάτων που προήλθαν από νησιά του Αιγαίου τα οποία εμφάνισαν μεγαλύτερα ποσοστά μόλυνσης και υψηλότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με τα υπόλοιπα. Το γεγονός αυτό φαίνεται να μην επηρεάζει η γεωγραφική θέση του νησιού αλλά το κλίμα που

επικρατεί εκεί με τα υψηλά επίπεδα υγρασίας και τα καλοκαιρινά μελέμια. Οι Labrinea et al., 2011 σε μια έρευνα 150 (64 ερυθρών, 49 λευκών, 10 ροζέ, 27 επιδόρπιων) οίνων που παρήχθησαν από το 1999-2006 εντόπισαν υψηλά επίπεδα μόλυνσης σε όλους τους τύπους οίνων χωρίς όμως να σημειωθούν υψηλές συγκεντρώσεις. Στην έρευνα αυτή μελετήθηκε και η επίδραση συμβατικής και βιολογικής καλλιεργητικής μεθόδου ωστόσο δεν φάνηκε να υπάρχει κάποια επίδραση. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής δείχνουν να μην υπάρχει σημαντική διαφορά με βάση το χρώμα αλλά εμφανίζεται αύξηση των επιπέδων μόλυνσης από τη βόρεια προς τη νότια Ελλάδα. Ακόμα, μια μελέτη των Salaha et al. (2007) σε 103 (46 ερυθρούς, 25 λευκούς και 32 γλυκούς) οίνους επισημαίνει την διαφοροποίηση των δειγμάτων από νησιά του Αιγαίου σε σχέση με αυτά της ηπειρωτικής χώρας ενώ παράλληλα τονίζει τα υψηλά επίπεδα μόλυνσης των γλυκών οίνων όπου το 12,5% αυτών ξεπερνάει το νομοθετικό όριο. Ακόμα μια μελέτη των Sarigiannis et al., 2014 σε 60 (21 ερυθρούς, 26 λευκούς, 8 ροζέ και 5 γλυκούς) οίνους εντόπισε υψηλά επίπεδα μόλυνσης με OTA ωστόσο σε χαμηλές συγκεντρώσεις καθώς το 80% των οίνων περιείχαν OTA σε συγκέντρωση μικρότερη από 0.5 µg/L. Τέλος, η πιο πρόσφατη μελέτη σε ελληνικούς οίνους σχετικά με μυκοτοξίνες είναι των Testempasis et al., 2022 όπου ανιχνεύθηκαν πολύ μικρά ποσοστά OTA ωστόσο ταυτοποιήθηκε και η παρουσία φουμοσίνης B₁ (FB₁) και φουμοσίνης B₂ (FB₂). Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έρχονται σε αντίφαση με αυτά ανάλογων εργασιών προηγούμενων ετών γεγονός που πιθανώς οφείλεται στην κλιματική αλλαγή και στις επιπτώσεις αυτής.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα μελετών για παρουσία OTA σε οίνους στην ελληνική επικράτεια

Χώρα	Ερυθρός οίνος	Λευκός οίνος	Επιδόρπιοι Οίνοι	Αναλυτική τεχνική	Μέγιστη συγκέντρωση OTA (µg/L)	Δείγματα > MRL	Βιβλιογραφική πηγή
Ελλάδα	71/104 (68%)	63/118 (53%)	15/18 (83%)	HPLC	2.82	n.a.	(Stefanaki et al., 2003)
	9/14 (65%)	7/13 (54%)	6/7 (86%)	HPLC	3.20	3 (9%)	(Soufleros et al., 2003) (Labrinea et al., 2011)
	45/64 (70%)	31/49 (63%)	22/27 (81%)	HPLC	2.00	0 (0%)	(Salaha et al., 2007)
	25/46 (56%)	13/25 (52%)	-	HPLC	1.18	0 (0%)	(Sarigiannis et al., 2014)
	16/21 (76.2%)	23/26 (88.5%)	5/5 (100%)	HPLC	0.71	0 (0%)	(Testempasis et al., 2022)
	1/42	1/31		HPLC	5	1 (0.01%)	

Η Ευρώπη είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός οίνου στον κόσμο, η παραγωγή της Ιταλίας, Γαλλίας και Ισπανίας φθάνει το 50% της παγκόσμιας παραγωγής. Πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί λόγω αυτού στην Ευρώπη σχετικά με τη παρουσία OTA σε οίνους. Στους

επιδόρπιους οίνους εντοπίζεται συχνότερα η παρουσία ΟΤΑ. Κατά κύριο λόγο, η μόλυνση με ΟΤΑ εντοπίζεται συχνά σε μικρές συγκεντρώσεις. Ωστόσο, στην Ιταλία καταγράφονται υψηλές συγκεντρώσεις που ξεπερνούν κατά πολύ τα νομοθετικά όρια.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα μελετών για παρουσία ΟΤΑ σε οίνους στην ελληνική επικράτεια

Χώρα	Ερυθρός οίνος	Λευκός οίνος	Επιδόρπιοι οίνοι	Αναλυτική τεχνική	Μέγιστη συγκέντρωση ΟΤΑ (µg/L)	Δείγματα> MRL	Βιβλιογραφική πηγή
Τσεχία	2/13 (15%)	3/33 (9%)	-	UPLC	0,07	0 (0%)	(Mikulíková et al., 2012)
Γαλλία	-	-	47/49 (96%)	LC/MS	1,22	0 (0%)	(Burdaspal and Legarda 2007)
Ουγγαρία	33/33 (100%)	31/33 (97%)	-	HPLC	0,53	0 (0%)	(Varga et al., 2005)
Ρουμανία	17/44 (39%)	21/55 (38%)	-	HPLC	1,89	0 (0%)	(Rotaru et al., 2011)
Ισπανία	24/130 (19%)	4/50 (8%)	-	HPLC	4,24	2 (1%)	(Bellí et al., 2004)
	108/188 (57%)	4/6 (67%)	-	HPLC	0,18	0 (0%)	(Quintela et al., 2011)
Ιταλία	88/92 (93%)	-	9/15 (60%)	HPLC	3,86	n.a.	(Pietri et al., 2001)
	695/1002 (69%)	125/204 (61%)	-	HPLC	2,63	29(2%)	(Spadaro et al., 2010)
	37/38 (97%)	4/9 (57%)	-	HPLC	7,63	6(13%)	(Visconti et al., 1999)
	535/773 (69%)	128/290 (44%)	18/28 (64%)	HPLC	7,50	22(2%)	(Brera et al., 2008)
	-	-	29/30 (97%)	HPLC	1,56	0(0%)	(Di Stefano et al., 2014)

3. QUECHERS

Η μέθοδος QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) αναπτύχθηκε από τον Michelangelo Anastassiades το 2001-2002 κατά τη διάρκεια της μεταδιδακτορικής του έρευνας στις ΗΠΑ. Αρχικά δημιουργήθηκε για την ανάλυση φαρμάκων σε ζωικούς ιστούς, αλλά η αποτελεσματικότητά της οδήγησε στην εφαρμογή της και στην ανάλυση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε φυτικό υλικό. Η μέθοδος παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 2002 και δημοσιεύτηκε το 2003. Η αρχική μέθοδος τροποποιήθηκε τα επόμενα χρόνια για να καλύψει περισσότερα φυτοφάρμακα και εμπορεύματα, με σημαντική προσθήκη να είναι τα ρυθμιστικά άλατα για τη βελτίωση της απόδοσης των αναλυτών που εξαρτώνται από το pH. Η μέθοδος QuEChERS έγινε δημοφιλής μεταξύ των αναλυτών φυτοφαρμάκων, καθώς η ευελιξία της επέτρεψε την εφαρμογή της σε διάφορα δείγματα και την προσαρμογή της για την ανάλυση δύσκολων συστατικών, όπως όξινα και βασικά φυτοφάρμακα, καθώς και δειγμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε χλωροφύλλη ή λιπαρά. Η μέθοδος QuEChERS συνδυάζει την απλότητα με την ακρίβεια, αποτελώντας μια από τις πιο αποδεκτές και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την ανάλυση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων παγκοσμίως (Anastassiades et al. 2003; <https://www.quechers.eu/method>).

Η μέθοδος χωρίζεται σε δύο βασικά στάδια στην εκχύλιση των ρυπαντών από το δείγμα και στον καθαρισμό του εκχυλίσματος από άλλες ενώσεις. Στην περίπτωση του οίνου, στο πρώτο στάδιο προστίθεται ένας οργανικός διαλύτης όπως το ακετονιτρίλιο ώστε να δεσμευτεί η ΟΤΑ και άλατα με σκοπό τον διαχωρισμό των δύο φάσεων. Το εκχύλισμα της πρώτης φάσης συλλέγεται και καθαρίζεται ώστε να αφαιρεθούν ενώσεις όπως πολυφαινόλες και σάκχαρα που θα επηρέαζαν την ακρίβεια της ανάλυσης.

Σύμφωνα με τους Testempasis et al.(2022), δημιουργήθηκε μία τροποποιημένη διαδικασία που οδήγησε σε καλύτερα αποτελέσματα για την εκχύλιση και ανάλυση μυκοτοξινών στον οίνο. Η τροποποίηση της μεθόδου αφορά την εισαγωγή κιτρικού ρυθμιστικού διαλύματος για την σταθεροποίηση του pH. Στην πρωτότυπη μέθοδο ως άλας χρησιμοποιείται άνυδρο θειικό μαγνήσιο και χλωριούχο κάλιο ενώ στη τροποποιημένη μέθοδο γίνεται ρύθμιση σε ελαφρώς όξινο pH ώστε να διασφαλιστεί ότι οι μυκοτοξίνες δε θα αποικοδομηθούν. Συγκεκριμένα, σε ποσότητα οίνου προστίθενται νερό ώστε να διευκολυνθεί η φάση της εκχύλισης. Για την εκχύλιση χρησιμοποιείται ακετονιτρίλιο, πρόκειται για οργανικό διαλύτη που διαλύει τις μυκοτοξίνες και δεν αναμειγνύεται με το νερό, διευκολύνοντας έτσι τον διαχωρισμό των φάσεων κατά τη φυγοκέντριση. Με την προσθήκη του άνυδρου θειικού μαγνησίου απορροφάτε το νερό βοηθώντας στο διαχωρισμό οργανικής - υδατικής φάσης και επιτρέπει στην οργανική φάση (ακετονιτρίλιο) να περιέχει τις εκχυλισμένες μυκοτοξίνες (Lehotay et al., 2005). Η

διατήρηση του ελαφρώς όξινου pH (4-5) είναι σημαντική για την σταθερότητα των μυκοτοξινών και την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης γι' αυτό προστίθεται ρυθμιστικά διαλύματα διένυδρο κιτρικό τρινάτριο και όξινο κιτρικό σεσκιένυδρο δινάτριο. Επιπλέον, το πρώτο διάλυμα βοηθά στον περιορισμό της αλληλεπίδρασης των μυκοτοξινών με άλλες συστατικά του διαλύματος που μπορεί να επηρεάσουν την ανάκτηση τους ενώ το δεύτερο συνεισφέρει στον ιοντικό χαρακτήρα του διαλύματος διευκολύνοντας τον διαχωρισμό των φάσεων. Με την ανάμιξη επιτυγχάνεται πλήρης διάλυση των αλάτων και ξεκινά ο διαχωρισμός των φάσεων (Casado et al., 2022). Ο πλήρης διαχωρισμός επέρχεται με τη φυγοκέντρωση όπου λαμβάνεται η οργανική φάση στην οποία περιέχονται οι εκχυλισμένες μυκοτοξίνες. Στη συνέχεια, ακολουθεί περαιτέρω καθαρισμός από μικροσωματίδια και αφαίρεση της υγρασίας με προσθήκη άνυδρου θειικού μαγνησίου στην οργανική φάση. Το δείγμα αναδεύεται, φυγοκεντρείται και συλλέγεται το υπερκείμενο. Το υπερκείμενο εξατμίζεται μέχρι ξηρού υπό ροή αζώτου. Το άζωτο επιτρέπει την εξάτμιση του ακετονιτριλίου αποφεύγοντας της αύξηση της θερμοκρασίας και την αποικοδόμηση των μυκοτοξινών. Τέλος, το ξηρό υπόλειμμα επαναδιαλύεται σε διάλυμα μεθανόλης:νερού 0.1% οξινομένου με οξικό οξύ. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται για αναδιάλυση του εκχυλίσματος μετά την εξάτμιση του ακετονιτριλίου ενώ το νερό για την αναδιάλυση του δείγματος σε υδατική φάση. Το οξικό οξύ στοχεύει στη σταθεροποίηση και την ενίσχυση της ιοντοποίησης των μυκοτοξινών κατά την ανάλυση. Ο συνδυασμός υδατικής και οργανικής φάσης εξασφαλίζει ότι οι μυκοτοξίνες είναι σε μορφή κατάλληλη προς ανάλυση.

4. ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΟΙΝΟΥ

4.1 Sauvignon Blanc

Το Sauvignon blanc είναι μια διάσημη λευκή ποικιλία σταφυλιού που κατάγεται από τη Γαλλία, συγκεκριμένα από την περιοχή του Μπορντό και της κοιλάδας του Λίγηρα. Είναι γνωστή για την παραγωγή ξηρών, φρέσκων κρασιών με χαρακτηριστικά αρώματα από εσπεριδοειδή, φραγκοστάφυλο, γρασίδι και μερικές φορές τροπικά φρούτα. Η ποικιλία αυτή ευδοκίμει σε διάφορα κλίματα, από τα δροσερά της Νέας Ζηλανδίας μέχρι τα θερμότερα της Καλιφόρνιας και της Χιλής. Στην Ελλάδα καλλιεργείται ιδιαίτερα σε περιοχές με ψυχρότερα κλίματα και υψόμετρο, καθώς η ποικιλία αυτή ευδοκίμει καλύτερα σε δροσερά περιβάλλοντα που ευνοούν τη διατήρηση της οξύτητας και των αρωματικών χαρακτηριστικών της. Παράλληλα, η φυσική του υψηλή οξύτητα διατηρεί τη φρεσκάδα του ακόμα και σε θερμότερα κλίματα. Ωστόσο, για να αναδειχθεί πραγματικά η ενεργητικότητα που χαρακτηρίζει την ποικιλία Sauvignon blanc, είναι απαραίτητο ένα δροσερό terroir, κατά προτίμηση με έντονη ηλιοφάνεια και ξηρή περίοδο συγκομιδής. Το φυτό χαρακτηρίζεται ως πρώιμο, μέτριας παραγωγικότητας. Οι ράγες της ποικιλίας είναι μικρού μεγέθους και χαρακτηρίζονται ως λεπτόφλουδες γεγονός που καθιστά την ράγα επιρρεπή σε κακώσεις και μυκητιάσεις (Σταυρακάκης , 2010).

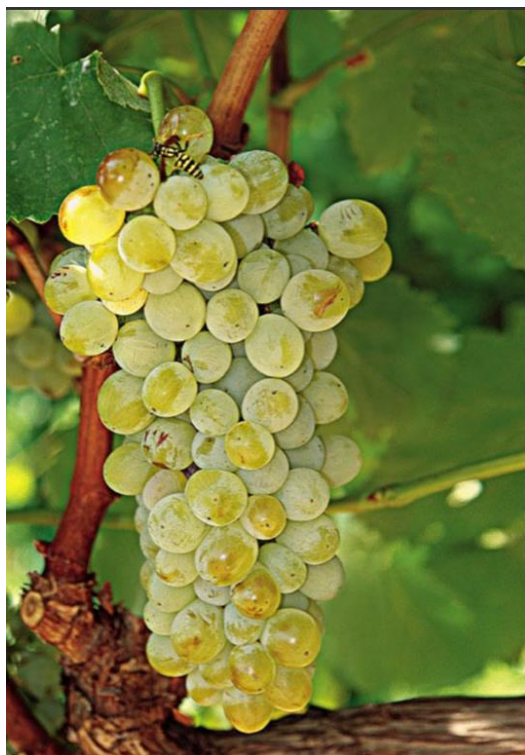


Εικόνα 7: Σταφύλι της ποικιλίας Sauvignon Blanc

4.2 Ασύρτικο

Το Ασύρτικο είναι μια λευκή ποικιλία σταφυλιού που προέρχεται από την Ελλάδα, με κύριο τόπο καταγωγής της τη Σαντορίνη, όπου και συναντάται ο ΠΟΠ οίνος «Σαντορίνη Ασύρτικο». Ωστόσο, καλλιεργείται στις περισσότερες αμπελουργικές περιοχές της Ελλάδας (νησιά του Αιγαίου, Μακεδονία, κεντρική Ελλάδα και Πελοπόννησο). Η ποικιλία αυτή είναι γνωστή για

την υψηλή της οξύτητα, τον υψηλό αλκοολικό βαθμό και τη δυνατότητά της να παράγει κρασιά με μοναδικό χαρακτήρα, τα οποία αντικατοπτρίζουν το ηφαιστειακό έδαφος της Σαντορίνης. Βέβαια, το Ασύρτικο Σαντορίνης διαφέρει από τα παραγόμενα στην ηπειρωτική Ελλάδα, καθώς το terroir της Σαντορίνης επιδρά στον αρωματικό του χαρακτήρα, ενώ στα άλλα υπερσχύουν τα αρώματα φρούτων. Οι οίνοι από Ασύρτικο είναι συχνά ξηροί, με έντονα αρώματα από εσπεριδοειδή, πέτρα, και ορυκτά, και έχουν μεγάλη δυνατότητα παλαίωσης. Ακόμα, χαρακτηριστικό τους είναι ο υψηλός αλκοολικός τίτλος και η υψηλή οξύτητα. Το Ασύρτικο ευδοκμεί σε ξηρά και ζεστά κλίματα, όπως αυτά της Σαντορίνης. Αμπελουργικά, το φυτό χαρακτηρίζεται μεσοπρώιμο και με έντονη παραγωγικότητα. Οι ράγες της ποικιλίας αυτής έχουν μέγεθος μέτριος ως μεγάλο, μετρίου πάχους και πλούσιο (για λευκή ποικιλία) φλοιό με χρυσοπράσινο χρώμα. Οι ράγες είναι καλοσηματισμένες, πυκνές και με μαλακή σάρκα (Σταυρακάκης, 2010).



Εικόνα 8: Σταφύλι της ποικιλίας Ασύρτικο

4.3 Syrah

Το Syrah είναι μια από τις πιο γνωστές ερυθρές ποικιλίες σταφυλιού, με καταγωγή από την κοιλάδα του Ροδανού στη Γαλλία ενώ πλέον καλλιεργείται και σε άλλες περιοχές, όπως η Αυστραλία (όπου είναι γνωστή ως Shiraz), η Καλιφόρνια και η Νότια Αφρική. Στην Ελλάδα ευδοκμεί σε διάφορες περιοχές με σημαντική παρουσία στη Πελοπόννησο, τη Μακεδονία και τη Στερεά Ελλάδα. Πρόκειται για μια ιδιαίτερα ευπροσάρμοστη ποικιλία που ευδοκμεί σε

διάφορα κλίματα, από ψυχρότερα, που παράγουν κρασιά με έντονα αρωματικά χαρακτηριστικά, έως θερμότερα, όπως η Κεντρική Κοιλάδα της Καλιφόρνια, όπου συνεισφέρει στην παραγωγή δυνατών ερυθρών κρασιών. Η Syrah χαρακτηρίζεται από ζωνρή ανάπτυξη, όψιμη άνθηση. Οι ράγες της είναι σχετικά μικρές, σφαιρικές και έχουν λεπτό φλοιό. Αυτός ο λεπτός φλοιός καθιστά την ποικιλία ευάλωτη σε ασθένειες όπως η σήψη, ιδιαίτερα σε συνθήκες υγρασίας. Παρά τα πιθανά προβλήματα, η ποικιλία Syrah έχει αναδειχθεί ως μία από τις πιο σημαντικές ποικιλίες παγκοσμίως λόγω της δυνατότητάς της να παράγει κρασιά με πλούσια, σύνθετα αρώματα και γεύσεις. Τα κρασιά της, τείνουν να έχουν βαθύ χρώμα, υψηλή περιεκτικότητα σε τανίνες και καλή οξύτητα, ιδανικά για παλαίωση. Στις πιο δροσερές περιοχές, τα κρασιά της ποικιλίας αυτής διακρίνονται για τα φρέσκα φρούτα, το πιπέρι και τα ανθικά αρώματα, ενώ σε θερμότερες περιοχές αποκτούν πιο γλυκά φρούτα και σοκολατώδεις νότες (Σταυρακάκης, 2010).



Εικόνα 9: Σταφύλι της ποικιλίας Syrah

4.4 Ξινόμαυρο

Η ελληνική ποικιλία Ξινόμαυρο είναι η εμβληματική ερυθρή ποικιλία της βόρειας Ελλάδας και συναντάται σε τέσσερις ζώνες ΠΟΠ: στη Νάουσα, στο Αμύνταιο, στη Γουμένισσα και στη Ραψάνη. Στη Νάουσα και στο Αμύνταιο, το Ξινόμαυρο καλλιεργείται ως μονοποικιλιακή, ενώ στη Γουμένισσα και στη Ραψάνη συνδυάζεται με άλλες ποικιλίες, όπως η Νεγκόσκα και το Κρασάτο, αντίστοιχα, που συμβάλλουν στη δημιουργία ισορροπημένων χαρμανιών με πλούσιο χαρακτήρα. Αναπτύσσεται σε ποικιλία εδαφών, από ασβεστολιθικά έως αργιλοπηλώδη, και ευδοκίμει σε περιοχές με ηπειρωτικό κλίμα, όπου οι χειμώνες είναι ψυχροί και τα καλοκαίρια

ζεστά και ξηρά.. Το ξινόμαυρο παράγει σταφύλια μαύρου χρώματος που ωριμάζουν στα τέλη Σεπτεμβρίου. Οι οίνοι της ποικιλίας είναι πλούσιοι σε τανίνες και με υψηλή οξύτητα. Το ξινόμαυρο συχνά παρομοιάζεται με τη ποικιλία Nebbiolo της Ιταλίας. Τα αρώματα και οι γεύσεις του Ξινόμαυρου κυμαίνονται από βιολέτες, κόκκινα και μαύρα φρούτα μέχρι πολύ ελιάς, και από ντομάτα μέχρι μανιτάρια, και καπνό. Το Ξινόμαυρο είναι μια πολυδιάστατη ποικιλία που μπορεί να δώσει τόσο δυνατά ερυθρά κρασιά όσο και ελαφρά ροζέ και αφρώδη. Από αμπελουργική άποψη, το φυτό του Ξινόμαυρου χαρακτηρίζεται από ζωηρότητα και ανθεκτικότητα σε ασθένειες, ενώ απαιτεί καλά αποστραγγιζόμενα εδάφη, πλούσια σε κάλιο, για να αναπτύξει το πλήρες δυναμικό του. Οι ράγες του είναι μέτριες και σφαιρικές, με παχύ φλοιό και σκούρο κυανόμαυρο χρώμα, χαρακτηριστικά που προσδίδουν στους οίνους του έντονο χρώμα και αρώματα (Σταυρακάκης, 2010).



Εικόνα 10: Σταφύλι της ποικιλίας Ξινόμαυρο

ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Υλικά και εξοπλισμός εργαστηρίου

1.1.1 Χημικές ενώσεις – Πρώτες ύλες

- Ακετονιτριλιο HPLC grade, Riedel-de Haen, Germany
- Απιονισμένο νερό
- Άνυδρο θεικό μαγνήσιο (MgSO₄) Tokyo Chemical Industry
- Διένυδρο κιτρικό τρινάτριο (C₆H₅Na₃O₇ * 2 H₂O), Pan Reac AppliChem
- Όξινο κιτρικό σεσκιένυδρο δινάτριο (C₆H₆Na₂O₇ * 1^{1/2} H₂O), Tokyo Chemical Industry
- Μεθανόλη HPLC grade, Fisher Chemical
- Οξικό Οξύ, Merck, Germany
- Ωχρατοξίνη Α

1.1.2 Εργαστηριακός Εξοπλισμός

- Φυγόκεντρος
- Πεχάμετρο pH 7+ DHS ® pH/ mV/ Temp, XSinstruments
- Όργανο ανάδευσης (vortex)
- Falcon 15ml, 50 ml
- Μηχανική πιπέτα 1000μl
- Αναλυτικός ζυγός KERN & Sohn GmbH
- Ποτήρια ζέσεως 10, 100 ml
- Ογκομετρικό σιφόνιο 5, 10ml
- Ογκομετρική φιάλη 10,20,25,50
- Πουαρ
- Φίλτρα 0,2μm Whatman, Germany
- Χρωματογράφος εξοπλισμένος με ανιχνευτή φθορισμού (HPLC-FLD), που απαρτίζεται από JASCO AS-4050 autosampler, JASCO LC-Net II/ADC system controller, JASCO PU-4180/LC-980-02 pump, και JASCO FP-2020Plus fluorescence detector (JASCO Inc., Easton, USA).
- C18 αναλυτική στήλη (250*4.6 nm, 4 mm, Resteck Co., Pinnacle II, Bellefonte, USA)
- Υπολογιστής turbox (με εγκατεστημένο πρόγραμμα ChromNAV)
- Συσκευή Φιλτραρίσματος (MILIPORE)

1.2 Προέλευση δειγμάτων

Συλλέχθηκαν 72 εμπορικά διαθέσιμοι ελληνικοί (Ασύρτικο, Ξινόμαυρο) και διεθνείς (Sauvignon Blanc, Syrah) οίνοι που παράγονται στην ελληνική επικράτεια (37 λευκοί και 35 ερυθροί οίνοι). Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οίνοι που παρήχθησαν στη βόρεια (Μακεδονία), δυτική (Ηπειρος), κεντρική (Στερεά Ελλάδα, Θεσσαλία), νότια (Πελοπόννησος, Κρήτη) και ανατολική Ελλάδα (νησιά Αιγαίου). Όλοι οι οίνοι παρήχθησαν από το 2020 έως το 2023 και ακολουθήθηκαν διάφορες αμπελουργικές και οινοποιητικές πρακτικές.

