ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΟΙΝΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ICP-MS ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗ ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ .

Φωτεινή Νότσικα[1], Χαράλαμπος Αλεξόπουλος[2], Μαρία Λιούνη[1] και Ευγενία Λαμπή[3]

[1]Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Παν/πολη Ζωγράφου

[2]Χημική Υπηρεσία Μετρολογίας, Γενικό Χημείο του Κράτους, Αν.Τσόχα 16, 115 21 Αθήνα

[3]Β' Χημική Υπηρεσία Αθηνών, Γενικό Χημείο του Κράτους, Αν.Τσόχα 16, 115 21 Αθήνα

cms@gcsl.gr

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετάται το μονοποικιλιακό ξινόμαυρο, ένας ελληνικός οίνος Π.Ο.Π. με σκοπό τη δημιουργία της στοιχειακής του "ταυτότητας". Ακολουθεί σύγκριση και συσχετισμός με άλλες ποικιλίες οίνων από διάφορες περιοχές της Ελλάδος. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε με την χρήση φασματογράφου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (High Resolution ICP-MS) και μελετήθηκαν οι περιεκτικότητες των εξής στοιχείων (Li, B, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Rb, Sr, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Eu, Gd, Th) σε δείγματα οίνου. Η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση στατιστικής ανάλυσης και χημειομετρίας, για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Λέξεις κλειδιά: ξινόμαυρο, ICP-MS, πολυστοιχειακή ανάλυση, στατιστική ανάλυση, χημειομετρία

Abstract

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), combined with statistical analysis and chemometrics, have been used in order to create an elemental fingerprint of "xinomavro" wines produced in Greece. Xinomavro is a PDO wine and its elemental content has been compared to this of other wine samples produced in Greece. Calculations included the following elements: Li, B, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Rb, Sr, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Eu, Gd, Th determined by High Resolution ICP-MS.

Key words: ICP-MS, statistical analysis, chemometrics, elemental fingerprint, xinomavro

1. Εισαγωγή

Το κρασί καταναλώνεται ευρέως ανά τον κόσμο καθιστώντας το ένα από τα πιο διαδεδομένα ποτά[1], με αποτέλεσμα να επιφέρει εμφανή οικονομικά οφέλη στις χώρες που το παράγουν[6]. Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την περιεκτικότητα του στα οργανικά και

ανόργανα συστατικά του και συνδέονται άμεσα με τον τόπο καλλιέργειας, την ποικιλία της αμπέλου, το έδαφος, το κλίμα, την κουλτούρα του τόπου, τις ζύμες, την πρακτική οινοποίησης καθώς και τη μεταφορά και αποθήκευση του οίνου. Καθώς η κατανάλωσή του είναι πολύ ευρεία, αυξάνονται οι απαιτήσεις για οίνους υψηλής ποιότητας, κρίνοντας έτσι απαραίτητη την κατανόηση της γεωγραφικής προέλευσής τους[4].

Το κρασί αποτελεί ένα προϊόν το οποίο μπορεί να νοθευθεί πολύ εύκολα[5] με σκοπό τη μείωση του κόστους και την ταυτόχρονη αύξηση του κέρδους. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη εξωγενών σακχάρων πριν ή κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης για αύξηση του αλκοολικού βαθμού ή με την ανάμιξη ακριβών και καλής ποιότητας οίνων με οίνους κατώτερης ποιότητας (διαφορετικής ποικιλίας ή προερχόμενων από άλλη περιοχή). Πολλοί παράγοντες μπορούν να μελετηθούν χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες αναλυτικές τεχνικές για την ταξινόμηση των οίνων με βάση την ποικιλία ή/και την προέλευσή τους (προσδιορισμός αποτυπώματος-στόχευση στην αυθεντικότητα). Τέτοια είναι τα ανόργανα συστατικά, οι πτητικές ουσίες, το στοιχειακό προφίλ, ισοτοπικοί λόγοι μετάλλων, τα αμινοξέα, τα οργανικά οξέα, προφίλ πολυφαινολών, τα σάκχαρα.

Τα τελευταία χρόνια, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η πολυστοιχειακή ανάλυση οίνων. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί μελέτες που έχουν ως στόχο τον έλεγχο της ποιότητας του οίνου, τον προσδιορισμό της ποικιλίας του οίνου, τον έλεγχο της συμφωνίας με τη νομοθεσία και τη συσχέτιση οίνου – εδάφους καλλιέργειας του αμπελιού από το οποίο προέρχεται ο οίνος.

