



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ  
I) ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΑ II) ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ**

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία**

Μελέτη επίδρασης προσθήκης ρητίνης *Pinus halepensis* σε model wines:  
επίδραση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του οίνου

**Γεώργιος Δ. Ανδρικόπουλος**

Επιβλέπων καθηγητής:  
Σταματίνα Καλλίθρακα, Καθηγήτρια ΓΠΑ

**ΑΘΗΝΑ  
2024**

**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ**

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία**

Μελέτη επίδρασης προσθήκης ρητίνης *Pinus halepensis* σε model wines:  
επίδραση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του οίνου

Study of the effect of adding *Pinus halepensis* resin to model wines:  
impact on the wine's quality characteristics

**Γεώργιος Δ. Ανδρικόπουλος**

Εξεταστική Επιτροπή:

Σταματίνα Καλλίθρακα, Καθηγήτρια ΓΠΑ (επιβλέπουσα)

Πέτρος Ταραντίλης, Καθηγητής ΓΠΑ

Χρήστος Παππάς, Καθηγητής ΓΠΑ

## **Μελέτη επίδρασης προσθήκης ρητίνης *Pinus halepensis* σε model wines: επίδραση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του οίνου**

*ΠΜΣ Σύγχρονη Τεχνολογία Τροφίμων Ι) Γαλακτοκομία ΙΙ) Οινολογία  
Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου  
Εργαστήριο Οινολογίας & Αλκοολούχων Ποτών*

### **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της ρητίνης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του οίνου. Στα πλαίσια πρωτότυπης προσέγγισης με εργαστηριακές χημικές αναλύσεις, με τη χρήση model wines, δημιουργήθηκαν δύο δείγματα, στα οποία προστέθηκε διαφορετικό είδος και ποσότητα ρητίνης και παρέμειναν σε επαφή με τα model wines για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των ενώσεων που εκχυλίστηκαν από ρητίνη πεύκης *Pinus halepensis* μέσω της αέριας χρωματογραφίας- φασματομετρίας μάζας (GC-MS) και μελετήθηκε η επίδραση τους στα ποιοτικά χαρακτηριστικά κάθε δείγματος.

Ακολούθησαν αναλύσεις για τον προσδιορισμό των φαινολικών συστατικών, της αντιοξειδωτικής δράσης αλλά και των χρωματικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων. Από την παρούσα μελέτη, αναδείχθηκε η θετική επίδραση της ρητίνης πεύκης *Pinus halepensis* στο αρωματικό και γευστικό προφίλ των δειγμάτων, στην περιεκτικότητα τους σε φαινολικά συστατικά, καθώς και στη διατήρηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας στην διάρκεια ζωής του οίνου. Διαπιστώθηκε, επίσης, πως η θετική επίδραση της ρητίνης σχετίζεται με την παρουσία της στον οίνο και τη συγκέντρωσή της ανεξάρτητα από το είδος της.

Έτσι, η προσεκτική επιλογή της δόσης της ρητίνης στον οίνο μπορεί να έχει σημαντική και θετική επίδραση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του.

**Επιστημονική περιοχή:** Οινολογία

**Λέξεις κλειδιά:** ρητινίτης οίνος, Χαλέπιος πεύκη, πτητικές ενώσεις, αρωματικό προφίλ, αντιοξειδωτική ικανότητα, φαινολικά

## **Study of the effect of adding *Pinus halepensis* resin to model wines: impact on the wine's quality characteristics**

*MSc Current Food Technology. I) Dairy Science & Technology II) Oenology  
Department of Food Science & Human Nutrition  
Laboratory of Oenology & Alcoholic Drinks*

### **ABSTRACT**

In the present study, the effect of resin on the qualitative characteristics of wine was examined. Within the framework of an original approach using laboratory chemical analyses, employing model wines, two samples were created to which different types and quantities of resin were added. These samples remained in contact with the model wines for specific time periods. Specifically, the compounds extracted from *Pinus halepensis* pine resin were determined via gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and their effect on the qualitative characteristics of each sample was studied.