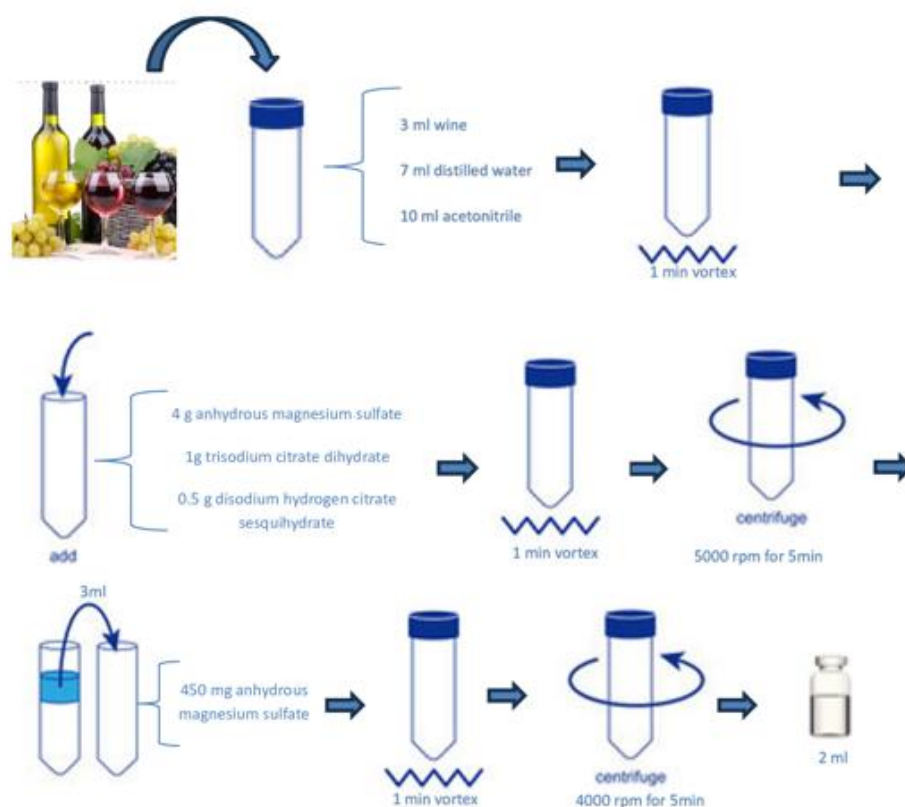
1.3 Κλίμα της Ελλάδας

Το κλίμα της Ελλάδας είναι τυπικά μεσογειακό: ήπιοι και υγροί χειμώνες, σχετικά θερμά και ξηρά καλοκαίρια και, γενικά, μακρές περίοδοι ηλιοφάνειας κατά την μεγαλύτερη διάρκεια του έτους. Λεπτομερέστερα στις διάφορες περιοχές της Ελλάδας παρουσιάζεται μια μεγάλη ποικιλία κλιματικών τύπων, πάντα βέβαια μέσα στα πλαίσια του Μεσογειακού κλίματος. Αυτό οφείλεται στην τοπογραφική διαμόρφωση της χώρας που έχει μεγάλες διαφορές υψομέτρου (υπάρχουν μεγάλες οροσειρές κατά μήκος της κεντρικής χώρας και άλλοι ορεινοί όγκοι) και εναλλαγή ξηράς και θάλασσας. Έτσι από το ξηρό κλίμα της Αττικής και γενικά της Ανατολικής Ελλάδας μεταπίπτουμε στο υγρό της Βόρειας και Δυτικής Ελλάδας. Τέτοιες κλιματικές διαφορές συναντώνται ακόμη και σε τόπους που βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους (<http://www.emy.gr/emv/el/>).

1.4 Εκχύλιση Ωχρατοξίνης Α με τη μέθοδο QuEChERS

Για τον προσδιορισμό της OTA χρησιμοποιήθηκε μια παραλλαγή της μεθόδου QuEChERS. Ποσότητα 3ml από το κρασί μεταφέρθηκε σε σωλήνα Falcon 50 ml και προστέθηκαν 7 ml εξαιρετικά καθαρού νερού. Ακολούθησε σύντομη ανάδευση και προσθήκη 10 ml ακετονιτριλίου. Το μίγμα αναμίχθηκε για 1 λεπτό με χρήση vortex. Στη συνέχεια, 4g άνυδρο θειικό μαγνήσιο, 1 g διένυδρο κιτρικό τρινάτριο και 0,5 g όξινο κιτρικό σεσκιένυδρου δινάτριου προστέθηκαν και το δείγμα αναμίχθηκε για 1 λεπτό σε συσκευή vortex. Έπειτα το μίγμα φυγοκεντρήθηκε (5000 rpm για 5 λεπτά) και 3 ml από το διαυγές υπερκείμενο μεταφέρθηκαν σε καθαρό σωληνάριο Falcon 15 ml το οποίο περιέχει 450 mg άνυδρο θειικό μαγνήσιο. Το δείγμα στροβιλίστηκε στο vortex για 1 λεπτό και ακολούθησε φυγοκέντρηση (4000 rpm για 5 λεπτά). Από το υπερκείμενο μεταφέρθηκαν 2ml σε γυάλινο σωλήνα και το δείγμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού υπό ήπιο ρεύμα αζώτου. Τέλος, επαναδιαλύεται σε 400 μl μεθανόλης (που περιέχει 0,1% οξικό οξύ) και 600 μl νερού (που περιέχει 0,1% οξικό οξύ) με

σκοπό την HPLC ανάλυση. Πριν την έγχυση, κάθε δείγμα φιλτραρίστηκε με φίλτρο 0,2μm. Για κάθε οίνο πραγματοποιήθηκαν τρεις τεχνικές επαναλήψεις.



Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου QuEChERS

1.5 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων

Τα πρότυπα διαλύματα ωχρατοξίνης Α παρασκευάστηκαν από stock διάλυμα OTA 5 mg/l σε μεθανόλη. Μέσω αραιώσεων παρήχθησαν τα τελικά πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 0.25 μg/l, 0.5 μg/l, 1.0 μg/l, 2.0 μg/l, 5.0 μg/l, 10.0 μg/l και κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης: $y = -14462.8 + 21648.9 * x$ με $R^2 = 0.9858$

1.6 Ανίχνευση OTA μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC)

Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση της ωχρατοξίνης Α πραγματοποιήθηκε μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC). Το χρωματογραφικό σύστημα απαρτίζεται από JASCO AS-4050 autosampler, JASCO LC-Net II/ADC system controller, JASCO PU-4180/LC-980-02 pump, και JASCO FP-2020Plus fluorescence detector (JASCO Inc., Easton, USA) ο οποίος ρυθμίστηκε στα 330 nm (διέγερση) και στα 460 nm (εκπομπή). Οι χρωματογραφικοί διαχωρισμοί πραγματοποιήθηκαν με C18 αναλυτική στήλη (250*4.6 nm, 4

mm, Resteck Co., Pinnacle II, Bellefonte, USA). Το σύστημα ελεγχόταν από το λογισμικό ChromNAV. Η κινητή φάση περιείχε ακετονιτρίλιο, νερό, οξικό οξύ σε αναλογία 99:99:2 και ο ρυθμός ροής ήταν 1ml/min. Ο όγκος της ένεσης ήταν 100μl και ο χρόνος έκλουσης 8.7min. Υπό αυτές τις συνθήκες το όριο ανίχνευσης OTA ήταν 0,03ppb και το όριο ποσοτικοποίησης ήταν 0,1 ppb .



Εικόνα 12: Όργανο υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC)

1.7 Επικύρωση της μεθόδου

Η μέθοδος προσδιορισμού της ωχρατοξίνης Α σε δείγματα κρασιού επικυρώθηκε για την επαλήθευση, την ακρίβεια, την γραμμικότητα και το όριο ποσοτικοποίησης. Πρότυπο ωχρατοξίνης Α εξατμίστηκε υπό ρεύμα αζώτου. Έπειτα, προστέθηκαν 3 ml οίνου και ακολούθησε η προτεινόμενη μέθοδος. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για διάφορες συγκεντρώσεις, έχοντας τρεις επαναλήψεις κάθε φορά.

Analyte	Matrix	LOD	LOQ	Recovery
Ochratoxin A	Wine	0.03	0.1	78-90%

1.8 Κλασικές αναλύσεις οίνου

Οι αναλύσεις των οίνων για τον προσδιορισμό του αλκοολικού τίτλου, pH, πτητικής και ολικής οξύτητας και του δείκτη ολικών φαινολικών πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του αυτόματου αναλυτή οίνου OenoFoss. Η συσκευή αποτελείται από μια μονάδα ανάλυσης οίνου FT-IR και μια προαιρετική μονάδα VIS. Στον υπολογιστή έχει εγκατασταθεί κατάλληλο λογισμικό όπου εμφανίζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης για κάθε παράμετρο εκφρασμένα στις κατάλληλες μονάδες. Στη θύρα του δείγματος μεταφέρονται με πιπέτα 2-3 σταγόνες δείγματος και ξεκινά η ανάλυση.

1.9 Στατιστική επεξεργασία δεδομένων

Η συσχέτιση των ενδογενών παραμέτρων του οίνου (αλκοολικού τίτλου, pH, ολικής οξύτητας και του δείκτη ολικών φαινολικών), των κλιματολογικών συνθηκών με την παραγωγή ΟΤΑ πραγματοποιήθηκε μέσω μονομεταβλητής ανάλυσης διασποράς (one way ANOVA) με χρήση του στατιστικού πακέτου Statgraphics version 17.2 (StatPoint Technologies, Inc) . Επίσης, πραγματοποιήθηκε Principal Components Analysis με σκοπό την ομαδοποίηση και διαχωρισμό των ποικιλιών. Για την ανάλυση αυτή χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πακέτο SIMCA 14.1.

2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2.1 Κλασσικές αναλύσεις οίνου

Τα αποτελέσματα του χημικού προσδιορισμού οίνων παρουσιάζονται αναλυτικά στο παράρτημα. Στους πίνακες 5 και 6 παρουσιάζονται ανά ποικιλία ο μέσος όρος, η ελάχιστη και μέγιστη τιμή καθώς και η τυπική απόκλιση για κάθε ανάλυση για λευκούς και ερυθρούς οίνους αντίστοιχα.

Πίνακας 5: Χημικός χαρακτηρισμός δειγμάτων οίνου για τις ποικιλίες *Sauvignon Blanc* και *Ασύρτικο*.

Λευκός οίνος	Αλκοολικός τίτλος (v/v%)	pH	Ολική οξύτητα	Ολικό φαινολικό φορτίο	N	
Sauvignon Blanc	12.64	3.39	5.7	9.51	10	Μέσος όρος
	11.4	3.09	4.49	6.7		Ελάχιστη τιμή
	15.2	3.67	6.62	14.2		Μέγιστη τιμή
	0.99	0.15	0.59	2.31		Τυπική απόκλιση
Ασύρτικο	13.09	3.18	5.92	10.37	18	Μέσος όρος
	11.2	2.6	4.31	6.0		Ελάχιστη τιμή
	14	3.6	7.6	21.23		Μέγιστη τιμή
	0.76	0.22	0.9	3.48		Τυπική απόκλιση

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η κατανομή που ακολουθεί η κάθε λευκή ποικιλία μέσω γραφημάτων “box and whisker”. Η μονοπαραγοντική ανάλυση δεν έδειξε στατιστικώς σημαντικές διαφορές για την ολική οξύτητα και το φαινολικό φορτίο ανάμεσα στις δυο λευκές ποικιλίες. Ο αλκοολικός τίτλος και το pH, εμφανίζει στατιστικώς σημαντική διαφορά για τις ποικιλίες αυτές.

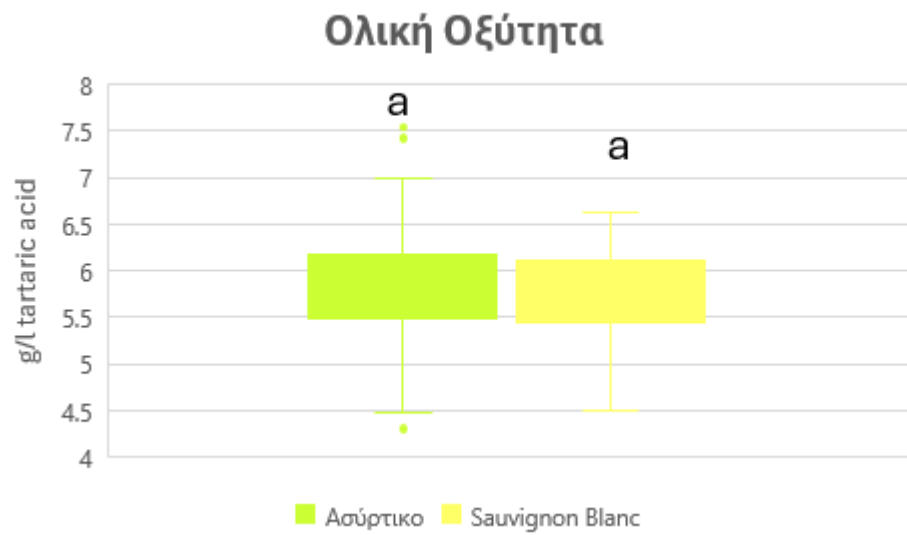
ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΣ ΤΙΤΛΟΣ (V/V%)



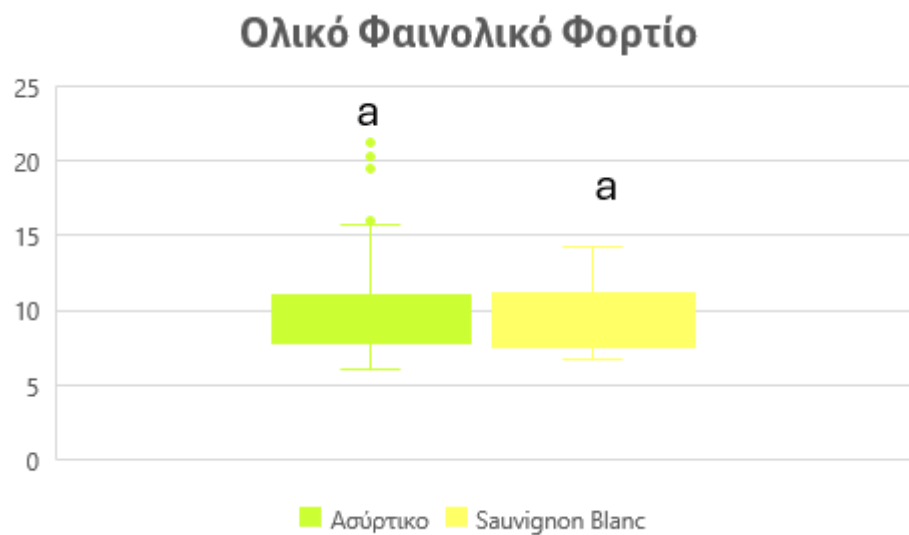
Εικόνα 13: Διάγραμμα box and whisker για τον αλκοολικό τίτλο των λευκών ποικιλιών