Πρόσφατα η ταξινόμηση οίνων από διαφορετικές ποικιλίες ή/και περιοχές, με βάση το πολυστοιχειακό προφίλ/αποτύπωμα, έχει περιγραφεί με τη χρήση κατάλληλων αναλυτικών τεχνικών (π.χ. ICP-MS, AAS, κτλ). Οι τιμές των μακρο-στοιχείων (π.χ. K, P, Na, Mg, κτλ) φαίνεται να επηρεάζονται κυρίως από την ακολουθούμενη γεωργική πρακτική και την πρακτική οινοποίησης, χωρίς να περιέχουν κρίσιμη για την αυθεντικότητα πληροφορία, σε αντίθεση με τους προσδιορισμούς μικρο-στοιχείων και σπάνιων γαιών.

Ο προσδιορισμός του πολυστοιχειακού αποτυπώματος σε ένα δείγμα οίνου, με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα με ανιχνευτή φασματόμετρο μάζας (ICP-MS) είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη αναλυτική τεχνική. Δεν απαιτεί χρονοβόρα προεπεξεργασία των δειγμάτων, καθώς έχει περιγραφεί ότι μπορούν να αναλυθούν με απλή αραίωση του υποστρώματος, προσφέρει χαμηλά όρια ανίχνευσης για μεγάλη γκάμα στοιχείων, διαθέτει μεγάλη δυναμική περιοχή και επιτρέπει τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών στοιχείων.

2. Δείγματα

2.1 Επιλογή δειγμάτων

Μελετήθηκαν συνολικά 38 δείγματα οίνου, εσοδείας 2007-2014, από τα οποία τα 24 αφορούσαν την ποικιλία Ξινόμαυρο, η οποία καλλιεργείται στην ευρύτερη περιοχή της Νάουσας (άλλες ποικιλίες οίνων που αναλύθηκαν: merlot, refosco, μαυροτράγανο, κυδωνίτσα, carbernet sauvignon, κτλ). Από τα 38 δείγματα οίνου, 6 δείγματα αφορούσαν λευκούς οίνους, 3 δείγματα ροζέ και τα υπόλοιπα 29 δείγματα, ερυθρούς οίνους με αλκοολικό τίτλο 12-14,5^0. Όλα τα δείγματα ήταν εμφιαλωμένα και φυλάσσονταν στους 4-10 ^{0}C μέχρι την ανάλυση.

2.2 Κατεργασία δειγμάτων

Η κατεργασία των δειγμάτων πριν τον ποσοτικό προσδιορισμό μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, με σκοπό να αντιμετωπιστούν προβλήματα τα οποία μπορεί να προκύψουν στην πορεία της ανάλυσης. Τα κυριότερα από αυτά είναι:

- προβλήματα μήτρας από το οργανικό υπόστρωμα και
- παρεμποδίσεις από την παρουσία της αιθανόλης

Στη βιβλιογραφία έχουν εκτενώς περιγραφεί διαφορετικοί τρόποι κατεργασίας των δειγμάτων οίνου πριν το στάδιο του ποσοτικού προσδιορισμού, όπως εξάτμιση δειγμάτων και επαναδιαλυτοποίηση σε αραιό νιτρικό οξύ, εξάτμιση δ/των και χώνευση στερεού υπολείματος με νιτρικό οξύ, απομάκρυνση της αιθανόλης, αραίωση δειγμάτων με υπερκάθαρο νερό, αραίωση με αραιό νιτρικό, αραίωση με αραιό νιτρικό και υπεροξείδιο του υδρογόνου, χώνευση δειγμάτων με τη βοήθεια μικροκυμμάτων.

Στην παρούσα εργασία, με τη βοήθεια πειραματικού σχεδιασμού έγινε προσπάθεια ελέγχου & βελτιστοποίησης των κρίσιμων πειραματικών συνθηκών που επηρεάζουν άμεσα το τελικό αποτέλεσμα. Για το σκοπό αυτό εκτελέστηκε σειρά προκαταρτικών πειραμάτων κατεργασίας δειγμάτων οίνου, με διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, ώστε να επιτευχθεί βελτιστοποίηση αυτών.

