



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
AGRICULTURAL UNIVERSITY OF ATHENS

*ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ*  
*ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ*  
*ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ*

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΕΩΝ ΡΗΤΙΝΗΣ  
ΣΤΑ ΠΟΙΟΤΙΚΑ, ΠΟΣΟΤΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΡΗΤΙΝΙΤΗ ΟΙΝΟΥ ΑΠΟ ΠΟΙΚΙΛΙΑ  
ΣΑΒΒΑΤΙΑΝΟ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΔΙΑΜΑΝΤΗ ΜΑΡΙΖΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ

*ΑΘΗΝΑ 2019*

*ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑ ΣΤΑΜΑΤΙΝΑ*

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΕΩΝ ΡΗΤΙΝΗΣ  
ΣΤΑ ΠΟΙΟΤΙΚΑ, ΠΟΣΟΤΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΡΗΤΙΝΙΤΗ ΟΙΝΟΥ ΑΠΟ ΠΟΙΚΙΛΙΑ ΣΑΒΒΑΤΙΑΝΟ**

**THE EFFECT OF DIFFERENT RESIN ORIGINS AT QUALITY,  
QUANTITY AND SENSORY CHARACTERISTICS IN RETSINA OUT OF  
THE VARIETY SAVVATIANO**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΔΙΑΜΑΝΤΗ ΜΑΡΙΖΑ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καλλίθρακα Σταματίνα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Οινολογίας, Τμήματος Επιστήμης και  
Τεχνολογίας Τροφίμων Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών

Κοτσερίδης Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής Οινολογίας, Τμήματος Επιστήμης και  
Τεχνολογίας Τροφίμων Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών

Παππάς Χρήστος, Αναπληρωτής Καθηγητής Χημείας, Τμήματος Επιστήμης Φυτικής  
Παραγωγής Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών

Στον άνθρωπο που με ώθησε στο εγχείρημα αυτό,  
κ. Λάμπρο Γιαννίκο

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, στο Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου και συγκεκριμένα στο εργαστήριο Οινολογίας, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του τμήματος Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2018-2019.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα την αναπληρώτρια καθηγήτρια κ. Σταματίνα Καλλίθρακα, υπό την επίβλεψη της οποίας ξεκίνησε και ολοκληρώθηκε η παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη. Την ευχαριστώ τόσο για το αξιόλογο και πολύ ενδιαφέρον θέμα που μου ανέθεσε, όσο και για την εμπιστοσύνη και τις συμβουλές καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησεως της εργασίας μου. Ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή Οινολογίας κ. Γιώργο Κοτσερίδη ο οποίος συμπορεύτηκε μαζί μου κατά τη διάρκεια τόσο των σπουδών μου όσο και αυτής της μελέτης και κ. Χρήστο Παππά, Αναπληρωτή Καθηγητή, ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής για το χρόνο τους.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην κ. Νίκη Προξενιά για τη διαρκή και υπομονετική της επίβλεψη καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια της στο σύνολο της προσπάθειας μου.

Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να απευθύνω σε όλους τους καθηγητές του μεταπτυχιακού προγράμματος που μας μετέδωσαν τις γνώσεις τους και μας βοήθησαν να εμβαθύνουμε σε θέματα που αφορούν την Οινολογία, όπως και στο προσωπικό του Εργαστηρίου Οινολογίας.

Ευχαριστώ επίσης τους συναδέλφους, για τις στιγμές που περάσαμε και ιδιαίτερα την συνάδελφο Δήμητρα Γεωργακάκη και την Μαρία Ασημακοπούλου που ξεκινήσαμε μαζί αυτή την πορεία προσφέροντας η μία στην άλλη ότι μπορούσε από τις γνώσεις της, καθώς και την Σοφία Νικολάου για την πολύτιμη βοήθεια της σε ότι και αν χρειάστηκα στο εργαστήριο.

Τέλος, ευχαριστώ στους γονείς μου για την στήριξη, την ενθάρρυνση και την αγάπη τους σε κάθε μου βήμα.

Διαμάντη Μαρίζα  
Αθήνα, Ιούνιος 2019

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο ρητινίτης οίνος, ο πιο γνωστός παραδοσιακός ελληνικός οίνος, παράγεται εδώ και χιλιάδες χρόνια, όπως αποδεικνύεται από αρχαιολογικά ευρήματα, αλλά και από αμέτρητες γραπτές αναφορές. Τα τελευταία χρόνια χαρακτηρίστηκε ως οίνος ονομασίας κατά παράδοση, ως αποκλειστικό ελληνικό προϊόν. Σύμφωνα με τη νομοθεσία «Ρετσίνα» είναι ο οίνος που παράγεται αποκλειστικά στη γεωγραφική επικράτεια της Ελλάδας από γλεύκος σταφυλιών επεξεργασμένο με ρητίνη Πεύκης Χαλεπίου.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής μελέτης είναι η έρευνα για το πώς επιδρούν διαφορετικής προέλευσης ρητίνες στα ποιοτικά, ποσοτικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ρητινίτη οίνου από την ποικιλία Σαββατιανό. Τελικός στόχος είναι η βελτίωση της ποιότητας του ρητινίτη οίνου. Συγκεκριμένα, το σύνολο των δειγμάτων ήταν δέκα, εκ των οποίων τα δύο είναι οι μάρτυρες από την ποικιλία Σαββατιανό όπου δεν προστέθηκε ρητίνη. Υπήρχαν τέσσερα δείγματα ρητίνης όπου η παραλαβή και η προέλευση τους ήταν από την Βόρεια Εύβοια, Κεντρική Εύβοια, Μέγαρο και Χαλκιδική. Κάθε δείγμα είχε διπλή επανάληψη.

Στους οίνους πραγματοποιήθηκαν όλες οι κλασικές αναλύσεις (pH, ολική και πτητική οξύτητα, αλκοολικός τίτλος και συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων). Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις για τον ποσοτικό προσδιορισμό των οργανικών οξέων και των πτητικών ενώσεων. Συγκεκριμένα, οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν: ένταση χρώματος, δείκτης ολικών φαινολικών, Μέθοδος Folin – Ciocalteu, τεστ οξειδωσιμότητας, Αντιοξειδωτική ικανότητα και FT-IR . Τέλος, στους οίνους πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος από 11 εκπαιδευμένους γευσιγνώστες. Τα αποτελέσματα των οίνων επεξεργάστηκαν στατιστικά με τα προγράμματα στατιστικής ανάλυσης GraphPad Prism8 και Statgraphics.

Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των οίνων που παράχθηκαν από διαφορετικής προέλευσης ρητίνη ως προς τις χημικές τους αναλύσεις. Φάνηκε μάλιστα, από την οργανοληπτική τους αξιολόγηση ότι η προσθήκη ρητίνης είχε θετική επίδραση στην αξιολόγηση των παραχθέντων οίνων.

### Λέξεις κλειδιά

---

Ρητινίτης οίνος, ποικιλία Σαββατιανό, ρητίνη, τεστ οξειδωσιμότητας, οργανικά οξέα, πτητικές ενώσεις.

## ABSTRACT

Resinated wine, the most famous Greek traditional wine, has been produced for thousands of years according to ancient findings and countless written references. Over the last few years it has been classified as appellation traditionnelle, an exclusive Greek product. According to legislation, Retsina is the wine produced exclusively in the Greek geographical territory, from grape must processed with raisin from *Pinus halepensis*.

The aim of the present master's thesis is to investigate how resins of various origins affect the qualitative, quantitative and organoleptic characteristics of the resinated wine of the Savvatiano variety. The ultimate goal is to improve the resinated wine's quality. Specifically, the study used ten samples, two of which were from the Savvatiano variety without resin addition and were used as controls. There were four resin samples collected from the regions of North Evvia, Central Evvia, Megara and Chalkidiki, and all samples had duplicates.

All samples were subjected to standard analysis (pH, total and volatile acidity, alcoholic strength, reducing sugars concentration). They were also subjected to quantitative assessment of organic acids and volatile compounds. Specifically, analysis included: intensity, total phenol index, Folin-Ciocalteu method, oxidisability test, antioxidative capacity and FT-IR. Finally, sensory analysis was performed by eleven trained tasters. All results were processed using statistical analysis programs GraphPad Prism8 and StatGraphics.

Experiment results showed statistically significant differences between wines produced from resins of different origin, as far as chemical analysis is concerned. From tasting evaluation results, it also appears that resin addition had a positive effect on the produced wines.

### *Keywords*

---

Resinated wine, Savvatiano variety, resin, oxidisability test, organic acids, volatile compounds

## Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	- 1 -
1.1    Ιστορικά στοιχεία ρητινίτη οίνου .....	- 1 -
<b>1.1.1    Ρητινίτης οίνος .....</b>	<b>- 3 -</b>
<b>1.1.2    Νομοθεσία για το ρητινίτη οίνο .....</b>	<b>- 4 -</b>
1.2    Η ποικιλία Σαββατιανό .....	- 7 -
1.3    Χαλέπιος Πεύκη (Pinus halepensis Mill) .....	- 8 -
1.4    Ρητίνη της Χαλέπιας πεύκης.....	- 9 -
<b>1.4.1    Γενικά.....</b>	<b>- 9 -</b>
<b>1.4.2    Συλλογή της ρητίνης.....</b>	<b>- 10 -</b>
<b>1.4.3    Αιθέρια έλαια ρητίνης της Χαλέπιας πεύκης.....</b>	<b>- 11 -</b>
1.5    Το άρωμα των οίνων.....	- 13 -
<b>1.5.1    Εστέρες.....</b>	<b>- 15 -</b>
<b>1.5.2    Ανώτερες αλκοόλες.....</b>	<b>- 16 -</b>
1.6    Οργανικά Οξέα.....	- 17 -
<b>1.6.1    Τρυγικό οξύ .....</b>	<b>- 19 -</b>
<b>1.6.2    Μηλικό οξύ .....</b>	<b>- 19 -</b>
<b>1.6.3    Κιτρικό οξύ .....</b>	<b>- 21 -</b>
<b>1.6.4    Ηλεκτρικό οξύ .....</b>	<b>- 21 -</b>
<b>1.6.5    Οξικό οξύ .....</b>	<b>- 22 -</b>
1.7    Οργανοληπτικός Έλεγχος.....	- 23 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	- 24 -
2.1    Σχεδιασμός και στόχος του πειράματος.....	- 24 -
2.2    Υλικά και μέθοδοι .....	- 26 -
<b>2.2.1    Κλασικές αναλύσεις .....</b>	<b>- 26 -</b>
<b>2.2.1.1    Προσδιορισμός ενεργού οξύτητας .....</b>	<b>- 26 -</b>
<b>2.2.1.2    Προσδιορισμός ολικής ή ογκομετρούμενης οξύτητας .....</b>	<b>- 26 -</b>
<b>2.2.1.3    Προσδιορισμός πτητικής οξύτητας .....</b>	<b>- 27 -</b>
<b>2.2.1.4    Προσδιορισμός αναγόντων σακχάρων .....</b>	<b>- 28 -</b>

2.2.1.5 Προσδιορισμός αλκοολικού τίτλου .....	- 28 -
2.2.1.6 Προσδιορισμός ολικού και ελεύθερου SO <sub>2</sub> .....	- 29 -
2.2.2 Ένταση-Απόχρωση .....	- 30 -
2.2.3 Δείκτης ολικών φαινολικών (ΔΦΟ).....	- 31 -
2.2.4 Μέθοδος Folin – Ciocalteu.....	- 31 -
2.2.5 Αντιοξειδωτική ικανότητα – μέθοδος DPPH .....	- 32 -
2.2.6 Τεστ ταχείας αμαύρωσης .....	- 34 -
2.2.7 Προσδιορισμός οργανικών οξέων με τη χρήση υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).....	- 35 -
2.2.8 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών με φασματοσκοπία FT –IR .....	- 36 -
2.2.9 Αέρια Χρωματογραφία Ανιχνευτή Ιοντισμού Φλόγας (GC-FID) .....	- 38 -
2.3 Οργανοληπτικός έλεγχος οίνων .....	- 39 -
2.4 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων .....	- 41 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	- 42 -
3.1 Ενεργός οξύτητα- pH .....	- 42 -
3.2 Ολική οξύτητα.....	- 43 -
3.3 Πτητική οξύτητα.....	- 43 -
3.4 Αλκοολικός Τίτλος.....	- 44 -
3.5 Ανάγοντα Σάκχαρα.....	- 45 -
3.6 Ένταση.....	- 46 -
3.7 Δείκτης Φαινολικών Ουσιών (ΔΦΟ) .....	- 46 -
3.8 Μέθοδος Folin – Ciocalteu.....	- 47 -
3.9 Αντιοξειδωτική ικανότητα – μέθοδος DPPH.....	- 48 -
3.10 Τεστ ταχείας αμαύρωσης .....	- 49 -
<b>3.10.1 Ποσοστό Οξειδωσης.....</b>	<b>- 49 -</b>
<b>3.10.2 Ρυθμός Οξειδωσης.....</b>	<b>- 50 -</b>
3.11 Οργανικά οξέα .....	- 51 -
<b>3.11.1 Τρυγικό οξύ .....</b>	<b>- 51 -</b>
<b>3.11.2 Μηλικό οξύ .....</b>	<b>- 52 -</b>
<b>3.11.3 Ηλεκτρικό οξύ .....</b>	<b>- 53 -</b>
<b>3.11.4 Οξικό οξύ .....</b>	<b>- 54 -</b>
3.12 Πτητικές ενώσεις .....	- 55 -



Ένα μικρό μέρος των πτητικών ενώσεων αναλύθηκαν (ανώτερες αλκόολες και ορισμένοι εστέρες) και τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται παρακάτω .....	- 55 -
3.13 FT-IR .....	- 57 -
3.14 Οργανοληπτικός έλεγχος .....	60
<i>Συζήτηση αποτελεσμάτων</i> .....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	65
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	67
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	83

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Ιστορικά στοιχεία ρητινίτη οίνου

Ο τύπος του ρητινωμένου οίνου πρωτοεμφανίστηκε πριν από πολλές χιλιετίες, όπως μαρτυρούν διάφορες πηγές. Τα παλαιότερα ευρήματα (5400-5000 π.Χ), τα οποία αποδεικνύουν την ύπαρξη οίνου, αλλά και τεχνολογίας οινοποίησης κατά τους νεολιθικούς χρόνους, είναι οινοδοχεία που ήρθαν στο φως από αρχαιολογική σκαπάνη (University of Pennsylvania Museum) στο Βορειοδυτικό Ιράν. Στα συγκεκριμένα δοχεία βρέθηκαν υπολείμματα ρητίνης κοκορεβιθιάς με την οποία είχαν επικαλυφθεί εσωτερικώς. Με τη ρητίνη αυτή επιτυγχάνονταν αδιαβροχοποίηση του δοχείου και επιβράδυνση της ανάπτυξης του βακτηρίου *Acetobacter aceti* που είναι υπεύθυνο για τη μετατροπή της αιθανόλης σε οξικό οξύ (Estreither, 2006, Mc Govern et al, 1996). Ανάλογα ευρήματα πιστοποιούν την προσθήκη φυτών σε ποτά που προέρχονται από αλκοολική ζύμωση κατά την νεολιθική εποχή στην Κίνα (Mc Govern et al , 2004) και λίγο αργότερα στην Αίγυπτο (Mc Govern et al , 2009).

Έρευνες σε οργανικά υπολείμματα σκευών που βρέθηκαν στην Κρήτη και την ηπειρωτική Ελλάδα έδειξαν ότι οι Μινωίτες καλλιεργούσαν σταφύλια και παρήγαγαν οίνο με ρητίνη ήδη από το 1700 π.Χ . Οι διάφορες ιστορίες που κατά παράδοση αφηγούνται οι Έλληνες για να εξηγήσουν την καταγωγή της ρητινώσεως, υποδηλώνουν κάποια τυχαία ανακάλυψη, που δεν θα ήταν πιθανό να συμβεί παρά μόνο εκεί που το πεύκο ήταν αρκετά διαδεδομένο ώστε να γίνεται συστηματική χρήση των διάφορων προϊόντων του. Η αρχική δημοτικότητα της ρητινώσεως ήταν άμεσα συνδεδεμένη με την ανάγκη συντήρησης των οίνων. Αφενός, η χρήση ρητινώδους υλικού για το σφράγισμα μπορούσε να κάνει τα οινοδοχεία σχεδόν αεροστεγή μέχρι το άνοιγμα τους, αφετέρου η αποσύνθεση του ρητινώδους υλικού θα δημιουργούσε μια αδιάρατη μεμβράνη τερεβινθίνης που επέπλεε στην επιφάνεια προστατεύοντας το κρασί από την επαφή με το οξυγόνο μετά την αποσφράγιση, έστω και μόνο μέχρι τον επόμενο τρύγο ή λίγο περισσότερο. Αφού παρατηρήθηκε ότι το ρετσίνο είχε συντηρητικό αποτέλεσμα στο κρασί, η ρητινώση συνδέθηκε με τη βελτίωση του κρασιού (Miles Lambert- Gocs, 1993). Η διόρθωση ελαττωμάτων του κρασιού απασχολούσε τους αρχαίους εξίσου με τη συντήρηση, γι' αυτό και χρησιμοποιούσαν καρκεύματα, μέλι, άνθη, βότανα ή αρωματικά έλαια και άλλα υλικά ως βελτιωτικούς παράγοντες ώστε να κάλυπταν την πτητική οξύτητα . Ο λόγος που επικράτησε η χρήση της ρητίνης στον ελλαδικό χώρο ήταν προφανώς η αφθονία πεύκων στην περιοχή (Λαζαράκης, 2005).

Χάρη στον διπλό της ρόλο (συντηρητικό - βελτιωτικό) στην οινοποιία, η ρητίνωση μπόρεσε να επιζήσει περισσότερο από ποικίλες άλλες τεχνικές που είχαν μόνον τον ένα ή τον άλλο στόχο, και να διατηρήσει τη σχεδόν αποκλειστική της κυριαρχία μέχρι τους πρόσφατους αιώνες στα πολύ θερμά και χαμηλά τμήματα της ηπειρωτικής χώρας, όπου οι συνθήκες αποθήκευσης του οίνου παρέμεναν γενικά πολύ πενιχρές (Miles Lambert- Gocs, 1993). Ο οινολόγος συγγραφέας Cyrus Redding έγραφε το 1836 ότι το ρετσίι είχε εισαχθεί με την ιδέα της καρύκευσης (flavouring) και της συντήρησης του οίνου. Ο Πλίνιος συνιστούσε επίσης τη χρήση ρητίνης και ως φάρμακο για διάφορες ασθένειες, θεωρώντας ότι, αφού η ρητίνη ήταν ικανή να προλαμβάνει με φυσικό τρόπο πιθανή προσβολή του τραύματος από μικροοργανισμούς στα δέντρα, θα πρέπει να ήταν αποτελεσματική και στον άνθρωπο, και θα πρέπει οπωσδήποτε να ήταν σε θέση να συντηρήσει τον οίνο (Hornsey, 2007)

Αργότερα, οι Ρωμαίοι χρησιμοποίησαν μύρο και ρητίνες από εξωτικά δέντρα (π.χ. λίβανο) για να συντηρήσουν και να αρωματίσουν τους οίνους. Με την πάροδο των αιώνων οι μη τεχνικές δικαιολογίες για το ρετσίιωμα του κρασιού γίνονται όλο και πιο πολυάριθμες και εξειδικευμένες. Για παράδειγμα, το ρετσίιωμα, πέρα από την συντήρηση, δίνει ιδιότητες στο κρασί όπως, 'δύναμη' (Henderson, 1824), βοηθάει τις πεπτικές δυνάμεις (Pouqueville, 1826), ενεργεί σαν τονωτικό και με ζεστό καιρό είναι πολύ δροσιστικό (Bent, 1888). Θα ήταν όμως δύσκολο να απομονωθούν και να διακριβωθούν τα γευστικά και τα φυσιολογικά αποτελέσματα της ρητίνωσης, όσο διάφορες επεξεργασίες εφαρμόζονται ταυτόχρονα και η πρακτική της ρητίνωσης δεν έχει ομοιομορφία.

Σχεδόν μέχρι τα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα χρησιμοποιούνται κατά τόπους μέθοδοι που διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Σε ορισμένες περιοχές χρησιμοποιούσαν πίσσα αντί για ρετσίι (πισσόκρασο). Το ρετσίιωμα μπορούσε επίσης να γίνει με θρυμματισμένα κουκουνάκια πεύκων. Συνήθως, πρόσθεταν το ρητινώδες υλικό στο υγρό, μούστο ή οίνο, αλλά μερικές φορές το άλειψαν στο εσωτερικό του οινοδοχείου.

Αποτελεσματική τυποποίηση της ρετσίνας ως διακεκριμένου τύπου κρασί έγινε στο τέλος του 19<sup>ου</sup> αιώνα, όταν έγινε η βαθμιαία ανάπτυξη της Αθήνας και της Πάτρας και άλλων αστικών κέντρων της Ελλάδας και ευνόησε την εξειδικευμένη εμπορική παραγωγή της ρετσίνας. Αρχικά, διαμορφώθηκε η άποψη ότι η ποικιλία Σαββατιανό ήταν η κατάλληλη ποικιλία για την ρετσίι λόγω της σταθερότητας της ποικιλίας, την οξύτητα της και την αίσθηση δροσερότητας. Το σαββατιανό έχει μια σπάνια αρετή αρωματικής συμβατότητας με την ευωδιά του πεύκου, μαζί με μια ικανότητα επιβολής του δικού του ποικιλιακού αρώματος (Miles Lambert- Gocs, 1993). Το είδος του πεύκου που κυριαρχεί είναι η Χαλέπιος πεύκη. Η δημοτικότητά της ρετσίνας αυξήθηκε

μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο όταν παραγωγοί όπως ο Κουρτάκης και ο Καμπάς αύξησαν τις πωλήσεις με την εμφιάλωση της. Στην περίοδο μετά τη δεκαετία του '60 οι πωλήσεις της ρετσίνας μειώθηκαν, γεγονός που αποδόθηκε τόσο στην αλλαγή των προτιμήσεων των καταναλωτών όσο και στην κακή ποιότητα του παραγόμενου οίνου (Λαζαράκης, 2005). Το ρετσίνο επειδή μπορούσε να εξουδετερώσει ορισμένα ελαττώματα του κρασιού δημιούργησε και την εσφαλμένη αντίληψη ότι το ρετσινωμένο κρασί πρέπει κατ' ανάγκη να είναι κρασί χαμηλής ποιότητας, που έχει ρετσινωθεί για να καλυφθούν τα ελαττώματα του.

Στον 21ο αιώνα, η Ελλάδα είναι η μόνη χώρα όπου ο ρητινίτης οίνος εξακολουθεί να παράγεται κανονικά με τη χρήση ρητίνης η οποία προέρχεται από τη Χαλέπιο Πεύκη (*Pinus halepensis*).

### **1.1.1 Ρητινίτης οίνος**

Ο ρητινίτης οίνος ή ρετσίνα ανήκει στην κατηγορία των επιτραπέζιων οίνων και προστατεύονται από την κοινοτική νομοθεσία ως αποκλειστικά ελληνικό παραδοσιακό προϊόν γι' αυτό και χαρακτηρίζεται ως οίνος ονομασίας κατά παράδοση (Σουφλερός, 2012). Η ρετσίνα ανήκει στην κατηγορία των ξηρών κρασιών και είναι συνήθως λευκή ή ροζέ. Παράγεται με την ίδια ακριβώς τεχνολογία όπως όλα τα λευκά ή ροζέ κρασιά με μόνη διαφορά την προσθήκη της ρητίνης στο γλεύκος πριν από την έναρξη της ζύμωσης ή κατά την διάρκεια αυτής, εφόσον δεν έχει ζυμωθεί πάνω από το 1/3 της ποσότητας του περιεχόμενου σακχάρου (Π.Δ. 514/ΦΕΚ157/12.07.1979). Αποτέλεσμα της προσθήκης της ρητίνης είναι να εκχυλιστούν ορισμένα συστατικά της και να δώσουν στην ρετσίνα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Ο ρητινίτης οίνος στη χώρα μας παράγεται σε όλη την επικράτεια, κυρίως όμως στην Αττική, τη Βοιωτία και την Εύβοια. Οι καταλληλότερες ποικιλίες για την παρασκευή ρετσίνας με παραδοσιακό χαρακτήρα είναι το Σαββατιανό και ο Ροδίτης. Κατά τη διάθεση του ρητινίτη οίνου στην κατανάλωση μπορεί να αναγράφεται και το όνομα του τόπου παραγωγής, όπως Γιάλτρα, Θήβα, Κάρυστος, Κρωπία, Μαρκόπουλος, Μέγαρα, Μεσόγεια, Παιανία, Παλλήνη, Πικέρμι, Χαλκίδα. (Σουφλερός, 2012)

Αν και νομοθετικώς είναι επιτρεπτή η προσθήκη ρητίνης σε αναλογία μέχρι 1% με την πάροδο του χρόνου μειώθηκε η προστιθέμενη ποσότητα ως αποτέλεσμα των βελτιώσεων που έχουν γίνει στην οινοποίηση (Λαζαράκης, 2005). Η ρητίνη, πριν την προσθήκη της, πολτοποιείται με τη βοήθεια μικρής ποσότητας γλεύκους. Το μέρος της ρητίνης που δεν διαλύεται, μετά το τέλος της ζύμωσης βυθίζεται μαζί με τις οινολάσπες (Τσακίρης, 2014). Η ρητίνη εκτός από την ιδιάζουσα γεύση προσδίδει στον οίνο, και προστασία έναντι της οξειδωσης

με το σχηματισμό στρώματος από τερεβινθέλαιο στην ελεύθερη επιφάνεια του. Η ποικιλία των σταφυλιών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ρετσίνας είναι η ποικιλία Σαββατιανό και η ποικιλία Ροδίτης σε αναλογία 10:1. Η ποιότητα της ρητίνης πεύκου διαφέρει από περιοχή σε περιοχή και η πιο κατάλληλη για οινολογικούς σκοπούς θεωρείται η ρητίνη από πεύκα της Αττικής.

Τα χαρακτηριστικά του προς κατανάλωση ρητινίτη οίνου θα πρέπει να είναι τα εξής: ο αλκοολομετρικός τίτλος να κυμαίνεται μεταξύ 10% vol και 13% vol, η ολική οξύτητα να είναι μεγαλύτερη από 4,5 g/L εκφρασμένη σε τρυγικό οξύ και η επιτρεπόμενη αύξηση της οξύτητας δεν μπορεί να είναι υψηλότερη από 1,5 g/L σε τρυγικό οξύ. Και τέλος, ο τεχνητός αρωματισμός οίνων ώστε να αποκτήσουν τα χαρακτηριστικά του ρητινίτη οίνου και η ανάμιξη ρητινίτη οίνου με οίνους άλλου τύπου, δεν επιτρέπονται (Σουφλερός, 2012).

### 1.1.2 Νομοθεσία για το ρητινίτη οίνο

Σύμφωνα με την ισχύουσα ευρωπαϊκή νομοθεσία, «Ρετσίνα» είναι ο οίνος που παράγεται αποκλειστικά στη γεωγραφική επικράτεια της Ελλάδος από γλεύκος σταφυλιών επεξεργασμένο με ρητίνη Πεύκης Χαλεπίου. Η χρησιμοποίηση της ρητίνης της Πεύκης Χαλεπίου επιτρέπεται μόνο για την παραγωγή οίνου «Ρετσίνα» υπό τους όρους της ισχύουσας ελληνικής νομοθεσίας (Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, L148/1, 6.6.2008, Κανονισμός (ΕΚ) αριθμός 479/2008 του Συμβουλίου της 29<sup>ης</sup> Απριλίου 2008 για την κοινή οργάνωση της αμπελοοινικής αγοράς (ΚΟΑ), την τροποποίηση των κανονισμών (ΕΚ) αριθμός 1493/1999, (ΕΚ) αριθμός 1782/2003, (ΕΚ) αριθμός 1290/2005 και (ΕΚ) αριθμός 3/2008 και την κατάργηση των κανονισμών (ΕΟΚ) αριθμός 2392/86 και (ΕΚ) αριθμός 1493/1999, ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV-Κατηγορίες Αμπελοοινικών Προϊόντων).

Η σε ισχύ ελληνική νομοθεσία αναφέρει ότι «Η ονομασία «**Ρετσίνα**» ή «**Ρητινίτης Οίνος**» είναι ονομασία κατά παράδοση», χρησιμοποιούμενη για λευκούς και ροζέ ξηρούς οίνους που παράγονται πατροπαράδοτα μόνο στην Ελλάδα, με προσθήκη στο γλεύκος της σταφυλής ρητίνη πεύκης της Χαλεπίου (*Pinus halepensis*) (ΠΔ 514, Περί παραγωγής, ελέγχου και προστασίας των ρητινιτών οίνων, ΦΕΚ 157/12.07.1979).

Το έτος 2002, οι παραδοσιακές ενδείξεις οίνων εμπλουτίζονται (ΦΕΚ 179/19.02.2002, Απόφαση 235309, Έγκριση Παραδοσιακών Ενδείξεων Οίνων) και όσον αφορά στη ρετσίνα, εκτός από την κλασσική,

- **14. PETΣΙΝΑ/ RETΣΙΝΑ:** Υποχρεωτική ένδειξη που επιφυλάσσεται αποκλειστικά για τους ελληνικούς οίνους, οι οποίοι παρασκευάζονται σύμφωνα με το Π.Δ. 514/1979 (ΦΕΚ 157/12.7.79)

εγκρίνονται και οι εξής ενδείξεις:

- **15. PETΣΙΝΑ ΝΕΑΡΗ Ή PETΣΙΝΑ ΦΡΕΣΚΙΑ/ RETΣΙΝΑ NEUVE:** Επιφυλάσσεται για οίνο «ρετσίνα» με γεωγραφική επωνυμία καταγωγής, εφόσον περιέχει διοξείδιο του άνθρακα περί το 1g/L. Στην κύρια ετικέτα και σε εμφανές σημείο αναγράφεται η φράση «ενδείκνυται να καταναλωθεί μέχρι τέλος Απριλίου 20...» του έτους που ακολουθεί την τρυγητική περίοδο παραγωγής του οίνου.
- **16. PETΣΙΝΑ ΒΑΡΕΛΙΣΙΑ/ RETΣΙΝΑ EN FUTS:** Επιφυλάσσεται για οίνο «Ρετσίνα» με γεωγραφική επωνυμία καταγωγής, που οινοποιήθηκε σε βαρέλι.

Στη σήμανση των οίνων των περιπτώσεων 15 και 16 συνοδεύονται από τη γεωγραφικά επωνυμία καταγωγής, το δε σύνολο είναι γραμμένο με γράμματα του ίδιου τύπου, διαστάσεων και χρώματος προκειμένου να αποτελούν ενιαίο σύνολο. Αμέσως δε πάνω ή κάτω από τις ενδείξεις αυτές αναγράφεται με πεζά γράμματα η υποχρεωτική ένδειξη «Όνομασία κατά Παράδοση Ρετσίνα».

Δεν επιτρέπεται στη σήμανση των εμφιαλωμένων οίνων, η χρήση της ένδειξης «Γιοματάρι» ως εμπορικό σήμα.

Το 2008, επαναπροσδιορίζονται ως τοπωνύμια που συνοδεύουν την ένδειξη Ρετσίνα, ονόματα νομών παραγωγής.

---

Όνομα κράτους μέλους	Διατάξεις του κράτους μέλους	Επίσημη Εφημερίδα του
----------------------	------------------------------	-----------------------

---

**B. Οίνοι Ρετσίνα συνοδευόμενοι από την ονομασία ενός νομού και από την ένδειξη «Όνομασία κατά παράδοση» (traditional designation)**

Ρετσίνα Αττικής (Retsina of Attiki)	PD 514/5.7.19	157/A/12.7.1979
Ρετσίνα Βοιωτίας (Retsina of Viotia)	PD 514/5.7.1979	157/A/12.7.1979

Ρετσίνα Ευβοίας (Retsina of Evvia) PD514/5.7.1979 157/A/12.7.1979

---

Καθώς και ονόματα περιοχών παραγωγής

---

**Γ. Οίνοι που φέρουν το όνομα μιας  
περιοχής παραγωγής και την ένδειξη  
«Ονομασία κατά παράδοση»  
(traditional designation)**

---

Ρετσίνα Μεσογείων(Retsina of Mesogia)<sup>(1)</sup> PD 514/5.7.1979 157/A/12.7.1979

Ρετσίνα Κρωπίας(Retsina of Kropia)<sup>(1)</sup> ή

Ρετσίνα Κορωπίου(Retsina of Koropi) <sup>(1)</sup> PD 514/5.7.1979 157/A/12.7.1979

Ρετσίνα Μαρκοπούλου <sup>(1)</sup> PD 514/5.7.1979 157/A/12.7.1979  
(Retsina of Markopoulo)

Ρετσίνα Μεγάρων(Retsina of Megara)<sup>(1)</sup> PD 514/5.7.1979

Ρετσίνα Παιανίας(Retsina of Peania)<sup>(1)</sup> ή

Ρετσίνα Λιοπεσίου(Retsina of Liopesi)<sup>(1)</sup> PD 514/5.7.1979 157/A/12.7.1979

---

Ρετσίνα Παλλήνης(Retsina of Pallini)<sup>(1)</sup> PD 514/5.7.1979 157/A/12.7.1979

---

Ρετσίνα Πικερμίου(Retsina of Pikermi)<sup>(1)</sup> PD 514/5.7.1979 157/A/12.7.1979

---

Ρετσίνα Σπάτων(Retsina of Spata) <sup>(1)</sup> PD 514/5.7.1979 157/A/12.7.1979

---

Ρετσίνα Θηβών(Retsina of Thebes)<sup>(2)</sup> PD 514/5.7.1979 157/A/12.7.1979

---

Ρετσίνα Γιάλτρων(Retsina of Gialtra)<sup>(3)</sup> PD 514/5.7.1979 157/A/12.7.1979

---

Ρετσίνα Καρύστου(Retsina of Karystos) <sup>(3)</sup> PD 514/5.7.1979 157/A/12.7.1979

---

Ρετσίνα Χαλκίδας(Retsina of Halkida) <sup>(3)</sup> PD 514/5.7.1979 157/A/12.7.1979

---

- (1) Ακολουθούμενη ή όχι από το όνομα του νομού Αττικής.
- (2) Ακολουθούμενη ή όχι από το όνομα του νομού Βοιωτίας.
- (3) Ακολουθούμενη ή όχι από το όνομα του νομού Ευβοίας.

Από: Κατάλογος ονομάτων γεωγραφικών ενοτήτων μικρότερων από κράτος μέλος, όπως αναφέρεται στο άρθρο 51 παράγραφος 1 του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1493/1999 (επιτραπέζιοι οίνοι με γεωγραφική ένδειξη) 2008/C 67/05.