Εικόνα 14: Διάγραμμα box and whisker για τον pH των λευκών ποικιλιών



Εικόνα 15: Διάγραμμα box and whisker για την ολική οξύτητα των λευκών ποικιλιών

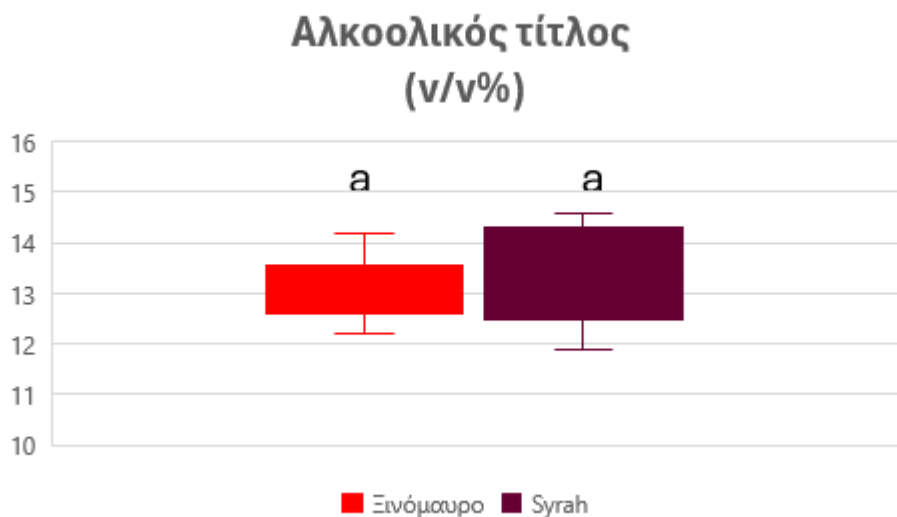


Εικόνα 16: Διάγραμμα box and whisker για τον ολικό φαινολικό φορτίο των λευκών ποικιλιών

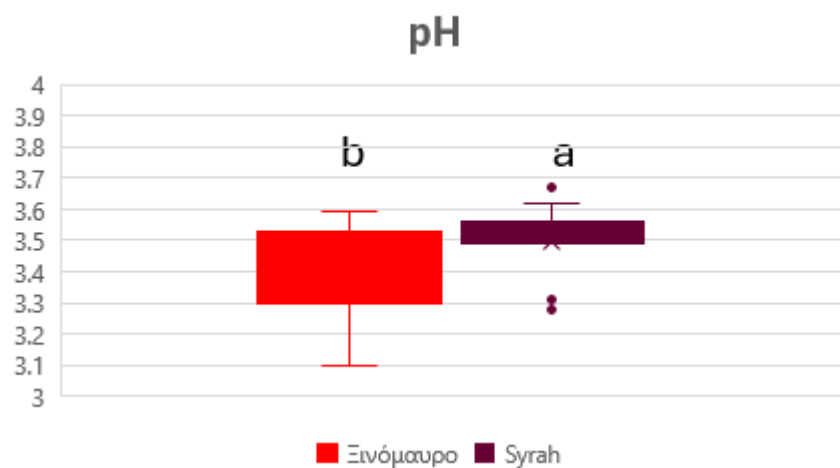
Πίνακας 6: Χημικός χαρακτηρισμός δειγμάτων οίνου για τις ποικιλίες Syrah και Ξινόμαυρο

Ερυθρός οίνος	Αλκοολικός τίτλος (v/v%)	pH	Ολική οξύτητα	Ολικό φαιολικό φορτίο	N	
Syrah	13.32	3.49	6.08	37.3	5	Μέσος όρος
	11.9	3.28	5.49	18.74		Ελάχιστη τιμή
	14.6	3.67	6.77	58.56		Μέγιστη τιμή
	1.00	0.11	0.66	15.53		Τυπική απόκλιση
Ξινόμαυρο	13.05	3.37	6.39	33.99	7	Μέσος όρος
	12.2	3.1	5.61	26.17		Ελάχιστη τιμή
	14.2	3.59	7.72	42		Μέγιστη τιμή
	0.59	0.14	0.66	5.03		Τυπική απόκλιση

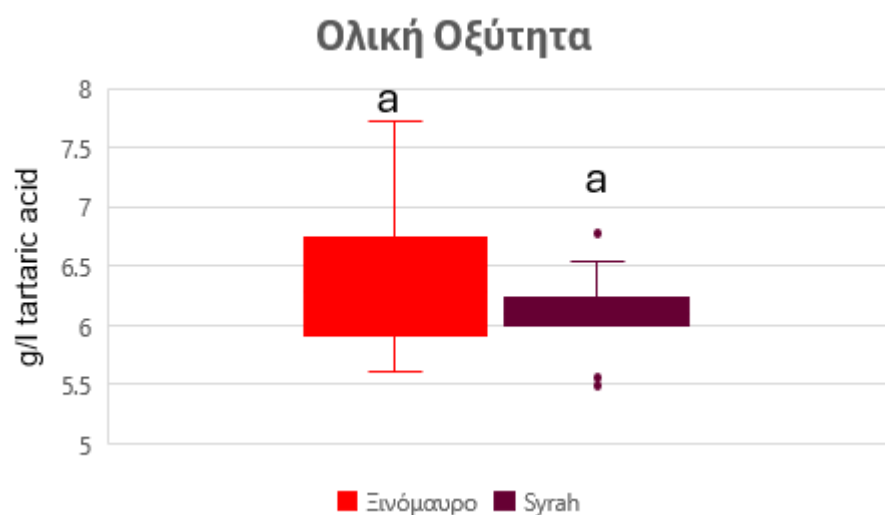
Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται η κατανομή που ακολουθεί η κάθε ερυθρή ποικιλία μέσω γραφημάτων “box and whisker”. Η μονοπαραγοντική ανάλυση έδειξε στατιστικώς σημαντικές διαφορές για το pH .



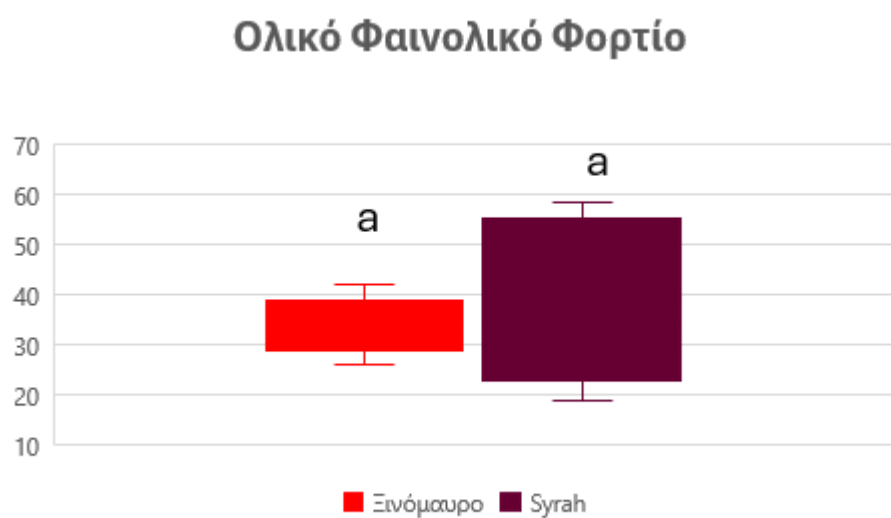
Εικόνα 17: Διάγραμμα box and whisker για τον αλκοολικό τίτλο των ερυθρών ποικιλιών



Εικόνα 18: Διάγραμμα box and whisker για τον pH των ερυθρών ποικιλιών



Εικόνα 19: Διάγραμμα box and whisker για την ολική οξύτητα των ερυθρών ποικιλιών



Εικόνα 20: Διάγραμμα box and whisker για το ολικό φαινολικό φορτίο των ερυθρών ποικιλιών

Οι οίνοι συλλέχθηκαν από διαφορετικές χρονιές και περιοχές ανά την Ελλάδα. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται η μέση ετήσια θερμοκρασία και η ετήσια βροχόπτωση για τα έτη και τις περιοχές από όπου προέρχονται οι οίνοι.

Πίνακας 7: Δεδομένα για την μέση ετήσια θερμοκρασία (°C) και βροχόπτωση (mm) ανά περιοχή και έτος.

Νομός	Έτος	Μέση ετήσια θερμοκρασία (°C)	Ετήσια βροχόπτωση(mm)
Αττική	2021	16	696.5
Αττική	2022	16.8	993
Αχαΐα	2023	16.3	745
Αχαΐα	2020	17.5	626
Βοιωτία	2020	17	583
Βοιωτία	2022	17.1	938
Δράμα	2021	17.3	576.9
Δράμα	2020	14.7	842
Εύβοια	2021	14.2	1085
Ηράκλειο	2022	17.4	392.4
Ηράκλειο	2020	19.2	495.3
Ηράκλειο	2021	17.6	395
Καρδίτσα	2022	17.5	517.2
Καρδίτσα	2021	17	476
Κορινθία	2022	17	380.2
Λακωνία	2023	17.5	470
Λάρισα	2023	19	298.1
Λάρισα	2022	13	885
Λάρισα	2020	16.7	787
Λειψοί	2020	11.6	915.5
Σαντορίνη	2021	10.1	1137.6
Τήνος	2023	19	298
Φλώρινα	2022	12.1	956
Φλώρινα	2023	17.3	371.4
Φλώρινα	2021	16	757
Χαλκιδική	2020	16.7	687

Πίνακας 8: Ποσοστά ανά ποικιλία οίνου με ανιχνεύσιμη ωχρατοξίνη Α.

Ποικιλία	$\leq 0.5 \text{ppb}$	$0.5 < x \leq 1$ ppb	$1 < x \leq 2$ ppb	$\geq 2 \text{ppb}$	N
Ασύρτικο	6 (24%)	9 (36%)	1 (4%)	2 (8%)	25 (72%)
Sauvignon Blanc	3 (25%)	2 (16%)	1 (8%)	4 (33%)	12 (83%)
Syrah	2 (16%)	1 (8%)	2 (16%)	0	12 (41%)
Ξινόμαυρο	1 (4%)	4 (17%)	1 (4%)	1 (4%)	23 (30%)
Σύνολο	12 (16%)	16 (22%)	5 (6.9%)	7 (9.7%)	72 (55%)

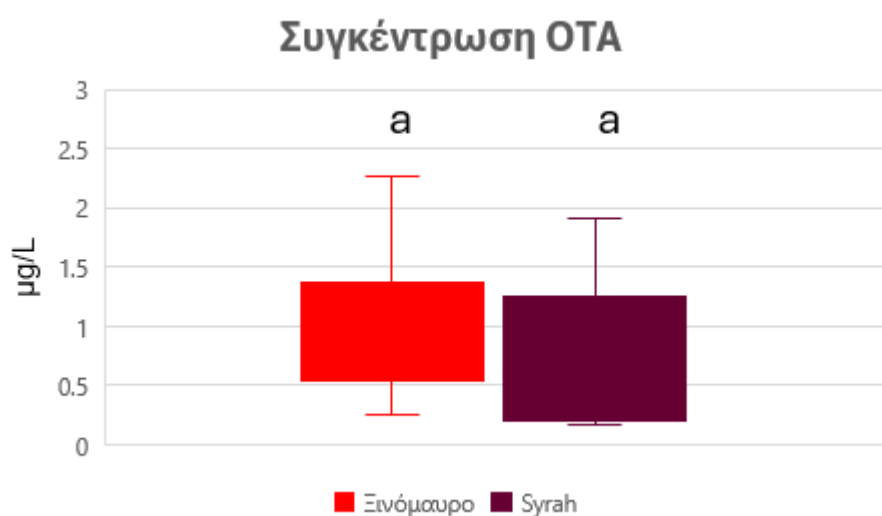
Από τα 72 δείγματα που εξετάστηκαν στα 40 ανιχνεύθηκε η παρουσία ΟΤΑ. Η ποικιλία με τα μεγαλύτερα ποσοστά επιμόλυνσης είναι το Sauvignon Blanc, καθώς βρέθηκαν 10 στα 12 δείγματα με ΟΤΑ. Συγκεκριμένα, σε 4 οίνους ανιχνεύθηκε ΟΤΑ πάνω από το νομοθετικό όριο με μέγιστη τιμή τα 7.82μg/l. Όσον αφορά τη ποικιλία Ασύρτικο σε σύνολο 25 οίνων οι 18 είχαν μολυνθεί με ΟΤΑ εκ των οποίων 4 εξείχαν των ορίων με μέγιστη τιμή τα 3.11ppb. Ωστόσο, σε 15 εξ αυτών ανιχνεύθηκε ΟΤΑ λιγότερη του 1 ppb. Οι ερυθρές ποικιλίες εμφάνισαν χαμηλότερα ποσοστά μόλυνσης ενώ μόλις 1 δείγμα ξεπέρασε τα νομοθετικά όρια. Στη ποικιλία Syrah εντοπίστηκε ΟΤΑ σε 5 εκ των 12 οίνων με μέγιστη συγκέντρωση 1.74 ppb. Τέλος, όσον αφορά τη ποικιλία Ξινόμαυρο, εμφάνισε τα χαμηλότερα ποσοστά μόλυνσης καθώς ανιχνεύθηκε ΟΤΑ σε 7 από τους 23 οίνους ενώ μόλις 1 δείγμα βρέθηκε πάνω από τα όρια με 2.27 ppb.