Ως υλικό ελέγχου ποιότητας, χρησιμοποιήθηκε υπόλοιπο δείγμα της διεργαστηριακής δοκιμής ελέγχου ικανότητας SCHEMA 62 03-προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε τρόφιμα, το οποίο διαθέτει πιστοποιημένες τιμές για το περιεχόμενο ποσοστό σε Pb, Cd, Fe, Zn, Cu και As.

Στον Πίνακα 1 καταγράφονται οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν για την προκατεργασία των δειγμάτων πριν τον ποσοτικό προσδιορισμό/εισαγωγή τους στο ICP-MS.

Πίνακας 1: Καταγραφή πειραματικών συνθηκών κατεργασίας δειγμάτων οίνου.

Πειράματα	**Α**	**Β**	**Γ**	**Δ**	**Ε**	**Ζ**	**Η**	**Θ**	**Ι**
ποσότητα οίνου (mL)	0,5	1	2	1	1	1	1	1	1
ποσότητα νιτρικού οξέος 65% (mL)	2	2	2	1			2	2	2
τελικός όγκος δ/τος	10	10	10	10	10	10	10	10	10
παρατηρήσεις	40	40	40	40	Αραίωση με H_2O	Αραίωση με HNO_3 2%	Αραίωση χωρίς παραμονή	40	χώνευση μικροκύματα
άλλο	Παραμονή οξέος 40 min πριν αραίωση							40 min	

Από κάθε φιάλη κρασιού απομακρύνθηκε προσεκτικά ο φελλός και λήφθηκε μέριμνα για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων. Στη συνέχεια περίπου 50ml από κάθε δείγμα εισήχθηκαν σε πλαστικούς PET περιέκτες των 50ml για τον περαιτέρω χειρισμό τους, αφού πρώτα απορρίφθηκαν τα πρώτα ~10ml.

Τα δείγματα χωνεύτηκαν σε φούρνο με τη βοήθεια μικροκυμάτων σε συσκευή MARS 6, CEM Corporation, ακολουθώντας προτεινόμενο από την εταιρείας θερμοκρασιακό

πρόγραμμα, ως εξής: 0-15 λεπτά 1200W/θερμοκρασία 180°C, χρόνος παραμονής 10λεπτά σε 1200W/θερμοκρασία 180°C.

Από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν προκύπτει ότι τα αποτελέσματα μόνο των 2 τελευταίων πειραμάτων ήταν συγκρίσιμα και πολύ κοντά σε ποσοστό ανάκτησης 100%, γεγονός που επιβεβαιώνει τη σημασία του χρόνου κατεργασίας του δείγματος με το πυκνό νιτρικό οξύ. Για συγκριτικές μελέτες μεθόδων προκατεργασίας δειγμάτων οίνου, όλα τα δείγματα οίνου αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας τις δύο επικρατέστερες μεθόδους: (1) χώνευση δειγμάτων με μικροκύματα και (2) αραίωση δειγμάτων, ως εξής: 1ml οίνου αφήνονται να δράσουν με 2ml π. HNO_3 για περίπου 40min και αραιώνονται στα 10ml.

Για τον προσδιορισμό του προφίλ των μετάλλων στους οίνους με χώνευση των δειγμάτων σε κατάλληλο φούρνο μικροκυμάτων, 1ml οίνου και 2ml π.HNO_3 μεταφέρονται σε δοχείο χώνευσης PTFE, και αφού χωνευτούν στη συσκευή, αραιώνονται σε τελικό όγκο 10ml (επιτυγχάνεται 1:10 αραίωση του δείγματος οίνου). Σε κάθε αλληλουχία δειγμάτων χώνευσης (sequence) υπάρχει ένα τυφλό δείγμα (απιονισμένο νερό & 2ml π.HNO_3) και ένα δείγμα QC (υπόλοιπο δείγμα διεργαστηριακής δοκιμής SCHEMA 62 03) για τον έλεγχο ποιότητας της διαδικασίας χώνευσης. Σε περίπτωση που οι τιμές για τα βαρέα μέταλλα στο δείγμα QC είναι εκτός των επιτρεπομένων ορίων, κανένα δείγμα οίνου της αλληλουχίας δεν αναλύεται και η διαδικασία χώνευσης επαναλαμβάνεται. Διπλή χώνευση πραγματοποιήθηκε σε 8 δείγματα για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας.