## **1.2 Η ποικιλία Σαββατιανό**

Η ποικιλία Σαββατιανό είναι η πλέον διαδεδομένη λεύκη, ελληνική ποικιλία οινοποιίας, καταλαμβάνει περίπου 160.000 στρ. Καλλιεργείται συστηματικά στην Αττική και μέχρι πρόσφατα καταλάμβανε το 90% των αμπελουργικών εκτάσεων. Ακόμα, καλλιεργείται στη Βοιωτία, στην Εύβοια, στις Κυκλάδες, στη Δυτική Κρήτη, στη Δυτική Πελοπόννησο, στη Θεσσαλία και στη Μακεδονία. Αναφέρεται και ως Κουντούρα άσπρη, Τσουμπρένα άσπρη, Περαχωρίτικο, Σταματιανό, Σακέικο, Δουμπραίνα άσπρη, και όπως επιβεβαιώθηκε με τη χρήση βιοχημικών μεθόδων (Σταυρακάκης 1991) πράγματι οι παραπάνω ονομασίες είναι συνώνυμα του Σαββατιανού. Η πρώτη περιγραφή της ποικιλίας έγινε από τον Guillon (1895).

Η ποικιλία είναι πολύ παραγωγική και μετρίως ζωηρή. Η έναρξη της βλάστησης γίνεται το 3<sup>ο</sup> δεκαήμερο του Μαρτίου, η πλήρης βλάστηση το 2<sup>ο</sup> δεκαήμερο του Απριλίου, η πλήρης άνθηση 20-24 Μαΐου, η έναρξη της ωρίμανσης 3<sup>ο</sup> δεκαήμερο του Ιουλίου και η πλήρης ωρίμανση από το τέλος Σεπτεμβρίου μέχρι μέσα Οκτωβρίου. Η ποικιλία παρουσιάζει δυναμισμό προσαρμογής σε διάφορα εδαφοκλιματικά περιβάλλοντα. Παράγει οινικά προϊόντα ποιότητας σε ξηρά, φτωχά, χαλικώδη και ασβεστόχα εδάφη. Επίσης, είναι ανθεκτική στην ξηρασία, αξιοποιεί καλύτερα από κάθε άλλη ποικιλία το ξηροθερμικό περιβάλλον της Αττικής. Παρουσιάζει αντοχή στον περονόσπορο, αλλά είναι ευαίσθητη στο ωίδιο και συμβιώνει αρμονικά με τα υποκείμενα 110R, 140 Ru, 1103 P, 99 R κ.ά.

Το Σαββατιανό είναι μια πολυδυναμική ποικιλία οινοποιίας. Από το γλεύκος της είναι δυνατόν να παρασκευαστούν οίνοι ξηροί, γλυκείς υπό την προϋπόθεση ο τρυγητός να γίνει στον κατάλληλο βαθμό τεχνολογικής ωριμότητας των σταφυλιών, που συνήθως στην Αττική επιτυγχάνεται στα μέσα του Σεπτεμβρίου. Ο όψιμος τρύγος (τέλη Σεπτέμβρη- αρχές Οκτωβρίου) δίνει γλεύκη με ικανοποιητική περιεκτικότητα σε σάκχαρα (190-200 g/L), πολύ μικρή οξύτητα (4-5 g/L) και pH 3,6, η οινοποίηση των οποίων οδηγεί συχνά στην Παρασκευή ευοξειδωτων οίνων (Σταυρακάκης 2010).



### 1.3 Χαλέπιος Πεύκη (*Pinus halepensis* Mill)

Η Χαλέπιος πεύκη (*Pinus halepensis*) είναι ένα αιθθαλές κωνοφόρο δέντρο, που ανήκει στην οικογένεια Pinaceae και στο γένος *Pinus*. Το είδος *Pinus halepensis* περιγράφηκε το 1755 (Duhamel) και ονομάστηκε *P. Hierosolimitana*. Ο Miller περιγράφοντας το ίδιο είδος (1788) το ονόμασε *Pinus halepensis* όπου επικράτησε η ονομασία. Το γένος *Pinus* περιλαμβάνει 250 είδη και είναι ευρέως διαδεδομένο σε όλο το βόρειο ημισφαίριο, ιδίως στην Ασία, την βόρεια και κεντρική Αμερική και στην Ευρώπη (κυρίως στην περιοχή της Μεσογείου). Τα πεύκα απαντούν σχεδόν σε όλες τις κλιματικές ζώνες και οικοσυστήματα. Ορισμένα είδη εξαπλώνονται ευρύτατα (*Pinus silvestris*), ενώ άλλα έχουν πολύ περιορισμένη φυσική κατανομή (όπως το *Pinus torrevana*). (Gausses et al., 1993).

Στην Ελλάδα η Χαλέπιος πεύκη απαντάται στην Ήπειρο, Στερεά Ελλάδα, Πελοπόννησο, Χαλκιδική, Πήλιο, Εύβοια, Σκύρο και μερικά άλλα νησιά του Αιγαίου και Ιονίου Πελάγους, ενώ η τραχεία πεύκη στη Θράκη, τα νησιά του Ανατολικού Αιγαίου και στην Κρήτη (Σκορδίλας, 1992). Η Χαλέπιος πεύκη αποτελεί ένα σημαντικό δασοπονικό είδος για τη χώρα μας με μεγάλη προσαρμοστική ικανότητα αφού αναπτύσσεται σε πολύ διαφορετικά εδάφη, ακόμα και σε άγονα, ξηρά και αβαθή. Είναι ένα είδος προσαρμοσμένο στις ακραίες κλιματικές και εδαφικές συνθήκες του Μεσογειακού κλίματος. Είναι ανθεκτικό στην ξηρασία, αντέχουν σε ξηρές περιόδους μέχρι και 6 μήνες, ενώ παρουσιάζει δυσκολία προσαρμογής σε ψυχρά κλίματα και χαμηλές θερμοκρασίες. Φύεται κυρίως στις χαμηλές παραθαλάσσιες περιοχές της χώρας μας, στην παραλιακή και λοφώδη ζώνη βλάστησης και δίνει σημαντικά δασικά προϊόντα (Αθανασιάδης, 1986).

Είναι ένα μεγάλο δέντρο με ύψος 5-20 μέτρα. Ο κορμός του είναι συνήθως στρεβλός και η διακλάδωση του δε γίνεται σε σπονδύλους. Η κόμη του σε νεαρή ηλικία είναι κωνική και σε μεγαλύτερη πλατιά και ακανόνιστη. Ο φλοιός του στην αρχή λείος, γυαλιστερός ενώ αργότερα σχηματίζει ξηρό φλοιό κοκκινοκάστανο με επιμήκεις σχισμές. Οι βελόνες της βρίσκονται ανά δυο σε βραχυκλάδα, με σπειροειδή διάταξη, έχουν χρώμα ανοιχτοπράσινο και είναι λεπτές, στιλπνές, ευθείες με μήκος 8-13 εκατοστά και πλάτος 1 χιλιοστό. Οι παρυφές τους είναι ελαφρά οδοντωτές, με οδόντωση που δεν είναι αισθητή στην αφή. Η διάρκεια ζωής των βελονών είναι 2 χρόνια. Τα άνθη της είναι μονογενή και η άνθηση τους γίνεται από τον Μάρτιο έως τον Απρίλιο. Ο κώνος της είναι ωοειδής, οξύκωρος με μήκος 5-10 εκατοστά και πλάτος 6 εκατοστά, ευθείς ή λίγο κυρτοί. Το χρώμα των ώριμων κώνων είναι κοκκινοκάστανο, όταν όμως μένουν πολλά χρόνια πάνω στα δέντρα παίρνουν χρώμα σκούρο σταχτί. Η ωρίμανση τους γίνεται τον Απρίλιο-Μάιο του τρίτου χρόνου από την άνθηση, δηλαδή μετά από μια διετία. Οι περισσότεροι από τους

κόνους ανοίγουν ως το φθινόπωρο, άλλοι τον επόμενο ή τον μεθεπόμενο χρόνο και μερικοί μένουν κλειστοί πολλά χρόνια.



*Εικόνα 1: Pinus halepensis*

Η Χαλέπιας πεύκη (*Pinus halepensis*) είναι ένα πολύ σημαντικό είδος, τόσο από οικολογική όσο οικονομική και αισθητική σκοπιά. Αποτελεί το κυριότερο ρητινοπαραγωγό είδος στη χώρα μας αφού παράγει ρητίνη σε σημαντικές ποσότητες (Φιλίππου, 1986). Το ξύλο είναι κατάλληλο για διάφορα προϊόντα (όπως ξυλεία) και μια πλουτοπαραγωγική πηγή που είναι συνυφασμένη με τα δάση της χαλέπιας πεύκης είναι η άσκηση της μελισσοκομίας και το προϊόν αυτής το μέλι.

## **1.4 Ρητίνη της Χαλέπιας πεύκης**

### **1.4.1 Γενικά**

Η ρητίνη είναι ένα παχύρευστο, άχρωμο υγρό που εκκρίνεται από ορισμένα είδη κωνοφόρων δέντρων (κυρίως πεύκων) όταν πληγωθούν από διάφορες αιτίες (άνεμο, φωτιά, κεραυνό κ.ά.), θέτοντας στο σημείο τραυματισμού ένα εμπόδιο, απέναντι στις προσβολές υγρασίας, σήψης, αποξήρανση του ιστού και στην επίθεση των εντόμων και των παθογόνων. Από χημική άποψη, η ρητίνη είναι μίγμα ρητινικών οξέων (κολοφωνίου) και πτητικού ελαίου (τερεβινθελαιίου). Η ροή της ρητίνης γίνεται από ρητινοφόρους αγωγούς. Σε μια τομή ξύλου, οι αγωγοί αυτοί φαίνονται με γυμνό μάτι ή με φακό, αλλά η δομή τους διακρίνεται μόνο με μικροσκόπιο. Έτσι διαπιστώνεται, ότι είναι σωληνώμορφες κατασκευές, που είναι τοποθετημένες

αξονικά και ακτινικά και ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα «δίκτυο συγκοινωνούντων αγγείων». Οι ρητινοφόροι αγωγοί δεν είναι κύτταρα, αλλά κενοί χώροι ανάμεσα στα κύτταρα του ξύλου και έχουν εσωτερική επένδυση από ειδικευμένα κύτταρα. Τα κύτταρα αυτά είναι πηγή της ρητίνης. Είναι αξιοσημείωτο, ότι ρητίνη εκκρίνεται μόνο από ρητινοφόρους αγωγούς που βρίσκονται στο σομφό ξύλο.



*Εικόνα 2: Ρετσίνι Πεύκου*

#### **1.4.2 Συλλογή της ρητίνης**

Η συλλογή της ρητίνης γίνεται κατά τη χρονική περίοδο μεταξύ Απριλίου (ή τέλος Μαρτίου) και Νοεμβρίου. Η ρητίνευση γίνεται κυρίως με δύο τρόπους: με πελέκηση και με αποφλοιώση και επίπαση με διάλυμα ή πάστα θειικού οξέος. Στην πρώτη μέθοδο γίνεται πελέκηση και τομή των ρητινοφόρων αγωγών μέσα στο ξύλο. Στη δεύτερη δημιουργείται στον κορμό του δέντρου μια εντομή πλάτους περίπου 16cm και ύψους 8cm που καλείται 'μέτωπο'. Στη βάση του μετώπου τοποθετείται πλαστική σακούλα όπου συλλέγεται η ρητίνη που ρέει. Η διαδικασία της αποφλοιώσης γίνεται κατά την διεύθυνση του κορμού και προς τα πάνω. Επαναλαμβάνεται συνήθως κάθε 21 μέρες. Όλες οι σακούλες είτε επειδή γέμισαν ή επειδή έφτασε το τέλος της ρητίνευσης αφήνονται στη βάση του κορμού και συλλέγονται όλες μαζί. Η παραγωγή της ρητίνης στον ελλαδικό χώρο αφορά μόνο τη Χαλέπια Πεύκη και κυμαίνεται κατά μέσο όρο στα 1,7-3,3 Kg / έτος ανά δέντρο με βάση τον Τσουμή, ενώ ο Παπαϊωάννου (1971) αναφέρει μέσο

όρο 3-5 Kg/ έτος ανά δέντρο. Στην περιοχή της Χαλκιδικής έχουν εντοπιστεί πεύκα με παραγωγή άνω των 10 Kg / έτος ανά δέντρο (Μουλαλής 1981).

Αναμενόμενη είναι η διαφορετική διακύμανση της ρητινοπαραγωγής από δέντρο σε δέντρο καθώς εξαρτάται από πολλούς και διαφορετικούς παράγοντες. Σύμφωνα, με τους Τσουμή και Βουλγαρίδη (1980), η ρητινοπαραγωγή επηρεάζεται από τη διαμόρφωση του εδάφους (π.χ. κλίση) και από το ύψος της ρητίνευσης. Ακόμα, επηρεάζεται θετικά από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος ενώ δεν συσχετίζεται με τη πυκνότητα του δάσους. Ο Μουλαλής (1981) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η διάμετρος του κορμού είναι θετικά συσχετισμένη με την ρητινοπαραγωγή ενώ δεν επηρεάζεται από τον αριθμό των ρητινοφόρων αγωγών στις βελόνες και τον αριθμό των σειρών των στομάτων στις βελόνες. Και τέλος, η παραγωγή της ρητίνης διαφόρων πεύκων είναι ένα γνώρισμα κληρονομήσιμο σε μεγάλο βαθμό (Wright 1976).



*Εικόνα 3: Συλλογή ρητίνης*

#### **1.4.3 Αιθέρια έλαια ρητίνης της Χαλέπιας πεύκης**

Τα αιθέρια έλαια είναι πτητικά αρωματικά συστατικά που λαμβάνονται από τα φυτά συνήθως με απόσταξη με υδρατμούς. Τα αιθέρια έλαια είναι υγρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και δεν έχουν καμία σχέση με τα «λίπη και έλαια». Η προέλευση του ονόματος τους αιτιολογείται από το γεγονός της ταχείας εξάτμισής τους στον αέρα. Δεδομένου ότι είναι πτητικές, τα μόριά τους εξατμίζονται εύκολα και διασκορπίζόμενα στον ατμοσφαιρικό αέρα, έρχονται σ' επαφή με τα όργανα όσφρησης, τα οποία και διεγείρουν. Προκαλούν, έτσι, μία

συνήθως ευχάριστη αίσθηση, χαρακτηριστική για κάθε είδους φυτού, που αντιστοιχεί στο χαρακτηριστικό για το κάθε είδος άρωμα (Σαρλής, 1994).

Συνίστανται από πολλές χημικές ουσίες που μπορούν να φτάσουν τις 150, ενώ τα υπερσχύοντα συστατικά τους καθορίζουν το χαρακτήρα τους. Το χαρακτηριστικό άρωμα κάθε αιθέριου ελαίου είναι συνισταμένη όλων των συστατικών του, αλλά πολλές φορές η παρουσία ενός μόνο συστατικού σε αναλογία 1% ή και μικρότερη, έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή του αρώματος. Παρόλα αυτά, η χαρακτηριστική οσμή των αιθέριων ελαίων οφείλεται στα κύρια συστατικά τους.

Τα αιθέρια έλαια κατά κανόνα βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και αποτελούν μόνο ένα μικρό κλάσμα του συνολικού βάρους του φυτικού υλικού (0,01-20%). Από χημική άποψη, τα φυτικά αιθέρια έλαια αποτελούνται κυρίως από μίγματα τερπενίων. Τα τερπένια είναι οργανικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, τα οποία παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα δομικών διαφορών. Μερικά είναι υδρογονάνθρακες, άλλα περιέχουν άτομα οξυγόνου, άλλα είναι μόρια ανοικτής αλυσίδας και άλλα περιλαμβάνουν δακτυλίους. Πιο συγκεκριμένα, τα κυριότερα συστατικά που απαντούν στα αιθέρια έλαια των φυτών είναι τα μονοτερπένια και τα σεσκιτερπένια, ενώ επίσης μπορούν να περιλαμβάνονται και άλλες ουσίες, όπως φαινυλοπροπανοειδή, θειούχες ή αζωτούχες ενώσεις, αλεικυκλικοί υδρογονάνθρακες κ.ά. Τα συστατικά των αιθέριων ελαίων ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: σε οξυγονούχα και μη οξυγονούχα. Στα οξυγονούχα κατατάσσονται οι αλκοόλες, οι αλδεΐδες, οι κετόνες, οι φαινόλες, τα οξέα και οι εστέρες. Από αυτά, οι εστέρες έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στο άρωμα των αιθέριων ελαίων. Αντίθετα, στα μη οξυγονούχα ανήκουν οι υδρογονάνθρακες, που έχουν μικρή συμβολή στο άρωμα των αιθέριων ελαίων. Τα κυριότερα μη οξυγονούχα συστατικά είναι τα μονοκυκλικά και δικυκλικά τερπένια, όπως είναι το λεμονένιο, το πινένιο και το καμφένιο (Brooker and Kleinig, 2006).

Η ρητίνη αποτελείται από το τερεβινθέλαιο (turpentine) και το κολοφώνιο (rosin). Το τερεβινθέλαιο (turpentine, spirit of turpentine, oil of turpentine, wood turpentine), είναι ένα παχύρευστο υγρό που παραλαμβάνεται με απόσταξη από τη ρητίνη του πεύκου (Βάρβογλης & Αλεξάνδρου, 1970). Αυτό έχει χαρακτηριστική οσμή και γεύση, είναι αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό στην αιθανόλη και άλλους οργανικούς διαλύτες και είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο με αποτέλεσμα να απαιτείται ιδιαίτερα μεγάλη προσοχή κατά την κατεργασία του. Το τερεβινθέλαιο αποτελείται από δύο κλάσεις τάξεις τερπενίων, τα μονοτερπένια και τα σεσκιτερπένια.

Η ρητίνη που είχε παραληφθεί κατά τα έτη 1966 και 1967 από τη Χαλέπιο πεύκη στη χώρα μας αποτελούνται, σύμφωνα με μια μελέτη του Υπουργείου Εμπορίου, από ρητινικά οξέα (60-65%), τερεβινθέλαιο (20-25%), νερό (8-12%), μη σαπωνοποιήσιμα συστατικά (4-8%) και ξένες

ύλες (0,5-2%). Σε νεότερη μελέτη αναφέρεται ότι η εγχώριος παραγόμενη ρητίνη αποτελείται κατά 78,6% από κολοφώνιο και κατά 17% από τερεβινθέλαιο (Στεφανόπουλος, 1976). Τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά της είναι: απώλειες στους 100°C 14(%), περιεκτικότητα σε τέφρα 0,14(%), αριθμός οξύτητας 149, αριθμός εστέρων 6, αριθμός σαπωνοποίησης 155 (Στεφανόπουλος, 1976).

Το τερεβινθέλαιο έχει βρεθεί ότι αποτελείται κυρίως από α-πινένιο (90-96%), ενώ περιέχει και αρκετούς άλλους τερπενικούς υδρογονάνθρακες, κυρίως Δ<sup>3</sup>-καρένιο, καμφένιο, λεμονένιο, μυρκένιο, β-πινένιο, π-κυμένιο, τερπινολένιο και φελλανδρένιο (Ikonomou et al., 1964; Miron & Poff, 1965; Μπέτζιος 1978).

Το κολοφώνιο αποτελείται κατά κύριο λόγο από ρητινικά οξέα και ακόμη από μη όξινα μονοτερπένια, σεσκιτερπένια και τερπινόλες. Τα ρητινικά οξέα είναι μονοκαρβοξυλικά οξέα (με το γενικό εμπειρικό τύπο C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>COOH. Οι Οικονόμου και Βαλκάνας (1966) αναφέρουν ότι αυτό αποτελείται από αβιετικό (34%), παλουστρικό και λαιβοπιμαρικό (38%), ισοπιμαρικό (11,5%), νεοαβιετικό (9%), διυδροαβιετικό (5,7%) και σανδαροπιμαρικό οξύ (1,8%), ενώ ο Karanikas et al (2010), οι οποίοι μελέτησαν τη χημική σύσταση της ρητίνης με σκοπό την αξιοποίηση της ως ένα διαγνωστικό εργαλείο για τη διάκριση της χαλεπίου πεύκης ανάλογα με την περιοχή ή την απόδοση της σε ρητίνη, διαπίστωσαν ότι το 97,4% της ρητίνης αποτελείται από 40 συνολικά ενώσεις, 11 μονοτερπενικές, 12 σεσκιτερπενικές και 17 διτερπενικές. Οι κυριότερες από αυτές είναι το α-πινένιο, ο μεθυλεστέρας του αβιετικού οξέος και τα οξέα παλουστρικό, αβιετικό, ισοπιμαρικό και νεοαβιετικό.

Οι Schiller και Grunewald (1987), οι οποίοι μελέτησαν τη σύσταση του κλάσματος των μονοτερπενικών ενώσεων που απαντώνται στη ρητίνη, ταυτοποίησαν 12 συνολικά από αυτές με κυριότερες το α-πινένιο, το Δ<sup>3</sup>-καρένιο και μυρκένιο. Ο Macchioni et al (2003) μελέτησαν τη σύσταση του αιθέριου ελαίου που παραλαμβάνεται από βελόνες, κλαδιά και θηλυκούς κώνους. Σύμφωνα με τις παραπάνω έρευνες, τα κύρια συστατικά των αιθέριων ελαίων είναι το α-πινένιο, το μυρκένιο, το β-καρνοφυλλένιο, το Δ<sup>3</sup>-καρένιο.

## **1.5 Το άρωμα των οίνων**

Το άρωμα και η γεύση είναι δύο από τα κύρια χαρακτηριστικά του οίνου. Αυτά καθορίζουν την ποιότητα και την προτίμησή του από τους καταναλωτές (Swiegers & Pretorius, 2005). Στο άρωμα συνεισφέρει ένας σημαντικός αριθμός πτητικών συστατικών του οίνου (Varnam et al., 2006). Μέχρι σήμερα έχουν ταυτοποιηθεί σε διάφορους οίνους περισσότερα από 700 πτητικά συστατικά (Fischer, 2007). Η αντίληψη των χαρακτηριστικών του αρώματος είναι αποτέλεσμα

της αλληλεπίδρασης αρκετών πτητικών συστατικών του οίνου με τα αισθητήρια όργανα της όσφρησης και της γεύσης (Rapp & Mandery, 1986; Styger et al., 2011). Η ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση μιας πτητικής ουσίας, που γίνεται αισθητή μέσω της όσφρησης χωρίς όμως να αναγνωρίζεται το ποιά είναι, ονομάζεται κατώφλι αντίληψης. Όταν μπορούμε όμως να ξεχωρίσουμε τη φύση της και να την ταυτοποιήσουμε αναφερόμαστε στο κατώφλι προσδιορισμού (Γ.Βέκιος, Δ.Κουκής, Α.Τσακίρης, Το βιβλίο του κρασιού, 1994).

Το άρωμα των οίνων εξαρτάται από ενώσεις οι οποίες είτε υπάρχουν στα σταφύλια που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των οίνων, είτε δημιουργούνται κατά την αλκοολική ζύμωση λόγω χημικών, ενζυματικών και θερμικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα τότε, είτε παράγονται μετά το τέλος αυτής, τόσο κατά την ωρίμανση όσο και κατά την παλαίωση του οίνου λόγω άλλων χημικών ή ενζυμικών αντιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα, το άρωμα των οίνων εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της κάθε ποικιλίας που χρησιμοποιείται κατά την οινοποίηση (πρωτογενές άρωμα) και μπορεί να δημιουργηθεί τόσο κατά την αλκοολική ζύμωση (δευτερογενές άρωμα), όσο και κατά την ωρίμανση ή την παλαίωση του οίνου (τριτογενές άρωμα).

Η μελέτη των ενώσεων που ευθύνονται για τις διαφορετικές κατηγορίες αρωμάτων των οίνων, είναι αρκετά δύσκολη. Αυτό εξηγείται λόγω των πολύ μικρών ποσοτήτων τους στους οίνους, με συγκεντρώσεις που ποικίλουν από μερικά mg/l έως ελάχιστα ng/l. Παράλληλα η δυσκολία της μελέτης τους ενισχύεται τόσο λόγω της αστάθειας των ενώσεων αυτών, όσο και της διαφορετικής φύσης τους, που επιφέρει διαφορές στην πολικότητα, τη διαλυτότητα, την πτητικότητα αλλά και το pH τους. Οι βασικές κατηγορίες στις οποίες μπορούν να διακριθούν οι ενώσεις που είναι υπεύθυνες για το άρωμα είναι οι εξής: Ανώτερες ακλόολες, Εστέρες, Καρβονυλικές ενώσεις, λακτόνες, ακετάλες, θειούχες ενώσεις, πτητικές φαινόλες, τερπένια, νορισοπρενοειδή, μεθοξυπυραζίνες και παράγωγα υδρογονανθράκων.

Το κύριο κλάσμα των πτητικών συστατικών που συνεισφέρει στο άρωμα του οίνου παράγεται στη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Στα συστατικά αυτά περιλαμβάνονται ανώτερες αλκοόλες, οξικοί εστέρες και αιθυλεστέρες καρβονικών οξέων, καρβονικά οξέα, κετόνες και αλδεΐδες (Nykanen & Suomalainen, 1983 Rapp & Mandery, 1986 Stashenko, 1992 Lambrechts & Pretorius, 2000; Delfini, 2001). Στην συγκεκριμένη μελέτη έγινε προσδιορισμός σε δύο από τις πιο σημαντικές ομάδες πτητικών οργανικών ενώσεων, τις ανώτερες αλκοόλες και τους εστέρες.



### 1.5.1 Εστέρες

Πάνω από 160 Εστέρες έχουν απομονωθεί από τους οίνους εάν και εντοπίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις (έως 100 mg/L). Αποτελούν ενώσεις που προκύπτουν από την αντίδραση μεταξύ αλκοολών και οξέων. Προέρχονται σε ένα πολύ μικρό ποσοστό από τα σταφύλια κυρίως όμως παράγονται: α) από την ενζυματική διαδικασία σύνθεσης μεταξύ της αιθυλικής αλκοόλης και των λιπαρών οξέων (κεκορεσμένα μονόκαρβοξυλικά οξέα) κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, πτητικοί εστέρες (ή ουδέτεροι εστέρες) και β) από την χημική διαδικασία εστεροποίησης μεταξύ αιθυλικής αλκοόλης, ανώτερων αλκοολών και του οξικού οξέος κατά τη διάρκεια παλαίωσης του οίνου, μη πτητικοί εστέρες (ή όξινοι εστέρες) (Russel Mos, 2015).

Η συγκέντρωση των πτητικών εστέρων στο κρασί είναι χαμηλή και το άρωμα το οποίο προσδίδουν είναι φρουτώδες, εκτός από τον οξικό αιθυλεστέρα ο οποίος έχει την υψηλότερη συγκέντρωση στον οίνο και η συμβολή του στην ποιότητα του κρασιού θεωρείται αρνητική. Οι περισσότεροι από τους πτητικούς εστέρες σχηματίζονται κατά την διάρκεια της ζύμωσης. Η σύνθεση και η υδρόλυση των εστέρων συνεχίζεται μη ενζυμικά και εξαρτάται από την χημική σύσταση του οίνου και τις συνθήκες διατήρησης του. Εκτός από τους εστέρες που παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση από τις ζύμες, υπάρχουν οι εστέρες οι οποίοι δημιουργούνται κατά τη διαδικασία της παλαίωσης. Αυτοί δημιουργούνται όταν τα οξέα (τρυγικό, μηλικό, γαλακτικό) και η αιθανόλη που υπάρχουν στον οίνο ενωθούν με τη διαδικασία της συμπύκνωσης. Οι εστέρες που παράγονται κατά την παλαίωση του οίνου επηρεάζουν ελάχιστα τις οργανοληπτικές ιδιότητες των οίνων, για αυτό δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι συνεισφέρουν στη βελτίωση των οίνων κατά την παλαίωση.

Ο σχηματισμός των πτητικών εστέρων εξαρτάται από την θερμοκρασία ζύμωσης και την περιεκτικότητα σε αλκοόλη. Χαμηλές θερμοκρασίες ζύμωσης ευνοούν την σύνθεση εστέρων, όπως ο οξικός ισοαμυλεστέρας, οξικός ισοβουτυλεστέρας και οξικός εξυλεστέρας. Υψηλότερες θερμοκρασίες ζύμωσης ευνοούν την παραγωγή εστέρων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Ακόμα, η υψηλή συγκέντρωση αμινοξέων στις ζύμες και η απουσία οξυγόνο κατά την διάρκεια της ζύμωσης ενισχύουν την σύνθεση περισσότερων πτητικών εστέρων (Ντουρτόγλου. Θ, 2007).

Συγκεκριμένα, οι εστέρες που προσδιορίσαμε στη παρούσα μελέτη είναι ο οξικός αιθυλεστέρας και ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας. Ο οξικός αιθυλεστέρας συνοδεύεται πάντα από την ύπαρξη οξικού οξέως, συμβάλει σε μια διακριτή υπόξινη γεύση και συμμετέχει στην πολυπλοκότητα του αρώματος του οίνου σε μια τυπική συγκέντρωση 50-80 mg/L (Γ. Κοτσερίδης, Σ. Καλλίθρακα Οινολογία II Εργαστηριακές Ασκήσεις, 2012). Η συνήθης συγκέντρωση του στον οίνο είναι 50-150 mg/L, ενώ το κατώφλι αντίληψης είναι 80-150 mg/L. Σε χαμηλές



συγκεντρώσεις <50 mg/L μπορεί να είναι ευχάριστος και η συμβολή του θετική στο αρωματικό προφίλ του οίνου, ενώ σε συγκεντρώσεις >150 mg/L δίνει μια ελαττωματική οσμή κόλλας. Ο οξικός αιθυλεστέρας λοιπόν μπορεί να καταστρέψει το άρωμα ενός οίνου πολύ πριν τα επίπεδα του οξικού οξέος φθάσουν σε συγκέντρωση τέτοια ώστε να ένας οίνος να κριθεί ελαττωματικός. Οι εστέρες συνεισφέρουν στο αρωματικό προφίλ του οίνου προσδίδοντας φρουτώδες νότες. Μικρής αλυσίδας εστέρες (C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>) δίνουν αρώματα φρούτων (μπανάνα, ανανάς, μήλο, ροδάκινο) και λουλούδια και μακριάς αλυσίδας εστέρες προσδίδουν αρώματα κολόνιας και σαπουνιού. Ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας προσδίδει άρωμα μπανάνας.

### 1.5.2 Ανώτερες αλκοόλες

Οι ανώτερες αλκοόλες προσδίδουν μη επιθυμητά χαρακτηριστικά στο άρωμα, πλην της 2-φαινυλοαιθανόλης, με τη χαρακτηριστική οσμή τριαντάφυλλου, επειδή έχουν δυσάρεστη και δριμεία οσμή (Simpson, 1979b). Η παρουσία τους σε συγκέντρωση 300 έως 400 mg/L (ή χαμηλότερη) είναι αναγκαία γιατί καθιστά πιο πολύπλοκο το άρωμα του οίνου, ενώ η παρουσία τους σε υψηλότερη συγκέντρωση εκτιμάται ότι επιδρά αρνητικά (Etievant, 1991 Clarke and Bakker, 2004). Η συγκέντρωσή τους θεωρείται ότι πρέπει να είναι μειωμένη για να διευκολυνθεί η ανάδειξη της επιθυμητής οσμής άλλων πτητικών συστατικών (Τσακίρης, 2005). Ο σχηματισμός τους έχει σχέση με το μεταβολισμό των αμινοξέων και επηρεάζεται κυρίως από την περιεκτικότητα του γλεύκους σε αζωτούχα συστατικά (Jiranec et al., 1990). Ο σχηματισμός τους σε μεγαλύτερες ποσότητες επιτυγχάνεται με βελτίωση των συνθηκών που συμβάλλουν στην αύξηση της βιομάζας των κυττάρων του ζυμομύκητα, κυρίως με αύξηση της θερμοκρασίας, συνθήκες που δεν ευνοούν το σχηματισμό εστέρων σε μεγαλύτερες ποσότητες (Monk & Costello, 1984). Ανώτερες αλκοόλες σχηματίζονται, επίσης, και κατά τη βιοσύνθεση οξέων από σάκχαρα (Nykanen, 1986). Η ποσότητα στην οποία παράγονται αυτές είναι ωστόσο πιο περιορισμένη λόγω μετατροπής των σακχάρων κυρίως σε αιθανόλη. Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως η επαφή του οίνου με τις οινολάσπες μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης ευνοεί την αύξηση της περιεκτικότητας τόσο σε εστέρες όσο και σε ανώτερες αλκοόλες (Τσακίρης, 2006).

Οι ανώτερες αλκοόλες που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία είναι 1-προπανόλη, 2-μεθυλ-1-προπανόλη (ισοβουτυλική αλκοόλη), 3-μεθυλ-1-βουτανόλη (ισοαμυλική αλκοόλη) και 2-μεθυλ-βουτανόλη. Συνήθεις συγκεντρώσεις τους στους οίνους είναι 150-500 mg/L, ενώ μεγαλύτερες μπορεί να οδηγήσουν σε οσφρητικά ελαττώματα (Α.Τσακίρης, Οινολογία : Έρευνα και εφαρμογές, 2006). Όταν λοιπόν η συγκέντρωσή τους είναι χαμηλή (< 300-400 mg/L) ασκούν

ευνοϊκή επίδραση στο άρωμα του οίνου, προσδίδοντας μια ευχάριστη πολυπλοκότητα προσδίδοντας οσμές φρουτώδεις, βοτανικού και ανθικού χαρακτήρα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις (> 300-400 mg/L) δίνουν ανεπιθύμητες 'βαριές' και 'καυστικές' οσμές. Δηλαδή, οι ανώτερες αλκοόλες που εντοπίσαμε (3-6 άτομα C) σε υψηλές συγκεντρώσεις δίνουν βαριά οσμή διαλυτικού και βερνικιού νυχιών.

## 1.6 Οργανικά Οξέα

Τα οργανικά οξέα αποτελούν μια σπουδαία ομάδα συστατικών των οίνων και είναι υπεύθυνα όχι μόνο για την όξινη γεύση των οίνων αλλά και για την προστασία αυτών από τις μικροβιολογικές ή χημικές προσβολές. Καθώς επίσης και για τη διατήρηση του χρώματος.

Το γλεύκος και ο οίνος περιέχουν ανόργανα και οργανικά οξέα, καθώς και ικανή ποσότητα βάσεων οι οποίες εξουδετερώνουν το σύνολο των ανόργανων οξέων, ως πιο ισχυρά και μέρος των οργανικών. Εφόσον μέρος από τα οργανικά οξέα μένει ελεύθερο, είναι φυσικό η όξινη γεύση του γλεύκους και του οίνου να οφείλονται σε αυτά.