Πίνακας 9: Δεδομένα συγκέντρωσης ΟΤΑ (μg/L) ανά ποικιλία

	Ασύρτικο	Sauvignon Blanc	Syrah	Ξινόμαυρο
Μέσος όρος	0.73	2.16	0.8	0.94
Ελάχιστη τιμή	0.16	0.14	0.16	0.26
Μέγιστη τιμή	3.11	7.82	1.9	2.27
Τυπική απόκλιση	0.73	2.42	0.65	0.63



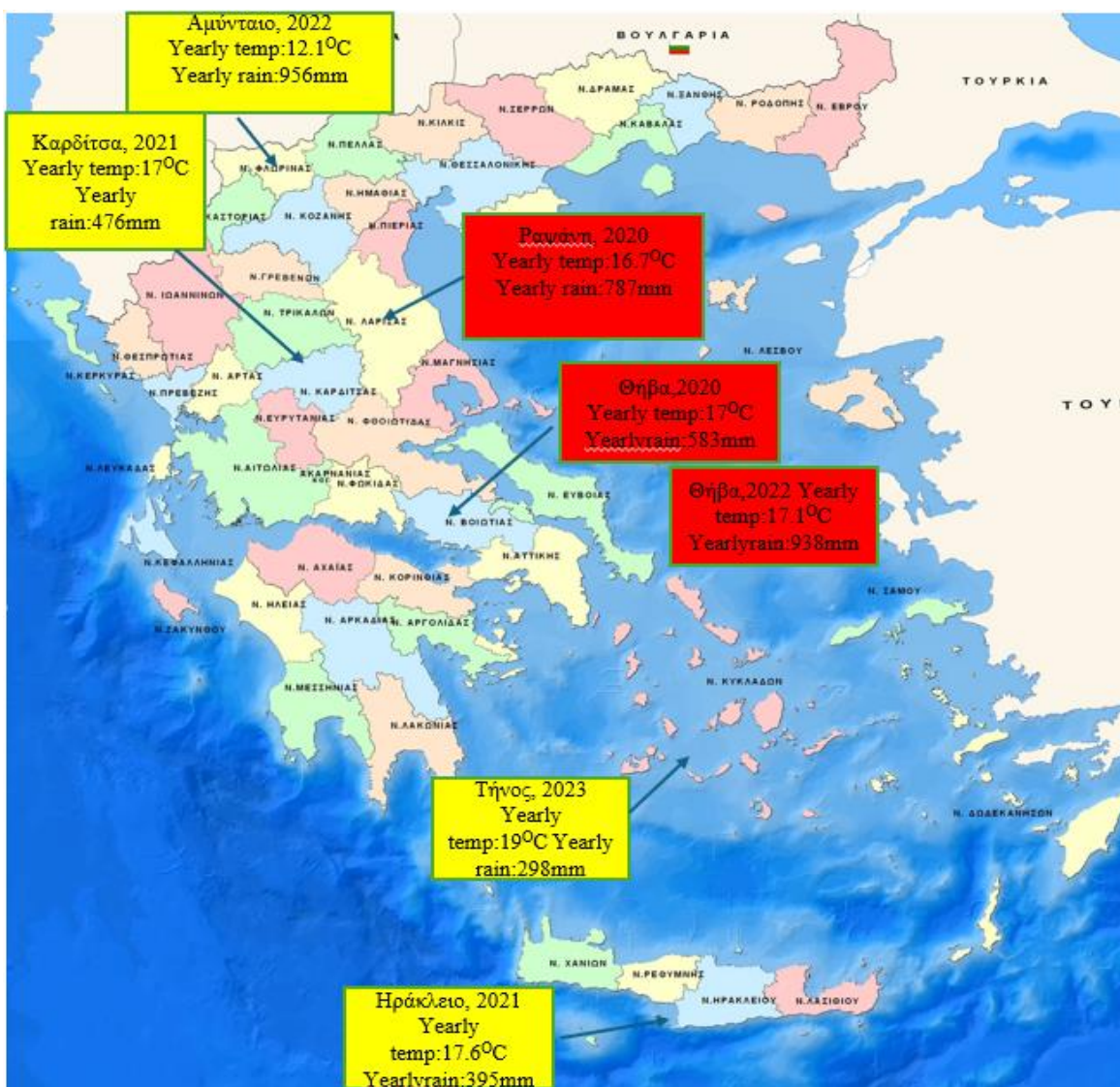
Εικόνα 21: Αποτελέσματα συγκέντρωσης ΟΤΑ για τις λευκές ποικιλίες



Εικόνα 22: Αποτελέσματα συγκέντρωσης ΟΤΑ για τις ερυθρές ποικιλίες

Πίνακας 10: Προσδιορισμός μέγιστης και ελάχιστης ανιχνεύσιμης συγκέντρωσης ΟΤΑ και προέλευσης οίνου ανά ποικιλία.

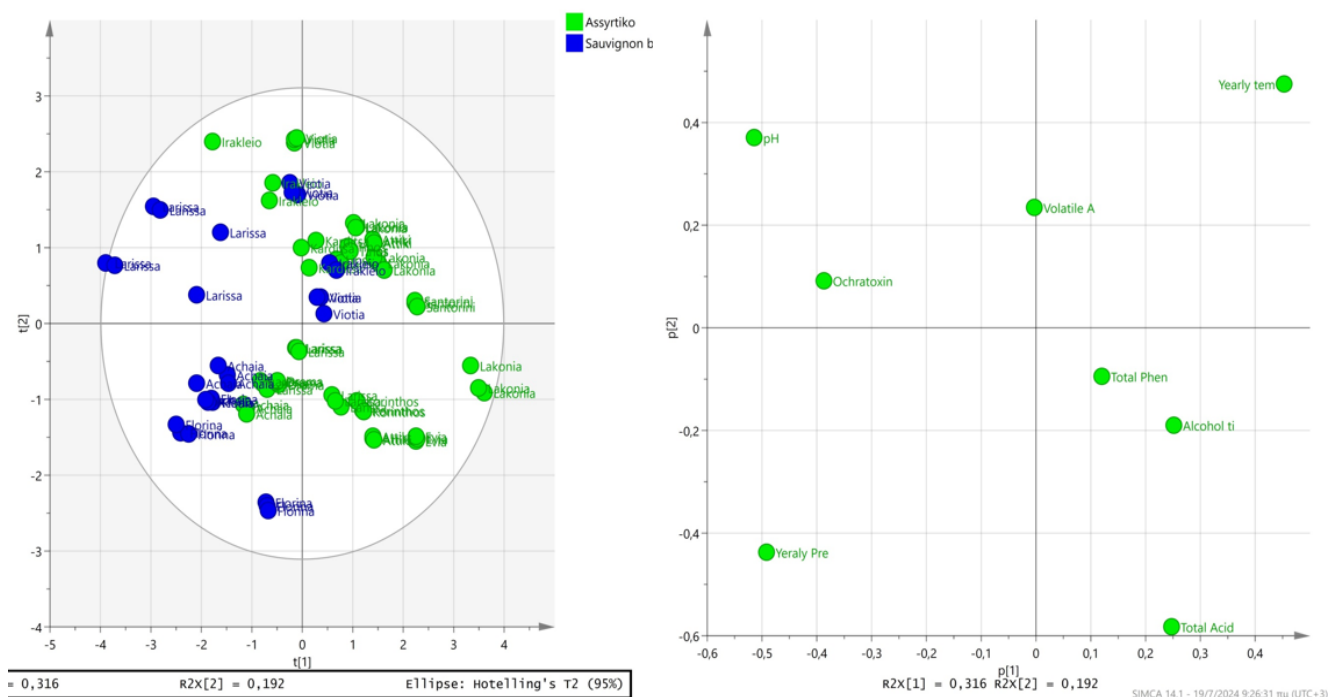
	Ασύρτικο	Sauvignon Blanc	Syrah	Ξινόμαυρο
Ελάχιστη συγκέντρωση ΟΤΑ (μg/L)	0.195/ 2023, Τήνος, Κυκλάδες	0.149/ 2023, Αμύνταιο, Φλώρινα	0.171/ 2021, Μοίρες, Ηράκλειο	0.287/ 2021, Καρδίτσα, Καρδίτσα
Μέγιστη συγκέντρωση ΟΤΑ (μg/L)	2.523/ 2022, Θήβα, Βοιωτία	7.586/ 2022, Θήβα, Βοιωτία	1.857/ 2020, Θήβα Βοιωτία	2.077/ 2020, Ραψάνη, Λάρισα



Εικόνα 23: Χάρτης της Ελλάδας, με επισήμανση των περιοχών όπου βρέθηκαν οι ελάχιστες (κίτρινο χρώμα) και μέγιστες (κόκκινο χρώμα) συγκεντρώσεις για την παρουσία ΟΤΑ στις 4 ποικιλίες.

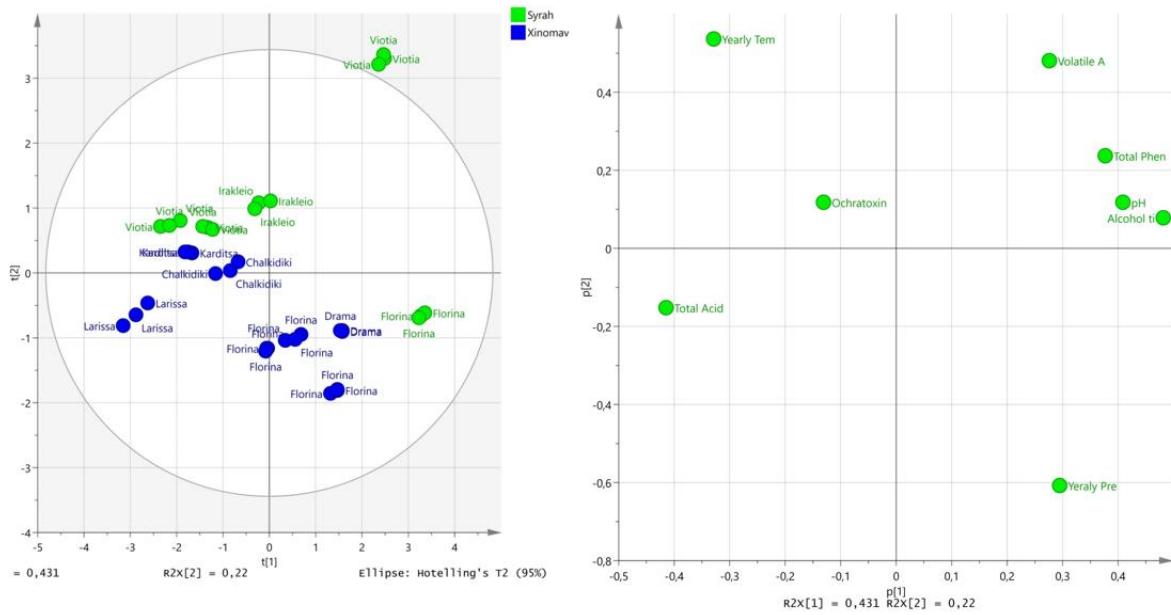
2.2 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών

Για να εξεταστεί ο διαχωρισμός των ποικιλιών στις λευκές και ερυθρές ποικιλίες εφαρμόστηκε η ανάλυση κυρίων συνιστωσών (PCA). Ένα γράφημα PCA παρουσιάζει ομάδες δειγμάτων με βάση την ομοιότητα τους, χωρίς να λαμβάνει υπόψιν την κατηγορία που ανήκουν τα δεδομένα. Το scores plot (αριστερό γράφημα) δείχνει πως τα δείγματα κατανομούνται στους κύριους άξονες. Ο κύκλος Hotelling's T^2 (95%) περιγράφει την περιοχή μέσα στην οποία αναμένεται να βρεθούν τα περισσότερα δείγματα, εάν ακολουθούν την κανονική κατανομή. Το loadings plot (δεξί γράφημα) απεικονίζει τη συνεισφορά των μεταβλητών στους κύριους άξονες καθώς όσο πιο μακριά από το κέντρο βρίσκεται μια συνιστώσα τόσο μεγαλύτερη επιρροή έχει.



Εικόνα 24: Αποτελέσματα PCA για τους λευκούς οίνους.

Οι ποικιλίες λευκών οίνων δείχνουν να έχουν κάποια διακριτά χαρακτηριστικά ωστόσο υπάρχουν και περιοχές που αλληλοεπικαλύπτονται. Ο διαχωρισμός τους γίνεται ως προς τον άξονα $t(1)$, ο οποίος εξηγεί το 31.6% της συνολικής διακύμανσης ενώ ο $t(2)$ το 19.2%. Οι μεταβλητές που είναι πιο σημαντικές για τον διαχωρισμό είναι η ετήσια θερμοκρασία το pH, ο αλκοολικός τίτλος και η ολική οξύτητα. Αρνητική συσχέτιση εμφανίζουν μεταξύ τους ο δείκτης ολικών φαινολικών με τη συγκέντρωση της ΟΤΑ.



Εικόνα 25: Αποτελέσματα PCA για τους ερυθρούς οίνους.

Οι ποικιλίες ερυθρών οίνων (ξινόμαυρο και syrah) φαίνεται να διαχωρίζονται ικανοποιητικά κατά μήκος του άξονα $t(1)$. Ο άξονας αυτός εξηγεί το 43.1% της συνολικής διακύμανσης ενώ ο $t(2)$ το 22%. Οι κύριες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων εντοπίζονται στις παραμέτρους που έχουν ισχυρή συνεισφορά στον $t(1)$. Συγκεκριμένα πρόκειται για την ετήσια θερμοκρασία και την πτητική οξύτητα ενώ σημαντική συνεισφορά έχει ο δείκτης ολικών φαινολικών, ο αλκοολικός τίτλος, η ετήσια βροχόπτωση και το pH.