Ο γυάλινος εξοπλισμός που χρησιμοποιείται παραμένει σε διάλυμα HNO_3 2% και εκπλένεται με υπερκάθαρο νερό πριν από κάθε χρήση (συσκευή Millipore-υπερκάθαρο νερό). Ως πυκνό νιτρικό οξύ, χρησιμοποιήθηκε νιτρικό οξύ 65% υψηλής καθαρότητας, κατάλληλης ποιότητας για προσδιορισμούς βαρέων μετάλλων (trace metal grade).

3. Μέθοδος προσδιορισμού

Προσδιορίστηκαν με την τεχνική ICP/MS (High Resolution ICP/MS, Thermo, Element 2) περισσότερα από 30 στοιχεία (μικρο-στοιχεία και σπάνιες γαίες) και τα δεδομένα θα χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό του πολυστοιχειακού αποτυπώματος των οίνων.

3.1. Καμπύλη βαθμονόμησης

Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης δοκιμάστηκαν τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις: (1) με χρήση υδατικών προτύπων δ/των βαρέων μετάλλων (2) υδραλκοολικών προτύπων δ/των μετάλλων και (3) με χρήση εμβολιασμένων δειγμάτων οίνου.

Από τις παραπάνω προσεγγίσεις, τα καλύτερα αποτελέσματα έδωσε η χρήση υδατικών δ/των των στοιχείων που προσδιορίστηκαν. Από πυκνό δ/μα βαρέων μετάλλων, παρασκευάζονται δ/τα εργασίας & πρότυπα δ/τα και κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης. Οι συγκεντρώσεις των προτύπων δ/των των στοιχείων Li, B, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Rb, Sr, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Eu, Gd, Th που χρησιμοποιήθηκαν για την καμπύλη βαθμονόμησης καταγράφονται παρακάτω: 1ppb, 5ppb, 20ppb, 100ppb και 500ppb. Για την αξιολόγηση της ορθότητας της καμπύλης βαθμονόμησης, αναλύθηκαν τα παρακάτω πιστοποιημένα υλικά αναφοράς: Εθνικό εργαστήριο για περιβαλλοντικές αναλύσεις, Οντάριο, Καναδάς TM-15.2, TM-23.4 και TM-25.4.

3.2. Ορθότητα

Για την αξιολόγηση της ορθότητας της μεθόδου προσδιορισμού στοιχείων σε οίνους χρησιμοποιήθηκε το υπόλοιπο υλικό της διεργαστηριακής δοκιμής SCHEMA 62 03 και εμβολιασμένα δείγματα οίνου .Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Υπολογισμός (%) ανάκτησης στον προσδιορισμό μετάλλων σε οίνους

Στοιχείο	**Resolution**	**Υλικό**	**Αναμενόμενη τιμή (μg/L)**	**Ανάκτηση (%)**
Cd111	Low	SCHEMA 62 03	104	107
Pb208	Low	SCHEMA 62 03	207	97
Fe56	Medium	SCHEMA 62 03	7950	94
Cu63	Medium	SCHEMA 62 03	580	92
Zn66	Medium	SCHEMA 62 03	4300	97
As75	High	SCHEMA 62 03	216	95
Eu153	Low	Εμβολιασμένο δείγμα	100	101
Cr52	Medium	Εμβολιασμένο δείγμα	150	98
Ge72	High	Εμβολιασμένο δείγμα	100	102

3.3. Επαναληψιμότητα-Αναπαραγωγιμότητα

Έγιναν πολλαπλοί προσδιορισμοί σε δείγματα οίνου υπό συνθήκες επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Σχετική τυπική αβεβαιότητα (%) υπό συνθήκες αναπαραγωγιμότητας

α/α	Στοιχείο	(%) RSD	α/α	Στοιχείο	(%) RSD	α/α	Στοιχείο	(%) RSD	α/α	Στοιχείο	(%) RSD
1	Li	14,2	5	Cd	7,1	9	Pb	4,9	13	Ni	6,6
2	B	15,4	6	Sn	7,7	10	Cr	4,1	14	Zn	12,1
3	Rb	5,5	7	Eu	10,9	11	Mn	9,6	15	Cu	12,9
4	Sr	10,4	8	Gd	6,6	12	Fe	11,3	16	As	9,6

3.4. Όριο ανίχνευσης-ποσοτικού προσδιορισμού

Για τον προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου (LOD) για κάθε μέταλλο, χρησιμοποιήθηκε η τυπική απόκλιση μετρήσεων πολλαπλών τυφλών δειγμάτων υπό συνθήκες αναπαραγωγιμότητας (Πίνακας 4).