Επομένως, τα οργανικά οξέα γίνονται ρυθμιστές τόσο της ολικής ή ογκομετρούμενης οξύτητας γλεύκους και οίνου, όσο και του pH ή ενεργού οξύτητας. Όπως είναι ήδη γνωστό, η ολική οξύτητα είναι το σύνολο των ελεύθερων καρβοξυλομάδων των οξέων, είτε βρίσκονται σε διάσταση, είτε όχι, ενώ το pH ορίζεται από το σύνολο των καρβοξυλομάδων που βρίσκονται σε διάσταση και οι οποίες ρυθμίζουν την όξινη γεύση του οίνου. Οποσδήποτε όμως η φαινομενική όξινη γεύση που αντιλαμβανόμαστε επηρεάζεται αισθητά και από άλλα συστατικά, όπως είναι η αλκοόλη, τα σάκχαρα, οι τανίνες κτλ. Η υψηλή οξύτητα ή το χαμηλό pH του οίνου είναι περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξη των διαφόρων μικροοργανισμών και μάλιστα των βακτηρίων που ευθύνονται για αλλοιώσεις και την υποβάθμιση της ποιότητας του οίνου. Από την περιεκτικότητα, επομένως, των οίνων σε οργανικά οξέα, θα εξαρτηθεί και η προστασία του από τις βακτηριακές προσβολές. Επίσης το pH ασκεί ευνοϊκή επίδραση στην ζωηρότητα του χρώματος των οίνων.

Τα οργανικά οξέα που περιέχονται στον οίνο μπορούν να προέρχονται είτε από το σταφύλι, είτε σχηματίζονται κατά την διάρκεια των ζυμώσεων του γλεύκους και τυχών μικροβιολογικών προσβολών του γλεύκους ή του οίνου. Τα κυριότερα από αυτά φαίνονται παρακάτω. (Σουφλερός Ε., 1997)

### **Οξέα Σταφυλιού**

- Τρυγικό οξύ
- Μηλικό οξύ
- Κιτρικό οξύ
- Ουρονικά οξέα
- Γλυκονικό οξύ
- Οξαλικό οξύ
- Ασκορβικό οξύ

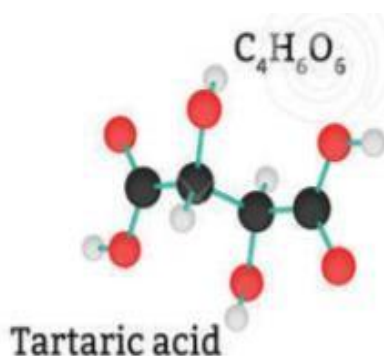
### **Οξέα Ζυμώσεων και Προσβολών**

- Ηλεκτρικό οξύ
- Γαλακτικό οξύ
- Κιτρομηλικό οξύ
- Διμεθυλογλυκερικό οξύ
- Πυροσταφυλικό οξύ
- α-Κετογλουταρικό οξύ
- Οξικό οξύ
- Μυρμηκικό οξύ
- Προπιονικό οξύ
- Ισοβουτυρικό οξύ
- Βουτυρικό οξύ

Παρακάτω θα αναφερθούμε αναλυτικότερα στα κυριότερα οξέα του οίνου τα οποία προσδιορίστηκαν στην συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία.

### 1.6.1 Τρυγικό οξύ

Το τρυγικό οξύ που συναντάμε στους οίνους είναι της μορφής D-τρυγικό. Το οξύ αυτό θεωρείται ως το χαρακτηριστικό οξύ του σταφυλιού και των προϊόντων αυτού, επειδή εκτός από το σταφύλι είναι σχετικά ελάχιστα διαδεδομένο στη φύση.



*Εικόνα 4: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Τρυγικού οξέος*

Το τρυγικό οξύ είναι το σπουδαιότερο από τα οξέα του οίνου, είναι το πιο ισχυρό και παρουσιάζει την μεγαλύτερη σταθερά διάστασης ( $pK=3.01$ ) σε σχέση με τα άλλα οξέα, γεγονός που επηρεάζει ουσιαστικά την ενεργό οξύτητα του οίνου. Από τα τρία κυριότερα οξέα του σταφυλιού (τρυγικό, μηλικό, κιτρικό), το τρυγικό οξύ είναι το ανθεκτικότερο σε βακτηριακές προσβολές και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται κυρίως στις διορθώσεις οξύτητας του γλεύκους στα οινοποιεία.

Η περιεκτικότητα του τρυγικού οξέος στο πράσινο σταφύλι ανέρχεται περίπου σε 15g/L. Με την πάροδο του χρόνου όμως και την ωρίμανση, ένα μέρος του τρυγικού οξέος χάνεται, ενώ το υπόλοιπο διαλύεται στις νέες ποσότητες νερού που διογκώνουν τις ράγες, έτσι ώστε η περιεκτικότητα του στο ώριμο σταφύλι να κατέρχεται στα 7.5 g/L περίπου.

Κατά την διάρκεια της Αλκοολικής Ζύμωσης, η παραγωγή αλκοόλης μειώνει την διαλυτότητα του όξινου τρυγικού καλίου με αποτέλεσμα την καθίζηση του και την μείωση της οξύτητας στον οίνο (2,5-4g/L).

### 1.6.2 Μηλικό οξύ

Το μηλικό οξύ αντίθετα από το τρυγικό οξύ, είναι πολύ διαδεδομένο στο φυτικό βασίλειο και συναντάται στα φύλλα και στους καρπούς των φυτών. Το φυσικό μηλικό οξύ είναι το L-ισομερές. Στα πράσινα σταφύλια, η περιεκτικότητα του κυμαίνεται από 15-25 g/L, ενώ στα

ώριμα σταφύλια κατέρχεται στα 2-4g/L. Το μηλικό οξύ είναι πιο ευπαθές από το τρυγικό και προσβάλλεται από τους μικροοργανισμούς (ζύμες και βακτήρια).



*Εικόνα 5: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Μηλικού οξέος*

Στην ωρίμανση των σταφυλιών, η περιεκτικότητα του μηλικού οξέος μεταβάλλεται πάρα πολύ σύμφωνα με την ποικιλία και τις καιρικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, στην οινολογία, το μηλικό οξύ αποτελεί το κλειδί, τόσο για την ωρίμανση των σταφυλιών όσο και την επεξεργασία των οίνων.

Το μηλικό οξύ ασκεί σημαντική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων, δίνοντας σε αυτούς Χορτώδη οσμή και γεύση και τους κάνουν πιο στυφούς.

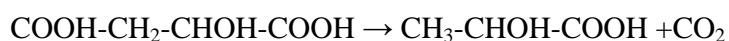
Η αστάθεια του μηλικού οξέος απέναντι στους μικροοργανισμούς και η επίδραση, που ασκεί στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου, κάνει πολλούς επιστήμονες να ισχυρίζονται ότι δεν είναι δυνατό να υπάρξει οίνος εξαιρετικής ποιότητας, όσο περιέχεται σε αυτόν μηλικό (Σουφλερός 2012).

Η περιεκτικότητα του μηλικού οξέος στον οίνο συνήθως δεν επηρεάζεται από τις περισσότερες ζύμες που προκαλούν την Αλκοολική Ζύμωση. Παρόλα αυτά υπάρχουν μερικές ζύμες όπως είναι η *Schizosaccharomyces pombe*, οι οποίες μετατρέπουν το μηλικό οξύ σε αλκοόλη.



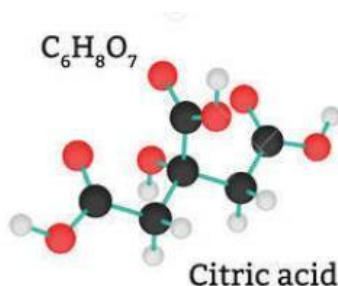
Η μετατροπή αυτή αποτελεί ίσως την πιο ιδανική μείωση της οξύτητας των οίνων και καλείται Μηλοαλκοολική Ζύμωση.

Σε άλλες περιπτώσεις η μείωση του μηλικού οξέος πραγματοποιείται από την δράση βακτηρίων, μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης, τα οποία μετατρέπουν το μηλικό οξύ σε γαλακτικό οξύ και  $\text{CO}_2$ . Η διαδικασία αυτή καλείται Μηλογαλακτική Ζύμωση.



### 1.6.3 Κιτρικό οξύ

Το κιτρικό οξύ είναι το χαρακτηριστικό οξύ του λεμονιού και των εσπεριδοειδών. Στο σταφύλι βρίσκεται σε μικρές ποσότητες που δεν ξεπερνούν τα 0.5 g/L. Ορισμένοι όμως οίνοι (Liquoreux de Sauternes), που παράγονται από σταφύλια που έχουν προσβληθεί από την ευγενή σήψη (*Botrytis cinerea*) περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες κιτρικού οξέος, οι οποίες μπορούν να φτάσουν και τα 0,8-1 g/L.

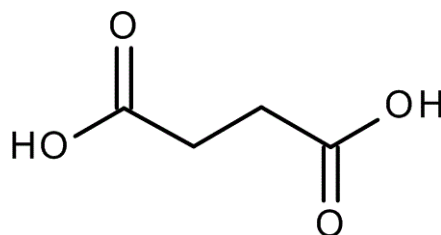


*Εικόνα 6: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Κιτρικού οξέος*

Το κιτρικό οξύ προέρχεται αποκλειστικά από τα σταφύλια και δεν παράγεται από την Αλκοολική Ζύμωση, σε αντίθεση με το Κιτρομηλικό οξύ. Ακόμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την άνοδο της ολικής οξύτητας και την γευστική βελτίωση των οίνων.

### 1.6.4 Ηλεκτρικό οξύ

Το ηλεκτρικό οξύ παράγεται από την Αλκοολική Ζύμωση των σακχάρων ως ένα από τα δευτερογενή προϊόντα της. Η περιεκτικότητά του στους οίνους ανέρχεται σε 0,5-1,5 g/L. Και βρίσκεται σε αναλογία 1:100 (κατά βάρος) με την αλκοόλη.

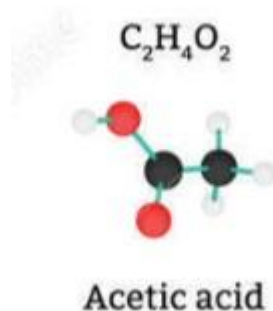


*Εικόνα 7: Απεικόνιση χημικού τύπου του Ηλεκτρικού οξέος*

Το ηλεκτρικό οξύ είναι από τα πιο ανθεκτικά σε βακτηριακές προσβολές οξέα και διαμορφώνει τον οργανοληπτικό χαρακτήρα του οίνου αφού δίνει ξινή, αλμυρή και πικρή γεύση.

### 1.6.5 Οξικό οξύ

Το οξικό οξύ είναι ένα από τα πτητικά οξέα που εμφανίζονται στον οίνο και η προέλευση του είναι κατά βάση οι βακτηριακές προσβολές, αν και ίχνη οξικού οξέος έχει βρεθεί ότι παράγονται από την Αλκοολική Ζύμωση.



*Εικόνα 8: Τρισδιάστατη απεικόνιση του Οξικού οξέος*

Το γεγονός ότι το οξικό οξύ παράγεται σε μεγάλες ποσότητες μόνο από βακτηριακές προσβολές των οίνων και το μέγεθος της περιεκτικότητας του αποτελεί κριτήριο για την υγιεινή κατάσταση αυτών, καθώς και για τις συνθήκες οινοποίησης και διατήρησης, συνηγορεί στο ότι το οξικό οξύ αποτελεί ίχνος μια κακής οινοποίησης ή μιας ασθένειας. Η παρουσία του στους οίνους οργανοληπτικά έχει σαν αποτέλεσμα μια δυσάρεστη οσμή και γεύση ξυδιού.

## 1.7 Οργανοληπτικός Έλεγχος

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1900 διάφορες βιομηχανίες τροφίμων και ποτών άρχισαν να χρησιμοποιούν καταρτισμένα στην γευσιγνωσία άτομα (Meilgaard et al., 1999), ενώ κατά τη δεκαετία του 1940 αναπτύχθηκε η τριγωνική δοκιμή στη Σκανδιναβία (Bengtsson & Helm, 1946, Helm & Trolle, 1946). Είχε γίνει αντιληπτό ότι η γευστική δοκιμή μπορούσε να προσφέρει πολύτιμες και άμεσα αξιοποιήσιμες πληροφορίες για τα προϊόντα. Η αντίστοιχη έρευνα σε πανεπιστημιακό επίπεδο πρωτοεμφανίστηκε στα τέλη του 1940 με αρχές 1950 (Stone and Sidel, 2004). Αυτό το αναδυόμενο πεδίο της επιστήμης που σχετίζεται με τις αισθήσεις, αύξησε σταδιακά το ποσοστό αποδοχής της ως αναπόσπαστο κομμάτι της διαδικασίας της έρευνας και ανάπτυξης.

Κατά τα τελευταία χρόνια, η εξέλιξη στις οργανικές τεχνικές ήταν τεράστια, με όλο και περισσότερη ευαισθησία και επιλεκτικότητα της ανίχνευσης αναλυτών, για τον έλεγχο της χημικής σύνθεσης (Munoz, 2002). Οι αναλύσεις αυτές μπορούν να προσδιορίσουν τα συστατικά των οίνων, ωστόσο δίνουν μόνο την ‘ανατομία’ του και αφήνουν να διαφύγουν τα στοιχεία εκείνα τα οποία, αν και περιέχονται σε πολύ μικρότερες ποσότητες, φαίνεται να είναι υπεύθυνα για το ‘χαρακτήρα’ του (Σουφλερός, 1997). Αυτή την αδυναμία προσπαθεί να διορθώσει η οργανοληπτική δοκιμή. Ακόμα δεν υπάρχει κάποιο όργανο ή μέσο που να αναπαράγει πλήρως την ανθρώπινη αντίληψη της γεύσης και της όσφρησης. Επομένως, η οργανοληπτική εξέταση παραμένει ο ακρογωνιαίος λίθος σε ένα σύστημα ποιοτικού ελέγχου και αξιολόγησης των οίνων (κατά πόσο αρέσει και ποια χαρακτηριστικά αρέσουν στους καταναλωτές).

Η έρευνα στο πεδίο της χημείας πτητικών και μη πτητικών ενώσεων που συνεισφέρουν στο άρωμα και τη γεύση συνεχίζεται μέχρι και σήμερα, με την ταυτοποίηση των πηγών επιθυμητών και μη γεύσεων και οσμών να παραμένει μια περιοχή ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Το άρωμα και η γεύση είναι από τις σημαντικότερες ιδιότητες για τους οίνους, πολυάριθμες μελέτες έχουν διεξαχθεί σε προσπάθειες να βρεθούν συσχετίσεις μεταξύ των οργανοληπτικών ιδιοτήτων και των αντικειμενικών μετρήσεων (Cozzolino et al, 2005).



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 Σχεδιασμός και στόχος του πειράματος

Η ρετσίνα είναι ο πλέον γνωστός παραδοσιακός ελληνικός οίνος. Παράγεται εδώ και χιλιάδες χρόνια, όπως αποδεικνύεται από αρχαιολογικά ευρήματα, αλλά και από αμέτρητες γραπτές αναφορές, σχετικά με την παραγωγή και την κατανάλωση του ρητινίτη οίνου. Τα τελευταία χρόνια η ρετσίνα αποκλειστικά ελληνικό προϊόν χαρακτηρίστηκε ως οίνος ονομασίας κατά παράδοση. Ωστόσο, ενώ έχουν γίνει έρευνες για τις περισσότερες ποικιλίες οίνων δεν υπάρχουν αρκετές επιστημονικές εργασίες γύρω από το ρητινίτη οίνο.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη στόχος είναι η έρευνα για το πώς επιδρούν διαφορετικής προέλευσης ρητίνες στα ποιοτικά, ποσοτικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ρητινίτη οίνου από την ποικιλία Σαββατιανό. Τελικός στόχος είναι η βελτίωση της ποιότητας του ρητινίτη οίνου.

Η έρευνα συστατικών της ρητίνης των πεύκων αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών λόγω της ευρείας χρήσης της σε σημαντικό αριθμό βιομηχανιών (αρωματοποιίας, φαρμακοποιίας, βιομηχανίας χρωμάτων κ.τ.λ.). Η σύσταση της ποικίλει ανάλογα με το είδος του πεύκου, την ηλικία, την εποχή συλλογής της ρητίνης, τις κλιματικές και εδαφολογικές συνθήκες, την τεχνική ρητίνευσης καθώς και την τεχνική απόσταξης. Κάποια συστατικά (όπως π.χ. το απινένιο) απαντώνται σχεδόν σε όλα τα είδη πεύκου. Επίσης, η ρητίνη ορισμένων πεύκων είναι εξ ολοκλήρου διαφορετικής σύστασης από των υπολοίπων.

Ακόμη, μέσα στο ίδιο είδος πεύκου παρατηρούνται ποιοτικές και ποσοτικές διαφορές στη σύσταση της ρητίνης. Η γνώση της σύνθεσης της ρητίνης του κάθε δέντρου αποκτά ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση που ενδιαφερόμαστε το τελικό προϊόν, ρητινίτης οίνος, να έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Στην μελέτη αυτή, διερευνάται η επίδραση της προέλευσης της ρητίνης στην χημική σύσταση των οίνων

Για την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν σταφύλια της ελληνικής λευκής ποικιλίας *Vitis vinifera* L. cv. Σαββατιανό, που προήλθαν κατά το τρύγο του 2018, από αμπελώνα στα Σπάτα και ρητίνη που προήλθε από πεύκα του είδους *Pinus halepensis*. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δύο μάρτυρες από την ποικιλία Σαββατιανό όπου δεν προστέθηκε ρητίνη. Υπήρχαν τέσσερα δείγματα ρητίνης όπου η παραλαβή και η προέλευση τους ήταν από διάφορα μέρη στην Ελλάδα και συγκεκριμένα από την Βόρεια Εύβοια, Κεντρική Εύβοια, Μέγαρα και Χαλκιδική. Το σύνολο των δειγμάτων ήταν δέκα, εκ των οποίων τα δύο

είναι οι μάρτυρες. Η κωδικοποίηση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.

*Πίνακας 1 : Κωδικοποίηση των δειγμάτων*

<b>Δείγματα</b>	<b>Κωδικοποίηση</b>
Μάρτυρας 1	MART1
Μάρτυρας 2	MART2
Βόρεια Εύβοια 1	BE1
Βόρεια Εύβοια 2	BE2
Κεντρική Εύβοια 1	KE1
Κεντρική Εύβοια 2	KE2
Χαλκιδική 1	XALK1
Χαλκιδική 2	XALK2
Μέγαρα 1	MEG1
Μέγαρα 2	MEG2

#### **Οινοποίηση των σταφυλιών**

Η οινοποίηση έγινε στο οινοποιείο του εργαστηρίου Οινολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, στο υπόγειο του κτιρίου Χασιώτη. Η παραγωγή των δειγμάτων των οίνων έγινε με πειραματική μικροοινοποίηση. Αρχικά, τα σταφύλια μεταφέρθηκαν σε θλιπτήριο. Μετά το σπάσιμο των σταφυλιών έγινε προσθήκη θειώδους ανυδρίτη (metabisulfite) και προστέθηκαν ένζυμα απολάσπωσης. Την επόμενη μέρα έγινε θρέψη με άζωτο και διόρθωση των σακχάρων. Η παρακολούθηση της πορείας της αλκοολικής ζύμωσης έγινε με καθημερινές μετρήσεις των βαθμών Brix<sup>ο</sup> και της θερμοκρασίας (T °C) ενώ παράλληλα έγινε η απαραίτητη προσθήκη ανόργανου αζώτου. Μετά από τρεις μέρες έγινε διαχωρισμός των δειγμάτων, προστέθηκαν οι διαφορετικής προέλευσης ρητίνες και μεταγγίστηκαν σε μικρότερα πλαστικά μπουκάλια για την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης. Η αλκοολική ζύμωση ολοκληρώθηκε σε διάστημα 12 ημερών. Μετά το πέρας της αλκοολικής ζύμωσης τα πλαστικά δοχεία, χωρητικότητας 8 L το καθένα, μεταφέρθηκαν σε ψύξη στους 4 °C ώστε να πραγματοποιηθεί η σταθεροποίηση των οίνων. Τέλος, έγινε η εμφιάλωση των δειγμάτων.

## **2.2 Υλικά και μέθοδοι**

### **2.2.1 Κλασικές αναλύσεις**

Σε όλους τους παραχθέντες οίνους πραγματοποιήθηκαν όλες οι κλασικές αναλύσεις προσδιορισμού ενεργού και ολικής οξύτητας, πτητικής οξύτητας, αναγόντων σακχάρων, αλκοόλης και ολικού και ελεύθερου SO<sub>2</sub>.

#### **2.2.1.1 Προσδιορισμός ενεργού οξύτητας**

Για τον προσδιορισμό της ενεργού οξύτητας των οίνων χρησιμοποιήθηκε ψηφιακό pH-μετρό HANNA HI 112.

##### *Υλικά και εξοπλισμός*

- ρυθμιστικά διαλύματα βαθμονόμησης-buffer solutions: ρυθμιστικό διάλυμα pH=4,01 στους 25° C και ρυθμιστικό διάλυμα pH=6,85 στους 25° C
- ηλεκτρόδιο (φυλάσσεται μέσα σε απεσταγμένο νερό)

##### *Διαδικασία προσδιορισμού*

Πριν από την κάθε μέτρηση ρυθμίζεται το μηδέν της κλίμακας, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή της συσκευής. Στη συνέχεια, βυθίζεται το ηλεκτρόδιο στο προς ανάλυση δείγμα και η τιμή του pH προκύπτει με απευθείας ανάγνωση από την κλίμακα του οργάνου.

##### *Έκφραση των αποτελεσμάτων*

Το pH του οίνου εκφράζεται με δύο δεκαδικά ψηφία (EL C 43/40 Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης 19.2.201)

#### **2.2.1.2 Προσδιορισμός ολικής ή ογκομετρούμενης οξύτητας**

Ποτενσιομετρική ογκομέτρηση ή ογκομέτρηση παρουσία κυανού της βρωμοθυμόλης ως δείκτη του τέλους της αντίδρασης.

##### *Υλικά και εξοπλισμός*

- Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 0,1 N
- Διάλυμα κυανού της βρωμοθυμόλης (4 g/l)
- Προχοΐδα, κωνική φιάλη, σιφώνιο, ποτήρι ζέσεως
- Ορθοστάτης με λαβίδα
- Ελαστικό poire
- Υδροβολέας με απιονισμένο νερό

### *Διαδικασία προσδιορισμού*

Προετοιμασία δείγματος: Το δείγμα πρέπει να είναι διαυγές και θα πρέπει να έχει απομακρυνθεί ο αέρας γιατί το διοξείδιο του άνθρακα παρεμβάλλεται στη μέτρηση (με αντλία κενού).

Γεμίζουμε την προχοΐδα με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 N και παίρνουμε την αρχική τιμή. Σε κωνική φιάλη φέρονται 10 ml δείγματος οίνου, περίπου 30 ml απιονισμένο νερό και μερικές σταγόνες δείκτη κυανού της βρωμοθυμόλης. Προστίθεται σταδιακά διάλυμα NaOH 0,1 N μέχρι την αλλαγή του χρώματος (κυανοπράσινη χροιά). Σημειώνουμε την τελική τιμή της προχοΐδας. Έστω n ο αριθμός των καταναλωθέντων ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 N.

### *Εκφραση των αποτελεσμάτων*

Η ολική οξύτητα εκφράζεται σε γραμμάρια τρυγικού οξέος ανά λίτρο.

#### **2.2.1.3 Προσδιορισμός πτητικής οξύτητας**

Ο προσδιορισμός της πτητικής οξύτητας πραγματοποιήθηκε με τιτλοδότηση των πτητικών οξέων που διαχωρίζονται από τον οίνο με απόσταξη με υδρατμούς και ανακαθαρισμό των ατμών.

### *Υλικά και εξοπλισμός*

- Συσκευή απόσταξης με υδρατμούς
- Προχοΐδα, κωνική φιάλη, ογκομετρικοί κύλινδροι
- Φιάλη κενού
- Κρυσταλλικό τρυγικό οξύ ( $C_4H_6O_6$ )
- Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 0,1N
- Διάλυμα φαινολοφθαλείνης 1% σε ουδέτερη αλκοόλη 96% vol
- Υδροχλωρικό οξύ αραιωμένο  $\frac{1}{4}$  (v/v)
- Διάλυμα ιωδίου 0,005 M
- Διάλυμα αμύλου 5 g/l
- Κρυσταλλικό ιωδιούχο κάλιο (KI)

### *Διαδικασία προσδιορισμού*

Σε πρώτο στάδιο απομακρύνεται το  $CO_2$  με αντλία κενού. Στη συνέχεια, γίνεται απόσταξη με υδρατμούς όπου στη σφαιρική φιάλη απόσταξης φέρονται 20 ml δείγματος οίνου και 0,5 g τρυγικού οξέος. Συλλέγεται τουλάχιστον 250 ml αποστάγματος. Ακολουθώς, το απόσταγμα ογκομετρείται με διάλυμα NaOH 0,1 N, με δείκτη φαινολοφθαλείνης και έστω n ml ο όγκος που καταναλώνεται. Έπειτα, προστίθενται τέσσερις σταγόνες υδροχλωρικού οξέος αραιωμένου σε

αναλογία  $\frac{1}{4}$ , 2 ml διαλύματος αμύλου και μερικοί κρύσταλλοι ιωδιούχου καλίου. Το ελεύθερο διοξείδιο του θείου ογκομετρείται με διάλυμα ιωδίου 0,005 M. Έστω  $n'$  ml ο όγκος που καταναλώνεται.

#### *Έκφραση των αποτελεσμάτων*

Η πτητική οξύτητα εκφράζεται σε g οξικού οξέος ανά L οίνου. Οι τύποι με τους οποίους την υπολογίζουμε είναι :  $A = 5 (n - 0,1n')$  δίνει την πτητική οξύτητα σε χλιοστοϊσοδύναμα ανά λίτρο με ένα δεκαδικό ψηφίο και  $A = 0,300 (n - 0,1n')$  σε γραμμάρια οξικού οξέος ανά λίτρο με δύο δεκαδικά ψηφία.

#### **2.2.1.4 Προσδιορισμός αναγόντων σακχάρων**

Τα αναγωγικά σάκχαρα αποτελούνται από το σύνολο των σακχάρων που διαθέτουν ελεύθερη αλδεϋδική ή κετονική ομάδα και προσδιορίζονται κάνοντας χρήση της θεμελιώδους ιδιότητας των ομάδων αυτών να ανάγουν το αλκαλικό διάλυμα του χαλκού.

#### *Διαδικασία προσδιορισμού*

Ο προσδιορισμός των αναγόντων σακχάρων έγινε με τη μέθοδο Lyff.

#### *Έκφραση των αποτελεσμάτων*

Τα ανάγοντα σάκχαρα των οίνων εκφράζονται σε g γλυκόζης/L.

#### **2.2.1.5 Προσδιορισμός αλκοολικού τίτλου**

Ο προσδιορισμός του αλκοολικού τίτλου πραγματοποιήθηκε με απόσταξη των οίνων και εκφράζεται σε % αιθανόλης κατ' όγκο.

#### *Υλικά και εξοπλισμός*

- Απλή αποστακτική αποτελούμενη από: μια σφαιρική φιάλη από pyrex των 500ml που χρησιμεύει ως βραστήρας και έναν επιμήκη ψυκτήρα από γυαλί που καταλήγει σε λεπτό σωλήνα που συνδέεται με την φιάλη
- Αραιόμετρο
- ογκομετρική φιάλη 200 ml
- θερμόμετρο

### *Διαδικασία προσδιορισμού*

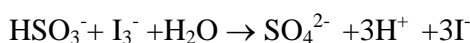
Αρχικά, το δείγμα του οίνου αναδεύεται ώστε να απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα. Στη συνέχεια, 200 ml οίνου μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη, σημειώνεται η θερμοκρασία και μεταγγίζεται στη σφαιρική φιάλη της αποστακτικής. Η ογκομετρική φιάλη ξεπλένεται τέσσερις φορές με 5 ml απεσταγμένο νερό το οποίο προστίθεται στη σφαιρική φιάλη μαζί με μερικά τεμαχίδια πορώδους ανενεργού υλικού (ελαφρόπετρα). Το απόσταγμα συλλέγεται στην ογκομετρική φιάλη των 200 ml που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του οίνου. Συλλέγεται απόσταγμα όγκου ίσου με τα  $\frac{3}{4}$  του αρχικού όγκου και συμπληρώνεται η ογκομετρική φιάλη μέχρι τα 200 ml με απεσταγμένο νερό. Η θερμοκρασία του αποστάγματος δεν πρέπει να αποκλίνει από την αρχική θερμοκρασία περισσότερο από  $\pm 2$  °C. Ακολούθως, το κατάλληλο αλκοολόμετρο εμβαπτίζεται στο απόσταγμα μαζί με ένα θερμόμετρο. Λαμβάνεται η θερμοκρασία και αφού ισοροπήσει το αλκοολόμετρο σημειώνουμε την ένδειξη (φαινομενικός αλκοολικός τίτλος). Η θερμοκρασία του υγρού δεν πρέπει να διαφέρει από την θερμοκρασία περιβάλλοντος πάνω από  $\pm 5$  °C. Ο φαινομενικός τίτλος που μετράται διορθώνεται ως προς τη θερμοκρασία.

### *Εκφραση των αποτελεσμάτων*

Ο αλκοολικός τίτλος εκφράζεται σε % αιθανόλης κατ' όγκο και συμβολίζεται "% vol".

#### **2.2.1.6 Προσδιορισμός ολικού και ελεύθερου SO<sub>2</sub>**

Ο προσδιορισμός του θειώδη ανυδρίτη βασίζεται στην οξειδοαναγωγική αντίδραση του διοξειδίου του θείου με το ιώδιο (I<sub>2</sub>) ως εξής:



Η οξείδωση γίνεται σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, διαφορετικά το ιώδιο αντιδρά με πολυφαινόλες, σάκχαρα, αλδεϋδες και άλλους αναγωγικούς παράγοντες.

### *Υλικά και εξοπλισμός*

- Διάλυμα θειικού οξέος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/3
- Διάλυμα υδροξυλίου του νατρίου NaOH 5 N
- Ποτήρι ζέσεως
- Σιφόνιο
- Ελαστικό poire

### *Διαδικασία προσδιορισμού*

Προσδιορισμός ελεύθερου  $\text{SO}_2^-$  αρχικά, αφαιρείτε το διάλυμα συντήρησης από το ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής. Με υδροβολέα και ένα πλαστικό ποτηράκι ξεπλένετε το ηλεκτρόδιο. Χρησιμοποιώντας το ποίρε της συσκευής γεμίζουμε την προχοΐδα μέχρι επάνω ώστε να φτάσει ο τίτλος ως το 0. Μεταφέρετε 20 ml δείγματος στο κατάλληλο ποτήρι ζέσεως της συσκευής και 2 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1/3 (πυκνό θειικό οξύ αραιωμένο κατά 1/3). Τοποθετείτε το ποτήρι πάνω στον κινητό δίσκο της βάσης τιτλοδότησης. Στη συνέχεια, πατάμε το κουμπί start/stop και ο αναδευτήρας έχει ενεργοποιηθεί. Μετά από 4-5 sec πατάμε το κουμπί τιτλοδότησης. Το διάλυμα τιτλοδότησης (ιώδιο) ξεκινάει να προστίθεται και ανάλογα ανάβουν προοδευτικά τα πορτοκαλί LEDs. Στο τέλος της αντίδρασης ακούγεται ένας ήχος και πατάμε το κουμπί start/stop και τα LEDs απενεργοποιούνται. Σημειώνεται η ένδειξη της προχοΐδας που δείχνει τα ml του ιωδίου που καταναλώθηκαν.

Προσδιορισμός ολικού  $\text{SO}_2$ : αρχικά, χρησιμοποιώντας το ποίρε της συσκευής γεμίζουμε την προχοΐδα μέχρι επάνω ώστε να φτάσει ο τίτλος ως το 0. Μεταφέρετε στο κατάλληλο ποτήρι ζέσεως της συσκευής 20 ml δείγματος και 2 ml  $\text{NaOH}$  5 N, αναδεύονται ήπια και αφήνονται για 10 λεπτά σε ηρεμία. Στη συνέχεια, προστίθενται 4 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1/3 (πυκνό θειικό οξύ αραιωμένο κατά 1/3). Τοποθετείτε το ποτήρι πάνω στον κινητό δίσκο της βάσης τιτλοδότησης. Στη συνέχεια, πατάμε το κουμπί start/stop και ο αναδευτήρας έχει ενεργοποιηθεί. Μετά από 4-5 sec πατάμε το κουμπί τιτλοδότησης. Το διάλυμα τιτλοδότησης (ιώδιο) ξεκινάει να προστίθεται και ανάλογα ανάβουν προοδευτικά τα πορτοκαλί LEDs. Στο τέλος της αντίδρασης ακούγεται ένας ήχος και πατάμε το κουμπί start/stop και τα LEDs απενεργοποιούνται. Σημειώνεται η ένδειξη της προχοΐδας που δείχνει τα ml του ιωδίου που καταναλώθηκαν.

### *Εκφραση των αποτελεσμάτων*

Ελεύθερος  $\text{SO}_2$ : η συγκέντρωση του ελεύθερου  $\text{SO}_2$  δίνεται απευθείας από την ένδειξη της προχοΐδας και εκφράζεται σε  $\text{mg SO}_2 / \text{L}$ .

Ολικός  $\text{SO}_2$ : η συγκέντρωση του ολικού  $\text{SO}_2$  δίνεται απευθείας από την ένδειξη της προχοΐδας και εκφράζεται σε  $\text{mg SO}_2 / \text{L}$ .

### **2.2.2 Ένταση-Απόχρωση**

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, οι φασματοφωτομετρικές μετρήσεις γίνονται σε κυψελίδα πάχους 10 mm και με απεσταγμένο νερό ως τυφλό. Η εκτίμηση του χρώματος των λευκών οίνων γίνεται με μέτρηση της απορρόφησης στα 420 nm ( $A_{420}$ ), όπου μετριέται το κίτρινο χρώμα. Η

ένδειξη στα 420 nm δείχνει το βαθμό οξειδωσης των λευκών οίνων, όσο πιο οξειδωμένος είναι ένας οίνος τόσο μεγαλύτερη απορρόφηση έχει στα 420 nm.

### 2.2.3 Δείκτης ολικών φαινολικών (ΔΦΟ)

Ο δέκτης Ολικών Φαινολών αποτελεί μια γρήγορη και εύκολη ένδειξη των ολικών φαινολικών συστατικών που βρίσκονται στον οίνο. Γίνεται εφαρμογή της μεθόδου ΔΦΟ όπως περιγράφεται από τους Ribéreau-Gayon (1966). Ο προσδιορισμός βασίζεται στην ισχυρή απορρόφηση που παρουσιάζουν οι βενζολικοί δακτύλιοι των φαινολικών ενώσεων (ανθοκυάνες, τανίνες, φαινολικά οξέα και κάποιες μη φαινολικές ουσίες) όπου εμφανίζουν μέγιστο στα 280 nm. Ορισμένα μόρια, όπως τα κινναμωμικά οξέα και οι χαλκόνες δεν παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης στο ίδιο μήκος κύματος. Παρόλα αυτά, αφού τα μόρα αυτά απατώνται στον οίνο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, το σφάλμα της μέτρησης θεωρείται αμελητέο. (Ribéreau-Gayon, P., et al., 2000).