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, μελετήθηκε η παρουσία της Ωχρατοξίνης Α σε μονοποικιλιακούς οίνους που παράγονται στην ελληνική επικράτεια και προέρχονται από τις ποικιλίες Syrah, Ξινόμαυρο, Sauvignon Blanc και Ασύρτικο. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης είναι συγκρίσιμα με άλλες που έχουν προηγηθεί στο παρελθόν στην Ελλάδα.

Συνολικά συλλέχθηκαν 72 εμπορικοί οίνοι, εκ των οποίων η παρουσία ΟΤΑ ανιχνεύθηκε σε 40 (55%). Σε 7 (9.7%) από αυτούς βρέθηκε ποσότητα που υπερβαίνει τα νομοθετικά όρια (2 ppb). Ωστόσο, τα 3 από αυτά δείγματα ξεπερνούσαν ελάχιστα το όριο. Στους λευκούς οίνους παρατηρήθηκε συχνότερα η παρουσία ΟΤΑ συγκριτικά με τους ερυθρούς. Στη ποικιλία Sauvignon Blanc ανιχνεύθηκε πιο συχνά η παρουσία ΟΤΑ (83%) καθώς εμφάνισε και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις με μέση τιμή 2.16 ppb. Οι μέσες τιμές των υπολοίπων ποικιλιών ήταν σημαντικά χαμηλότερες, Ασύρτικο (0.73), Ξινόμαυρο (0.94), Syrah (0.8). Το Sauvignon Blanc είναι μια λευκή ποικιλία με αρκετά λεπτή φλούδα σε σύγκριση τόσο με ερυθρές όσο και με λευκές ποικιλίες. Συνεπώς, αν ο μύκητας αποικίσει τη ράγα του η λεπτότητα της φλούδας ευνοεί τη διείσδυσή του στο εσωτερικό (Σταυρακάκης, 2010).

Ανάμεσα στις δύο λευκές ποικιλίες, Ασύρτικο και Sauvignon Blanc, υπάρχει στατιστικώς σημαντική διαφορά όσον αφορά τη συγκέντρωση της ΟΤΑ, γεγονός που πιθανώς δικαιολογείται καθώς το Ασύρτικο είναι γνωστό για τα πλούσια φαινολικά συγκριτικά με άλλες λευκές ποικιλίες (Dachery et al., 2019; Σταυρακάκης, 2010).

Στις ερυθρές ποικιλίες ανιχνεύθηκαν χαμηλότερα ποσοστά εμφάνισης ΟΤΑ συγκριτικά με τις λευκές. Το γεγονός αυτό φαίνεται να σχετίζεται με την αλληλεπίδραση των ανθοκυανινών με την ΟΤΑ. Συγκεκριμένα, κατά το πρώτο στάδιο της ερυθρής οινοποίησης όπου στέμφυλα και μούστος παραμένουν μαζί, δημιουργείται ένας ιοντικός δεσμός μεταξύ ανθοκυανινών και ΟΤΑ με αποτέλεσμα αυτές να συμπλοκοποιούνται και να καταβυθίζονται. Αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να συμβεί καθώς το pH του οίνου κυμαίνεται από 3-3.5 το pKa της καρβοξυλικής ομάδας του τμήματος φαινυλαλανίνης της ΟΤΑ είναι 4.4, ενώ αυτό των ανθοκυανινών είναι περίπου 3. Ως αποτέλεσμα αυτού, η τοξίνη διασπάται μερικώς με ένα θετικό φορτίο στην ομάδα αμίνης (NH_3^+) και οι ανθοκυανίνες μεταφέρουν το αρνητικό φορτίο στο οξυγόνο των υδροξυλομάδων (Dachery et al., 2019). Όσον αφορά τα δείγματα που αναλύθηκαν, παρατηρήθηκε πως σε οίνους με υψηλό δείκτη φαινολικών δεν ανιχνεύθηκε η παρουσία ΟΤΑ ή βρέθηκε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Αντίθετα, σε οίνους με χαμηλό φορτίο φαινολικών η παρουσία ΟΤΑ ήταν συχνότερη. Ακόμα, σημαντικό είναι να αναφερθεί πως οι λεπτόφλουδες ποικιλίες είναι γνωστό πως δεν είναι πλούσιες σε φαινολικά συστατικά.

Από τις κλασσικές αναλύσεις δε φαίνεται να υπάρχει στατιστικώς σημαντική συσχέτιση με τον αλκοολικό τίτλο, το pH και την ολική οξύτητα συγκριτικά με την παρουσία ΟΤΑ. Η πτητική οξύτητα των οίνων ήταν χαμηλή συνεπώς δεν πρόκειται για ελαττωματικούς οίνους. Τα αποτελέσματα του χημικού προσδιορισμού των δειγμάτων έδειξαν μικρές διακυμάνσεις ανάμεσα στους οίνους γεγονός που σχετίζεται με τα πρωτόκολλα οινοποίησης του κάθε οινοποιείου αλλά και τα ενδογενή χαρακτηριστικά της κάθε ποικιλίας.

Παράγοντας που επηρεάζει τη παρουσία της ΟΤΑ φαίνεται να είναι η τοποθεσία, καθώς παρατηρήθηκε συχνότερη εμφάνιση της τοξίνης σε περιοχές με θερμότερο κλίμα όπως η κεντρική Ελλάδα (Βοιωτία) συγκριτικά με ψυχρότερες περιοχές όπως η Φλώρινα. Συγκεκριμένα, στη Θήβα εντοπίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ΟΤΑ για το Ασύρτικο, το Sauvignon blanc, και το Syrah, και στη Λάρισα για το Ξινόμαυρο. Στις χρονιές αυτές τις οποίες αφορά η παραγωγή των οίνων σημειώθηκαν υψηλές μέσες ετήσιες θερμοκρασίες και υψηλά επίπεδα βροχόπτωσης. Οι συνθήκες αυτές, ευνόησαν ιδιαίτερα την ανάπτυξη του μύκητα *Aspergillus carbonarius*. Στις περιοχές που σημειώθηκαν οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ΟΤΑ, η μέση ετήσια θερμοκρασία δεν έχει μεγάλη διακύμανση, ωστόσο οι ετήσιες βροχοπτώσεις είναι σημαντικά χαμηλότερες.

Πέραν της συμβολής της παρούσας εργασίας στην εκτίμηση των επιπέδων μόλυνσης με ΟΤΑ των οίνων που παράγονται στην ελληνική επικράτεια σημαντική είναι η ανάπτυξη της αναλυτικής μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα, για την εκχύλιση της ΟΤΑ από τους οίνους χρησιμοποιήθηκε ένα τροποποιημένο πρωτόκολλο της μεθόδου QuEChERS. Πρόκειται για μια γρήγορη, απλή και οικονομική μέθοδο. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση της ΟΤΑ σε οίνους καθώς εμφάνισε καλή ευαισθησία και κατάλληλη ακρίβεια όπως διαπιστώθηκε από την ανάκτηση των πρότυπων διαλυμάτων για εύρος συγκεντρώσεων. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν κατά τη διαδικασία επικύρωσης επέδειξαν επαρκή ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Το γεγονός αυτό δείχνει τη δυνατότητα της μεθόδου για εφαρμογή ποσοτικού προσδιορισμού της ΟΤΑ σε οίνους καθώς πρόκειται για μια αρκετά οικονομικότερη λύση.

Ένα γενικότερο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί από την παρούσα εργασία είναι πως τα ποσοστά επιμόλυνσης των οίνων που παράγονται στην ελληνική επικράτεια είναι σχετικά υψηλά και κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω παρακολούθηση του φαινομένου. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες είναι απρόβλεπτες λόγω της κλιματικής αλλαγής γεγονός που επηρεάζει άμεσα την εμφάνιση των μυκοτοξινών στα τρόφιμα. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούν καθ' όλη τη διάρκεια του έτους και ειδικά κατά τους καλοκαιρινούς μήνες φαίνεται να ευνοούν την ανάπτυξη και τον αποικισμό του μύκητα στις ράγες των σταφυλιών.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abarca, M.L., Bragulat M.R., Castella, G., Cabanes, F.J., (1994). Ochratoxin a production by strains of *Aspergillus niger* var. Niger. Applied and Environmental Microbiology, 60(7):2650–2652. doi:10.1128/aem.60.7.2650-2652.1994.
2. Abrunhosa, L.; Fernandes, A.; Venâncio, A. Ochratoxin A removal during the main steps of wine making. In Proceedings of the 7 Encontro de Química dos Alimentos, Viseu, Portugal 13-16 April 2005;ESAV–IPV/SPQ(2005)
3. Amézqueta, S., Schorr-Galindo, S., Arbizu, M.M., Gonzalez-Penas, E., Lopez de Certain, A., Guiraud, J.P. (2012).OTA-producing fungi in Foodstuffs: A Review. Food Control, 26(2):259–268. doi:10.1016/j.foodcont.2012.01.042.
4. Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J.(2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. Journal of AOAC INTERNATIONAL, 86(2):412–431. doi:10.1093/jaoac/86.2.412.
5. Awuchi, C.G., Ondari, E.N., Ogbonna, C.U., Upadhyay, A.K., Baran, K., Okpala, C.O.R., Korzeniowska, M., Guiné, R.P.F. (2021). Mycotoxins affecting animals, foods, humans, and plants: Types, occurrence, toxicities, action mechanisms, prevention, and detoxification strategies—a revisit. Foods, 10(6):1279. doi:10.3390/foods10061279.
6. Bayman, P. and Baker, J.L. (2006). Ochratoxins: A global perspective. Mycopathologia, 162(3):215–223. doi:10.1007/s11046-006-0055-4.
7. Bellí, N, Marin, S., Duaigues, A., Ramos, A., Sanchis, V. (2004). Ochratoxin A in wines, musts and grape juices from Spain. Journal of the Science of Food and Agriculture, 84(6):591–594. doi:10.1002/jsfa.1702.
8. Bellver Soto, J., Fernandez-Franzon, M., Ruiz, M.J., Juan-Garcia, A., (2014). Presence of ochratoxin A (OTA) mycotoxin in alcoholic drinks from southern European countries: Wine and beer. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 62(31):7643–7651. doi:10.1021/jf501737h.
9. Brera, C., Debegnach, F., Minardi, V., Prantera, E., Pannunzi, E., Faleo, S., de Santis, B., Miraglia, M. (2008). Ochratoxin a contamination in Italian wine samples and evaluation of the exposure in the Italian population. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56(22):10611–10618. doi:10.1021/jf8016282.
10. Burdaspal, P., Legarda, T. (2007). Occurrence of ochratoxin a in sweet wines produced in Spain and other countries. Food Additives and Contaminants, 24(9):976–986. doi:10.1080/02652030701311155.
11. Cabañes, F.J. , Accensi F, Bragulat MR, Abarca ML, Castellá G, Minguez S, Pons A (2002).What is the source of ochratoxin A in wine?. International Journal of Food Microbiology, 79(3): 213–215. doi:10.1016/s0168-1605(02)00087-9.
12. Cabañes, F.J., Bragulat, M.R. (2018). Black Aspergilli and ochratoxin a-producing species in foods. Current Opinion in Food Science, 23:1–10. doi:10.1016/j.cofs.2018.01.006.
13. Cabañes, F.J., Bragulat, M.R., Castellá, G. (2010). Ochratoxin a producing species in the genus penicillium. Toxins, 2(5): 1111–1120. doi:10.3390/toxins2051111.
14. Casado, N., Morante-Zarzero, S. and Sierra, I. (2022). Application of the Quechers strategy as a useful sample preparation tool for the multiresidue determination of pyrrolizidine alkaloids in food and feed samples: A critical overview. Applied Sciences, 12(9):4325. doi:10.3390/app12094325.
15. Castellari, M., Versari, A., Fabiani, A., Parpinello, G.P., Galassi, S. (2001) .Removal of ochratoxin a in red wines by means of adsorption treatments with commercial fining agents. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49(8):3917–3921. doi:10.1021/jf010137o.