Πίνακας 4. Όρια ανίχνευσης (LOD) από πολλαπλές μετρήσεις τυφλών δειγμάτων οίνου.

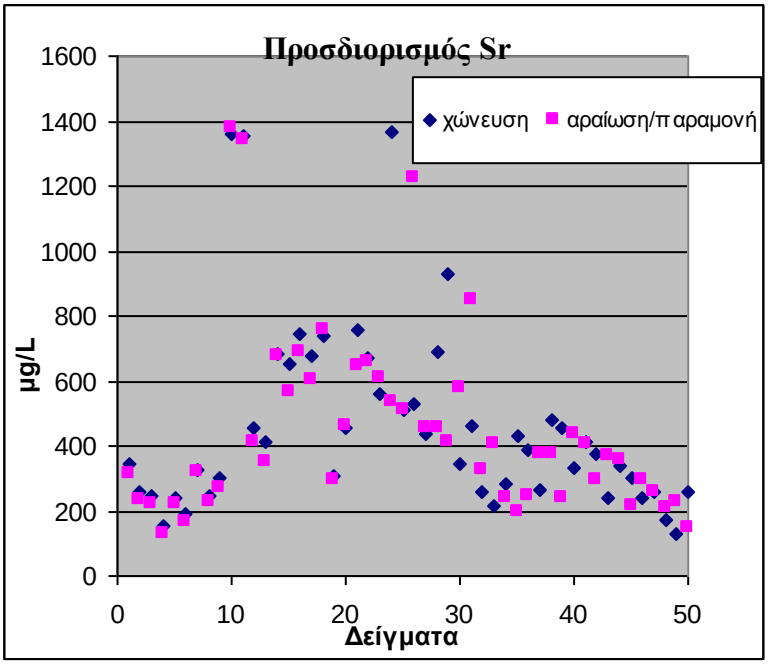
α/α	Στοιχείο	LOD δ/τος ενέσιμου (μg/L)	α/α	Στοιχείο	LOD δ/τος ενέσιμου (μg/L)	α/α	Στοιχείο	LOD δ/τος ενέσιμου (μg/L)
1	Sr	0,37	7	Eu	0,14	13	Th	0,02
2	Rh	0,02	8	Gd	0,42	14	Ti	0,33
3	Pd	0,43	9	Re	0,02	15	Mn	0,41
4	Cd	0,03	10	Os	0,12	16	Co	0,03

5	In	0,02		11	Tl	0,03		17	Sn	0,56
6	Sb	0,11		12	Pb	0,46		18	As	0,04

4. Αποτελέσματα

4.1 Αξιολόγηση πειραματικών συνθηκών προκατεργασίας δειγμάτων

Από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν προκύπτει ότι τα αποτελέσματα μόνο των 2 τελευταίων πειραματικών συνθηκών (χώνευση και αραίωση δείγματος με πυκνό οξύ-παραμονή 40 min) ήταν συγκρίσιμα και πολύ κοντά σε ποσοστό ανάκτησης 100%. Ωστόσο η τεχνική της χώνευσης με τη βοήθεια μικροκυμάτων φαίνεται να υπερτερεί ελαφρά (προσεγγίζει 100% ανάκτηση) σε σχέση με την αραίωση των δειγμάτων (Σχήμα1). Παρόλα αυτά, μεγάλο ποσοστό συμφωνίας στους προσδιορισμούς εμφανίζεται μεταξύ των δύο επικρατέστερων πειραματικών συνθηκών προκατεργασίας δειγμάτων (Σχήμα 2.-σημεία εκατέρωθεν και πλησίον της διαγωνίου).