#### *Υλικά και εξοπλισμός*

- φασματοφωτόμετρο
- φυγόκεντρος
- κυψελίδες χαλαζία
- ογκομετρική φιάλη 100 ml
- σιφώνιο 1 ml

#### *Διαδικασία προσδιορισμού*

Το δείγμα του οίνου φυγοκεντρείται στις 4000 rpm για 5 min. Στη συνέχεια, λαμβάνεται με σιφώνιο 1 ml από αυτό και μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml όπου αραιώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή (αραίωση 1:100). Μετριέται η απορρόφηση σε μήκος κύματος 280 nm.

#### *Έκφραση των αποτελεσμάτων*

Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως «δείκτης ολικών φαινολικών» πολλαπλασιάζοντας την απορρόφηση επί 100. Η τιμή του δείκτη ολικών φαινολών κυμαίνεται από 6 έως 120.

### 2.2.4 Μέθοδος Folin – Ciocalteu

Με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu, που αναφέρεται από τους Waterman και Mole (1994), προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενός δείγματος οίνου. Βασίζεται στην οξειδωση των φαινολών σε αλκαλικό περιβάλλον, παρουσία φωσφοροβολφραμικού και



φωσφορομολυβδαινικού οξέος. Τα φαινολικά ιόντα οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Κατά την οξείδωση των φαινολών, το αντιδραστήριο Folin – Ciocalteu ανάγεται προς μείγμα κυανών οξειδίων του βολφραμίου και του μολυβδαινίου. Το σχηματιζόμενο κυανό χρώμα παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 750 nm και είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων.

#### *Υλικά και εξοπλισμός*

- πιπέτες ή σιφόνιο
- ογκομετρικές φιάλες των 10 ml
- αντιδραστήριο Folin – Ciocalteu
- ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 20% (w/v)
- φασματοφωτόμετρο, κυψελίδες

#### *Διαδικασία προσδιορισμού*

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml τοποθετούνται 0,1 ml οίνου, 0,5 ml αντιδραστηρίου Folin – Ciocalteu και 1,5 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  20%. Ακολουθεί ανάδευση και η φιάλη συμπληρώνεται με νερό μέχρι την χαραγή. Παράλληλα δημιουργείται ένα τυφλό δείγμα όπου αντί για οίνο περιέχει νερό. Μετά από παραμονή 30 λεπτών για την ανάπτυξη του χρώματος, μετριοούνται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων σε φασματοφωτόμετρο στα 765 nm. Ο μηδενισμός γίνεται με το τυφλό δείγμα.

#### *Εκφραση των αποτελεσμάτων*

Το αποτέλεσμα εκφράζεται mg/L γαλλικού οξέος που προκύπτουν από την καμπύλη αναφοράς, η χάραξη της οποίας γίνεται με διαλύματα γαλλικού οξέος γνωστών συγκεντρώσεων. (Χαρβαλιά , Α. και Μπενα-Τζούρου, Ε., 1982, Ribéreau-Gayon, P., et al., 2000).

Δίνονται με τη μορφή δείκτη με τις εξής σχέσεις: Δείκτης FC =  $A_{750} \times 100$ , για ερυθρούς αραιωμένους οίνους και Δείκτης FC =  $A_{750} \times 20$ , για λευκούς μη αραιωμένους οίνους.

### **2.2.5 Αντιοξειδωτική ικανότητα – μέθοδος DPPH**

Με την μέθοδο DPPH πραγματοποιείται η μέτρηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας. Η μέθοδος, που αποτελεί μια παραλλαγή της μεθόδου που περιγράφηκε από τον Brand-Williams και τους συνεργάτες του (1995), στηρίζεται στην απορρόφηση της ρίζας 1,1-διφαινυλ-2-πικρυλυδραζύλιο (DPPH). Όταν στο διάλυμα προστεθεί μία ουσία με αντιοξειδωτική δράση τότε η ρίζα DPPH ανάγεται με πρόσληψη ενός ατόμου υδρογόνου (ή ενός e-) και μετατρέπεται σε 1,1-

διφαινυλ-2-πικρυλυδραζίνη, η οποία έχει κίτρινο χρώμα, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η οπτική απορρόφηση. Η μέτρηση της απορρόφησης πραγματοποιείται στα 515 nm.

#### *Υλικά και εξοπλισμός*

- πρότυπα διάλυμα DPPH
- πρότυπο διάλυμα Trolox 2 Mm
- φασματοφωτόμετρο
- erpendorf
- vortex
- δοκιμαστικοί σωλήνες
- πιπέτες, tips, κυψελίδες

#### *Διαδικασία προσδιορισμού*

Σε erpendorf προστίθενται 50 μl δείγματος οίνου και 975 μl μητρικού διαλύματος DPPH. Ακολουθεί ανάδευση σε vortex, μετριέται η απορρόφηση στα 515 nm και το φασματοφωτόμετρο μηδενίζεται απιονισμένο νερό. Χρησιμοποιείται λάμπα αλογόνου και κυψελίδες με στένωση ( $A_{515}, t=0$ ). Το δείγμα επιστρέφει στα erpendorf και μετριέται η απορρόφηση ξανά μετά από 30 min ( $A_{515}, t=30$ ). Από τις δύο απορροφήσεις υπολογίζεται η % διαφορά στην απορρόφηση σύμφωνα με τον τύπο:

$$\% \Delta A_{515} = [ A(t=0)-A(t=30)/A(t=0)] \times 100$$

Στη συνέχεια, για την δημιουργία πρότυπης καμπύλης, παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα Trolox με συγκέντρωση 2 mM (διάλυμα A) σε αιθανόλη. Σε erpendorf δημιουργούνται οι παρακάτω πρότυπες συγκεντρώσεις σε τελικό όγκο 1 ml.

**Πίνακας2:** Ποσοτική προσθήκη διαλύματος A για την κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς σε Trolox.

	Τελική συγκέντρωση Trolox (mM)	Πρότυπο διάλυμα Trolox (μl)	Αιθανόλη (μl)
1	0	0 (μάρτυρας)	1000
2	0,08	40	960
3	0,16	80	920
4	0,20	100	900
5	0,40	200	800
6	0,60	300	700
7	0,80	400	600
8	1,00	500	500

Ακολουθεί η ανάλυση των δειγμάτων σύμφωνα με τη μέθοδο. Αντιστοιχίζοντας τις πρότυπες συγκεντρώσεις με τις αντίστοιχες %ΔA<sub>515</sub> κατασκευάζεται πρότυπη καμπύλη αναφοράς.

#### *Εκφραση των αποτελεσμάτων*

Από την ευθεία που περιγράφει την πρότυπη καμπύλη αναφοράς υπολογίζεται η αντιοξειδωτική ικανότητα του δείγματος σε ισοδύναμα Trolox ή TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) και εκφράζεται σε mg/L Trolox.

#### **2.2.6 Τεστ ταχείας αμαύρωσης**

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της ανάπτυξης της αμαύρωσης των οίνων (Sioumis, Kallithraka, Makris, Kefalas, 2006) είναι μια παραλλαγή αυτής που περιγράφηκε από τους Singleton and Kramling (1976). Σε κάθε διαφορετικό δείγμα αντιστοιχούν 3 φιαλίδια βιδωτά με καπάκι (vial), με σκοπό τη μεγαλύτερη ακρίβεια και τον έλεγχο της επαναληψιμότητας.

Στα υπό έλεγχο δείγματα έγινε φυγοκέντρωση στις 4000rpm για 20min. Για κάθε δείγμα οίνου χρησιμοποιήθηκαν 3 φιαλίδια χωρητικότητας 45ml τα οποία επισημάνθηκαν με κωδικούς. Στα φιαλίδια τοποθετήθηκαν ποσότητα οίνου ίση με τα 2/3 του συνολικού όγκου του φιαλιδίου (30 ml), έκλεισαν αεροστεγώς και μεταφέρθηκαν σε υδατόλουτρο 55,0 ± 0,2 ° C σε συνθήκες σκότους. Καθημερινά (την ίδια ώρα), τα φιαλίδια αποσύρονταν από το υδατόλουτρο και αφήνονταν για χρονικό διάστημα περίπου 1 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για εξισορρόπηση. Στη συνέχεια, γινόταν μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων στα 420 nm (A<sub>420</sub>). Για το

μηδενισμό του φασματοφωτόμετρου χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινες κυψελίδες και λάμπα αλογόνου. Το περιεχόμενο των κυψελίδων επέστρεφε στα φιαλίδια από τα οποία αντλήθηκαν ώστε να διατηρείται σταθερός ο αρχικός όγκος του δείγματος και ο κενός χώρος. Τα vials τοποθετούνταν ξανά στο υδατόλουτρο και η διαδικασία επαναλαμβανόταν για 12 ημέρες.

Για κάθε δείγμα προκύπτει μια καμπύλη μεταβολής της απορρόφησης του μήκους κύματος στα 420 nm σε σχέση με το χρόνο. Η εκτίμηση του χρώματος για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα δίνεται από την εξίσωση  $A_{420} = A_{420}^0 + kt$  όπου θεωρούμε ως  $A_{420}$  τη μεταβολή του χρώματος που προκύπτει στον οίνο,  $A_{420}^0$  την αρχική μέτρηση του χρώματος, συντελεστή  $k$  το ρυθμό μεταβολής του χρώματος και  $t$  το χρονικό διάστημα. Ο συντελεστής  $k$  χαρακτηρίζει την ταχύτητα μεταβολής του χρώματος και για κάθε δείγμα είναι διαφορετικός. Όσο μικρότερη τιμή έχει ο συντελεστής  $k$  τόσο πιο αργά θα εμφανιστούν οι καφέ αποχρώσεις οξείδωσης του οίνου.

### **2.2.7 Προσδιορισμός οργανικών οξέων με τη χρήση υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)**

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές χρωματογραφίας. Χαρακτηρίζεται από μεγάλη διαχωριστική ικανότητα η οποία επιτρέπει την ανάλυση πολύπλοκων δειγμάτων. Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μεθοδολογία, το δείγμα εισάγεται στην κορυφή της στήλης και με την βοήθεια της κινητής φάσης τα συστατικά του μετακινούνται με τη μορφή ζωνών, όπου τελικά εκλύονται το ένα μετά το άλλο. Οι αναλυόμενες ουσίες κατανέμονται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης, με συνεπακόλουθο να μετακινούνται με διαφορετικές ταχύτητες κατά μήκος της στήλης. Η ροή της κινητής φάσης εξασφαλίζεται μέσω αντλίας, γεγονός που επιταχύνει την ανάλυση και επιτρέπει τη χρήση χρωματογραφικών στηλών με μικρό μέγεθος σωματιδίων υλικού πλήρωσης.

Συνεπώς, ένα μίγμα ουσιών, δύναται να διαχωριστούν και να αναλυθούν ποιοτικά και ποσοτικά με την HPLC, αρκεί να επιλεγεί το κατάλληλο σύστημα στατικής και κινητής φάσης. Γενικά, επιδιώκεται η εύρεση συνθηκών, στις οποίες τα συστατικά ενός δείγματος να συγκρατούνται σε κάποιο βαθμό στη στατική φάση, αλλά όχι πολύ ισχυρά. Αποδοτικός διαχωρισμός μπορεί να επιτευχθεί μόνο αν εξασφαλισθεί διαφορετική ταχύτητα μετακίνησης των ζωνών των ουσιών, εξαιτίας του διαφορετικού βαθμού συγκρατήσεώς τους στη στατική φάση.

Σε πρώτο στάδιο, το προς ανάλυση δείγμα εισάγεται στη χρωματογραφική στήλη όπου βρίσκεται η στατική φάση. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από την κινητή φάση, η οποία προωθείται στη στήλη με τη βοήθεια μιας αντλίας υψηλής πίεσης και κάτω από σωστά

επιλεγμένες πειραματικές συνθήκες μετακινούνται διαμέσου της φάσης με διαφορετικές ταχύτητες και διαχωρίζονται.

Τα συστατικά, τα οποία εκλούνται από το άκρο της χρωματογραφικής στήλης, εισέρχονται στον κατάλληλο ανιχνευτή και τα σήματα καταγράφονται ως συνάρτηση του χρόνου, δίνοντας ένα διάγραμμα με μια σειρά κορυφών, το χρωματογράφημα. Οι θέσεις των κορυφών ως προς τον άξονα του χρόνου εξυπηρετούν την ταυτοποίηση των συστατικών του δείγματος και το εμβαδόν κάθε κορυφής αποτελεί το ποσοτικό τους μέτρο (Skoog et al., 2002).

#### *Οργανολογία*

- Φιάλες αποθήκευσης διαλυτών
- Αντλία (σταθερής ροής, σταθερής πίεσης)
- Μονάδα εισαγωγής δείγματος (βαλβίδα εισαγωγής δείγματος)
- Χρωματογραφική στήλη
- Ανιχνευτής
- Καταγραφικό

Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο Waters Alliance 2695 και το καταγραφικό ήταν ο υπολογιστής. Τα συστατικά που ανιχνεύθηκαν και μετέπειτα αναλύθηκαν μέσω της μεθόδου είναι το κιτρικό οξύ, το τρυγικό οξύ, το μηλικό οξύ, το οξικό και το ηλεκτρικό οξύ.

#### **2.2.8 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών με φασματοσκοπία FT –IR**

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier, αποτελεί μια από τις σημαντικότερες σύγχρονες φασματοσκοπικές τεχνικές και βρίσκει πολλές εφαρμογές λόγω της υψηλής ταχύτητας και της ευαισθησίας της. Έχει επεκτείνει σε μεγάλο βαθμό τις δυνατότητες της φασματοσκοπίας IR και εφαρμόζεται σε περιοχές που είναι πολύ δύσκολο ή σχεδόν αδύνατο να αναλυθούν με την κοινή φασματοσκοπία IR. Σε ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR, αντί να εμφανίζεται η συχνότητα κάθε συστατικού διαδοχικά, όπως σε ένα κοινό φασματόμετρο IR, όλες οι συχνότητες εξετάζονται συγχρόνως. Έτσι ένα πλήρες φάσμα μπορεί να ληφθεί κατά τη διάρκεια μιας σάρωσης, ενώ ο ανιχνευτής εξετάζει όλες τις συχνότητες ταυτόχρονα.

Η καταγραφή φασμάτων με μετασχηματισμό κατά Fourier παρουσιάζει, εκτός των άλλων, τα πλεονεκτήματα της υψηλής διαχωριστικής ικανότητας και του χαμηλού «θορύβου». Ως «θόρυβος» ορίζονται εκείνα τα σήματα, τα οποία δεν αντιστοιχούν σε πραγματικές απορροφήσεις του δείγματος και ο οποίος καθορίζει την ποιότητα και κατ' επέκταση την

αξιολόγηση ενός φάσματος. Για την αξιολόγηση των σημάτων, χρησιμοποιείται ο όρος «λόγος σήματος προς θόρυβο, Signal to Noise Ratio, RSN» (Παππάς, 2013).

Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο FT-IR, αποτελείται από τα εξής κύρια τμήματα: α) την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, β) την πηγή λέιζερ, γ) το συμβολόμετρο Michelson και δ) τον ανιχνευτή.

Για την καταγραφή των φασμάτων FT-IR των ρετσινιών χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Thermo Electron Corporation τύπου Nicolet 6700 με πηγή ακτινοβολίας IR λυχνία νικελίου-χρωμίου, πηγή λέιζερ ατόμων ηλίου και νέου (HeNe) και διαχωριστική δέσμης βρωμιούχο κάλιο (KBr). Ο ανιχνευτής ήταν θερμικός, κατασκευασμένος από δευτεριωμένηθεική τριγλυκερίνη (Deuterated TriGlycine Sulfate, DTGS). Το σύστημα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 4.

Η φασματοσκοπική ανάλυση έγινε με την τεχνική της Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης (Attenuated total Reflectance spectroscopy, ATR), ενώ το εξάρτημα που χρησιμοποιήθηκε ως στοιχείο εσωτερικής ανάκλασης (internal reflection element, IRE) ήταν κρύσταλλος σεληνιούχου ψευδαργύρου (ZnSe) πάνω στον οποίο τοποθετήθηκε το δείγμα. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υγρής μορφής και προστέθηκαν 200μL δείγματος σε κάθε κρύσταλλο ATR. Η IR ακτινοβολία υπόκειται σε πολλαπλές διαδοχικές ανακλάσεις.



*Εικόνα 9: Το σύστημα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου που χρησιμοποιήθηκε.*

Επειδή στο χώρο των οργάνων υπάρχει ατμοσφαιρικός αέρας, το φάσμα καταγράφει και εκείνα τα αέρια συστατικά που απορροφούν στο υπέρυθρο (κυρίως υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα). Για αυτό, πριν από την λήψη του φάσματος του δείγματος, καταγράφεται ένα φάσμα αναφοράς (background), το οποίο λαμβάνεται με τον υποδοχέα του δείγματος χωρίς δείγμα. Το φάσμα αναφοράς στη συνέχεια, με την βοήθεια του λογισμικού του φασματοφωτόμετρου,

αφαιρείται αυτόματα από το συνολικό φάσμα. Τοποθετούνται 200μL δείγματος με πιπέτα και λαμβάνονται τα φάσματα. Σε κάθε λήψη πραγματοποιούνται 100 σαρώσεις, η διαχωριστική ικανότητα είναι ρυθμισμένη στα  $4\text{cm}^{-1}$  και κάθε λήψη διαρκεί περίπου 2,5 min. Στη συνέχεια με το λογισμικό OMNIC γίνεται η επεξεργασία των φασμάτων.

Κατά την επεξεργασία με το πρόγραμμα OMNIC, οι συνηθέστερες επεξεργασίες που γίνονται σε αυτό είναι η αυτόματη εξομάλυνση του σήματος (automatic smooth), κατά την οποία μειώνεται σε μεγάλο βαθμό ο θόρυβος με τη βοήθεια μίας μαθηματικής επεξεργασίας, χωρίς να αλλοιώνεται η εικόνα του φάσματος και έτσι βελτιώνεται ο λόγος RSN και η αυτόματη διόρθωση της βασικής γραμμής (automatic baseline correct), κατά την οποία διορθώνεται η βασική γραμμή των φασμάτων FT-IR, αφού συνήθως αποτελείται και από σημεία των οποίων η ένταση δεν είναι μηδέν. Οι επεξεργασίες αυτές, που στοχεύουν στη βελτίωση της εικόνας του φάσματος και βοηθούν στους ποσοτικούς προσδιορισμούς, πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας τις εντολές του λογισμικού.

### **2.2.9 Αέρια Χρωματογραφία Ανιχνευτή Ιοντισμού Φλόγας (GC-FID)**

Η λειτουργία του FID βασίζεται στην ανίχνευση των ιόντων που σχηματίζονται κατά την καύση των οργανικών ενώσεων σε μία φλόγα υδρογόνου. Η δημιουργία αυτών των ιόντων είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων στο ρεύμα του αερίου δείγματος. Οι υδρογονάνθρακες έχουν γενικά συντελεστή μοριακής απόκρισης που είναι ίσος με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο μόριο τους, ενώ οι οξυγονούχες ενώσεις και άλλα είδη που περιέχουν ετεροάτομα τείνουν να έχουν χαμηλότερο συντελεστή απόκρισης.

Στην παρούσα μελέτη ο ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών ενώσεων έγινε με GC-FID. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το Ήλιο (He) με ρυθμό ροής 1 ml/ min. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν πολική CP-WAX57CB (length 50m × 0,25mm ID) επικαλυμμένη με film 0,20nm, στατικής φάσης.

#### *Διαδικασία προσδιορισμού*

Σε γυάλινο vial με βιδωτό πώμα, προστέθηκαν 0,9 ml του προς ανάλυση δείγματος και 0,1 ml εσωτερικού προτύπου 1-βουτανόλη. Στη συνέχεια τα vial μεταφέρθηκαν στην υποδοχή έκχυσης (injector). Ο όγκος της κάθε ένεσης είναι 1,0 nl (injection volume).

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε, υπό αρχικές συνθήκες η θερμοκρασία εισόδου 180 °C, η θερμοκρασία ανιχνευτή 250 °C και η θερμοκρασία φούρνου 40 °C. Σε αυτή τη θερμοκρασία διατηρείται ο φούρνος για 6,70 min και στην συνέχεια με ρυθμό 6,90 °C/ min ανεβαίνει στους 180 °C. Όλο το πρόγραμμα διαρκεί 29,67 min.

*Πίνακας3: Θερμοκρασιακό πρόγραμμα.*

Initial	Rate (°C/min)	Hold Time (min)	T (°C)
0	-	6,70	40,0
1	6,90	0,00	110,0
2	43,80	11,00	190,0

### 2.3 Οργανοληπτικός έλεγχος οίνων

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι διαφορές στην ποιότητα των οίνων που παρήχθησαν από διαφορετικές ρητίνες πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος. Χρησιμοποιήθηκαν 11 εκπαιδευμένοι δοκιμαστές, φοιτητές του μεταπτυχιακού προγράμματος Οινολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών και έγιναν 3 γευσιγνωσίες. Ο οργανοληπτικός έλεγχος έλαβε χώρα στην Αίθουσα Οργανοληπτικού ελέγχου του εργαστηρίου οινολογίας.

Τα δείγματα ήταν εμφιαλωμένα σε μπουκάλια των 750 ml. Η εμφιάλωση πραγματοποιήθηκε στο οινοποιείο του εργαστηρίου Οινολογίας. Τα δείγματα του οίνου τοποθετήθηκαν με δοσομετρητή των 30 ml σε γυάλινα ποτήρια σε σχήμα τουλίπας, κατάλληλα για οργανοληπτικό έλεγχο και κατόπιν καλύφθηκαν για να μην διαφεύγουν οι πτητικές ενώσεις. Το κάθε δείγμα αντιστοιχούσε σε έναν τυχαίο τριψήφιο αριθμό ενώ δινόταν με τυχαία σειρά.



*Εικόνα 10: Θάλαμος γευσιγνωσίας*

Ο κάθε δοκιμαστής έπρεπε να αξιολογήσει τα δείγματα ως προς τα οπτικά, τα αρωματικά και τα γευστικά χαρακτηριστικά, το έντυπο αξιολόγησης απεικονίζεται στην εικόνα 6.



<b>ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ</b>										
<b>ΟΠΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ</b>										
Διαύγεια (θολό, διαυγές)										
Απόχρωση (λευκό, χρυσό, καφέ)										
Ένταση χρώματος (0→5) Χαμηλή → Υψηλή										
<b>ΟΣΦΡΗΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ</b>										
Ένταση αρώματος (0→5) Χαμηλή → Υψηλή										
Αίσθηση οξείδωσης (0→5) Χαμηλή → Υψηλή										
Ρετσίνι (0→5) Λίγο → Πολύ										
Αρωμα ξύλου (0→5) Λίγο → Πολύ										
Λουλούδια (0→5) Λίγο → Πολύ										
Χορτώδη αρώματα (0→5) Λίγο → Πολύ										
<b>ΓΕΥΣΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ</b>										
Οξύτητα (0→5) Χαμηλή → Υψηλή										
Πικράδα (0→5) Χαμηλή → Υψηλή										
Στυπτικότητα (0→5) Χαμηλή → Υψηλή										
Σώμα (0→5) Ελαφρύ → Γεμάτο										

*Εικόνα 11: Φόρμα οργανοληπτικής αξιολόγησης των παραχθέντων οίνων*

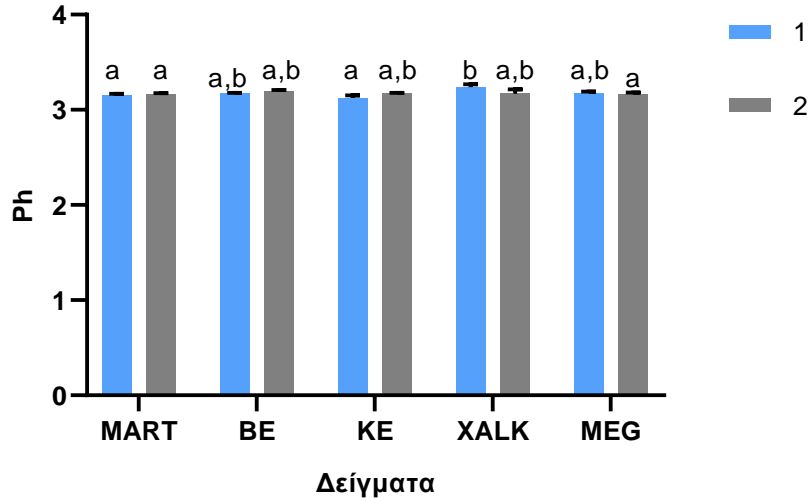
## 2.4 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν στατιστικά με τα πρόγραμμα στατιστικής ανάλυσης Graphpad Prism8 και Statgraphics. Το Tukey's HSD (honest significant difference) test χρησιμοποιήθηκε για την σύγκριση των δειγμάτων, όταν παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές μετά τη εφαρμογή ANOVA ( $p < 0.05$ ) στα αποτελέσματα των αναλύσεων. Στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια αναγράφεται το μέσο σφάλμα των επαναλήψεων ως  $\pm$  του μέσου όρου αυτών ή ως μπάρες όταν τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε γράφημα. Με a, b, c κ.ο.κ χαρακτηρίζεται η στατιστική διαφορά των δειγμάτων (σε επίπεδο 0.05%), ενώ δείγματα με ίδιο γράμμα δεν παρουσιάζουν σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 3.1 Ενεργός οξύτητα- pH

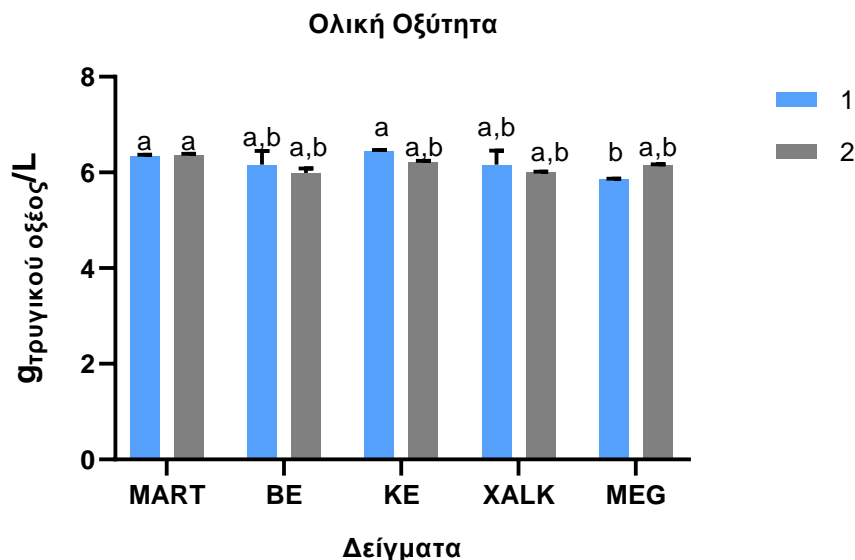
Τα αναλυτικά αποτελέσματα των μεθόδων παρατίθενται στο Παράρτημα 2.



*Διάγραμμα1: Ενεργός Οξύτητα των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα διάφορα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ).*

Στο διάγραμμα 1 απεικονίζονται οι μέσες τιμές του pH που έχουν τα δείγματα. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα διάφορα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ). Η υψηλότερη τιμή pH σημειώνεται στην ρετσίνα XALK1, ενώ η χαμηλότερη τιμή pH σημειώνεται KE1 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους.

### 3.2 Ολική οξύτητα

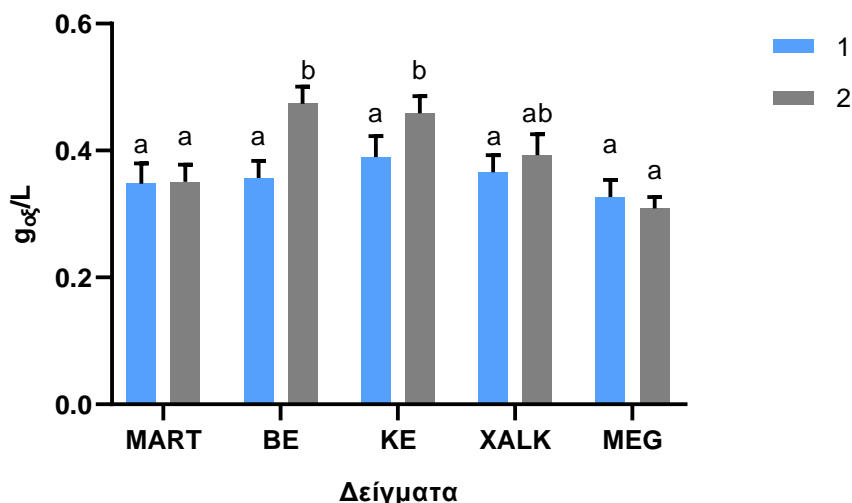


*Διάγραμμα2: Ολική οξύτητα των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα διάφορα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στο διάγραμμα απεικονίζεται το μέσο όρο της ολικής ογκομετρούμενης οξύτητας για τα δείγματα των οίνων. Την υψηλότερη συγκέντρωση την παρουσιάζει το δείγμα KE1, ενώ την χαμηλότερη συγκέντρωση το δείγμα MEG1 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους.

Η συγκέντρωση της οξύτητας είναι σε αναμενόμενα όρια. Μέσο όρος κυμαίνεται στο 6,15.

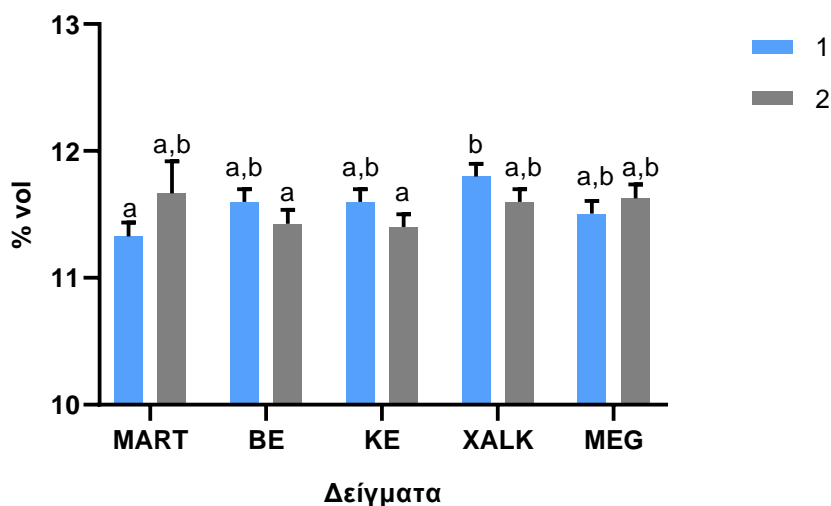
### 3.3 Πτητική οξύτητα



*Διάγραμμα3: Πτητική οξύτητα των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα διάφορα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στο διάγραμμα απεικονίζεται το μέσο όρο της πτητικής οξύτητας για τα δείγματα. Την υψηλότερη συγκέντρωση πτητικής οξύτητας την εντοπίζουμε στη ρετσίνα BE2 και την χαμηλότερη συγκέντρωση στη ρετσίνα MEG2.

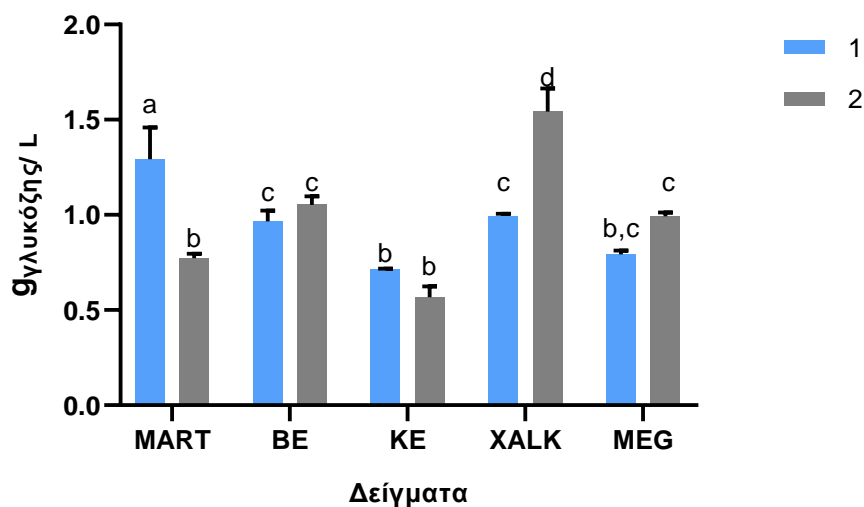
### 3.4 Αλκοολικός Τίτλος



*Διάγραμμα4: Αλκοολικός τίτλος των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα διάφορα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Η ρετσίνα που παρουσιάζει τον υψηλότερο αλκοολικό βαθμό είναι XALK1, ενώ το δείγμα με τον χαμηλότερο αλκοολικό βαθμό είναι ο MART1 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ).

### 3.5 Ανάγοντα Σάκχαρα

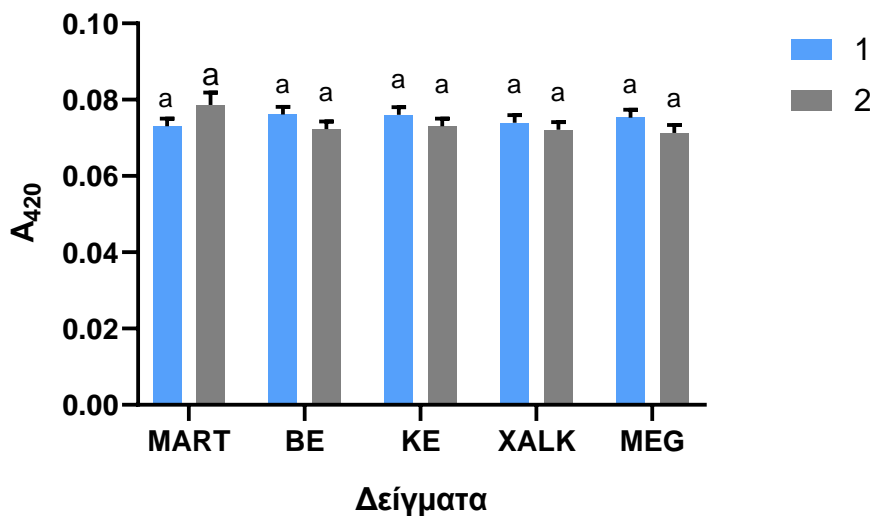


*Διάγραμμα5: Ανάγοντα σάκχαρα παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα διάφορα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στο διάγραμμα απεικονίζεται ο μέσος όρος των αναγόντων σακχάρων για τα δείγματα. Η ρετσίνα που παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων είναι XALK2, ενώ η ρετσίνα με τον χαμηλότερη συγκέντρωση είναι KE2 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ).