16. Castro, R.I., Laurie VF, Padilla C, Carrasco-Sánchez V. (2022). Removal of ochratoxin a from red wine using alginate-PVA-L. plantarum (APLP) complexes: A preliminary study. *Toxins*, 14(4):230. doi:10.3390/toxins14040230.
17. Cecchini, F., Morassut, M., Moruno, E.G., Stefano, R. (2006). Influence of yeast strain on ochratoxin a content during fermentation of white and red must. *Food Microbiology*, 23(5):411–417. doi:10.1016/j.fm.2005.08.003.
18. Cerain, A. L. de, González-Peñas, E., Jiménez, A. M., Bello, J. (2002). Contribution to the study of ochratoxin A in Spanish wines. *Food Additives & Contaminants*, 19(11):1058–1064. doi:10.1080/02652030210145928
19. CODE OF PRACTICE FOR THE PREVENTION AND REDUCTION OF OCHRATOXIN A CONTAMINATION IN WINE CAC/RCP 63-2007
20. Covarelli, L., Beccari, G., Marini, A., Tosi, L., (2012). A review on the occurrence and control of ochratoxigenic fungal species and ochratoxin a in dehydrated grapes, non-fortified dessert wines and dried vine fruit in the Mediterranean area. *Food Control*, 26(2):347–356. doi:10.1016/j.foodcont.2012.01.044.
21. Cozzi, G., Pascale, M., Perrone, G., Visconti, A., Logrieco, A. (2006). Effect of lobesia botrana damages on black aspergilli rot and ochratoxin a content in grapes. *International Journal of Food Microbiology*, 111:S88-S92. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2006.03.012.
22. Cozzi, G., Somma, S., Haidukowski, M., Logrieco, A. (2013). Ochratoxin a management in vineyards by Lobesia Botrana Biocontrol. *Toxins*, 5(1):49–59. doi:10.3390/toxins5010049.
23. Dachery, B., Hernandez, K.C., Veras, F.F., Schmidt, L., Augusti, P.R., Manfroi, V., Zini, C.A., Welke, J.E. (2019). Effect of aspergillus carbonarius on ochratoxin A levels, volatile profile and antioxidant activity of the grapes and respective wines. *Food Research International*, 126:108687. doi:10.1016/j.foodres.2019.108687.
24. Del Prete, V., Rodriguez, H., Carrascosa, A.V., Las Rivas, B., Garcia-Moruno, E., Munoz, R. (2007). In vitro removal of ochratoxin a by wine lactic acid bacteria. *Journal of Food Protection*, 70(9):2155–2160. doi:10.4315/0362-028x-70.9.2155.
25. Di Stefano, V., Pitonzo, R., Avellone, G., Di Fiore, A., Monte, L., Ogorka, A. (2014). Determination of aflatoxins and ochratoxins in Sicilian sweet wines by high-performance liquid chromatography with fluorometric detection and immunoaffinity cleanup. *Food Analytical Methods*, 8(3):569–577. doi:10.1007/s12161-014-9934-3.
26. Esteban, A., Abarca, L.M., Bragulat, R.M., Cabanes, F.J. (2004). Effects of temperature and incubation time on production of ochratoxin a by Black Aspergilli. *Research in Microbiology*, 155(10):861–866. doi:10.1016/j.resmic.2004.07.002.
27. Freire, L., Braga, P.A.C., Furtado, M.M., Delafiori, J., Dias-Audibert, F.L., Pereira, G.E., Reyes, F.G., Catharino, R.R., Santana, A.S. (2020). From grape to wine: Fate of ochratoxin a during red, Rose, and white winemaking process and the presence of ochratoxin derivatives in the final products. *Food Control*, 113:107167. doi:10.1016/j.foodcont.2020.107167.
28. Freire, L., Passamani FRF, Thomas AB, Nassur RCMR, Silva LM, Paschoal FN, Pereira GE, Prado G, Batista LR. (2017). Influence of physical and chemical characteristics of wine grapes on the incidence of Penicillium and aspergillus fungi in grapes and ochratoxin a in wines. *International Journal of Food Microbiology*, 241:181–190. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2016.10.027.
29. Frisvad, J.C., Frank, J.M., Houbraeken, J.A.M.P., Kuijpers, A.F.A., Samson R.A. (2004). New ochratoxin A producing species of Aspergillus section Circumdati. *Studies in Mycology*, 50:23-43
30. Gajęcki, M.T., Gajęcka, M. and Zielonka, Ł. (2020). The presence of mycotoxins in feed and their influence on Animal Health. *Toxins*. 12(10):663. doi:10.3390/toxins12100663.

31. Gambuti, A., Strollo, D., Genovese, A., Ugliano, M., Ritieni, A., Moio, L. (2005). Influence of enological practices on Ochratoxin A concentration in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*. 56:155-162 doi: 10.5344/ajev.2005.56.2.155
32. García-Cela, E. Crespo-Sempere, A., Gil-Serna, J., Porqueres, A., Marin, S. (2015). Fungal diversity, incidence and mycotoxin contamination in grapes from two Agroclimatic Spanish regions with emphasis on aspergillus species. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(8):1716–1729. doi:10.1002/jsfa.6876.
33. Gil-Serna, J., Vazquez, C., Gonzalez-Jaen, M.T., Patino, B.(2018). Wine contamination with ochratoxins: A Review. *Beverages*, 4(1): 6. doi:10.3390/beverages4010006.
34. Grazioli, B., Fumi, M.D., Silva, A. (2006). The role of processing on ochratoxin a content in Italian must and wine: A study on naturally contaminated grapes. *International Journal of Food Microbiology*, 111:S93-S96 doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2006.01.045.
35. Hesseltine, C.W., Vandegrift, E.E., Fennell, D.I., Smith, M.I., Shotwell O.L.(1972). Aspergilli as ochratoxin producers., *Mycologia*, 64(3):539. doi:10.2307/3757871.
36. Heussner, A. and Bingle, L. (2015). Comparative ochratoxin toxicity: A review of the available data. *Toxins*, 7(10): 4253–4282. doi:10.3390/toxins7104253.
37. International Agency for Research on Cancer (IARC). Some naturally occurring substances: Food items and constituents, heterocyclic aromatic amines and mycotoxins. *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum.* 1993, 56, 245–395
38. Kępińska-Pacelik, J., Biel, W. (2021). Mycotoxins—prevention, detection, impact on Animal Health. *Processes*, 9(11): 2035. doi:10.3390/pr9112035.
39. Kochman, J., Jakubczyk, K., Janda, K. (2021). Mycotoxins in red wine: Occurrence and risk assessment. *Food Control*, 129:108229. doi:10.1016/j.foodcont.2021.108229.
40. Kovalsky, P., Kos, G., Nahrer, K., Schwab, C., Jenkins, T., Schatzmayr, G., Sulyok M., Krska, R. (2016). Co-occurrence of regulated, masked and emerging mycotoxins and secondary metabolites in finished feed and maize—an extensive survey. *Toxins*, 8(12):363. doi:10.3390/toxins8120363.
41. La Placa, L., Tsitsigiannis, D., Leggieri, M. C., Battilani, P. (2023). From grapes to wine: Impact of the vinification process on ochratoxin a contamination. *Foods*, 12(2):260. doi.org/10.3390/foods12020260.
42. Labrinea, E.P., Natskoulis, P.I., Spiropoulos, A.E., Magan, N., Tassou, C.C. (2011). A survey of ochratoxin a occurrence in greek wines. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 4(1):61–66. doi:10.1080/19393210.2010.539707.
43. Lai, M., Semeniuk, G. and Hesseltine, C.W. (1970). Conditions for production of ochratoxin a by aspergillus species in a synthetic medium 1. *Applied Microbiology*, 19(3):542–544. doi:10.1128/aem.19.3.542-544.1970.
44. Larsen, T.O., Svendsen, A., Smedsgaard, J. (2001). Biochemical characterization of ochratoxin a-producing strains of the genus penicillium. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(8):3630–3635. doi:10.1128/aem.67.8.3630-3635.2001.
45. Lasram, S., Mani, A., Zaied, C., Chebil, S., Abid, S., Bacha, H., Mliki, A., Ghorbel, A. (2008). Evolution of ochratoxin a content during red and Rose Vinification. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88(10):1696–1703. doi:10.1002/jsfa.3266.
46. Lasram, S., Oueslati, S., Mliki, A., Ghorbel, A., Silar, P., Chebil, S (2012). Ochratoxin A and ochratoxigenic black aspergillus species in Tunisian grapes cultivated in different geographic areas. *Food Control*, 25(1):75–80. doi:10.1016/j.foodcont.2011.10.006.
47. Lehotay, S.J., de Kok, A., Hiemstra, M., Van Bodegraven, P. et al. (2005). Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 88(2):595–614. doi:10.1093/jaoac/88.2.595.

48. Leong, S.L., Hocking, A.D., Pitt, J.I., Kazi, B.A., Emmett, R.W., Scott, E.S. (2006). Australian research on ochratoxigenic fungi and ochratoxin a. *International Journal of Food Microbiology*, 111:S10-S17 . doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2006.02.005.
49. Liew, W.-P.-P., Mohd-Redzwan, S. (2018). Mycotoxin: Its impact on Gut Health and microbiota. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 8. doi:10.3389/fcimb.2018.00060.
50. Markaki, P., Delpont-Binet, C., Grosso, F., Dragacci, S. (2001). Determination of ochratoxin a in red wine and vinegar by immunoaffinity high-pressure liquid chromatography. *Journal of Food Protection*, 64(4):533–537. doi:10.4315/0362-028x-64.4.533.
51. Mikulíková, R., Běláková, S., Benešová, K., Svoboda, Z. (2012). Study of ochratoxin a content in South Moravian and foreign wines by the UPLC method with Fluorescence Detection. *Food Chemistry*, 133(1):55–59. doi:10.1016/j.foodchem.2011.12.061.
52. Muaz, K. Riaz, M., Oliveira, C.A.F., Akhtar, S., Ali, S.W., Nadeem, H., Park, S., Balasubramanian, B. (2021). Aflatoxin M1 in milk and dairy products: Global occurrence and potential decontamination strategies. *Toxin Review*. 41(2):588–605. doi:10.1080/15569543.2021.1873387.
53. Nguyen, H.D.T., McMullin D.R., Ponomareva E., Riley R., Pomraning K. R., Baker S.E. Seifert K.A. (2016). Ochratoxin a production by *Penicillium thymicola*. *Fungal Biology*, 120(8):1041–1049. doi:10.1016/j.funbio.2016.04.002.
54. Ortiz-Villeda, B., Lobos, O., Aguilar-Zungia, K., Carrasco-Sanchez, V., (2021). Ochratoxins in wines: A review of their occurrence in the last decade, toxicity, and exposure risk in humans, *Toxins*, 13(7):478 doi:10.3390/toxins13070478
55. Otteneder, H., Majerus, P. (2000). Occurrence of ochratoxin A (OTA) in wines: influence of the type of wine and its geographical origin. *Food Additives & Contaminants*, 17(9):793–798. doi:10.1080/026520300415345
56. Pietri, A., Bertuzzi, T., Pallaroni, L., Piva, G. (2001). Occurrence of ochratoxin A in Italian wines. *Food Additives and Contaminants*, 18(7):647–654. doi:10.1080/02652030119480.
57. Pitt, J.I. (1987). *Penicillium viridicatum*, *penicillium verrucosum*, and production of ochratoxin a. *Applied and Environmental Microbiology*. 53(2):266–269. doi:10.1128/aem.53.2.266-269.1987.
58. Pitt, J.I. (2013). Mycotoxins. In: *Foodborne Infections and Intoxications*, (eds.) Morris Glenn, J., Potter, M.E, Academic Press, Cambridge, USA, pp. 409–418. doi:10.1016/b978-0-12-416041-5.00030-5.
59. Quintela, S., Villaran, C.M., Armentia, I.L., Elejalde, E. (2011). Occurrence of ochratoxin A in Rioja Alavesa Wines. *Food Chemistry*, 126(1):302–305. doi:10.1016/j.foodchem.2010.09.096.
60. R.A. Samson, J.A.M.P. Houbaken, A.F.A. Kuijpers, J.M. Frank, J.C. Frisvad. New ochratoxin A or sclerotium producing species in *Aspergillus* section *Nigri*’ *Studies in Mycology*, 50(1):45-61
61. Rai, A., Das, M. and Tripathi, A. (2019). Occurrence and toxicity of a fusarium mycotoxin, Zearalenone. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 60(16):2710–2729. doi:10.1080/10408398.2019.1655388.
62. Reisinger, N. Schurer-Waldheim, S., Mayer, E., Debevere, S., Antonissen, G., Sulyok, M., Nagl, V.. (2019). Mycotoxin occurrence in maize silage—a neglected risk for bovine gut health. *Toxins*. 11(10):577. doi:10.3390/toxins11100577.
63. Rotaru, S., Israel-Roming, F., Campeanu, G., Deciu, G. 2010. Correlation of ochratoxin A level in wine with vine environment. *Romanian Biotechnological Letters*, 16(6): 126–130.
64. Salaha, M.-J., Metafa, M. and Lanaridis, P. (2007). Ochratoxin a occurrence in greek dry and sweet wines. *OENO One*, 41(4):225. doi:10.20870/oenone.2007.41.4.839.

65. Samuel, M.S., Jeyaram, K., Datta, S., Chandrasekar, N., Balaji, R., Selvarajan, E. (2021). Detection, contamination, toxicity, and prevention methods of ochratoxins: An update review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(46):13974–13989. doi:10.1021/acs.jafc.1c05994.
66. Schrenk, D., Bignami, M., Bodin, L., Chipman, J.K., Jesús del Mazo, Grasl-Kraupp, B., Hogstrand, C., Hoogenboom, L., Leblanc, J.C., Nebbia, C.S., Nielsen, E., Ntzani, E., Petersen, A., Sand, S., Schwerdtle, T., Vleminckx, C., Wallace, H. (2020) 'Risk assessment of ochratoxin A in food', *EFSA Journal*, 18(5). doi:10.2903/j.efsa.2020.6113.
67. Solfrizzo, M., Avantaggiato, G., Panzarini, G., Visconti, A. (2009). Removal of ochratoxin a from contaminated red wines by repassage over grape pomaces. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(1):317–323. doi:10.1021/jf9030585.
68. Soufleros, E.H., Tricard, C., Bouloumpasi, E.C. (2003). Occurrence of ochratoxin A in greek wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83(3):173–179. doi:10.1002/jsfa.1300.
69. Spadaro, D., Lore, A., Garibaldi, A., Gullino, M.L. (2010). Occurrence of ochratoxin a before bottling in doc and DOCG wines produced in Piedmont (Northern Italy). *Food Control*, 21(9):1294–1297. doi:10.1016/j.foodcont.2010.02.017.
70. Stefanaki, I., Foufa, E., Tsatsou-Dritsa, A., Dais, P. (2003). Ochratoxin a concentrations in Greek domestic wines and dried vine fruits. *Food Additives and Contaminants*, 20(1):74–83. doi:10.1080/0265203021000031537.
71. Téren, J., Varga, J., Hamari, Z., Rinyu, E., Kevei, F. (1996). Immunochemical detection of ochratoxin A in black aspergillus strains. *Mycopathologia*, 134(3):171–176. doi:10.1007/bf00436726.
72. Testempasis, S., Kamou, N.N., Papadakis, E.N., Spiroudi-Menkissoglu, U., Karaoglanidis, G. (2022). Conventional vs. Organic Vineyards: Black aspergilli population structure, mycotoxigenic capacity and mycotoxin contamination assessment in wines, using a new Q-TOF MS-MS detection method. *Food Control*, 136(10):108860. doi:10.1016/j.foodcont.2022.108860.
73. Toaldo, I.M., Cruz, A.F., Alves Tde L., de Gois JS, Borges DL, Cunha HP, da Silva EL, Bordignon-Luiz MT. (2015). Bioactive potential of vitis labrusca L. grape juices from the southern region of Brazil: Phenolic and elemental composition and effect on lipid peroxidation in healthy subjects. *Food Chemistry*, 173:527–535. doi:10.1016/j.foodchem.2014.09.171.
74. Valero, A., Marin, S., Sanchris, V., Ramos, A. (2008). Survey: Ochratoxin A in European Special Wines. *Food Chemistry*, 108(2):593–599. doi:10.1016/j.foodchem.2007.11.040.
75. Van der Merwe, K.J., Steyn, P.S., Fourie, L., Scott, D.B., Theron, J.J. (1965). Ochratoxin A, a toxic metabolite produced by aspergillus ochraceus Wilh., *Nature*. 205(976):1112–1113. doi:10.1038/2051112a0.
76. Var, I., Kabak, B. and Erginkaya, Z. (2008). Reduction in ochratoxin A levels in white wine, following treatment with activated carbon and sodium bentonite. *Food Control*, 19(6):592–598. doi:10.1016/j.foodcont.2007.06.013.
77. Varga, J. and Kozakiewicz, Z. (2006) 'Ochratoxin A in grapes and grape-derived products', *Trends in Food Science & Technology*, 17(2):72–81. doi:10.1016/j.tifs.2005.10.007.
78. Varga, J., Kiss, R., Matrai, T., Teren, J. (2005). Detection of ochratoxin a in Hungarian wines and beers. *Acta Alimentaria*, 34(4):381–392. doi:10.1556/aalim.34.2005.4.6.
79. Visconti, A., Pascale, M. and Centonze, G. (1999). Determination of ochratoxin A in wine by means of immunoaffinity column clean-up and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 864(1):89–101. doi:10.1016/s0021-9673(99)00996-6.