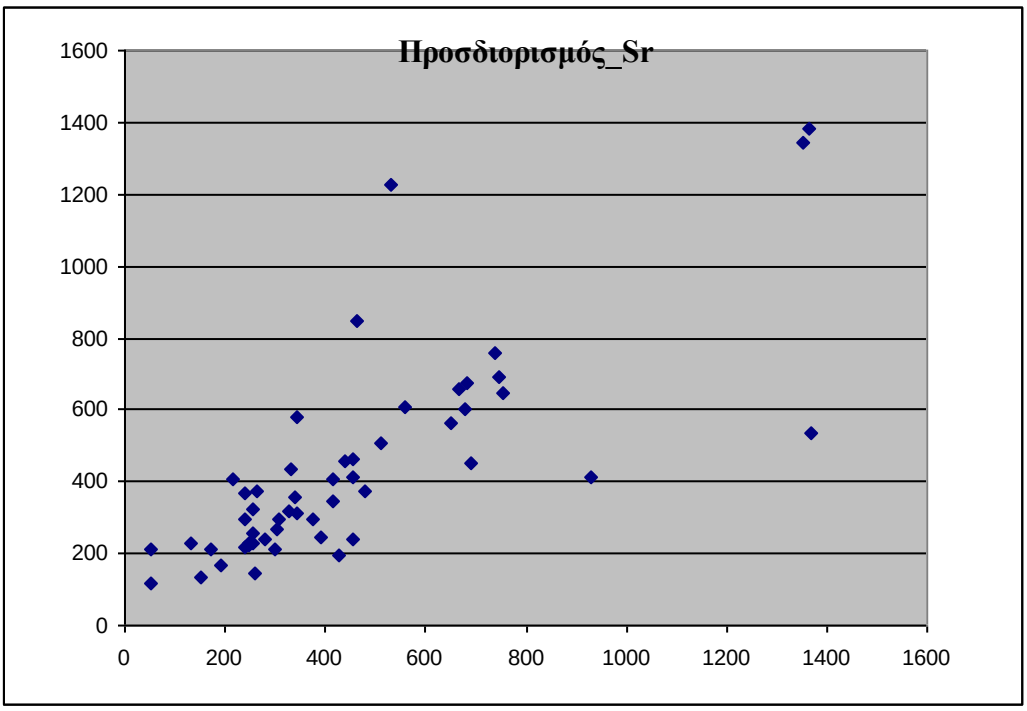


Σχήμα 1. Προσδιορισμός Sr σε δείγματα οίνου που έχουν προκατεργαστεί με δύο διαφορετικές τεχνικές: χώνευση και αραίωση/παραμονή