Όλα τα δείγματα ανήκουν στην κατηγορία των ξηρών οίνων ( $< 2$  g/γλυκόζη/L).

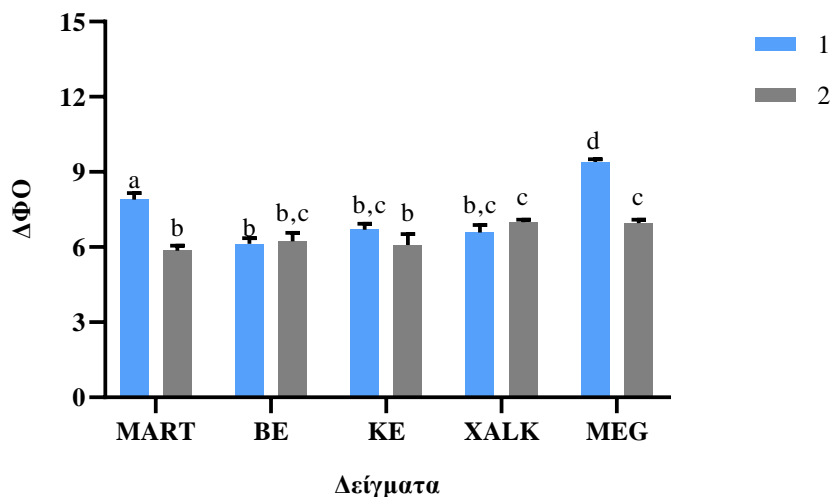
### 3.6 Ένταση



*Διάγραμμα6: Ένταση χρώματος των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στο διάγραμμα απεικονίζεται ο μέσος όρος των απορροφήσεων στα 420 nm για το κάθε ένα από τα διαφορετικά δείγματα. Οι τιμές κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και δεν παρουσιάζουν στατιστικώς σημαντική διαφορά με επίπεδο σημαντικότητας 5%.

### 3.7 Δείκτης Φαινολικών Ουσιών (ΔΦΟ)

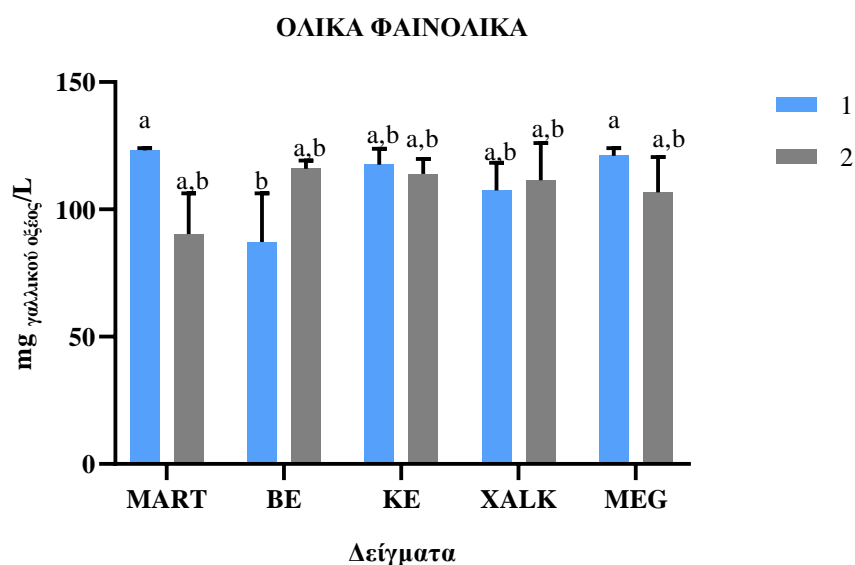


*Διάγραμμα7: Δείκτης Φαινολικών Ουσιών των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στο διάγραμμα απεικονίζεται ο μέσος όρος του δείκτη φαινολικών ουσιών για το κάθε ένα από τα διαφορετικά δείγματα. Η ρετσίνα που παρουσιάζει το μικρότερο δείκτη ΔΦΟ είναι MART2, ενώ η ρετσίνα που εμφανίζει το μεγαλύτερο δείκτη ΔΦΟ είναι η MEG1.

Όλα τα δείγματα κυμαίνονται σε χαμηλές τιμές ΔΦΟ (total average=6,8785) και ανήκουν στην κατηγορία των αραιών λευκών οίνων.

### 3.8 Μέθοδος Folin – Ciocalteu

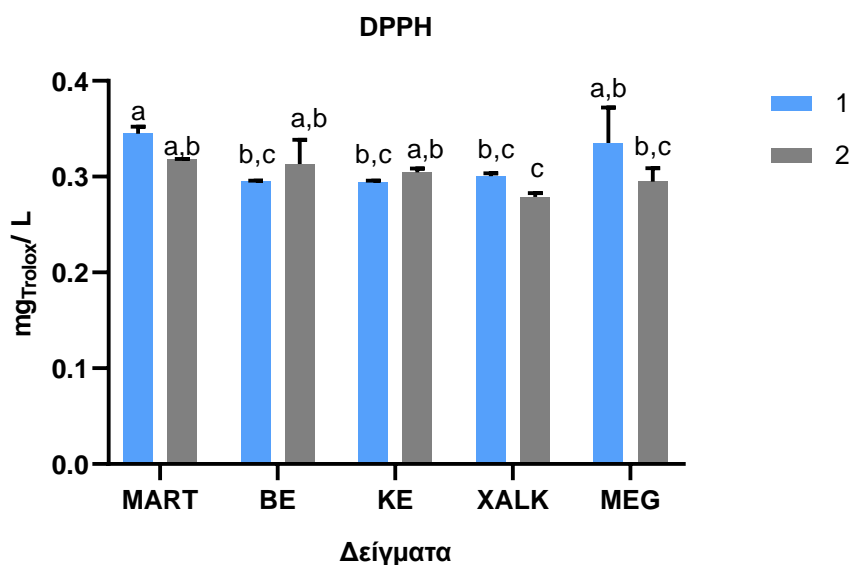


**Διάγραμμα 8:** Ολικά φαινολικά (μέθοδος Folin-Ciocalteu) των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )

Στο Διάγραμμα 8, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ολικών φαινολικών στα δείγματα των ρετσινών. Για την έκφραση των αποτελεσμάτων σε mg γαλλικού οξέος ανά λίτρο οίνου, χρησιμοποιήθηκε πρότυπη ευθεία γνωστών συγκεντρώσεων γαλλικού οξέος, με εξίσωση  $y = 0,0019 \cdot x + 0,001$  ( $R^2 = 0,999$ ). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται στους οίνους MART1 και MEG1, ενώ η χαμηλότερη στην ρετσίνα BE1 όπου παρουσιάζουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικές διαφορές. Με τη χρήση της μεθόδου Folin-Ciocalteu παρατηρούνται κάποιες διαφορές ως προς την κατάταξη των οίνων σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του ΔΦΟ (Διάγραμμα 7). Οι διαφορές αυτές μπορεί να οφείλονται σε ενώσεις όπως τα κινναμωμικά οξέα, που δεν παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση στα 280nm (μέθοδος ΔΦΟ).



### 3.9 Αντιοξειδωτική ικανότητα – μέθοδος DPPH



*Διάγραμμα 9: Αντιοξειδωτική ικανότητα των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στο Διάγραμμα 9, παρουσιάζεται η αντιοξειδωτική ικανότητα στα δείγματα των ρετσινών σε ισοδύναμα Trolox ή TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity). Για την έκφραση των αποτελεσμάτων σε mg Trolox ανά λίτρο οίνου, κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλης αναφοράς σε trolox., με εξίσωση  $y = 96,381 * x + 6,9073$  ( $R^2 = 0,98049$ ). Παρατηρούμε ότι υψηλότερη τιμή έχει ο οίνος MART1 ενώ η χαμηλότερη τιμή σημειώνεται στην ρετσίνα XALK1 όπου παρουσιάζουν μεταξύ τους στατιστικά σημαντικές διαφορές.

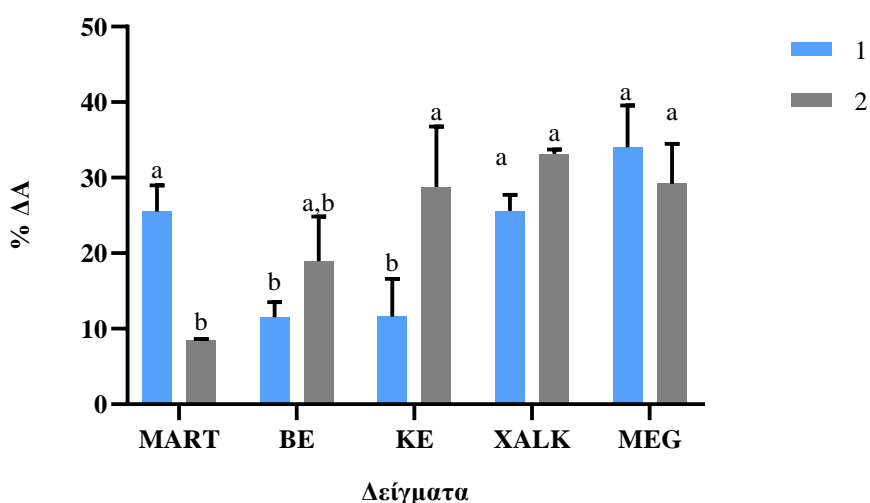
Η αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολικών συστατικών αυξάνει και την δέσμευση των ριζών κατά τη δοκιμασία του DPPH, λόγω του χαρακτηριστικού πυρηνόφιλου τους χαρακτήρα, μέσα στο χρονικό διάστημα των 30 λεπτών. Το γεγονός αυτό οδηγεί έτσι σε έναν ταχύτερο αποχρωματισμό του DPPH, με αποτέλεσμα μεγαλύτερα %ΔΑ και συνεπώς υψηλότερες τιμές αντιοξειδωτικής ικανότητας.

Από μελέτες οξειδωσιμότητας λευκών οίνων έχει βρεθεί συσχέτιση της αντιοξειδωτικής ικανότητας και του συντελεστή  $k$  ( $R_2 = 0.85$ ,  $P < 0.0001$ ), καθώς φαίνεται ότι οι κινόνες που παράγονται από την οξείδωση αποτελούν ισχυρά προ οξειδωτικά λόγω του σχηματισμού ενεργών μορφών κατά τον κύκλο οξειδοαναγωγής (Salacha et al., 2007). Είναι αντιληπτό ότι η συσχέτιση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των δειγμάτων και του συντελεστή μεταβολής του χρώματος είναι αξιοσημείωτη. Φαίνεται ότι η αύξηση της ικανότητας δέσμευσης των ριζών

οδηγεί και σε ταχύτερες μεταβολές του χρώματος. Το γεγονός θα μπορούσε να αποδοθεί στην αυξημένη παραγωγή ενώσεων καφέ χωματισμού ως αποτέλεσμα της ταχείας αυτοοξειδωσης και άμεσης αντίδρασης με τις ελεύθερες ρίζες των προστιθέμενων γαλλοτανίνων. Η αύξηση του φαινολικού περιεχομένου, η οποία και προκαλεί αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας, αυξάνει και το δυναμικό καφετιάσματος, εξαιτίας της αύξησης ταχύτητας σχηματισμού καφέ χρωστικών.

### 3.10 Τεστ ταχείας αμάρωσης

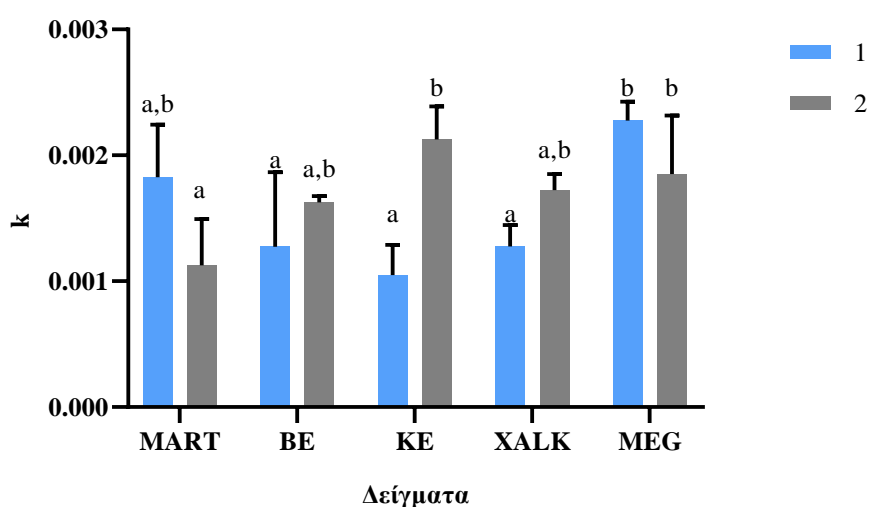
#### 3.10.1 Ποσοστό Οξείδωσης



*Διάγραμμα 10: Ποσοστό οξείδωσης των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στο διάγραμμα 10 απεικονίζεται ο μέσος όρος του ποσοστού οξείδωσης για κάθε ένα από τα διαφορετικά δείγματα οίνων. Υψηλότερη τιμή παρουσιάζει ο ρητινίτης οίνος MEG1, ενώ χαμηλότερη τιμή παρουσιάζει ο MART2 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ).

### 3.10.2 Ρυθμός Οξείδωσης



*Διάγραμμα 11: Ρυθμός οξείδωσης των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

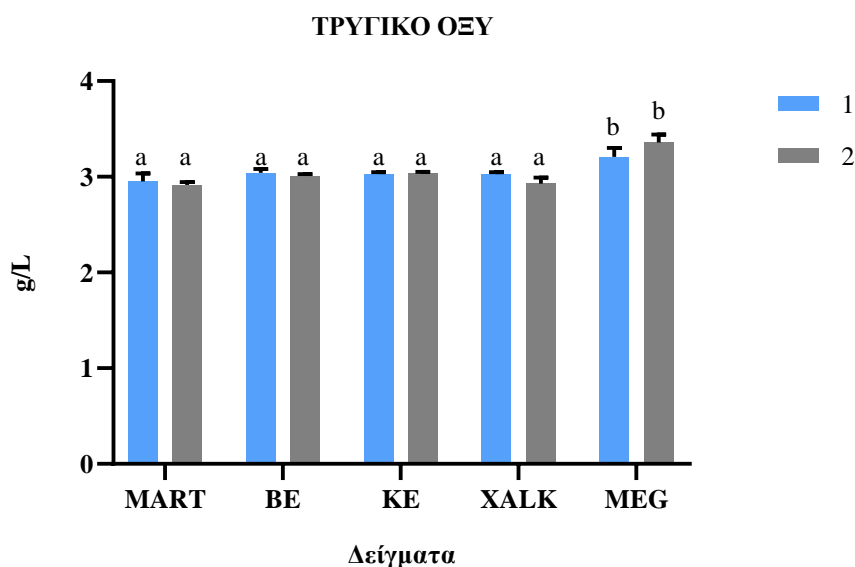
Στο διάγραμμα 11 απεικονίζεται ο μέσος όρος του ρυθμού οξείδωσης για τα δείγματα των οίνων. Ο συντελεστής  $k$  χαρακτηρίζει την ταχύτητα μεταβολής του χρώματος για κάθε δείγμα και όσο μικρότερη τιμή έχει τόσο πιο αργά θα εμφανιστούν οι καφέ αποχρώσεις οξείδωσης του οίνου. Αξιοσημείωτο είναι ότι μικρότερο ρυθμό οξείδωσης παρουσιάζει ο οίνος MART2, ενώ υψηλότερη τιμή εμφανίζει ο ρητινίτης οίνος MEG1.

Φαίνεται ότι πιθανόν αυξανόμενου του φαινολικού περιεχομένου υπάρχει μεγαλύτερη τάση προς σχηματισμό καφέ χρωστικών, ως αποτέλεσμα των μετατροπών που υφίστανται οι ουσίες αυτές, οι οποίες οξειδώνονται ταχέως δρώντας προστατευτικά στον οίνο. Η ικανότητα των φαινολικών συστατικών να δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες και τις ενεργές μορφές οξυγόνου, οδηγεί σε αύξηση του συντελεστή  $k$  ως αποτέλεσμα της αυξημένης παραγωγής καφέ χρωστικών σε μικρότερο χρονικό διάστημα ως απόρροια αυτών των αντιδράσεων. Φαίνεται ότι το δυναμικό καφετιάσματος αυξάνεται, αυξανόμενου του φαινολικού περιεχομένου. Βέβαια, δεν θα μπορούν να εξαχθούν εύκολα συμπεράσματα για την ακριβή σχέση μεταξύ του ολικού φαινολικού περιεχομένου και του συντελεστή  $k$ .

### 3.11 Οργανικά οξέα

Τα συστατικά που ανιχνεύθηκαν και μετέπειτα αναλύθηκαν είναι το τρυγικό οξύ, το μηλικό οξύ, το οξικό οξύ και το ηλεκτρικό οξύ. Το κιτρικό οξύ ανιχνεύτηκε μόνο στον ρητινίτη οίνο MEG1.

#### 3.11.1 Τρυγικό οξύ

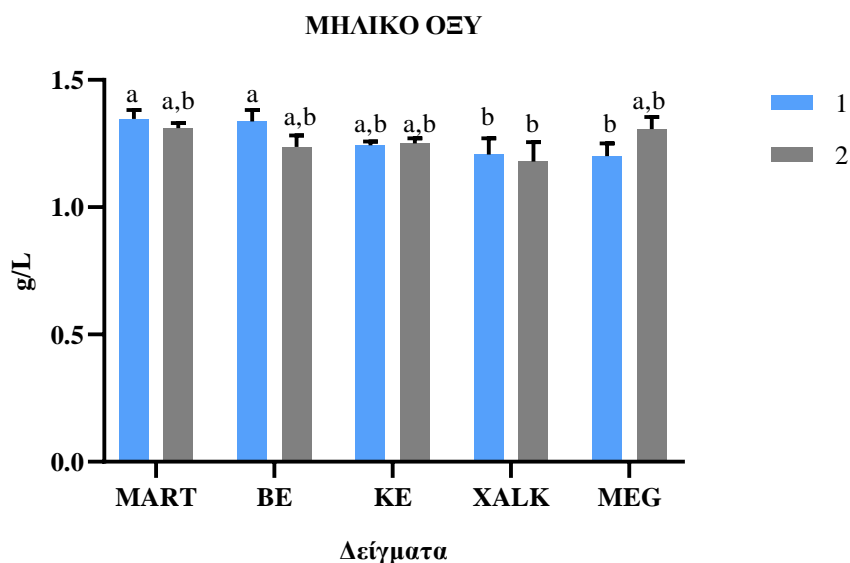


*Διάγραμμα 12: Τρυγικό οξύ των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στο διάγραμμα 12 απεικονίζεται ο μέσος όρος του τρυγικού οξέος για τα δείγματα. Η ρετσίνα που παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση τρυγικού οξέος είναι MEG2, ενώ το δείγμα με τον χαμηλότερη συγκέντρωση είναι MART2 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ).

Οι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσαν την συγκέντρωση του τρυγικού οξέος είναι: ο αλκοολομετρικός τίτλος (όσο περισσότερη αλκόολη υπάρχει τόσο πιο δυσδιάλυτα είναι τα τρυγικά άλατα), η συγκέντρωση σε ανόργανα ανιόντα και η περιεκτικότητα σε μηλικό και γαλακτικό οξύ. (Σουφλερός, 2012).

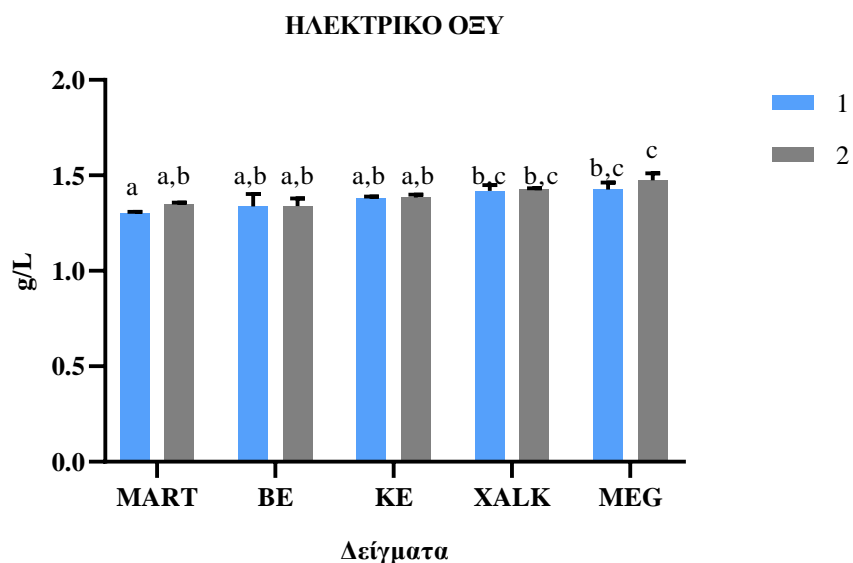
### 3.11.2 Μηλικό οξύ



*Διάγραμμα 13: Μηλικό οξύ των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στο διάγραμμα 13 απεικονίζεται ο μέσος όρος του μηλικού οξέος για τα δείγματα των παραχθέντων οίνων. Ο οίνος που παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση μηλικού οξέος είναι MART1, ενώ η ρετσίνα με τον χαμηλότερη συγκέντρωση είναι XALK2 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ). Οι διαφοροποιήσεις στην περιεκτικότητα του μηλικού οξέος πιθανόν να οφείλεται στους ζυμομύκητες οι οποίοι επηρρεάστηκαν έμμεσα με την προσθήκη της ρητίνης.

### 3.11.3 Ηλεκτρικό οξύ

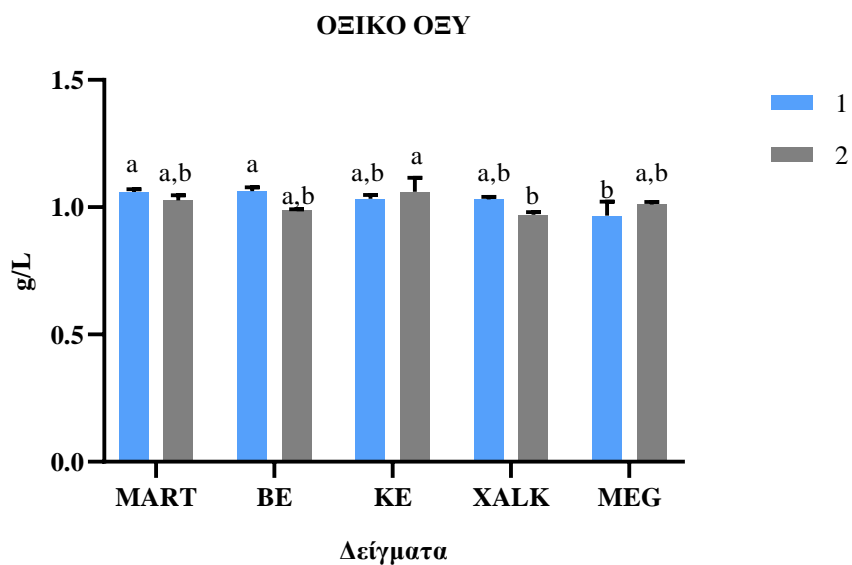


*Διάγραμμα 14: Ηλεκτρικό οξύ των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στο διάγραμμα 14 απεικονίζεται ο μέσος όρος του ηλεκτρικού οξέος για τα δείγματα των παραχθέντων οίνων. Ο οίνος που παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση ηλεκτρικού οξέος είναι MEG2, ενώ το δείγμα με την χαμηλότερη συγκέντρωση είναι MART1 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ).

Οι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσαν την συγκέντρωση του ηλεκτρικού οξέος είναι: οι περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σάκχαρα και οι συνθήκες ζύμωσης (κυρίως η θερμοκρασία) (Σουφλερός, 2012). Πιθανόν, οι ζυμομύκητες να επηρεάστηκαν έμμεσα με την προσθήκη της ρητίνης.

### 3.11.4 Οξικό οξύ



*Διάγραμμα 15: Οξικό οξύ των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στο διάγραμμα 15 απεικονίζεται ο μέσος όρος του οξικού οξέος για τα δείγματα των παραχθέντων οίνων. Ο οίνος που παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση οξικού οξέος είναι BE1, ενώ το δείγμα με την χαμηλότερη συγκέντρωση είναι MEG1 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους ( Tukey's test,  $p < 0.05$ ).

### 3.12 Πτητικές ενώσεις

Ένα μικρό μέρος των πτητικών ενώσεων αναλύθηκαν (ανώτερες αλκοόλες και ορισμένοι εστέρες) και τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται παρακάτω.

*Πίνακας4: Ανώτερες αλκοόλες των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

	<i>1-Προπανόλη (mg/L)</i>	<i>2-μεθυλ-1-προπανόλη(mg/L)</i>	<i>3-μεθυλ-1-βουτανόλη(mg/L)</i>	<i>2-μεθυλ-1-βουτανόλη(mg/L)</i>
<i>MART1</i>	68,04 $\pm$ 0,58 a	39,02 $\pm$ 0,64 a	185,02 $\pm$ 0,67 a	37,2633 $\pm$ 0,63 a
<i>MART2</i>	71,00 $\pm$ 0,58 a, b	40,32 $\pm$ 0,58 a, b	189,455 $\pm$ 0,87 b	39,20 $\pm$ 0,58 a, b
<i>BE1</i>	72,09 $\pm$ 0,66 c	40,27 $\pm$ 0,61 b	195,32 $\pm$ 0,66 c, d	40,26 $\pm$ 0,59 b
<i>BE2</i>	73,07 $\pm$ 0,58 c	39,07 $\pm$ 0,64 a, b	191,12 $\pm$ 0,60 b	39,20 $\pm$ 0,65 a
<i>KE1</i>	74,31 $\pm$ 0,58 c	41,18 $\pm$ 0,58 b	198,31 $\pm$ 0,58 d	41,12 $\pm$ 0,64 b
<i>KE2</i>	72,06 $\pm$ 0,58 c	39,28 $\pm$ 0,66 b	191,16 $\pm$ 0,59 b	40,29 $\pm$ 0,69 b
<i>XALK1</i>	68,14 $\pm$ 1,42 b	40,22 $\pm$ 0,66 a, b	190,06 $\pm$ 0,66 b	39,26 $\pm$ 0,64 a
<i>XALK2</i>	70,03 $\pm$ 0,58 b, c	38,11 $\pm$ 0,58 b	196,09 $\pm$ 0,60 c, d	40,29 $\pm$ 0,61 b
<i>MEG1</i>	70,70 $\pm$ 0,59 b	39,69 $\pm$ 0,62 b	193,39 $\pm$ 0,61 c	45,04 $\pm$ 0,58 c
<i>MEG2</i>	73,07 $\pm$ 0,58 b	39,07 $\pm$ 0,59 a, b	186,02 $\pm$ 0,59 a	39,07 $\pm$ 0,61 a

Στον παραπάνω πίνακα απεικονίζεται ο μέσος όρος ανώτερων αλκοολών για τα δείγματα των παραχθέντων οίνων. Η 1-προπανόλη εμφανίζει την χαμηλότερη συγκέντρωση στον οίνο MART1 και την υψηλότερη συγκέντρωση στη ρετσίνα KE1 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ). Η 2-μεθυλ-1-προπανόλη, ομοίως με την 1-προπανόλη, παρουσιάζει την χαμηλότερη συγκέντρωση στον οίνο MART1 και την υψηλότερη συγκέντρωση στη ρετσίνα KE1. Παρομοίως, η 3-μεθυλ-1-βουτανόλη εμφανίζει την χαμηλότερη συγκέντρωση στον οίνο MART1 και την υψηλότερη συγκέντρωση στη ρετσίνα KE1. Η 2-μεθυλ-1-βουτανόλη εμφανίζει την χαμηλότερη συγκέντρωση στον οίνο MART1 και την υψηλότερη συγκέντρωση στη ρετσίνα MEG1 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ). Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν συνήθως οι μάρτυρες σε σύγκριση με τα δείγματα των ρετσινών.



Ο σχηματισμός των ανώτερων αλκοολών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Στο συγκεκριμένο πείραμα οι κυριότεροι παράγοντες που πιθανόν επηρέασαν τις συγκεντρώσεις τους είναι: οι συνθήκες ζύμωσης (θερμοκρασία και pH) και ο παραγόμενος αλκοολομετρικός τίτλος. Ακόμα, η έλλειψη φωσφορικού αμμωνίου μπορεί να προκαλεί αύξηση της παραγόμενης ποσότητας των ανώτερων αλκοολών. Η έλλειψη αυτή αναπληρώνεται από την απαμίνωση των αμινοξέων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα αρχικά το σχηματισμό κετονοξέων και στη συνέχεια των ανώτερων αλκοολών (Σουφλερός, 2012).

**Πίνακας5:** Εστέρες των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ).

	<b>Οξικός αιθυλεστέρες (mg/L)</b>	<b>ισοαμυλικός αιθυλεστέρες(mg/L)</b>
<i>MART1</i>	64,08 $\pm$ 0,58 a	2,34 $\pm$ 0,58 a
<i>MART2</i>	67,03 $\pm$ 0,58 a, b	2,24 $\pm$ 0,62 a
<i>BE1</i>	72,09 $\pm$ 0,59 c	2,25 $\pm$ 0,63 a
<i>BE2</i>	73,07 $\pm$ 0,58 c	2,24 $\pm$ 0,62 a
<i>KE1</i>	74,31 $\pm$ 0,66 c	2,27 $\pm$ 0,64 a
<i>KE2</i>	72,06 $\pm$ 0,58 c	2,28 $\pm$ 0,64 a
<i>XALK1</i>	68,04 $\pm$ 0,57 b	3,01 $\pm$ 0,58 a
<i>XALK2</i>	71,00 $\pm$ 0,57 b, c	2,99 $\pm$ 0,57 a
<i>MEG1</i>	68,14 $\pm$ 0,59 b	1,84 $\pm$ 0,60 a
<i>MEG2</i>	70,03 $\pm$ 0,57 b	2,07 $\pm$ 0,58 a

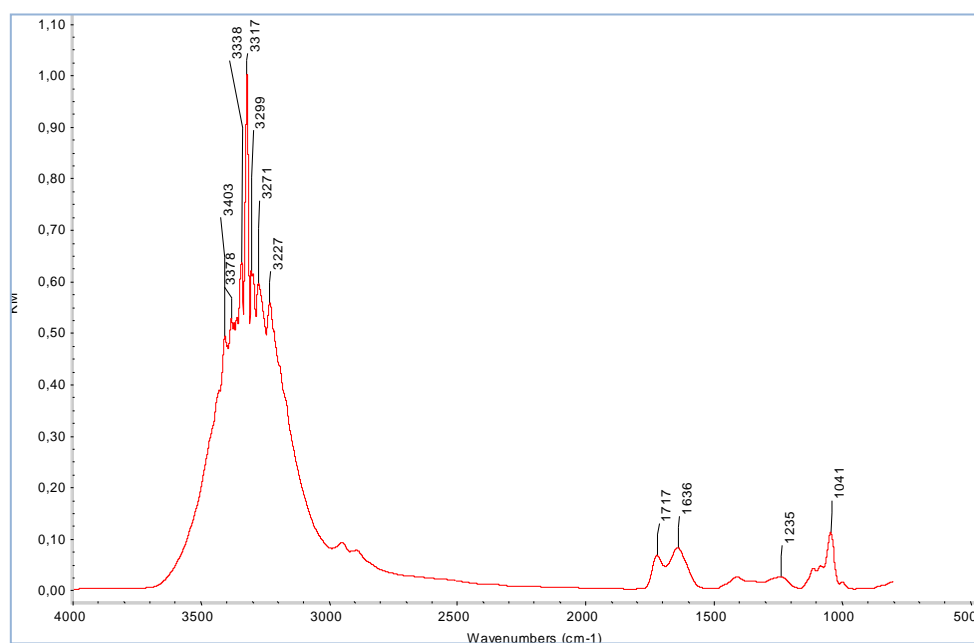
Στον παραπάνω πίνακα απεικονίζεται ο μέσος όρος των εστέρων για τα δείγματα των παραχθέντων οίνων. Ο οξικός αιθυλεστέρας εμφανίζει την χαμηλότερη συγκέντρωση στον οίνο MART1 και την υψηλότερη συγκέντρωση στη ρετσίνα KE1 έχοντας σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ ). Ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας παρουσιάζει την χαμηλότερη συγκέντρωση στον δείγμα MEG1 και την υψηλότερη συγκέντρωση στη ρετσίνα XALK1. Οι τιμές των συγκεντρώσεων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και δεν παρουσιάζουν στατιστικώς σημαντική διαφορά με επίπεδο σημαντικότητας 5%.

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε εστέρων στην συγκεκριμένη εργασία πιθανόν να επηρεάστηκε από την θερμοκρασία ζύμωσης (σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται ο σχηματισμός μεγαλύτερων ποσοτήτων εστέρων) και την οξύτητα (ευνοείται η σύνθεση τους από υψηλότερες τιμές pH) (Σουφλερός, 2012).

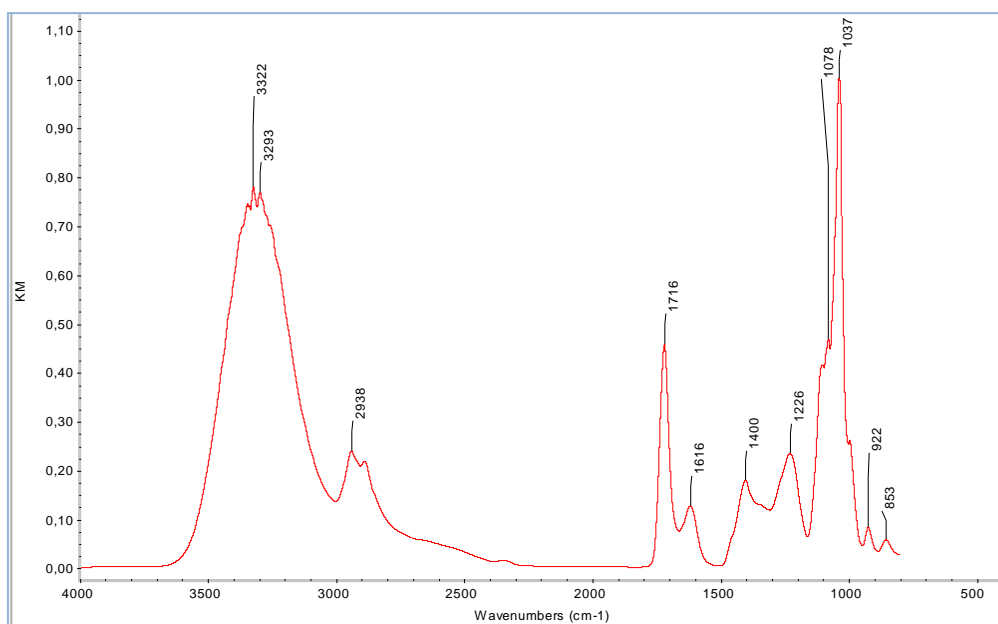
### 3.13 FT-IR

Στις εικόνες 12 και 13 που ακολουθούν παρουσιάζονται δύο τυπικά φάσματα FT-IR, του ενός μάρτυρα και της ρετσίνας όπου η προέλευση της ρητίνης είναι από την Κεντρική Εύβοια. Στο τέλος αυτής της μελέτης, στο παράρτημα 1 υπάρχουν τα φάσματα FT-IR όλων των δειγμάτων οίνου.

Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα έχουν το ίδιο προφίλ. Η αναγνώριση και απόδοση των κορυφών των φασμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω πινάκων που περιέχουν τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διαφόρων λειτουργικών ομάδων με τους αντίστοιχους κυματαριθμούς.



*Εικόνα 12: Φάσμα FT-IR MART2.*



*Εικόνα 13: Φάσμα FT-IR KEI.*

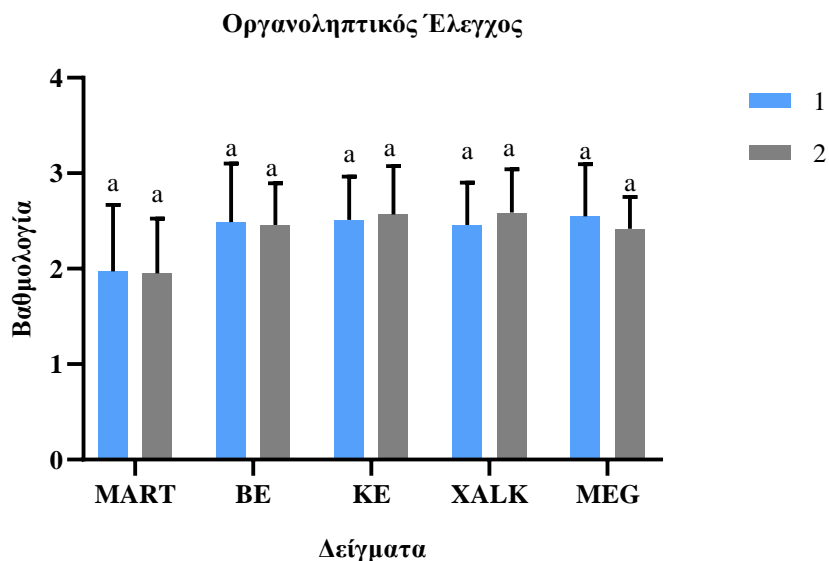
Στο παραπάνω καταγραφόμενο φάσμα παρατηρούνται οι εξής κύριες περιοχές κορυφών, η πρώτη μεταξύ  $3356-2658\text{ cm}^{-1}$  και η δεύτερη μεταξύ  $1754-668\text{ cm}^{-1}$ . Στην πρώτη περιοχή κοντά στα  $3300\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται μια κορυφή η οποία υπάρχει σε όλα τα φάσματα IR των δειγμάτων και στη οποία καταγράφονται οξείες κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις τάσης  $=\text{C-H}$ . Στην ίδια περιοχή κοντά στα  $2900\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται άλλη μια κορυφή στα περισσότερα φάσματα των οίνων που οφείλονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσης  $-\text{CH}$ . Η δεύτερη περιοχή ( $1736-651\text{ cm}^{-1}$ ) είναι η σημαντικότερη του φάσματος και περιλαμβάνει διάφορες χαρακτηριστικές απορροφήσεις των τερπενίων. Τα δέκα φάσματα είναι ποιοτικά ίδια και όμοια μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, στην δεύτερη περιοχή εμφανίζονται κορυφές στα  $1700\text{ cm}^{-1}$ , στα  $1600\text{ cm}^{-1}$ , στα  $1400\text{ cm}^{-1}$ , στα  $1200\text{ cm}^{-1}$  και στα  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Οι δονήσεις των κραδασμών του βενζολικού δακτυλίου εμφανίζονται στα  $1612-1610$ ,  $1519-1517\text{ cm}^{-1}$  και  $1410-1407\text{ cm}^{-1}$  (Wang, 2017). Οι κορυφές στα  $1225-1221\text{ cm}^{-1}$  έχουν συσχετιστεί με την δόνηση C-O (Socrates, 2001). Η απορρόφηση στο  $1111-1109\text{ cm}^{-1}$  έχει συσχετιστεί με την δόνηση C-C (Kyraleou, Pappas, 2015) που εκτείνεται σε συνδυασμό με ασύμμετρη δόνηση τάσης C-O-C (Socrates, 2001). Η συμμετρική δόνηση του C-O-C εμφανίζεται στα  $1044\text{ cm}^{-1}$  και η κορυφή στα  $992\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δονήσεις εκτός επιπέδου των αρωματικών CH και (1 → 3) δεσμών γλυκοζυλίωσης (Kyraleou, Pappas κ.ά., 2015). Κορυφή που παρατηρήθηκε στα  $1714\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε έκταση  $\text{C}=\text{O}$ , απορρόφησης που παρατηρείται στην περιοχή  $1320-1000\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στον δεσμό εστέρα και οι κορυφές στα  $1614\text{ cm}^{-1}$  και  $1508\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται σε δονήσεις αρωματικού δακτυλίου (Bulani et al., 2017).

Πίνακας 6: Κυριότερες συχνότητες και Λειτουργικές Ομάδες (Schulz et al., 2005 ; Sculzet al., 2007)

Κυματαριθμοί (cm <sup>-1</sup> )	Λειτουργική Ομάδα	Αποδόσεις	Τρόπος Δόνησης	Ένταση
○ Περιοχή τάσης του υδρογόνου				
3024	=C-H (trans-)		Τάση	Πολύ αδύναμη
982	-C-H (CH <sub>3</sub> )	Τάση του C-H (-CH <sub>3</sub> )	Ασύμμετρη	Μέτρια
2915	-C-H (CH <sub>2</sub> )	Τάση του C-H (-CH <sub>2</sub> -)	Ασύμμετρη	Πολύ ισχυρή
2878, 2835	-C-H (CH <sub>2</sub> )	Τάση του C-H (-CH <sub>2</sub> -)	Συμμετρική	Πολύ ισχυρή
○ Περιοχή τάσης του διπλού δεσμού				
1655	-C=C- (cis-)	Τάση διπλού δεσμού των cis αλκενίων	Τάση	Πολύ αδύναμη
○ Περιοχή άλλων παραμορφώσεων και κάμψεων				
1441	-C-H (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )	Τάση του αλειφατικού -CH <sub>2</sub> - και -CH <sub>3</sub>	Ψαλιδοειδής κάμψη	Μέτρια
1364	-C-H (CH <sub>3</sub> )	Συμμετρική παραμόρφωση του -CH (-CH <sub>3</sub> )	Κάμψη	Μέτρια
1330	-O-H	Κάμψη -O-H	Κάμψη	Μέτρια
○ Περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος				
1264-1088	-C-H δακτύλιος	Δόνηση C-H δακτυλίου	Δόνηση	Μέτρια
954	-HC=CH- (trans-)	Τάση του CH του trans -HC=CH-	Κάμψη εκτός επιπέδου	Αδύναμη
926	-HC=CH- (cis-)	Παραμόρφωση του =CH <sub>2</sub> του >C=CH-	Κάμψη εκτός επιπέδου	Πολύ αδύναμη
885-787	-C-H, -CH <sub>2</sub>	Δόνηση κάμψης εκτός Πεδίου	Κάμψη εκτός πεδίου	Μέτρια

### 3.14 Οργανοληπτικός έλεγχος

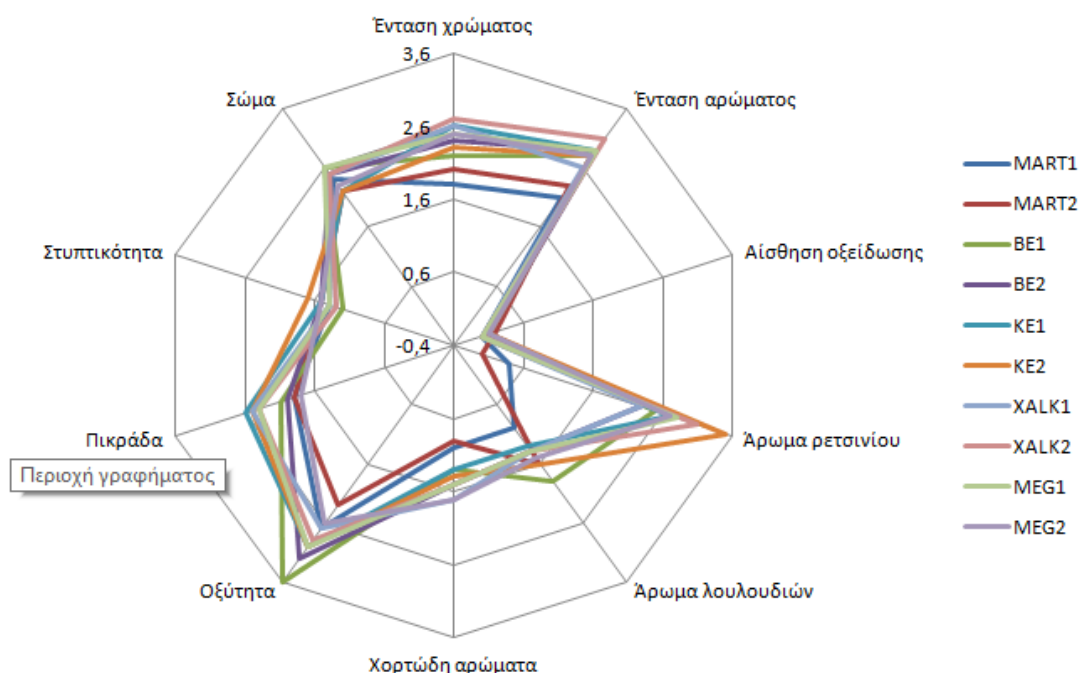


*Διάγραμμα 16: Οργανοληπτικός έλεγχος των παραχθέντων οίνων. Οι μπάρες δείχνουν το  $\pm$  τυπικό σφάλμα του μέσου όρου των τιμών. Τιμές με διαφορετικά γράμματα ανάμεσα στα δείγματα διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Tukey's test,  $p < 0.05$ )*

Στον διάγραμμα 16 απεικονίζεται ο μέσος όρος της βαθμολογίας που έβαλαν οι 11 εκπαιδευμένοι δοκιμαστές για τα δείγματα των παραχθέντων οίνων. Ο οίνος με την χαμηλότερη βαθμολογία είναι ο μάρτυρας MART2 και στην συνέχεια ο μάρτυρας MART1. Το δείγμα με την υψηλότερη βαθμολογία είναι ο ρητινίτης οίνος XALK2 και στην συνέχεια ο ρητινίτης οίνος KE2. Οι τιμές των βαθμολογιών κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και δεν παρουσιάζουν στατιστικώς σημαντική διαφορά με επίπεδο σημαντικότητας 5%.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει πως οι δοκιμαστές προτιμάνε τα δείγματα των ρητινιτών οίνων σε σύγκριση με τα δείγματα των μαρτύρων, δηλαδή των παραχθέντων οίνων που δεν έχει προστεθεί ρητίνη.

### Οργανοληπτικός έλεγχος των οίνων



Διάγραμμα 17: Οργανοληπτικός έλεγχος των παραχθέντων οίνων.

Σύμφωνα με τους δοκιμαστές η ένταση χρώματος των παραχθέντων οίνων δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφορές. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 6, στο οποίο παρουσιάζεται η ένταση του χρώματος των οίνων, τα αποτελέσματα των δοκιμαστών σχεδόν ταυτίζονται με τα αποτελέσματα της μέτρησης. Την υψηλότερη βαθμολογία στην ένταση αρώματος λαμβάνει ο ρητινίτης οίνος XALK2, ο οποίος έχει συνολικά και την υψηλότερη βαθμολογία αθροιστικά (Διάγραμμα 16). Η χαμηλότερη βαθμολογία για την ένταση αρώματος, απαντά στους μάρτυρες MART1 και MART2. Οι δοκιμαστές βαθμολόγησαν τον οίνο KE2 με την υψηλότερη βαθμολογία για το κριτήριο «άρωμα ρετσινιού». Στα αρώματα λουλουδιών, η υψηλότερη βαθμολογία δόθηκε στον ρητινίτη οίνο BE1, ενώ η χαμηλότερη στον MART1. Στα Χορτώδη αρώματα, η υψηλότερη βαθμολογία δόθηκε στον ρητινίτη οίνο MEG2 και XALK1, ενώ η χαμηλότερη στον MART2.

Οι δοκιμαστές βρήκαν πιο όξινο τον ρητινίτη οίνο BE1, συμφωνούν με την μέτρηση της ολικής οξύτητας (Διάγραμμα 2), ενώ ως λιγότερο όξινο βρήκαν τον οίνο MART2. Για την πικρή γεύση, την υψηλότερη βαθμολογία σημείωσε ο οίνος KE1, ενώ την χαμηλότερη ο οίνος MEG2. Η αίσθηση της στυπτικότητας χαρακτηρίστηκε από τους δοκιμαστές ως περισσότερο αυξημένη στον οίνο KE2 και μικρότερη η αίσθηση για το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό στον οίνο XALK2 χωρίς να παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στην βαθμολογία. Και τέλος, για το σώμα του οίνου

την υψηλότερη βαθμολογία σημείωσαν οι οίνοι ΧΑΛΚ1 και ΧΑΛΚ2 , ενώ την χαμηλότερη οι οίνοι ΚΕ1 και ΚΕ2.

Αξιοσημείωτο, είναι πως όλοι οι παραχθέντες οίνοι βαθμολογήθηκαν «σχεδόν καθόλου» έως « καθόλου» οξειδωμένοι. Αποτέλεσμα που έρχεται σε συμφωνία με τον πολύ μικρό ρυθμό οξείδωσης που εμφανίζουν τόσο οι ρητινίτες οίνοι όσο και οι μάρτυρες (Διάγραμμα 11).

### Συζήτηση αποτελεσμάτων

Τα δείγματα των οίνων παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους στα διάφορα χαρακτηριστικά. Επομένως, οι διαφορετικές ρητίνες που προσθέτουμε στους οίνους πιθανόν να συμβάλλουν στο να διαφοροποιηθούν τα δείγματα μεταξύ τους ανάλογα την προέλευση τους. Το μοναδικό γνώρισμα στο οποίο δεν διαφέρουν στατιστικά τα δείγματα είναι η ένταση του χρώματος σύμφωνα με τις αναλύσεις αλλά και με τους εξειδικευμένους δοκιμαστές οι οποίοι δεν παρατήρησαν ιδιαίτερες διαφορές.

Πιο συγκεκριμένα, οι μάρτυρες δηλαδή τα δύο δείγματα οίνων όπου δεν προστέθηκε καμία ρητίνη (MART1 και MART2) δεν διαφοροποιούνται στατιστικά με τα περισσότερα δείγματα των ρητινιτών οίνων για τις κλασικές αναλύσεις (pH, ολική και πτητική οξύτητα, αλκοολικός τίτλος και συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων). Παρατηρούμε στο τεστ ταχείας αμαύρωσης ότι μικρότερο ρυθμό οξείδωσης και ποσοστό οξείδωσης παρουσιάζει ο οίνος MART2. Δηλαδή, ενώ το ρετσίνο έχει συνδεθεί ότι έχει συντηρητικό και βελτιωτικό ρόλο στην οινοποιία από τις αναλύσεις προκύπτει ότι οι οίνοι στους οποίους δεν έγινε προσθήκη ρητίνης θα εμφανιστούν πιο αργά οι καφέ αποχρώσεις οξείδωσης του. Όσον αφορά την συγκέντρωση των οργανικών οξέων στα δείγματα των μαρτύρων, εμφανίζουν την μικρότερη τιμή σε τρυγικό και ηλεκτρικό οξύ και την μεγαλύτερη τιμή στο μηλικό οξύ σε σύγκριση με τα δείγματα των ρητινιτών οίνων καθώς και διαφέρουν στατιστικά σημαντικά με αυτά. Ενώ, η συγκέντρωση του οξικού οξέος δεν διαφοροποιείται ιδιαίτερα σε σύγκριση με τις ρετσίνες. Επιπλέον, για τις πτητικές ενώσεις σημειώνεται η μικρότερη συγκέντρωση ανώτερων αλκοολών (1-προπανόλη, 2-μεθυλ-1-προπανόλη, 3-μεθυλ-1-βουτανόλη και 2-μεθυλ-1-βουτανόλη) και την χαμηλότερη συγκέντρωση οξικού αιθυλεστέρα στον οίνο MART1. Παρόμοια, και στον MART2 εμφανίζονται μικρότερες συγκεντρώσεις πτητικών ενώσεων σε σύγκριση με τα περισσότερα δείγματα των ρετσινών. Επομένως, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι ρητινίτες οίνοι περιέχουν περισσότερες πτητικές ενώσεις σε σύγκριση με τους μάρτυρες. Και τέλος, στον οργανοληπτικό έλεγχο την χαμηλότερη βαθμολογία συγκέντρωσε ο MART2 και στην συνέχεια ο MART1. Επομένως, οι δοκιμαστές

προτιμάνε τα δείγματα των ρητινιτών οίνων πιθανόν λόγω των ιδιαίτερων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που προσέφεραν οι ρητίνες στους οίνους.

Για τα δείγματα της ρετσίνας όπου η παραλαβή και η προέλευση της ρητίνης έγινε από την Βόρεια Εύβοια (BE1 και BE2) δεν παρατηρείται σημαντική στατιστική διαφορά στο pH και στην ολική οξύτητα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα ρητινιτών οίνων. Όσον αφορά, τον αλκοολικό τίτλο και την συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων δεν διαφέρουν με τα περισσότερα από τα υπόλοιπα δείγματα των ρετσίνας. Ενώ, η μεγαλύτερη τιμή για την πτητική οξύτητα σημειώνεται στην ρετσίνα BE2. Επιπλέον, η μικρότερη συγκέντρωση των ολικών φαινολικών με τη χρήση της μεθόδου Folin-Ciocalteu εντοπίστηκε στην ρετσίνα BE1 ενώ παρατηρούνται κάποιες διαφορές ως προς την κατάταξη των οίνων σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του ΔΦΟ. Οι διαφορές αυτές μπορεί να οφείλονται σε ενώσεις όπως τα κινναμωμικά οξέα. Όσον αφορά την συγκέντρωση των οργανικών οξέων (ηλεκτρικό οξύ, μηλικό οξύ και ηλεκτρικό οξύ ) και των πτητικών ενώσεων στα δείγματα της Βόρειας Εύβοιας δεν διαφοροποιούνται ιδιαίτερα με τις υπόλοιπες ρετσίνες. Ενώ, η συγκέντρωση του οξικού οξέος παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση στον οίνο BE1. Και τέλος, από τον οργανοληπτικό έλεγχο συγκέντρωσαν από τις χαμηλότερες βαθμολογίες.

Για τα δείγματα της ρετσίνας όπου η παραλαβή και η προέλευση της ρητίνης έγινε από την Κεντρική Εύβοια (KE1 και KE2) διαφοροποιούνται με στατιστική σημαντική διαφορά από τις περισσότερες ρετσίνες στις κλασικές αναλύσεις. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα η χαμηλότερη τιμή pH σημειώθηκε στην KE1, η χαμηλότερη συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων σημειώθηκε στην KE2 και η υψηλότερη τιμή ολικής οξύτητας εμφανίστηκε στην KE1. Ενώ, ο αλκοολικός τίτλος και η πτητική οξύτητα δεν διαφέρουν με τα περισσότερα από τα υπόλοιπα δείγματα των ρετσίνας. Η συγκέντρωση των οργανικών οξέων και η αντιοξειδωτική ικανότητα στα δείγματα της Κεντρικής Εύβοιας δεν διαφοροποιούνται ιδιαίτερα με τις υπόλοιπες ρετσίνες. Ακόμα, για τις πτητικές ενώσεις σημειώνεται η υψηλότερη συγκέντρωση στις ανώτερες αλκοόλες (1-προπανόλη, 2-μεθυλ-1-προπανόλη και 3-μεθυλ-1-βουτανόλη) και στον οξικού αιθυλεστέρα στην ρετσίνα KE1. Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η ρητίνη που προέρχεται από την Κεντρική Εύβοια δίνει οίνος πιο 'πλούσιους' σε πτητικές ενώσεις. Με βάση τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών που έγιναν από τους εκπαιδευμένους δοκιμαστές προέκυψε μία προτίμηση στην ρετσίνα KE2 όπου συγκέντρωσε συνολικά από τις υψηλότερες βαθμολογίες. Η ρετσίνα KE2 βαθμολογήθηκε με την υψηλότερη βαθμολογία για το κριτήριο «άρωμα ρετσινιού» και την αίσθηση της στυπτικότητας και την χαμηλότερη για το σώμα. Για την πικρή γεύση, την



υψηλότερη βαθμολογία σημείωσε ο οίνος KE1. Άρα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το «άρωμα ρετσινιού» αξιολογείται θετικά από τους εξειδικευμένους γευστιγνώστες.

Για τα δείγματα της ρετσίνας όπου η παραλαβή και η προέλευση της ρητίνης έγινε από τα Μέγαρα (MEG1 και MEG2) σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων ο αλκοολικός τίτλος, το pH και η συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά με τα περισσότερα από τα υπόλοιπα δείγματα των ρετσίνων. Ενώ, η ολική και πτητική οξύτητα εμφανίζουν μικρότερη τιμή στην ρετσίνα MEG1 και MEG2 αντίστοιχα. Παρατηρούμε στο τεστ ταχείας αμαύρωσης ότι μεγαλύτερο ρυθμό οξειδωσης και ποσοστό οξειδωσης παρουσιάζει ο οίνος MEG1. Δηλαδή, η ρετσίνα MEG1 θα εμφανίσει γρηγορότερα τις καφέ αποχρώσεις οξειδωσης από όλα τα υπόλοιπα δείγματα των οίνων. Όσον αναφορά την συγκέντρωση των οργανικών οξέων, ο οίνος MEG2 εμφανίζει την υψηλότερη τιμή σε τρυγικό και ηλεκτρικό οξύ και ο οίνος MEG1 την χαμηλότερη τιμή σε οξικό οξύ σε σύγκριση με τα δείγματα των ρητινιτών οίνων. Ενώ, η συγκέντρωση του μηλικού οξέος δεν διαφοροποιείται ιδιαίτερα. Από τις συγκεντρώσεις των πτητικών ενώσεων διαφοροποιούνται τα δείγματα από τα Μέγαρα μόνο στην 2-μεθυλ-1-βουτανόλη όπου εμφανίζει την υψηλότερη συγκέντρωση στη ρετσίνα MEG1. Η ρετσίνα MEG2 βαθμολογήθηκε με την υψηλότερη βαθμολογία για το κριτήριο Χορτώδη αρώματα.

Για τα δείγματα της ρετσίνας όπου η παραλαβή και η προέλευση της ρητίνης έγινε από την Χαλκιδική (XALK1 και XALK2) σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά με τα περισσότερα από τα υπόλοιπα δείγματα των ρετσίνων στην τιμή της ολικής και πτητικής οξύτητας. Ενώ, η υψηλότερη τιμή αλκοολικού τίτλου και αναγόντων σακχάρων σημειώθηκε στην ρετσίνα XALK2 και υψηλότερη τιμή pH στην ρετσίνα XALK1. Όσον αναφορά την συγκέντρωση των οργανικών οξέων (ηλεκτρικό οξύ, οξικό οξύ και ηλεκτρικό οξύ) και των πτητικών ενώσεων (1-προπανόλη, 2-μεθυλ-1-προπανόλη, 3-μεθυλ-1-βουτανόλη, 2-μεθυλ-1-βουτανόλη και οξικός αιθυλεστέρας) στα δείγματα της Χαλκιδικής δεν διαφοροποιούνται ιδιαίτερα με τις υπόλοιπες ρετσίνες. Η συγκέντρωση του μηλικού οξέος παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση στον οίνο XALK2 και ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση στη ρετσίνα XALK1. Με βάση τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών που έγιναν από τους εκπαιδευμένους δοκιμαστές η μικρότερη βαθμολογία για την αίσθηση στυπικότητας και η υψηλότερη βαθμολογία για την ένταση αρώματος δόθηκε στον οίνο XALK2, ο οποίος έχει συνολικά και την υψηλότερη βαθμολογία αθροιστικά. Μπορούμε να θεωρήσουμε, επομένως, πως οι εκπαιδευμένοι δοκιμαστές έχουν μια προτίμηση για πιο αρωματικούς και λιγότερο στυφούς οίνους.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα αποτελέσματα των αναλύσεων οδηγούμαστε στα κάτωθι συμπεράσματα.

Τα δείγματα διαφέρουν στατιστικά τόσο στην αντιοξειδωτική ικανότητα όσο και στις μεταβολές του χρώματος λόγω οξειδώσης. Φαίνεται ότι η αύξηση των περιεχόμενων φαινολικών συστατικών αυξάνει τα μόρια που είναι σε θέση να συμμετέχουν ταχέως σε αντιδράσεις οξειδώσης και να σχηματίσουν πολυμερή μόρια καφέ χρωματισμού. Η προστατευτική δράση των φαινολικών συστατικών έγκειται στο ότι οξειδώνονται ανταγωνιστικά έναντι των υπόλοιπων συστατικών των οίνων προς σχηματισμό ωστόσο ενώσεων καφέ χρωματισμού. Η αντιοξειδωτική ικανότητα ενός δείγματος εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το ολικό φαινολικό περιεχόμενο. Η ρετσίνα MEG1 εμφανίζει υψηλότερο ποσοστό οξειδώσης από τα υπόλοιπα δείγματα καθώς έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικών φαινολικών συστατικών και μεγαλύτερο δείκτη ΔΦΟ. Πιθανόν να έχουν εκχυλιστεί φαινολικά τερπενοειδή από την ρητίνη. Ωστόσο, υπάρχουν ερωτήματα στο αν η αντιοξειδωτική ικανότητα ενός δείγματος εξαρτάται σε μεγαλύτερο βαθμό από το ολικό φαινολικό περιεχόμενο ή από την παρουσία συγκεκριμένων φαινολικών συστατικών και κατά πόσο επηρεάζουν τα φαινολικά τερπενοειδή. Είναι φυσικά αντιληπτό ότι απαιτείται περισσότερη έρευνα για την εξαγωγή ισχυρότερων συμπερασμάτων.

Τα δείγματα διαφέρουν στατιστικά στις συγκεντρώσεις των οργανικών οξέων, ανώτερων αλκοολών και εστέρων. Οι διακυμάνσεις τους πιθανόν να οφείλονται στις συνθήκες ζύμωσης κυρίως την θερμοκρασία και το pH. Παρατηρείται, ότι τα δείγματα των ρετσινών έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις ανώτερων αλκοολών και εστέρων σε σύγκριση με τους μάρτυρες. Πιθανόν, η ρητίνη να επηρέασε έμμεσα τους ζυμομύκητες με αποτέλεσμα την βελτίωση των συνθηκών που συμβάλλουν στην αύξηση της βιομάζας των κυττάρων τους.

Από τον οργανοληπτικό έλεγχο η βαθμολογία των δειγμάτων δεν διαφέρει στατιστικά σημαντικά. Ωστόσο, μπορούμε να τονίσουμε ότι οι εκπαιδευμένοι δοκιμαστές προτιμάνε τα δείγματα των ρητινιτών οίνων σε σύγκριση με τα δείγματα των μαρτύρων.

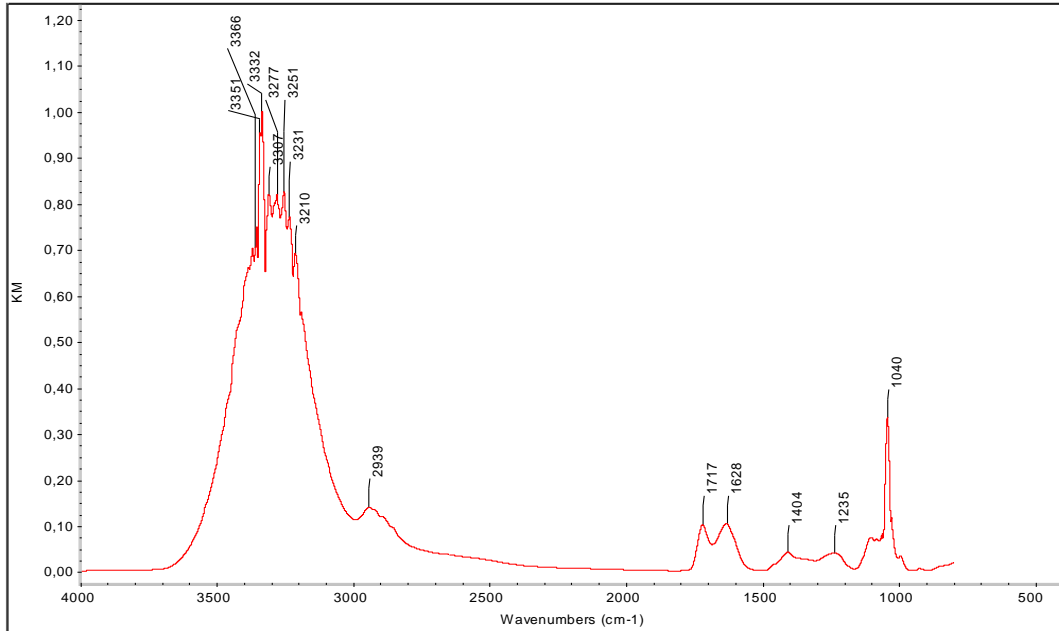
Συνοψίζοντας, όσον αφορά την ποιοτική και ποσοτική σύσταση των οίνων που εξετάστηκαν, παρουσιάζονται μικρές ποιοτικές αλλά σημαντικές ποσοτικές διαφορές. Συμπερασματικά λοιπόν, επιλέγοντας διαφορετικής προέλευσης ρητίνη μπορούμε να διαμορφώσουμε την ποιότητα του τελικού προϊόντος και να παράγουμε τους εκάστοτε οίνους με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά.

Δεδομένου ότι οι οίνοι όπου η ρητίνη τους προερχόταν από την Χαλκιδική και την Κεντρική Ευβοία είχαν καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, μελλοντικά, θα παρουσίαζε ενδιαφέρον

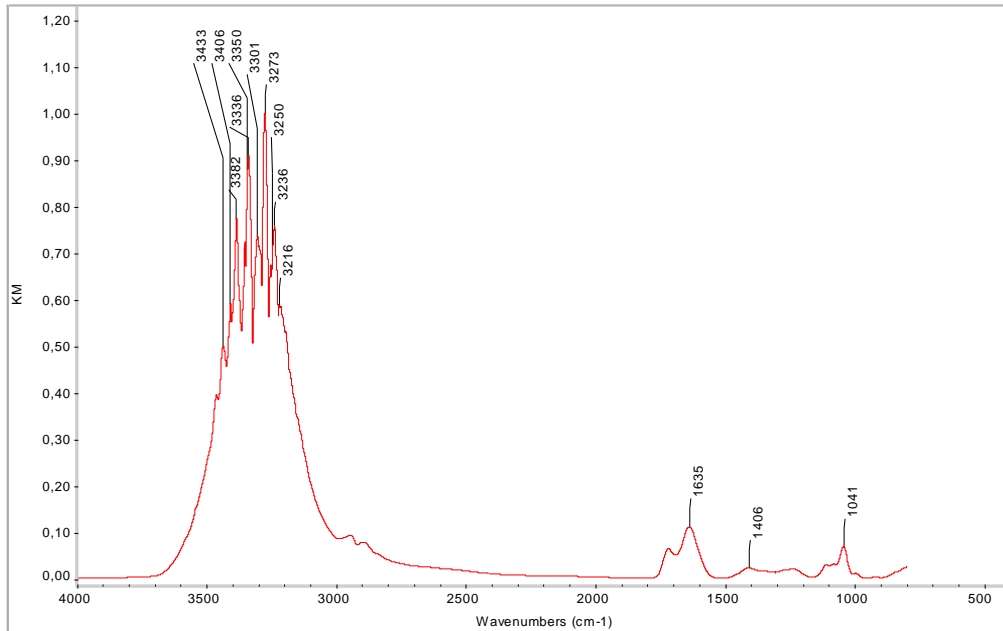
αφενός να επαναληφθεί η ερυνά με τις συγκεκριμένες ρητίνες και αφετέρου να χρησιμοποιήθουν για την παραγωγή ποιοτικότερων οίνων.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

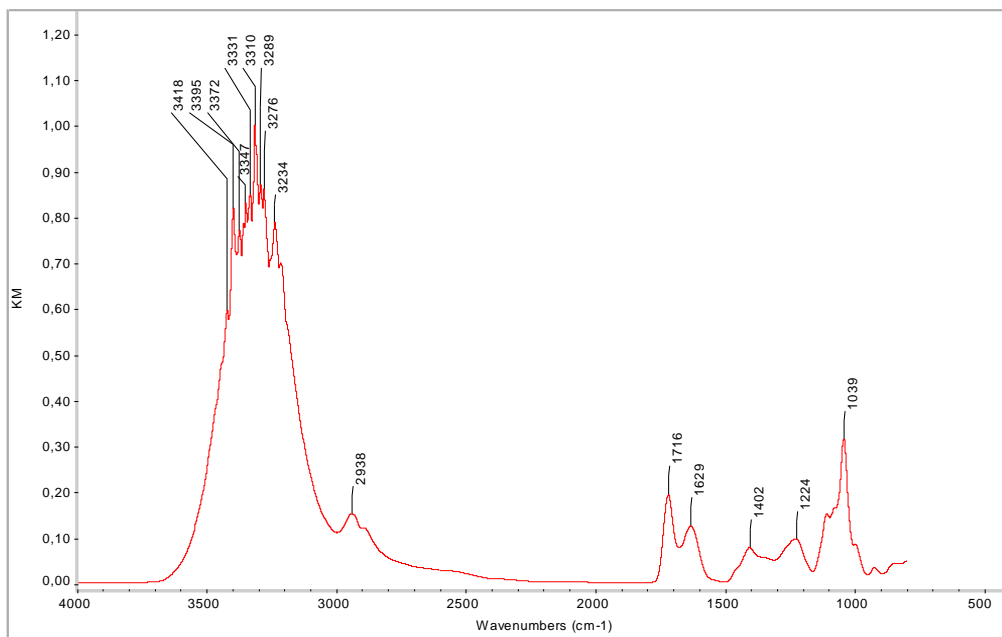
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: Φάσματα FT-IR των δειγμάτων οίνου



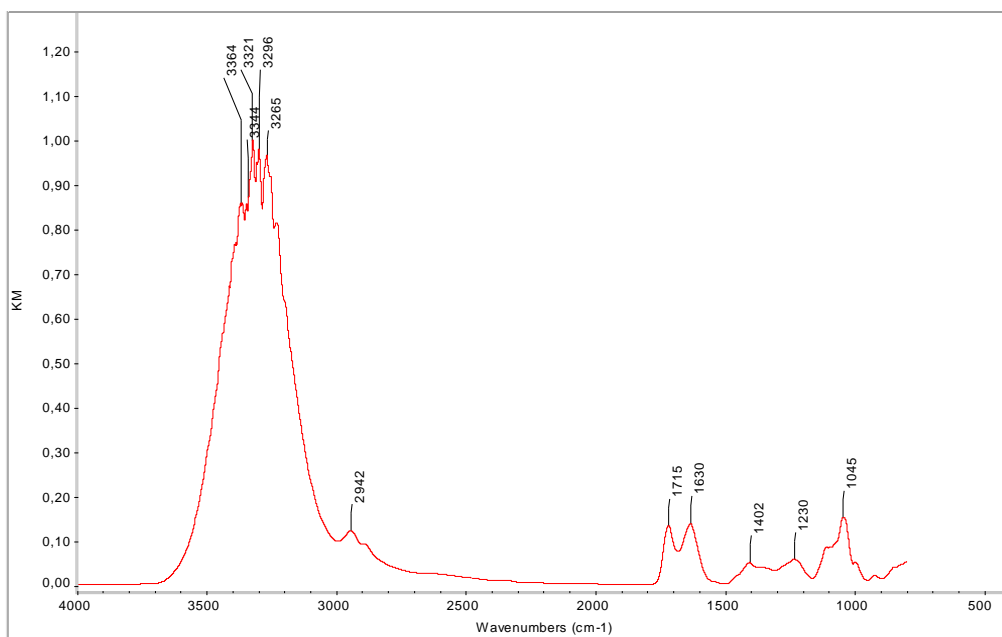
Εικόνα 14. Φάσμα FT-IR MART1.