80. Zimmerli, B. and Dick, R. (1996). Ochratoxin A in table wine and grape-juice: Occurrence and risk assessment. *Food Additives and Contaminants*, 13(6):655–668. doi:10.1080/02652039609374451.
81. Zjalic, S., Markov, K., Loncar, J., Jakopovic, Z., Beccaccioli, M., Reverberi, M. (2024). Biocontrol of occurrence ochratoxin A in wine: A Review. *Toxins*, 16(6):277. doi:10.3390/toxins16060277.
82. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΕ) 2023/915 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 25ης Απριλίου 2023 σχετικά με μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα για ορισμένες ουσίες οι οποίες επιμολύνουν τα τρόφιμα και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1881/2006
83. Σταυρακάκης Μ. (2010), Αμπελογραφία, Εκδόσεις Τροπή, Αθήνα σελ. 117-123 & 227-237

Ιστοσελίδες

84. <http://www.emy.gr/emyl/el/>
85. <https://www.quechers.eu/method>
86. <https://www.iarc.who.int/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 11: Χημικός προσδιορισμός οίνων της ποικιλίας Ασύρτικο.

Ασύρτικο	Περιοχή	Έτος	v/v%	pH	Ολική οξύτητα (τρυγικό οξύ. mg/L)	Δείκτης ολικών φαινολικών	Πτητική οξύτητα (οξικό οξύ mg/L)
1.	Εύβοια	2020	12,50	2,96	6,86	8,26	0,37
2.	Λάρισα	2021	13,47	3,28	5,67	7,57	0,24
3.	Λάρισα	2022	13,40	3,29	5,62	7,67	0,24
4.	Αττική	2020	11,77	2,87	7,58	9,04	0,43
5.	Κορινθία	2020	12,20	3,07	7,58	10,78	0,65
6.	Σαντορίνη	2020	14,27	3,05	6,15	9,75	0,45
7.	Καρδίτσα	2020	14,53	3,35	4,75	9,76	0,34
8.	Δράμα	2020	15,10	3,40	5,51	10,68	0,42
9.	Λάρισα	2021	12,90	3,17	5,76	6,31	0,19
10.	Εύβοια	2022	13,13	2,85	7,49	13,96	0,28
11.	Λειψοί	2020	13,10	3,32	5,52	12,53	0,18
12.	Λακωνία	2021	13,43	3,13	5,54	8,99	0,24
13.	Λακωνία	2021	13,10	3,22	5,28	6,81	0,26
14.	Λακωνία	2021	13,13	3,26	5,24	7,80	0,26
15.	Ηράκλειο	2022	11,50	3,50	4,56	15,75	0,47
16.	Αχαΐα	2023	12,03	3,24	5,69	7,74	0,41
17.	Λακωνία	2021	12,17	3,42	5,05	10,90	2,03
18.	Βοιωτία	2022	13,13	3,20	5,59	14,00	0,34
19.	Βοιωτία	2022	14,40	3,26	5,91	19,49	0,44
20.	Σαντορίνη	2021	13,90	2,93	6,26	23,37	0,79
21.	Σαντορίνη	2020	14,40	3,21	5,70	17,09	0,46
22.	Σαντορίνη	2022	13,07	3,18	5,51	8,67	0,30
23.	Αττική	2023	12,13	3,32	6,10	9,67	0,28
24.	Τήνος	2023	12,10	3,26	6,13	6,50	0,44
25.	Αχαΐα	2022	14,30	2,63	6,95	20,38	1,17
<i>Total</i>			13.1±0.96	3.19±0.17	5.87±0.8	10.9±4.3	0.44±0.36

Πίνακας 12: Χημικός προσδιορισμός οίνων της ποικιλίας *Sauvignon Blanc*.

<i>Sauvignon Blanc</i>	Περιοχή	Έτος	v/v%	pH	Ολική οξύτητα (τρυγικό οξύ. mg/L)	Δείκτης ολικών φαινολικών	Πτητική οξύτητα (οξικό οξύ mg/L)
1.	Φλώρινα	2022	13,20	3,41	5,91	7,80	0,32
2.	Φλώρινα	2023	12,93	3,34	5,87	5,29	0,24
3.	Λάρισα	2023	11,50	3,58	4,87	7,05	0,40
4.	Φλώρινα	2020	12,93	3,36	6,08	10,65	0,36
5.	Λάρισα	2022	11,43	3,63	5,96	11,93	1,00
6.	Βοιωτία	2022	12,53	3,40	6,30	13,69	0,17
7.	Φθιώτιδα	2023	14,27	3,38	5,62	8,10	0,42
8.	Βοιωτία	2022	12,80	3,45	4,55	11,44	0,53
9.	Αχαΐα	2023	12,37	3,42	5,65	7,20	0,35
10.	Αχαΐα	2022	12,43	3,42	5,71	7,60	0,34
11.	Ηράκλειο	2023	13,33	3,10	5,45	10,07	0,33
12.	Φλώρινα	2023	13,90	3,15	6,53	7,70	0,38
<i>Total</i>			12.8±0.8	3.38±0.15	5.7±0.55	9.04±2.47	0.4±0.2

Πίνακας 13: Χημικός προσδιορισμός οίνων της ποικιλίας Syrah.

<i>Syrah</i>	<i>Περιοχή</i>	<i>Έτος</i>	<i>v/v%</i>	<i>pH</i>	<i>Ολική οξύτητα (τρυγικό οξύ. mg/L)</i>	<i>Δείκτης ολικών φαινολικών</i>	<i>Πτητική οξύτητα (οξικό οξύ mg/L)</i>
1.	Φθιώτιδα	2023	14,90	3,55	5,49	59,18	0,49
2.	Εύβοια	2020	14,04	3,53	5,75	55,18	0,57
3.	Εύβοια	2022	13,97	3,86	5,38	68,52	0,49
4.	Βοιωτία	2022	12,00	3,30	6,51	24,06	0,74
5.	Λάρισα	2020	12,70	3,96	4,72	75,71	0,44
6.	Φλώρινα	2020	14,00	3,53	6,24	33,29	1,06
7.	Φλώρινα	2021	11,00	3,62	6,06	33,50	1,08
8.	Βοιωτία	2023	14,47	3,52	5,55	56,86	1,80
9.	Βοιωτία	2020	13,23	3,51	6,07	19,59	0,26
10.	Αχαΐα	2022	13,37	3,52	5,80	54,50	0,54
11.	Ηράκλειο	2021	12,60	3,52	6,24	52,52	0,44
12.	Ηράκλειο	2022	13,60	3,52	5,70	56,45	0,54
<i>Total</i>			13.3±1.1	3.57±0.17	5.79±0.48	49.1±17.5	0.7±0.42

Πίνακας 14: Χημικός προσδιορισμός οίνων της ποικιλίας Ξινόμαυρο.

Ξινόμαυρο	Περιοχή	Έτος	v/v%	pH	Ολική οξύτητα (τρυγικό οξύ. mg/L)	Δείκτης ολικών φαινολικών	Πτητική οξύτητα (οξικό οξύ mg/L)
1.	Φλώρινα	2019	12,10	3,07	7,76	24,05	0,46
2.	Φλώρινα	2020	12,63	3,36	6,78	20,40	0,46
3.	Ξάνθη	2021	13,03	3,57	6,23	61,45	0,50
4.	Φλώρινα	2021	14,20	3,76	5,09	62,46	0,63
5.	Χαλκιδική	2021	13,00	3,27	6,78	38,59	0,71
6.	Φλώρινα	2020	13,37	3,30	6,96	33,24	0,48
7.	Φλώρινα	2021	12,70	3,32	6,53	40,53	0,48
8.	Λάρισα	2020	12,27	3,13	7,70	31,39	0,47
9.	Ημαθία	2021	15,00	3,53	5,58	46,57	0,44
10.	Φλώρινα	2020	13,10	3,35	6,48	35,97	0,50
11.	Φλώρινα	2020	12,83	3,56	5,94	28,03	0,53
12.	Φλώρινα	2020	12,37	3,59	6,08	44,77	0,57
13.	Δράμα	2021	14,07	3,54	5,61	34,79	0,35
14.	Φλώρινα	2021	14,07	3,69	5,05	53,32	0,56
15.	Καρδίτσα	2021	12,53	3,38	6,27	28,95	0,56
16.	Καρδίτσα	2020	12,47	3,49	5,54	50,50	0,45
17.	Φλώρινα	2020	13,60	3,36	6,02	39,15	0,55
18.	Φλώρινα	2021	13,60	3,37	5,95	40,24	0,52
19.	Λάρισα		13,57	3,43	6,15	44,25	0,43
20.	Φλώρινα	2020	14,63	3,58	5,13	57,98	0,50
21.	Φλώρινα	2021	14,70	3,53	5,50	59,34	0,44
22.	Φλώρινα	2020	13,93	3,43	6,16	48,95	0,41
23.	Φλώρινα	2023	12,97	3,18	6,24	10,90	0,37
<i>Total</i>			13.37±0.83	3.4±0.23	6.18±0.73	39.8±13.8	0.52±0.15

Πίνακας 15: Προέλευση δειγμάτων της ποικιλίας Ασσύρτικο στα οποία ανιχνεύθηκε ωχρατοζίνη Α.

Ασσύρτικο	ΟΤΑ (μg/L)	Περιοχή	Έτος
1.	0,626	Λάρισα	2021
2.	0,685	Λάρισα	2022
3.	0,589	Αττική	2020
4.	0,571	Κορινθία	2020
5.	0,915	Σαντορίνη	2020
6.	1,030	Καρδίτσα	2020
7.	0,937	Δράμα	2020
8.	0,323	Λάρισα	2021
9.	0,181	Εύβοια	2022
10.	0,633	Λειψοί	2020
11.	0,207	Λακωνία	2021
12.	0,184	Λακωνία	2021
13.	2,143	Ηράκλειο	2022
14.	2,523	Βοιωτία	2022
15.	0,313	Αττική	2023
16.	0,196	Τήνος	2023
17.	0,583	Αχαΐα	2022
18.	0,753	Λακωνία	2021

Πίνακας 16: Προέλευση δειγμάτων ποικιλίας Sauvignon Blanc στα οποία ανιχνεύθηκε ωχρατοξίνη Α.

Sauvignon blanc	ΟΤΑ (μg/L)	Περιοχή	Έτος
1.	1,188	Φλώρινας	2022
2.	3,271	Λάρισα	2023
3.	2,255	Φλώρινα	2020
4.	5,247	Λάρισα	2022
5.	7,587	Βοιωτία	2022
6.	0,339	Βοιωτία	2022
7.	0,667	Αχαΐα	2023
8.	0,749	Αχαΐα	2022
9.	0,150	Ηράκλειο	2023
10.	0,149	Φλώρινα	2023

Πίνακας 17: Προέλευση δειγμάτων της ποικιλίας Syrah στα οποία ανιχνεύθηκε ωχρατοξίνη Α.

Syrah	ΟΤΑ (μg/L)	Περιοχή	Έτος
1.	0,241	Βοιωτία	2022
2.	0,591	Φλώρινα	2021
3.	1,16	Βοιωτία	2023
4.	1,857	Βοιωτία	2020
5.	0,171	Ηράκλειο	2021

Πίνακας 18: Προέλευση δειγμάτων της ποικιλίας Ξινόμαυρο στα οποία ανιχνεύθηκε ωχρατοξίνη Α.

Ξινόμαυρο	ΟΤΑ (μg/L)	Περιοχή	Έτος
1.	1,63	Χαλκιδική	2021
2.	2,23	Λάρισα	2020
3.	0,546	Φλώρινα	2020
4.	0,663	Φλώρινα	2020
5.	0,563	Δράμα	2021
6.	0,288	Καρδίτσα	2021
7.	0,930	Φλώρινα	2021