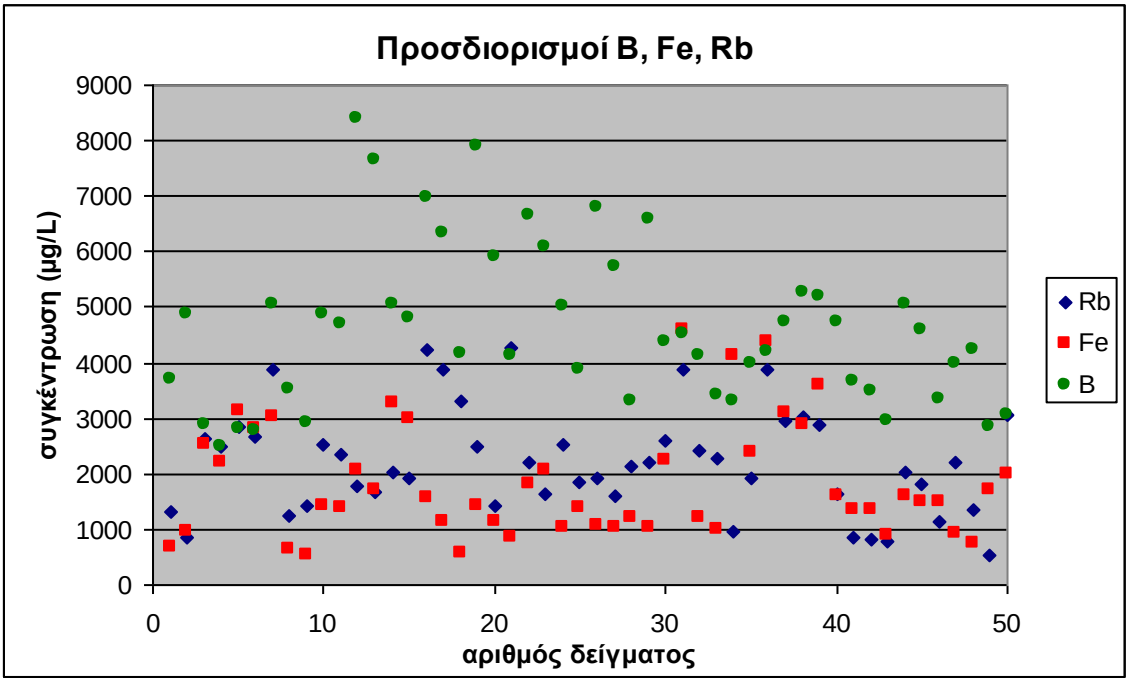
4.2 Κατάρτιση στοιχειακού αποτυπώματος

Αποφασίστηκε για τον προσδιορισμό του προφίλ μετάλλων σε οίνους να εφαρμοστεί η μέθοδος της χώνευσης των δειγμάτων οίνου με τη βοήθεια μικροκυμάτων.

Από τα δεδομένα των προσδιορισμών στα δείγματα οίνου και από τις γραφικές απεικονίσεις στα Σχήματα 2 και 3, προκύπτει διαφοροποίηση των περιεχομένων ποσοστών μετάλλων στα δείγματα που αναλύθηκαν. Με βάση τα δεδομένα των προσδιορισμών έγινε προσπάθεια κατάρτισης του στοιχειακού αποτυπώματος της ποικιλίας ξινόμαυρο. Έγινε σύγκριση των τιμών για τα περιεχόμενα ποσοστά μετάλλων και τα κυριώτερα στοιχεία διαφοροποίησης καταγράφοναι στον Πίνακα 5.



Σχήμα 2. Προσδιορισμός Sr σε δείγματα οίνου με 2 διαφορετικές τεχνικές προκατεργασίας των δειγμάτων. χ-άξονας: χώνευση με μικροκύματα, ψ-άξονας: αραίωση με πυκνό νιτρικό (40 min παραμονή)



Σχήμα 3. Προσδιορισμοί B, Rb, Fe. Διαφοροποιήσεις στα περιεχόμενα ποσοστά των μετάλλων στα δείγματα οίνου που εξετάστηκαν.

Πίνακας 5. Κατάρτιση στοιχειακού αποτυπώματος ποικιλίας ξινόμαυρου

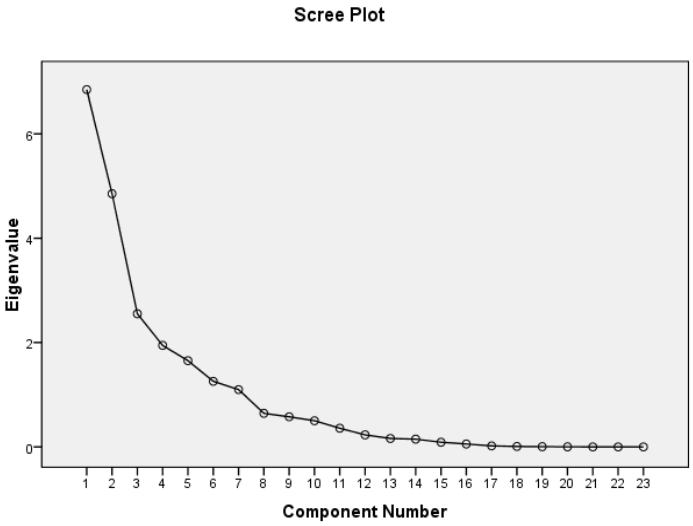
α/α	στοιχείο	Συγκέντρωση (μg/L)

1	Li	5-6
2	B	3500-5000
3	Rb	2500-3500
4	Sr	250-400
5	Pd	25.7-26.3
6	Eu	10-20
7	Gd	18-25
8	Pb	10-25
9	Cr	25-45
10	Mn	700-110
11	Fe	1000-3800
12	Co	15-18
13	Ni	35-80

4.3 Παραγοντική ανάλυση.

Οι τιμές από την πολυστοιχειακή ανάλυση των οίνων για την ποικιλία ξινόμαυρο παραμετροποιήθηκαν με τη χρήση στατιστικού πακέτου SPPS – Factor Analysis-ανάλυση κατά παράγοντες. Έγινε προσπάθεια περιγραφής των δεδομένων του προφίλ μετάλλων σε οίνους της ποικιλίας ξινόμαυρο με παραγοντικό μοντέλο. Με βάση τα δεδομένα από τις ιδιοτιμές του πίνακα συσχέτσιης των μεταβλητών-ScreePlot είναι δυνατή η περιγραφή του συστήματος με 7 παράγοντες που οδηγούν σε έκφραση/αποτύπωση της πληροφορίας κατά 88% (Total Variance Explained) (Σχήμα 4).