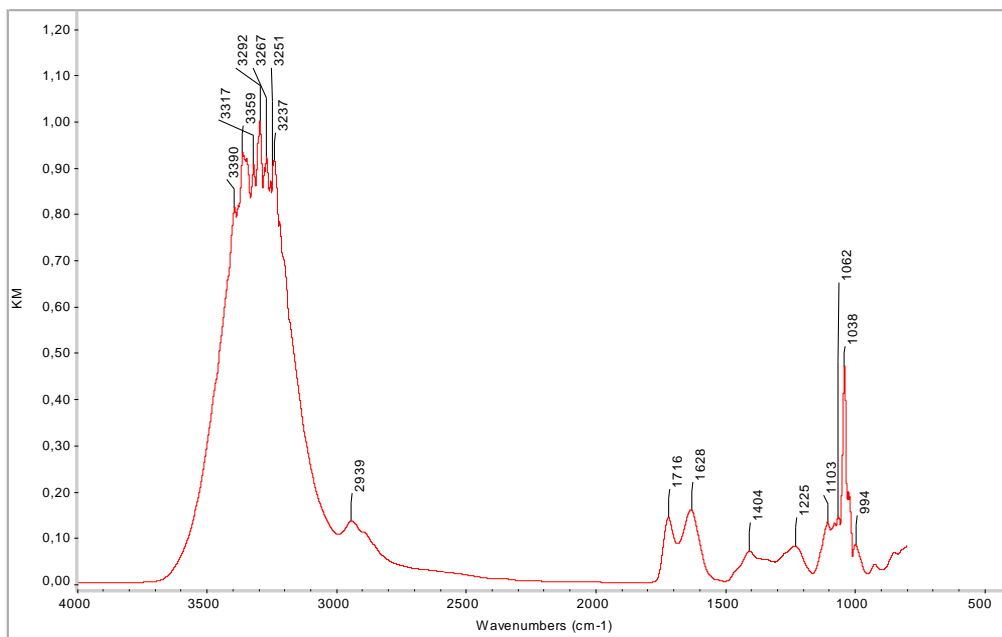
Εικόνα 15 Φάσμα FT-IR KE2.



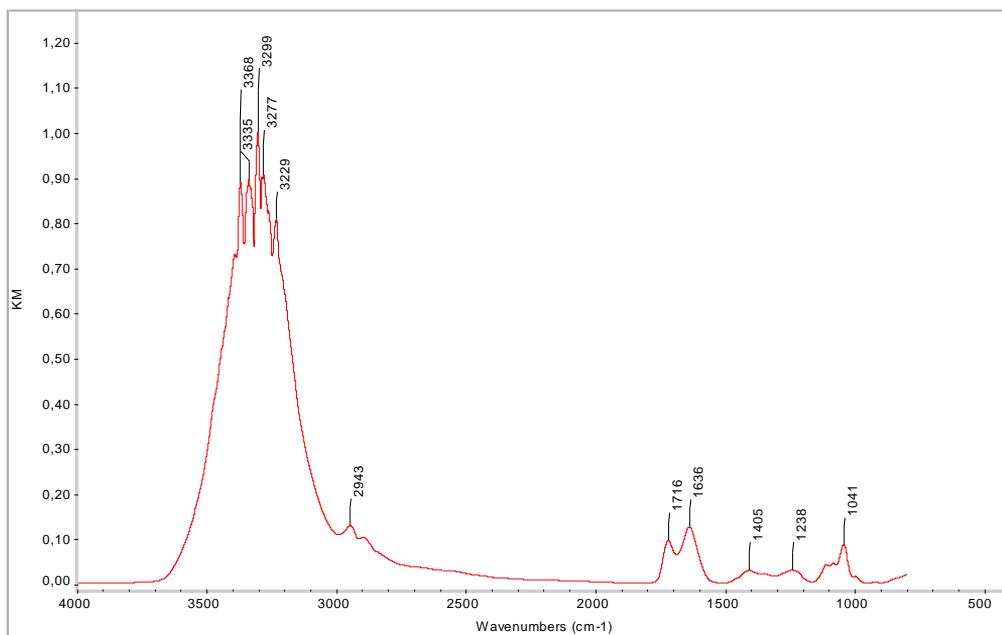
*Εικόνα 16 Φάσμα FT-IR BE1.*



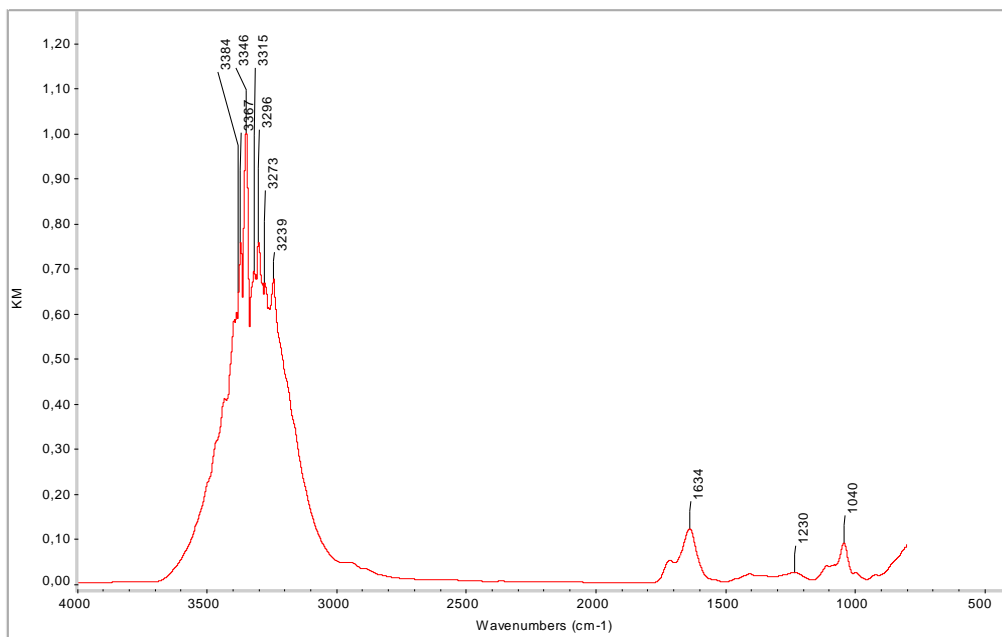
*Εικόνα 17 Φάσμα FT-IR BE2.*



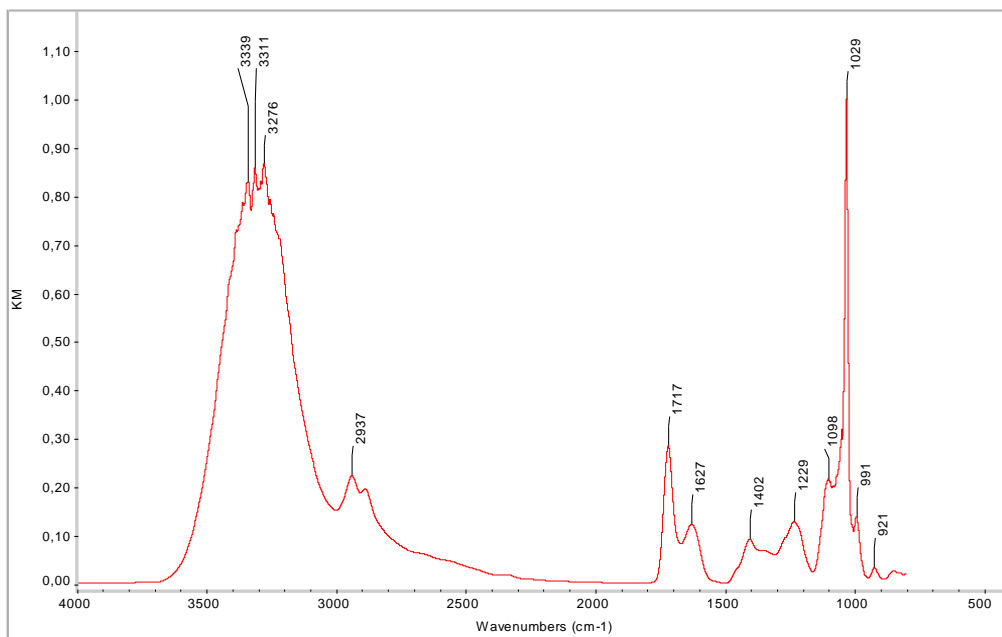
*Εικόνα 18: Φάσμα FT-IR MEG1.*



*Εικόνα 19: Φάσμα FT-IR MEG2.*



*Εικόνα 20: Φάσμα FT-IR XALK1.*



*Εικόνα 21: Φάσμα FT-IR XALK2.*

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: Πίνακες αναλυτικών αποτελεσμάτων των οίνων

Πίνακας 7: pH, ολική και πτητική οξύτητα

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Ph		ΟΞΥΤΗΤΑ		ΠΤΗΤΙΚΗ ΟΞΥΤΗΤΑ	
	<i>Average</i>	<i>St. error</i>	<i>Average</i>	<i>St. error</i>	<i>Average</i>	<i>St. error</i>
BE1	3,17	0,01	6,16	0,16	0,357	0,016
BE2	3,19	0,01	5,99	0,06	0,474	0,016
KE1	3,13	0,01	6,45	0,01	0,390	0,019
KE2	3,17	0,01	6,22	0,01	0,459	0,016
MART1	3,15	0,01	6,35	0,01	0,348	0,018
MART2	3,16	0,01	6,37	0,01	0,351	0,016
MEG1	3,18	0,01	5,85	0,01	0,327	0,016
MEG2	3,17	0,01	6,15	0,01	0,309	0,010
XALK1	3,24	0,02	6,16	0,17	0,366	0,016
XALK2	3,17	0,03	6,00	0,01	0,393	0,019

Πίνακας 8: αλκοολικός βαθμός, συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Αλκοολικός βαθμός		Ανάγοντα σάκχαρα	
	<i>Average</i>	<i>St. error</i>	<i>Average</i>	<i>St. error</i>
BE1	11,60	0,06	0,97	0,03
BE2	11,43	0,06	1,05	0,03
KE1	11,60	0,06	0,72	0,00
KE2	11,40	0,06	0,57	0,03
MART1	11,33	0,06	1,29	0,10
MART2	11,67	0,15	0,77	0,01
MEG1	11,51	0,06	0,79	0,01
MEG2	11,63	0,06	0,99	0,01
XALK1	11,80	0,06	0,99	0,01
XALK2	11,60	0,06	1,54	0,07



*Πίνακας 9: Ένταση χρώματος*

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Ένταση	
	<i>Average</i>	<i>St. error</i>
BE1	0,076	0,001
BE2	0,072	0,001
KE1	0,076	0,001
KE2	0,073	0,001
MART1	0,073	0,001
MART2	0,079	0,002
MEG1	0,075	0,001
MEG2	0,071	0,001
XALK1	0,074	0,001
XALK2	0,072	0,001

*Πίνακας 10: ΔΦΟ, Folin*

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΔΦΟ		Folin	
	<i>Average</i>	<i>St. error</i>	<i>Average</i>	<i>St. error</i>
BE1	6,13	0,14	123,2	0,5
BE2	6,23	0,20	115,9	1,9
KE1	6,69	0,14	113,5	3,6
KE2	6,08	0,26	120,7	6,4
MART1	7,89	0,15	87,2	11,0
MART2	5,85	0,11	90,3	9,2
MEG1	9,40	0,06	121,1	1,7
MEG2	6,95	0,09	106,7	8,0
XALK1	6,58	0,18	107,5	6,3
XALK2	6,99	0,06	111,5	8,4

*Πίνακας 11: DPPH, ποσοστό οξείδωσης, ρυθμός οξείδωσης*

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	DPPH		ΠΟΣΟΣΤΟ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ		ΡΥΘΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	
	<i>Average</i>	<i>St. error</i>	<i>Average</i>	<i>St. error</i>	<i>Average</i>	<i>St. error</i>
BE1	0,295	0,001	11,52	1,00	0,0013	0,0003
BE2	0,313	0,015	18,96	2,94	0,0016	0,0000
KE1	0,294	0,001	11,61	2,50	0,0011	0,0001
KE2	0,304	0,002	28,77	3,99	0,0021	0,0001
MART1	0,348	0,007	25,53	1,73	0,0018	0,0002
MART2	0,318	0,000	8,44	0,10	0,0011	0,0002
MEG1	0,339	0,010	34,04	2,75	0,0023	0,0001
MEG2	0,295	0,008	29,21	2,64	0,0019	0,0002
XALK1	0,301	0,002	25,60	1,07	0,0013	0,0001
XALK2	0,279	0,002	33,15	0,28	0,0017	0,0001

Πίνακας 12: Οργανικά οξέα

ΔΕΙΓΜΑ ΤΑ	ΤΡΥΓΙΚΟ ΟΞΥ		ΜΗΛΙΚΟ ΟΞΥ		ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΟΞΥ		ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	
	<i>Average</i>	<i>St. error</i>	<i>Average</i>	<i>St. error</i>	<i>Average</i>	<i>St. error</i>	<i>Average</i>	<i>St. error</i>
BE1	3,04	0,02	1,34	0,03	1,34	0,04	1,06	0,01
BE2	3,01	0,01	1,24	0,03	1,34	0,02	0,99	0,01
KE1	3,03	0,01	1,24	0,01	1,38	0,01	1,03	0,01
KE2	3,04	0,01	1,25	0,01	1,38	0,01	1,06	0,03
MART1	2,95	0,05	1,35	0,02	1,30	0,01	1,06	0,01
MART2	2,91	0,02	1,31	0,01	1,35	0,01	1,03	0,01
MEG1	3,21	0,05	1,20	0,03	1,43	0,02	0,97	0,03
MEG2	3,36	0,05	1,31	0,03	1,47	0,02	1,01	0,01
XALK1	3,03	0,01	1,21	0,04	1,42	0,02	1,03	0,01
XALK2	2,93	0,04	1,18	0,04	1,43	0,01	0,97	0,01

*Πίνακας 13: Μέσο όρο της συνολικής βαθμολογίας των οίνων από την οργανοληπτική εξέταση*

	MART 1	MART 2	BE 1	BE 2	KE1	KE 2	XALK 1	XALK 2	MEG 1	MEG 2
Ένταση χρώματος	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,3	2,6	2,7	2,5	2,5
Ένταση αρώματος	2,1	2,3	2,8	2,9	2,9	2,8	2,6	3,1	2,9	2,8
Αίσθηση οξειδωσης	5	4,8	4,9	4,9	5	4,9	5	5	5	4,9
Άρωμα ρετσινιού	0,4	0	2,5	2,3	2,7	3,3	2,3	3,1	2,8	2,7
Άρωμα λουλουδιών	1	1,6	1,7	1,4	1,3	1,6	1,4	1,4	1,4	1,5
Χορτώδη αρώματα	1	0,9	1,3	1,5	1,3	1,4	1,6	1,5	1,5	1,6
Οξύτητα	2,7	2,3	3,6	3,2	3	3	2,7	2,9	3	2,6
Πικράδα	1,9	1,9	2,1	2	2,6	2,5	2,5	2,4	2,4	1,8
Στυπτικότητα	1,4	1,5	1,2	1,5	1,5	1,7	1,4	1,3	1,4	1,5
Σώμα	2,4	2,2	2,6	2,5	2,3	2,2	2,5	2,5	2,6	2,3



# ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ

ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ  
ΤΗ 12 ΙΟΥΛΙΟΥ 1979

ΤΕΥΧΟΣ ΠΡΩΤΟΝ

ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΥΛΛΟΥ  
157

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΝΟΜΟΙ

(1)

### ΝΟΜΟΙ

ΝΟΜΟΣ ΥΠ' ΑΡΙΘ. 940

Ν. 940. Περί συστάσεως παρά τῷ Τ.Α.Ι.Σ.Υ.Τ.: α) Κλάδου Κυρίας Ἀσφαλίσεως τῶν Φωτοειδησεογράφων καὶ Εἰκονοληπτῶν Ἐπιχειρήσεων Τηλεοράσεως καὶ β) Κλάδου Κυρίας Ἀσφαλίσεως τῶν Ἀνταποκριτῶν Ξένου Τύπου καὶ ὑπαγωγῆς τῶν εἰς τὴν ἀρχαίαν τοῦ Κλάδου Ἀσφαλίσεως Ἀθηνεῖας καὶ Μητροπόλεως τοῦ ΙΚΑ καὶ ρυθμίσεως συναφῶν θεμάτων. . . . . 1

*Περί συστάσεως παρά τῷ Τ.Α.Ι.Σ.Υ.Τ.: α) Κλάδου Κυρίας Ἀσφαλίσεως τῶν Φωτοειδησεογράφων καὶ Εἰκονοληπτῶν Ἐπιχειρήσεων Τηλεοράσεως καὶ β) Κλάδου Κυρίας Ἀσφαλίσεως τῶν Ἀνταποκριτῶν Ξένου Τύπου καὶ ὑπαγωγῆς τῶν εἰς τὴν ἀρχαίαν τοῦ Κλάδου Ἀσφαλίσεως Ἀθηνεῖας καὶ Μητροπόλεως τοῦ ΙΚΑ καὶ ρυθμίσεως συναφῶν θεμάτων.*

### ΔΙΑΤΑΓΜΑΤΑ

513. Περί τοῦ σχήματος, τῶν διατάξεων, τῶν ἐπ' αὐτοῦ παραστάσεων κλπ. τοῦ μεταλλίου διακεκμημένων πράξεων καὶ περὶ τοῦ τύπου καὶ περιεχομένου τοῦ διπλώματος. . . . . 2

514. Περί παραγωγῆς, ἐλέγχου καὶ προστασίας τῶν ρητινῶν οἴνων. . . . . 3

**Ο ΠΡΟΕΔΡΟΣ  
ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ**  
Ἐψηφισμένοι δημοφώνως μετὰ τῆς Βουλῆς, ἀπεφασίσθησαν:  
**Ἄρθρον 1.**  
Σύσταση Κλάδου παρά ΤΑΙΣΥΤ --- Σκοπὸς --- Ὑπαγόμενα πρόσωπα.

### ΠΡΑΞΕΙΣ ΥΠΟΥΡΓΙΚΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ

77. Περί ἐγκρίσεως ἀποφάσεως τῆς Νομισματικῆς Ἐπιτροπῆς «περὶ καθορισμοῦ ἐπιτοκίων τῶν παρά Τραπεζαίαις καταθέσεων εἰς συνάλλαγμα». . . . . 4

78. Περί ἐγκρίσεως ἀποφάσεως τῆς Νομισματικῆς Ἐπιτροπῆς (ὑπεπιτροπῆς Δανείων καὶ Συνάλλαγματος) «περὶ ἐπιστροφῆς διαφοράς τόκων, κατὰ τὰς διατάξεις τῆς ὑπ' ἀριθ. 1574/1/22.8.70 ἀποφάσεως τῆς Νομισματικῆς Ἐπιτροπῆς, δι' ἐξαγωγῆς οἴνων καὶ οἰνοπνευματικῶν ποτῶν εἰς ἐπὶ νόμισμα ἄνευ καὶ ἐτέρως συσκευασίας) ἔαρουσ μῆτρ: καὶ 5 χιλιογράμμων». . . . . 5

79. Περί ἐγκρίσεως ἀποφάσεως τῆς Νομισματικῆς Ἐπιτροπῆς (ὑπεπιτροπῆς Δανείων καὶ Συνάλλαγματος) «περὶ ἐπιστροφῆς διαφοράς τόκων, ἔαρουσ τῶν διατάξεων τῆς ὑπ' ἀριθ. 1574/1/22.8.70 ἀποφάσεως τῆς Νομισματικῆς Ἐπιτροπῆς, δι' ἐξαγωγῆς τουριστῶν πραγματοποιουμένων κατὰ τὸ ἔτος 1979». 6

1. Εἰς τὸ Τεχμεῖον Ἀσφαλίσεως Ἐπιχειρήσεων Συντακτῶν καὶ Ἑπαγγελματιῶν Τύπου (ΤΑΙΣΥΤ) συστάται Κλάδος Κυρίας Ἀσφαλίσεως τῶν Φωτοειδησεογράφων καὶ Εἰκονοληπτῶν Ἐπιχειρήσεων Τηλεοράσεως, κλοῦμενος εἰς τὰ ἐπόμενα ἄρθρα χάριν συντομίας, «Κλάδος».

2. Ὁ Κλάδος ἔχει νομισματικὴν καὶ οἰκονομικὴν αὐτοτέλειαν, ἀπαρροημένης τῆς χρησιμοποίησεως ἢ μεταφοράς κεφαλαίων ἐκ τῶν λοιπῶν Κλάδων τοῦ Τεχμεῖου εἰς τὸν Κλάδον αὐτὸν καὶ ἀντιστρόφως.

3. Σκοπὸς τοῦ Κλάδου εἶναι ἡ ἀρχαίαν τῶν κατὰ τὴν ἐπομένην παράγραφον προσώπων διὰ τὴν χρησίμησιν κυρίας συντάξεως εἰς περιπτώσεων ἐπείσεως τῶν ασφαλιστικῶν κινδύνων, τῆς ἀναπηρίας, τοῦ γήρατος ἢ τοῦ θανάτου.

4. Εἰς τὴν ἀρχαίαν τοῦ, κατὰ τὴν παράγραφον 1, Κλάδου, ὑπάρχοντι ὑποχρεωτικῶς οἱ κατὰ νόμον ἀπολύτως τὸ ἐπάγγελμα τοῦ φωτοειδησεογράφου καὶ τοῦ εἰκονολήπτου ἐπιχειρήσεων τηλεοράσεως, ἐφ' ὅσον δὲν ὑπάρχοντι εἰς τὴν ἀρχαίαν ἐτέρως ρυθμισθεὶς κυρίας ἀσφαλίσεως διὰ τὴν αὐτὴν ἢ ἐτέραν ἐργασίαν.

**ΔΙΟΡΘΩΣΕΙΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ**  
Διόρθωσις ἡμαρτημένων εἰς τὴν ὑπ' ἀριθ. 96/6.7.1979 Π.Υ.Σ. . . . . 7

Τὰ τῆς ἀποδείξεως ἀκρίτειας τοῦ ὡς ἄνω ἐπαγγέλματος θέλουσ κληρονομή διὰ τοῦ Καταστατικοῦ τοῦ Κλάδου κατὰ

## "Άρθρον 1.

## Όρισμός.

Η όνομασία «ρετσίνα» ή «ρητινίτης οίνος» είναι «όνομασία κατά παράδοσιν», χρησιμοποιούμενη δια λευκούς και ροζέ ξηρούς οίνους παραγόμενους παρ'επαρχδότης μόνον εν Έλλάδι, δια προτύπης εις τὸ γλεύκος σταφυλῆς ρητινῆς πεύκης τῆς Χάλειου (PINUS HALEPENSIS).

## "Άρθρον 2.

## Περιγραφικὰ στοιχεῖα.

1. Ἐπιφύλασσομένης τῆς ἐφαρμογῆς τῶν διατάξεων τῆς παρ. 3 τοῦ ἄρθρου 12 τοῦ Ν. 396/76 «περὶ οἰνολογικῶν κατεργασιῶν καὶ ἐμπορίας τῶν οἴνων» ἐπὶ τῆς ἐτικέτας τῶν ρητινῶν οἴνων, ὅταν οὗτοι φέρονται εἰς τὴν κατανάλωσιν ἐμφιαλωμένοι, πρέπει νὰ ἀναγράφονται ὑποχρεωτικῶς καὶ κάτωθι ἐνδείξεις :

α) Ἡ ἐνδειξις «ρετσίνα» ἢ «ρητινίτης οἴνος».

β) Ἡ ἐνδειξις «ὄνομασία κατὰ παράδοσιν», ἀμέσως κάτωθι τῆς προηγουμένης ἐνδείξεως καὶ διὰ γραμμάτων ὕψους οὐχὶ μεγαλύτερου τῶν γραμμάτων αὐτῆς.

γ) Τὰ καθοριζόμενα ὑπὸ τῆς παραγράφου 6 τοῦ ἄρθρου 5 τοῦ παρόντος στοιχεῖα ἐλέγχου.

2. Προκειμένου διὰ ρητινῆς οἴνου παραγόμενος ἐκ τῶν ποικιλιῶν Σαββατιανὸν καὶ Ροδίτης, τῶν καλλιεργουμένων εἰς τοὺς νομοὺς Ἀττικῆς, Βοιωτίας καὶ Εὐβοίας, ἢ ἐνδείξις «ρετσίνα» ἢ «ρητινίτης οἴνος» δύναται νὰ συνοδεύεται ἀπὸ τὴν ὄνομασίαν τοῦ νομοῦ καταγωγῆς τοῦ ρητινίτου οἴνου, ἀναγραφομένην διὰ τῶν ἰδίων τυπογραφικῶν στοιχείων τοῦ αὐτοῦ χρώματος, ἐφ' ὅσον συντρέχουν αἱ προϋποθέσεις τοῦ ἄρθρου 3 τοῦ παρόντος.

3. Προκειμένου διὰ τὰς καθοριζόμενας εἰς τὸ ἐν τέλει τοῦ παρόντος Δ/τος διαλαμβανόμενον παράρτημα ὄνομασίας περιούτων καταγωγῆς ρητινῶν οἴνων τῶν νομῶν περὶ ὧν ἡ προηγουμένη παράγραφος, αὐταὶ δύναται, κατόπιν ἀδείας τοῦ Ἰπουργείου Γεωργίας, νὰ ἀναγράφονται εἰς τὴν θέσιν τῆς ὄνομασίας τοῦ νομοῦ ἢ νὰ προηγούνται αὐτῆς.

4. Αἱ ὄνομαστικαὶ καταγωγῆς, περὶ ὧν αἱ παράγραφοι 2 καὶ 3 τοῦ παρόντος ἄρθρου, ἐπιτρέπεται νὰ χρησιμοποιηθῶν ἐφ' ὅσον δὲν ἀναγνωρίζονται ὡς ὄνομαστικαὶ προελεύσεως οἴνων.

5. Ἀπαγορεύεται εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ρητινῶν οἴνων ἢ ἀναγραφῆ ἐπὶ τῆς ἐτικέτας, τῶν συνοδευτικῶν ἐγγράφων καὶ τῶν μέσων συσκευασίας, ὡς καὶ ἡ χρήσις κατὰ τὴν διὰ παντὸς τρόπου διαφήμισιν, ἐνδείξεων ἀναφερομένων εἰς :

α) Τὸ ἔτος παραγωγῆς.

β) Συνθέτους ἐκφράσεις, εἰς τὰς ὁποίας ὑπεισέρχονται ἔννοια χαρακτηρισίζουσα τὴν ποιότητα τοῦ οἴνου.

γ) Ἐκφράσεις διὰ τῶν ὁποίων εἶναι δυνατόν νὰ δημιουργηθῆ ἢ ἐσφαλμένη ἐντύπωσις ὅτι ὁ ρητινίτης οἴνος προέρχεται ἐκ καθορισμένης ἀμπελοφυγικῆς ἐκμεταλλεύσεως.

δ) Ὄνομα ποικιλίας ἀμπέλου.

ε) Τὴν καταγωγὴν τοῦ οἴνου, ἐξαιρουμένων τῶν ὄνομασιῶν περὶ τῶν ὁποίων αἱ παράγραφοι 2 καὶ 3 τοῦ παρόντος ἄρθρου.

## "Άρθρον 3.

Ζῶνα παραγωγῆς ρητινῶν οἴνων μετ' ὄνομασίαν καταγωγῆς.

1. Οἱ ρητινῆς οἶνοι, περὶ ὧν αἱ παράγραφοι 2 καὶ 3 τοῦ ἄρθρου 2 τοῦ παρόντος, παράγονται ἐκ σταφυλῶν τῶν ποικιλιῶν Σαββατιανὸν καὶ Ροδίτης τοῦ Νομοῦ ἢ τῆς περιούτης, τὸ ὄνομα τῶν ὁποίων ἐπιτρέπεται νὰ φέρονται καὶ ἐντὸς τῶν ὁποίων πρέπει νὰ γίνεται ἢ μεταπολίσεις τῶν σταφυλῶν εἰς γλεύκος καὶ ἢ οἰνοποίησης τοῦ γλεύκους πρὸς παραγωγὴν τοῦ ἀντιστάχου ρητινῶν οἴνου.

2. Ἡ οἰνοποίησης τοῦ γλεύκους πρὸς παραγωγὴν ρητινῶν οἴνων, περὶ ὧν ἡ παράγραφος 2 τοῦ ἄρθρου 2, δύναται νὰ λαμβάνῃ χώραν κατ' ἐξαιρέσιν, καὶ ἐφ' ὅσον συντρέχουν αἱ

ἐν παραγράφῳ 3 τοῦ παρόντος εἰδικοὶ λόγοι, ἐκτὸς τοῦ νομοῦ τοῦ ὁποίου οἱ οἶνοι οὗτοι φέρονται τὸ ὄνομα, ἀλλ' ὑποσδῆποτε εἰς οἰνοποιεῖα εὐρισκόμενα εἰς ὁμόρους νομοὺς καὶ εἰς ἀπόστασιν μικροτέραν τῶν 50 χιλιομέτρων ἀπὸ τὴν ἀμπελοφυγικὴν ζῶνῃν καταγωγῆς τῶν σταφυλῶν καὶ ὑπὸ τὰς κάτωθι προϋποθέσεις :

α) Ἡ μετατροπὴ τῶν σταφυλῶν εἰς γλεύκος λαμβάνεται χώραν εἰς οἰνοποιεῖα εὐρισκόμενα ἐντὸς τοῦ νομοῦ τοῦ ὁποίου τὸ ὄνομα ἐπιτρέπεται νὰ φέρῃ ὁ παραγόμενος ρητινῆς οἴνος.

β) Τὸ μεταφερόμενον γλεύκος συνοδεύεται ὑπὸ ἀδείας μεταφορᾶς, ὡς αὕτη καθορίζεται προκειμένου δι' οἴνου ὄνομαστικῆς προελεύσεως, συμφώνως πρὸς τὰς διατάξεις τῆς παραγράφου 12 τοῦ ἄρθρου 5 τοῦ Ν.Δ. 243/1969.

3. Ὡς εἰδικοὶ λόγοι, θεωροῦνται ἡ ἐλλείψις ἀποθηκευτικῶν χώρων εἰς τοὺς ὁμωνύμους νομοὺς, ἡ ἀδυναμία ἢ ἡ ἐλλείψις ἐνδιαφερόντος ἀπορροφῆσεως τῶν σταφυλῶν καὶ τοῦ γλεύκους ὑπὸ τῶν οἰνοποιεῶν τῶν ὁμωνύμων νομῶν διὰ τὴν παραγωγὴν ρητινῶν οἴνων καὶ γενικότερον αἰτία δημιουργίας δυσμενῶν συνθηκῶν διὰ τὴν οἰκονομίαν τῶν ἀμπελοφυγῶν εὐρισκόμενων περιούτων τῶν ὁμωνύμων νομῶν, τῶν εἰδικῶν λόγων ἐπιβεβαιουμένων ὑπὸ τοῦ Ἰπουργοῦ Γεωργίας, κατόπιν γνωμοδοτήσεως τῆς ΚΕΠΟ.

## "Άρθρον 4.

## Οἰνολογικὰ οὐσίαι καὶ ἀναλυτικὴν χαρακτῆρας.

1. Διὰ τὴν παραγωγὴν ρητινῶν οἴνων προστίθεται εἰς τὸ γλεύκος, πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς ζυμώσεως ἢ κατὰ τὴν διάρκειαν αὐτῆς καὶ ἐφ' ὅσον δὲν ἔχει ζυμωθῆ ποσότης σακχάρου μεγαλύτερα τοῦ ἐνὸς τρίτου τῆς ἀρχικῶς περιεχομένης ρητινῆς πεύκης εἰς ποσότητα μὴ δυναμένη νὰ υπερβῆ τὸ ἓνα χιλιογράμμον ἀνὰ ἑκατόλιτρον γλεύκους.

2. Ὁ κτηθεὶς ἀλκοολικὸς τίτλος τῶν φερομένων εἰς τὴν κατανάλωσιν ρητινῶν οἴνων δὲν πρέπει νὰ εἶναι μικρότερος τοῦ 10% VOL., οὔτε μεγαλύτερος τοῦ 13,5% VOL.

3. Οἱ διατιθέμενοι εἰς ζυμῶσιν κατανάλωσιν ρητινῆς οἶνοι πρέπει νὰ ἔχουν ὀλικὴν ὀξύτητα μεγαλύτεραν τῶν 4,5 γραμμαρίων ἀνὰ λίτρον ἐκτετρασμένην εἰς τρυγητικὸν ὀξύ.

4. Ἀξζῆσις τῆς ὀλικῆς ὀξύτητας ἐπιτρέπεται μέχρις 1,5 γραμμαρίων ἀνὰ λίτρον οἴνου.

5. Ὡς πρὸς τοὺς λοιποὺς ἀναλυτικὸς χαρακτῆρας, οἱ ρητινῆς οἶνοι πρέπει νὰ εἶναι συστάσεως ἀναλόγου πρὸς ἐκείνην τῶν οἴνων, περὶ ὧν ἡ περίπτωσις αὐτῆς παραγράφου 2 τοῦ ἄρθρου 2 τοῦ Νόμου 396/76, τῶν προερχομένων ἐκ τῶν αὐτῶν ποικιλιῶν ἀμπέλου καὶ τῶν αὐτῶν περιούτων.

6. Ἡ καθ' ὁσονδήποτε τρόπον ἀρωματίσις οἴνων, πρὸς ἀπόκτησιν τῶν χαρακτῆρων ρητινῶν οἴνων, ἀπαγορεύεται καὶ ἐμπίπτει εἰς τὰς διατάξεις τῆς περιπτώσεως ε' τῆς παραγράφου 3 τοῦ ἄρθρου 8 τοῦ Νόμου 396/1976.

7. Ἀπαγορεύεται ἡ ἀνάμιξις ρητινῶν οἴνων μετὰ οἴνων ἄλλου τύπου.

## "Άρθρον 5.

## Ἐλεγχος παραγωγῆς καὶ διακινήσεως.

1. Πᾶν φυσικὸν ἢ νομικὸν πρόσωπον ἐνδιαφερόμενον διὰ τὴν παραγωγὴν ρητινῶν οἴνων, περὶ ὧν αἱ παράγραφοι 2 καὶ 3 τοῦ ἄρθρου 2 τοῦ παρόντος, ὑποχρεοῦται ὡς οὐσὶ ὑποβάλλῃ σχετικὴν δήλωσιν εἰς τὴν οἰκίαν Δ/σιον Γεωργίας 15 ἡμέρας πρὸ τῆς ἐνάρξεως τρυγητοῦ, διαλαμβανούσαν τὸ ὄνοματεπώνυμον τοῦ οἰνοποιῦ ἢ τὴν ἐπωνυμίαν τῆς ἐπιχειρήσεως, τὴν ἔδραν τοῦ οἰνοποιεῖου, ὡς καὶ τὴν πιθανὴν ἡμερομηνίαν ἐνάρξεως καὶ λήξεως τοῦ τρυγητοῦ, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι οὗτος δὲν θὰ ἀρχίσῃ ἐνωρίτερον καὶ δὲν θὰ λήγῃ βραδύτερον τῶν δηλωμένων ἡμερομηνιῶν.

2. Ἐπὶ τῶν ζυγολογίων καὶ τιμολογίων, τῶν ἐκδιδόμενων ὑπὸ τῶν οἰνοποιεῶν παραγωγῆς οἴνων περὶ ὧν αἱ παράγραφοι 2 καὶ 3 τοῦ ἄρθρου 2 τοῦ παρόντος, πρέπει νὰ ἀναγράφονται τὸ ὄνοματεπώνυμον τοῦ ἀμπελοφυγῶν, ἢ ποικιλίας τῶν

παρρηφθεισών σταφυλών, ή Κοινοτική περιοχή καταγωγής αυτών, ως και τὸ Μπριμέ τοῦ ἐξ αὐτῶν γίαικου, τὰ δὲ στελέγη τούτων πρέπει νὰ φυλάσσονται ἐπὶ μίαν πενταετία καὶ νὰ ἐπιδεικνύονται εἰς πᾶσαν ζήτησιν τῶν ἀρμοσίων ὀργάνων ἐλέγχου.

3. Προκειμένου δι' οἴνουσ περι ὧν αἱ παράγραφοι 2 καὶ 3 τοῦ άρθρου 2 τοῦ παρόντος, ἐπιτρέπεται, κατόπιν τῆς ἐν παρ. 12 τοῦ άρθρου 5 τοῦ Ν.Δ. 243/69 ἀδείας, ἡ μεταφορά, ἐκτός τῆς περιογῆς παραγωγῆς, καὶ μὴ ἐμφιαλωμένων ρητινιτῶν οἴνων πρὸς ἐμφιαλίωσιν ἢ καὶ διάθεσιν γύδην εἰς τὴν κατανάλωσιν.

4. Ρητινῆται οἴνοι, προσριζόμενοι δι' ἐξαγωγῆν εἰς τὴν ἑλλάδα, πρέπει νὰ συνοδεύονται ὑπὸ πιστοποιητικοῦ καταγωγῆς, συμφώνως πρὸς τὰς διατάξεις τῆς παραγράφου 18 τοῦ άρθρου 5 τοῦ Ν.Δ/τος 243/69, προστεθείσης δι' άρθρου 4 τοῦ Νόμου 427/1976.

5. Οἱ ἐμφιαλωτά ρητινιτῶν οἴνων περι ὧν αἱ παράγραφοι 2 καὶ 3 τοῦ άρθρου 2 τοῦ παρόντος, οἰνοποιοὶ ἢ μὴ, ὑποχρεοῦνται ὅπως καταχωρίζουν ἰδιαιτέρως εἰς βιβλίον ἠριθμημένον καὶ θεωρημένον ὑπὸ τῶν ἀρμοσίων Ὑπηρεσιῶν τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας καὶ τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους (Γ.Χ.Κ.) εἰς τὸ ὅποιον ἀναγράφονται εἰς μὴν τὴν ἀριστερὰν σελίδα ἡ ὀνομασία καταγωγῆς τοῦ ρητινιτοῦ οἴνου, ἡ παραχθεῖσα ἢ εἰσαχθεῖσα ποσότης εἰς χιλιόγραμμα ἢ λίτρα ἀναλόγως τοῦ ἰσχύοντος μετρικοῦ συστήματος, ὁ κτηθεὶς ἄλλοσολικός τίτλος καὶ ὁ ἀριθμὸς ἀδείας μεταφορῆς τῆς εἰσαχθεῖσης ποσότητος, εἰς δὲ τὴν δεξιὰν σελίδα, ἡ ἐξαχθεῖσα ἐκ τοῦ οἰνοποιεῖου ποσότης γύδην καὶ ὁ ἀριθμὸς ἀδείας-μεταφορῆς ἡ πιστοποιητικοῦ καταγωγῆς κατὰ περίπτωσιν, ἡ ἐμφιαλωθεῖσα ποσότης, ἡ περιεκτικότης τῶν ριανίων καὶ οἱ σχετικοὶ ἀριθμοὶ σημάσεως τῶν ἐτικετῶν. Τὸ βιβλίον τελεῖ ὑπὸ διαρκῆ ἐλεγχον τῶν ἀρμοσίων ὀργάνων τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας καὶ τοῦ Γ.Χ.Κ., ἐπιδεικνύεται δὲ εἰς πᾶσαν ζήτησιν τῶν ὀργάνων ἐλέγχου ἐπὶ πέντε ἐτῶ μετὰ τὴν ἰστοίωσιν τῶν ἐν αὐτῷ χρεωθεισῶν ποσοτήτων.

6. Ρητινῆται οἴνοι περι ὧν αἱ παράγραφοι 2 καὶ 3 τοῦ άρθρου 2 τοῦ παρόντος, διατιθέμενοι εἰς τὴν κατανάλωσιν ἐμφιαλωμένοι, πρέπει νὰ φέρου, ὡς στοιχεῖα ἐλέγχου ἐπὶ τῆς κυρίας ἐτικέτας αὐτῶν τυπωμένα τὰ δύο ἀρχικὰ γράμματα τῆς ὀνομασίας καταγωγῆς τοῦ οἴνου, ἀκολουθοῦμενα ἀπὸ δύο γράμματα τοῦ ἐλληνοικίου ἀλφαβήτου εἰς συνδυασμὸν μεταξὺ τῶν, ὡς καὶ ἀπὸ τῶν αὐξήτων ἀριθμῶν τῆς ἐτικέτας, ὁ ὅποιος δύναται νὰ εἶναι μέχρις ἐξαψήφιος.

7. Ἡ σημασις τῶν ἐτικετῶν γίνεται μερίμνη καὶ εὐθύθινη τοῦ ἐμφιαλωτοῦ τοῦ οἴνου, κατόπιν ἐγγράφου ἀδείας καὶ ὑπὸ τῶν ἐλεγχον καὶ τὴν ἐποπτεῖαν τῆς Δ/σεως Γεωργίας τοῦ τύπου ἐνθα γίνεται ἡ ἐμφιαλίωσις τοῦ οἴνου, ἡ ὅποια τηρεῖ εἰδικὸν βιβλίον παρακολούθησεως καὶ ἐλέγχου ἀπὸ ἐμφιαλωτῆν. Ἡ ἀνωτέρω ἔδεια κοινοποιεῖται εἰς τὴν Δ/σιν Μεταποιήσεως καὶ Ἄγρων τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας καὶ εἰς τὴν Δ/σιν Φοροτεχνικῆς τοῦ Γ.Χ.Κ.

8. Διὰ τὴν ἐκτύπωσιν νέων ἐτικετῶν ἀκολουθεῖται ἡ διαδικασία ἡ προβλεπόμενη ὑπὸ τῆς παραγράφου 11 τοῦ άρθρου 5 τοῦ Ν.Δ/τος 243/1969 καὶ τῶν δυνάμει ταύτης ἐκδιδόμενων ἀποφάσεων.

Ἄρθρον 6.

Τελικαὶ διατάξεις.

1. Ἐπὶ τῶν ρητινιτῶν οἴνων ἔχουν παράλληλον ἐφαρμογῆν αἱ γενικαὶ καὶ εἰδικαὶ διατάξεις τοῦ Ν. Δ. 243/69, καὶ τοῦ Ν. 396/1976, διὰ θέματα μὴ ρυθμιζόμενα ὡς τοῦ παρόντος.

2. Οἱ ρητινῆται οἴνοι ὑπάγονται εἰς τὴν δασμολογικὴν κλάσιν 22.05 (Ν.Δ. 118/1974).

3. Ὁ ἐλεγχος τῆς ἐφαρμογῆς τοῦ παρόντος Διατάχματος ἐνεργεῖται ὑπὸ τῶν ἀρμοσίων τοπικῶν ὑπηρεσιῶν τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας καὶ τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους.

Ἄρθρον 7.

Μεταβατικαὶ Διατάξεις.

Ἐτικέτται, κύρια καὶ βοηθητικά, μὴ σύμφωνα πρὸς τὰς διατάξεις τοῦ παρόντος, δύνανται νὰ χρησιμοποιοῦν ὑπὸ τῶν ἐμφιαλωτῶν ρητινιτῶν οἴνων μέχρι τῆς 1ης Σεπτεμβρίου 1979.

Ἄρθρον 8.

Καταργούμενα διατάξεις.

Ἀπὸ τῆς δημοσιεύσεως τοῦ παρόντος καταργοῦνται :  
α) Τὸ ἄρθρον 1 τοῦ ὑπ' ἀριθ. 625/1971 Β.Δ. ἀπὲρ ἀναγωγῆσεως ὀνομασιῶν προελθεῖσεως οἴνων καὶ  
β) Τὸ ἄρθρον 4 τοῦ ὑπ' ἀριθ. 502/1971 Β.Δ. ἀπὲρ ἀναγωγῆσεως ὀνομασιῶν προελθεῖσεως οἴνων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Ὑπομασιῶν περιογῶν καταγωγῆς ρητινιτῶν οἴνων, συμφώνως πρὸς τὴν παρ. 3 τοῦ άρθρου 2 τοῦ Π. Δ/τος ..... ἀπὲρ παραγωγῆς, ἐλέγχου καὶ προστασίας ρητινιτῶν οἴνων.

Ὑπομασία α/ἀ. περιογῆς	Δυναμὴν νὰ ἀναγραφῆ ἑνδειξίς (καὶ περιογῆ προελθεῖσεως καὶ οἰνοποιήσεως σταφυλῶν)
<b>A. Νομὸς Ἀττικῆς</b>	
1. Μεσόγεια	Ρετσίνα Μεσογείων ἢ Ρετσίνα Μεσογείων Ἀττικῆς (περιογῶν Δήμων καὶ Κοινοτήτων Κερατέας, Κρωπίας, Μαρκοπούλου, Σπάτων, Καλυβίων Θορικοῦ, Κουβαρῆ, Παικνίας, Παλλήνης, Πικαριῖου καὶ Σταυροῦ).
2. Κρωπία	Ρετσίνα Κρωπίας (ἢ Κορωπίου) ἢ Ρετσίνα Κρωπίας (ἢ Κορωπίου) Ἀττικῆς (περιογῶν Δήμου Κρωπίας).
3. Μαρκοπούλο	Ρετσίνα Μαρκοπούλου ἢ Ρετσίνα Μαρκοπούλου Ἀττικῆς (περιογῶν Δήμου Μαρκοπούλου Μεσογαίας).
4. Μέγαρα	Ρετσίνα Μεγάρων ἢ Ρετσίνα Μεγάρων Ἀττικῆς (περιογῶν Ἐπαρχίας Μεγαρίδος).
5. Παικνία	Ρετσίνα Παικνίας (ἢ Λιοπεσίου) ἢ Ρετσίνα Παικνίας (Λιοπεσίου Ἀττικῆς περιογῶν Κοινότητος Παικνίας).
6. Παλλήνη	Ρετσίνα Παλλήνης ἢ Ρετσίνα Παλλήνης Ἀττικῆς (περιογῶν Κοινότητος Παλλήνης).
7. Πικέρμι	Ρετσίνα Πικερμίου ἢ Ρετσίνα Πικερμίου Ἀττικῆς (περιογῶν Κοινότητος Πικερμίου).
8. Σπάτα	Ρετσίνα Σπάτων ἢ Ρετσίνα Σπάτων Ἀττικῆς (περιογῶν Κοινότητος Σπάτων).
<b>B. Νομὸς Βοιωτίας</b>	
Θῆβαι	Ρετσίνα Θηβῶν ἢ Ρετσίνα Θηβῶν Βοιωτίας (περιογῶν ἐπαρχίας Θηβῶν).
<b>Γ. Νομὸς Εὐβοίας</b>	
1. Γιάλτρα	Ρετσίνα Γιάλτρων ἢ Ρετσίνα Γιάλτρων Εὐβοίας (περιογῶν Δήμου Αἰδηψοῦ).
2. Κάρυστος	Ρετσίνα Καρύστου ἢ Ρετσίνα Καρύστου Εὐβοίας (περιογῶν ἐπαρχίας Καρύστου).
3. Χαλκίδα	Ρετσίνα Χαλκίδας ἢ Ρετσίνα Χαλκίδας Εὐβοίας (περιογῶν ἐπαρχίας Χαλκίδος).
Εἰς τὸν ἐπὶ τῆς Γεωργίας Ὑπουργόν, ἀνατίθεται τὴν δημοσίευσιν καὶ ἐκτέλεσιν τοῦ παρόντος.	
Ἐν Ἀθήναις τῆ 5 Ἰουλίου 1979	
Ο ΠΡΟΕΔΡΟΣ ΤΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ	
<b>ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Δ. ΤΣΑΤΣΟΣ</b>	
ΟΙ ΥΠΟΥΡΓΟΙ:	
ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ	ΓΕΩΡΓΙΑΣ
<b>ΑΘ. ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ</b>	<b>ΓΙΑΝΝΗΣ ΜΠΟΥΤΟΣ</b>
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΣ	
<b>ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΣ</b>	

#### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: Κατάλογος εικόνων.

<b>Εικόνα 1.</b> Pinus halepensis .....	9
<b>Εικόνα 2.</b> Ρετσίι Πεύκου .....	10
<b>Εικόνα 3 .</b> Συλλογή Ρητίνης .....	11
<b>Εικόνα 4.</b> Τρισδιάστατη απεικόνιση του τρυγικού οξέος .....	19
<b>Εικόνα 5.</b> Τρισδιάστατη απεικόνιση του μηλικού οξέος .....	20
<b>Εικόνα 6.</b> Τρισδιάστατη απεικόνιση του κιτρικού οξέος .....	21
<b>Εικόνα 7.</b> Τρισδιάστατη απεικόνιση του ηλεκτρικού οξέος .....	21
<b>Εικόνα 8.</b> Τρισδιάστατη απεικόνιση του οξικού οξέος .....	22
<b>Εικόνα 9:</b> Το σύστημα της φασματοσκοπίας υπεράυθρου που χρησιμοποιήθηκε .....	37
<b>Εικόνα 10.</b> Θάλαμος Γευσιγνωσίας .....	39
<b>Εικόνα 11 .</b> Φόρμα οργανοληπτικής αξιολόγησης των παραχθέντων οίνων .....	40
<b>Εικόνα 12.</b> Φάσμα FT-IR MART2 .....	57
<b>Εικόνα 13</b> Φάσμα FT-IR KE1 .....	58
<b>Εικόνα 14.</b> Φάσμα FT-IR MART1 .....	67
<b>Εικόνα 15:</b> Φάσμα FT-IR KE2 .....	67
<b>Εικόνα 16:</b> Φάσμα FT-IR BE1 .....	68
<b>Εικόνα 17.</b> Φάσμα FT-IR BE2 .....	68
<b>Εικόνα 18.</b> Φάσμα FT-IR MEG1 .....	69



<b>Εικόνα 19.</b> Φάσμα FT-IR MEG2 .....	69
<b>Εικόνα 20.</b> Φάσμα FT-IR ΧΑΛΚ1 .....	70
<b>Εικόνα 21:</b> Φάσμα FT-IRΧΑΛΚ2 .....	70

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5: Κατάλογος Πινάκων.

<b>Πίνακας1.</b> Κωδικοποίηση των δειγμάτων.....	25
<b>Πίνακας2:</b> Ποσοτική προσθήκη διαλύματος Α για την κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς σε trolox. ....	34
<b>Πίνακας3</b> Θερμοκρασιακό πρόγραμμα.....	39
<b>Πίνακας 4.</b> Ανώτερες αλκοόλες των παραχθέντων οίνων .....	55
<b>Πίνακας 5.</b> Εστέρες αλκοόλες των παραχθέντων οίνων .....	56
<b>Πίνακας 6.</b> Κυριότερες συχνότητες και Λειτουργικές Ομάδες.....	59
<b>Πίνακας7.</b> ph, ολική και πτητική οξύτητα .....	71
<b>Πίνακας8</b> αλκοολικός βαθμός, συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων.....	71
<b>Πίνακας9.</b> Ένταση χρώματος.....	72
<b>Πίνακας10.</b> ΔΦΟ, Folin .....	72
<b>Πίνακας11.</b> DPPH, ποσοστό οξείδωσης, ρυθμός οξείδωσης.....	73
<b>Πίνακας12.</b> Οργανικά Οξέα .....	74
<b>Πίνακας 13:</b> Μέσο όρο της συνολικής βαθμολογίας των οίνων από την οργανοληπτική εξέταση.....	75

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6 : Κατάλογος διαγραμμάτων.

<b>Διάγραμμα 1.</b> Ενεργός Οξύτητα των παραχθέντων οίνων.....	42
<b>Διάγραμμα 2.</b> Ολική Οξύτητα των παραχθέντων οίνων.....	43
<b>Διάγραμμα 3 .</b> Πτητική Οξύτητα των παραχθέντων οίνων.....	43
<b>Διάγραμμα 4.</b> Αλκοολικός Τίτλος των παραχθέντων οίνων.....	44
<b>Διάγραμμα 5.</b> Συγκέντρωση αναγόντων σακχάρων των παραχθέντων οίνων.....	45
<b>Διάγραμμα 6.</b> Ένταση χρώματος των παραχθέντων οίνων.....	46
<b>Διάγραμμα 7.</b> ΔΦΟ των παραχθέντων οίνων.....	46
<b>Διάγραμμα 8</b> Ολικά Φαινολικά (Μέθοδος Folin – Ciocalteu) των παραχθέντων οίνων..	47
<b>Διάγραμμα 9:</b> Αντιοξειδωτική ικανότητα των παραχθέντων οίνων .....	48
<b>Διάγραμμα 10.</b> Ποσοστό οξείδωσης των παραχθέντων οίνων .....	49
<b>Διάγραμμα 11 .</b> Ρυθμός οξείδωσης των παραχθέντων οίνων .....	50
<b>Διάγραμμα 12.</b> Τρυγικό οξύ των παραχθέντων οίνων.....	51
<b>Διάγραμμα 13</b> Μηλικό οξύ των παραχθέντων οίνων.....	52
<b>Διάγραμμα 14.</b> Ηλεκτρικό οξύ των παραχθέντων οίνων .....	53
<b>Διάγραμμα 15:</b> Οξικό οξύ των παραχθέντων οίνων .....	54
<b>Διάγραμμα 16:</b> Οργανοληπτικός έλεγχος των παραχθέντων οίνων.....	60
<b>Διάγραμμα 17:</b> Οργανοληπτικός έλεγχος των παραχθέντων οίνων.....	61

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### *Ξένη Βιβλιογραφία*

**Basalekou, M., Pappas, C., Tarantilis, P., Kotseridis, Y., & Kallithraka, S. (2017).** Wine authentication with Fourier Transform Infrared Spectroscopy: a feasibility study on variety, type of barrel wood and ageing time classification. *International Journal of Food Science and Technology*, 52(6).

**Bengtsson, K. and Helm, E.(1946).** Principles of taste tasting Wallenstein Lab. Commun. 9:171

**Bent, James T., Aegean Islands: the Cyclades, or, Life among the Insular Greeks, London 1885 (reprint Chicago 1966)**

**Brooker M.I.H., Kleinig D.A. (2006).** Field guide to eucalypts, Vol. 1, South-eastern Australia

**Bulani, V. D., Kothavade, P. S., Kundaikar, H. S., Gawali, N. B., Chowdhury, A. A., Degani, M. S., & Juvekar, A. R. (2016).** Inclusion complex of ellagic acid with b-cyclodextrin. characterization and in vitro anti-in-fl amatory enaluation, 1105, 308-315.

Compendium of international methods of wine and must analysis. International Organization of vine and wine. Volume I. Edition 2006 Paris

**Cozzolino, D., Smyth, H. E., Lattery, K. A., Cynkar, W., Janik, L., Damberg, R. G., Gishen, M. (2005).** Relationship between sensory analysis and near infrared spectroscopy in Australian Riesling and Chardonnay wines. *Analytica Chimica Acta* 539(1-2), 341-348

**Clarke, R. J., Bakker, J. (2004).** Wine Flavor Chemistry Blackwell Publishing

**Dob, T., Berramdane, T., Chelgoum, C. (2005).** Chemical composition of essential oil of *Pinus halepensis* Miller growing in Algeria. *C. R. Chimie*, 8, 1939–1945.

**Etievant, P. X. (1991)** Ch.14 Wine. In *Volatile compounds in food and beverages*, Inc NY, 483-546

**Estreher, S. K. (2006).** Wine from Neolithic times to the 21<sup>st</sup> century Algora Publishing, USA

**Fischer, U. (2007), Wine aroma.** In: *Flavours and Fragrances. Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*. Berger R.G. (Ed.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 241-267.

**Gausson, H., (1993). Heywood V.H. and Chater, A.O. Pinus L. Tutin et al., Flora Europeaae, Second Edition, Cambridge University Press, 1: 40-44.**

**Guillon, J. M.,(1895)** Les cepages orientaux, G. Carre, Paris.

**Horney, I. (2007).** Resinated wine, 42 In: Chemistry and Biology of Winemaking RSC Publishing

**Iland, P., Bruer, N., Edwards, G., Weeks, S., and Wilkes E.** Chemical analysis of grapes and wine: techniques and concepts Patrick Iland Wine Promotions Pty Ltd. Australia 2004

**Ikonomou, N., Valkanas, G., (1966).** Uber die Zusammensetzung des Harzbalsams einiger Pinus-Arten Griechenlands. Pharm. Acta Helv., 41-59.

**Ikonomou, N., Valkanas, G. And Büchi, J., (1964).** Composition of gum turpentines of Pinus halepensis and Pinus Brutia grown in Greece. Journal of Chromatography, 16, 29-33

**Karanikas, C., Walker, V., Scaltsoyiannes, A., Comte, G., Bertrand, C., (2010).** High vs. low yielding oleoresin Pinus halepensis Mill, Trees terpenoids profiling as diagnostic tool. Ann. For. Sci., 67, 412 (1-8)

**Kallithraka, S., Salacha, M.I., Tzourou, I. (2009)** Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: Accelerated browning test versus bottle storage, Food Chemistry 113, 500–505

**Kyraleou, M., Pappas, C., Voskidi, E., Kotseridis, Y., Basalekou, M., Tarantilis, P. A., & Kallithraka, S. (2015).** Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy for simultaneous quantification of total Phenolic and condensed tannins contained in grape seeds. Industrial Crops and Products, 74, 784–791.

**Leake, William M.,** Travels in Northern Greece, London 1835

**Macchioni, F., Cioni, P. L., Flamini, G., Morelli, I., Maccioni, S., Ansaldi, M. (2003)** Chemical composition of essential oils from needs, branches and cones of P.halepensis, P. pinaster and P. nigra from central Italy. Flavour Fragrance journal, 18, 139-143.

**Mc Govern, P. E., Voigt, M. M, Glusker, D. L., Exner, L. J. (1996).** Neolithic resinated wine Nature, 381, 480-481

**Mc Govern, P. E., et al. (2009).** Ancient Egyptian herbal wines PNAS, 106, 18, 7361-7366.

**Mc Govern, P. E., et al. (2004).** Fermented beverages of pre- and proto-historic China USA, Proc. Natl. Acad. Sci, 101, 17593–17598

**Mirov, N. T., Iloff, P. M., (1955).** Chemical composition of gum turpentines. XXIII, A Report on Three Mediterranean Species: Pinus pinea (cultivated in California), P.91 halepensis (from Israel) and P. Brutia (from Cyprus). Journal of Pharmaceutical Sciences, 44, 186-189.

**Miles Lambert- Gocs (1993).** Τα Ελληνικά κρασιά: Οδοιπορικό στη χώρα του Διονύσου. Τρίαινα Εκδοτική, Αθήνα, 155-165

**Monk P. R., Costello P. J. (1984).** Effect of ammonium phosphate and vitamin mixtures on yeast growth in preserved grape juice. *Food Technology in Australia* 36 (1), 25-28.

**Nykanen, L. (1986).** Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distill alcoholic beverages. *American Journal of Enology and Viticulture*, 37(1), 84-96.

**Nykanen, L., Suomalainen, H. (1983).** Formation of aroma compounds by yeast. In *Aroma of Beer, Wine and Distilled Alcoholic Beverages*. Reidel Publishing: Dordrecht, the Netherlands, 3-15.

**Pouqueville, Fran Ois,** *Travels in Epirus, Albania, Macedonia and Thessaly*, London 1820

**Rapp, A., Mandery, H. (1986).** Wine aroma. *Experientia*, 42, 873–884.

**Ribéreau- Gayon P., Dubourdieu D., Donéche B. And Lonvaud A., (1998),** *Handbook of Enology*, Vol. 1, the Microbiology of Wine and Vinifications, Wiley

**Sagar, B., Kedare & R. P. Singh (2011)** Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay, *Food Sci Technol*, 48, 412-422

**Salacha, M. I., Kallithraka S., Tzourou I. (2008),** Browning of white wines: correlation with antioxidant characteristics, total polyphenolic composition and flavanol content, *International Journal of Food Science and Technology* , 43, 1073–1077

**Schiller, G. and Grunwald, C. (1987).** Resin monoterpenes in range-wide provenance trials of *Pinus Halepensis* in Israel, *Silvae Genetic a* 36 (3-4) 109-114.

**Schulz, Hartwig., Baranska, Malgorzata (2006)** Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* 43 (2007) 13–25

**Schulz, Hartwig., Ozkan, Gulcan., Baranska , Malgorzata., Kruger, Hans., Ozcan, Musa., (2005)** Characterisation of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* 39 (2005) 249–256

**Sidel, J. L., Stone, H. (1993).** The role of sensory evaluation in the food industry *Food Quality and Preference*, 4(1-2), 65-73

**Sioumis, N., Kallithraka, S., Makris, D.P., and Kefalas, (2006)** Kinetics of browning onset in white wines: Influence of principal redox -active polyphenols and impact on the reducing capacity, *Food Chem.* 94, 98-104

**Simpson, R. (1979)** Some important compounds of white wine. *Food Technol Aust.*, 31,516-522.

**Singleton, V. L., & Kramling, T. E (1976)** Browning of white wines and an accelerated test for browning capacity *American Journal of Enology and Viticulture*, 27, 157-160

**Skoog, D. A., Holler, J. F., Nieman, T. A. (2002).** Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, 5η έκδοση, εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα

**Stashenko, H., Macku, C., Takayuki, S. (1992).** Monitoring volatile chemicals formed from must during yeast fermentation. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 2257-2259

**Sunby, K. M., Grbin, P. R., Jiranec, V. (2010).** Microbial modulation of aromatic esters in wine: Current knowledge and future prospects. *Food Chemistry*, 121, 1-16.

**Swiegers, J. H., Francis, I. L., Herderich, M. J., Pretorius, I. S. (2006)** Meeting consumer expectations through management in vineyard and winery: the choice of yeast for fermentation offers great potential to adjust the aroma of Sauvignon Blanc wine. *Aust. N. Z. Wine Ind. J.*, 21, 34-42.

**Swiegers, J. H., Pretorius, I. S., (2005).** Yeast modulation of wine Flavour. *Adv Appl. Microbiol* 57, 131-175.

**Tadesse, W., Nanos, N., Aunon, F.J., Arrabal, C., Garcia, C., Gil, L., Alia, R., Pardos, A. (2001)** Genetic improvement of resin yield from maritime pine in Spain. *Forest Chemicals Review* Jan- Feb. 10-16.

**Varnam, A. H., Sutherland Jane P., Χατήρης, Ι. (2006).** Ποτά: Τεχνολογία, χημεία και μικροβιολογία, Εκδόσεις Ίων, Αθήνα

**Wang, H., Zhang, Y., Tian, Z., Ma, J., Kang, M., Ding, C., & Ming, D. (2017).** Preparation of  $\beta$ -CD-Ellagic Acid Microspheres and Their Effects on HepG2 Cell Proliferation *Molecules*, 22(12), 2175.

**Wright, J.W. (1976)** Introduction to Forest Genetics. New York, San Francisco, London. 111-121

#### *Ελληνική Βιβλιογραφία*

**Αθανασιάδης, Ν.Η. (1986)** Δασική Βοτανική: Δέντρα και θάμνοι των δασών της Ελλάδος II. Εκδόσεις Γιαχούδη – Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, σελ. 17-19.

**Βάρβογλης, Γ., Αλεξάνδρου, Ν. (1970).** Οργανική Χημεία.

**Δαμηλάκος, Σ. Π.,(1990)** Οινολογία: Αναλύσεις οίνων και ποτών.

**Κοτσερίδης, Γ.,(2015),** Σημειώσεις/Εργαστηριακές Ασκήσεις Οινολογίας I, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, Αθήνα

**Κουράκου –Δραγώνα Σ.** Θέματα Οινολογίας. Εκδόσεις Τροχαλία. Αθήνα 1998

**Μουλαλής, Δ. (1981)** Ποικιλότητα στην ρητινοπαραγωγή της χαλεπίου πεύκης στην Κασσάνδρα Χαλκιδικής. Επιστημονική Επετηρίδα της Γεωπονικής και Δασολογικής σχολής, Τόμος- αφιέρωμα προς τιμήν του ομότιμου καθηγητή Μουλόπουλου, Α.Π.Θ., Τόμος ΚΔ

**Μπέτζιος, Β., (1978).** Συμβολή εις την μελέτην του ρητινίτη οίνου. Διατριβή επί διδακτορία, Ανωτ. Γεωπ. Σχολή Αθηνών

**Ντουρτόγλου. Θ. (2007)** Αρωματικές ενώσεις οίνου, ΤΕΙ Αθήνας, Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής.

**Οικονόμου, Α. (1987)** Τα δάση χαλεπίου πεύκης της Κασσάνδρας. δάση Χαλεπιού και τραχείας πεύκης. Ελληνική δασολογική Εταιρεία, Πρακτ. Επιστ. Συνάντησης Χαλκίδας, Θεσσαλονίκη, σελ.134-138.

**Παππάς Χρήστος (2013)** Αυτοματοποιημένες Μέθοδοι Ανάλυση Φυσικών Προϊόντων. Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

**Παπαϊωάννου, Ι. Κ. (1935)** Η Χαλέπιος πεύκη (*Pinus halepensis* Mill), η πεύκη πιτυούντος (*P. Pithyusa* Stev.) και η τραχεία πεύκη (*P. Brutia* Ten.) εν Ελλάδι. Γραφείων Εκδόσεων, Αθήνα

**Σαρλής, Γ. (1994).** Αρωματικά και φαρμακευτικά φυτά. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

**Σουφλερός, Ε. (2012)** Οινολογία : Επιστήμη και Τεχνολογία, Τόμος 2, Θεσσαλονίκη, 58-59

**Σουφλερός, Ε. (1997).** Οίνος και αποστάγματα: Μέθοδοι ανάλυσης Θεσσαλονίκη Τυπογραφία Παπαγεωργίου 1997

**Σταυρακάκης, Μ. Ν. (2010)** Αμπελογραφία. Εκδόσεις Τροπή, σελ. 132-134

**Σταυρακάκης, Μ. Ν. (1991)** Συγκριτική μελέτη των συνωνύμων της ποικιλίας οινοποιίας Σαββατιανό, Γεωργική Έρευνα 15, 191-201

**Στεφανόπουλος, Ο. (1976).** Ο ρητινίτης οίνος. Επιστημονική επετηρίδα, Τόμος 5, Τεύχος 1, Ανωτ. Βιομηχ. Σχολή Θεσσαλονίκης

**Τσακίρης, Α. (2014).** Οινολογία: από το σταφύλι στο κρασί. Εκδόσεις Ψίχαλου

**Τσουμής, Γ.Θ. (1978)** Συγκομιδή Δασικών Προϊόντων. Θεσσαλονίκη. σελ.: 135- 152.

**Τσουμής, Γ. Θ. και Βουλγαρίδης, Η. (1980)** Πειραματική ρητίνευση Χαλεπίου πεύκης

**Φιλίππου, Ι.Α. (1986).** Χημεία και χημική τεχνολογία του ξύλου. Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη. Θεσσαλονίκη. σελ. 319-337.

**Χαρβαλιά Α. και Μπενά - Τζούρου Ε., (1982)** Τα φαινολικά συστατικά και το χρώμα των ελληνικών οίνων, Ελληνικά Οινολογικά χρονικά, 2, 1-77, Ινστιτούτο Οίνου,

**ΦΕΚ 157/12.0.1979, Π.Δ.514**

**ΦΕΚ 179/19.02.2002, Απόφαση 235309, Έγκριση Παραδοσιακών Ενδείξεων Οίνων**



*Ηλεκτρονική βιβλιογραφία*

[https://en.wikipedia.org/wiki/Flame\\_ionization\\_detector](https://en.wikipedia.org/wiki/Flame_ionization_detector)