Total Variance Explained		
Component	Rotation Sums of Squared Loadings	
	% of Variance	Cumulative %
1	19,369	19,369
2	14,520	33,889
3	13,503	47,392
4	12,945	60,336
5	10,839	71,175
6	9,707	80,882
7	6,972	87,854
Extraction Method: PCA.		



Σχήμα 4. Παραγοντική ανάλυση (Factor Analysis) των δεδομένων για την κατάρτιση του στοιχειακού προφίλ της ποικιλίας ξινόμαυρο με 7 παράγοντες

5. Συμπεράσματα

Αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε κατάλληλη μέθοδος προσδιορισμού μετάλλων σε δείγματα κρασιού. Αναλύθηκε μια σειρά από δείγματα οίνου της ποικιλίας ξινόμαυρο. Από τα αποτελέσματα των προσδιορισμών κατασκευάστηκε στοιχειακό αποτύπωμα της ποικιλίας και μοντέλο για την περιγραφή του αποτυπώματος, που προκαταρτικές μελέτες ενισχύουν την ορθότητά του, αφού είναι δυνατή η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για τη διάκριση οίνων με βάση το στοιχειακό τους αποτύπωμα.

6. Βιβλιογραφία

Augustyn, O.P.H., Coetzee, P.P., "*Classification of South African wines according to Geographical Origin using Multi-element Chemical Analysis*", Wynboer/Wynboer Tegnies, 197: 92-95, 2006.

Baxter, M.J., Crews, H.M., John Dennis, M., Goodall, I., & Anderson, D., "*The Determination of the Authenticity of Wine from its Trace Element Composition*", Elsevier, Food Chemistry, 60, (3), 443-450, 1997.

Brescia, M.A., Kosir, I.J., Caldarola, V., Kidric, J., Sacco, A., "*Chemometric Classification of Apulian and Slovenian Wines using ^{1}H NMR and ICP-OES together with HPICE Data*", Journal Agricultural and Food Chemistry, 51 (1), 21-26, 2003.

Fabani, M.P., Arrua, R.C., Vazquez, F., Diaz, M.P., Baroni, M.V., Wunderlin, D.A., "*Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinian wines*", Elsevier, Food Chemistry 119, 372-379, 2010.

Fiket, Z., Mikac, N., Kniewald, G., "*Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia*", Elsevier, Food Chemistry 126, 941-947, 2011.

Galgano, F, Favati, F., Caruso, M., Scarpa, T., Palma, A., "*Analysis of Trace Elements in Southern Italian wines and their Classification according to Provenance*", Elsevier, Food Science and Technology 41, 1808-1815, 2008.

Horii, S., Hashiguchi, T., Izu, H., Sudo, Sh., "*Analysis of elemnt Composition of Japanese and Other Wine and their Classification*", J. Japanese Soc. Hort. Sci. 80 (4), 506-511, 2011.
Paneque, P., Alvarez-Sotomayor, M.T., Isidoro A. Gomez, I.A., "*Metal contents in 'oloroso' sherry wines and their classification according to provenance*", Elsevier, Food Chemistry 117, (2), 302-305, 2009.
Podio, N.S., Baroni, M.V., Raúl G. Badini, R.G., Inga, M., Ostera, H.A., Cagnoni, M., Gautier, E.A., García, P.P., Hoogewerff, J., and Daniel A. Wunderlin, D, A., "*Elemental and Isotopic Fingerprint of Argentinean Wheat. Matching Soil, Water, and Crop Composition to Differentiate Provenance*", J. Agric. Food Chem., 61 (16), pp 3763–3773, 2013.
Suhaj, M., Korenovska, M., "*Application of Elemental Analysis for Identification of Wine Origin*", Acta Alimentaria, Vol.34, (4), 393-401, 2005.
Van der Linde, G., Fischer, J.L., Voetzee, P.P., "*Multi-element Analysis of South African Wines and their Provenance Soils by ICP-MS and their Classification according to Geographical Origin using Multivariate Statistics*", S. Afr. J. Enol. Vitic., Vol. 31, No. 2, 143-153, 2010.