Analyses were also conducted to determine the phenolic components, antioxidant activity, and color characteristics of the samples. From this study, the positive effect of *Pinus halepensis* pine resin on the aromatic and flavor profile of the samples emerged, as well as their phenolic content and the preservation of their antioxidant capacity throughout the wine's shelf life. It was also observed that the beneficial effect of resin is related to its presence in the wine and its concentration regardless of its type.

Thus, careful selection of the resin dosage in wine can have a significant and positive impact on its qualitative characteristics.

**Scientific area:** Oenology

**Keywords:** resin wine, pine resin, volatile compounds, aromatic profile, antioxidant capacity, phenolic compounds

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Επιθυμώ να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου για την υποστήριξη της, την καθοδήγηση και την υπομονή της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Ευχαριστώ, επίσης, το εργαστήριο του τμήματος επιστήμης τροφίμων και διατροφής του ανθρώπου του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Σύγχρονη Τεχνολογία Τροφίμων» με κατεύθυνση την οινολογία και όλο το εκπαιδευτικό του προσωπικό.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την διδακτορική φοιτήτρια Στεφανία Χριστοφή και το μέλη ΕΔΙΠ του εργαστηρίου την κυρία Νίκη Προξενιά για την ιδιαίτερη υπομονή τους.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένεια μου για την υπομονή που επέδειξε, αλλά και όσους ανθρώπους με στήριξαν μέχρι την ολοκλήρωση της.

## Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

1.1. Ιστορική αναδρομή του οίνου – Γενικά στοιχεία .....	1
1.1.1 Η σημασία του κρασιού από τα αρχαία χρόνια .....	1
1.1.2 Εισαγωγή στη διαδικασία οινοποίησης .....	5
1.1.3 Η σύνθεση των σταφυλιών.....	7
1.2. Σημαντικά συστατικά του οίνου.....	10
1.2.1 Αιθανόλη.....	10
1.2.2 Φαινολικές ενώσεις - Φλαβονοειδή: Φλαβανο-3-όλες.....	12
1.2.3 Οξέα: Τρυγικό Οξύ.....	13
1.2.4 Πτητικά συστατικά του οίνου.....	14
1.3. Ο ρητινίτης οίνος.....	14
1.3.1 Ορισμός και ιστορία .....	14
1.3.2 Η Χαλέπιος πεύκη και η ρητίνη .....	15
1.3.3 Νομοθεσία.....	17
1.4. Σκοπός .....	18
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	19
2.1 Δείγματα οίνου και προετοιμασία.....	19
2.2 Αντιδραστήρια .....	19
2.3 Όργανα.....	20
2.4 Πειραματική διαδικασία.....	20
2.4.1 Απορρόφηση στα 420nm και δείκτης καστανώσης.....	20
2.4.2 Δείκτης φαινολικών ουσιών (ΔΦΟ) .....	21
2.4.3 Ολικά φαινολικά συστατικά – Μέθοδος Folin-Ciocalteu.....	22
2.4.4 Αντιοξειδωτική ικανότητα – Μέθοδος DPPH.....	23
2.4.5 Αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας (GC-MS).....	23
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	25
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	29
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	32

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 1:** Σύνθεση του χυμού σταφυλιών και του κρασιού (μέσες τιμές σε % w/w εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά) (Bordiga 2016)..... 8
- Πίνακας 2:** Προϊόντα αλκοολικής ζύμωσης (Bordiga 2016)..... 12
- Πίνακας 3:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά (γενική οσμή, οσμή ρητίνης, βότανα, εσπεριδοειδή, μπαχαρικά, ισορροπία και γενική εκτίμηση) των δειγμάτων οίνου έπειτα από ποιοτική αξιολόγηση τους σε κλίμακα 1-5. Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές αντιπροσωπεύουν μέσους όρους  $\pm$  τυπικό σφάλμα (SEM). Σε κάθε στήλη, μέσοι όροι που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα δε διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους ( $p < 0,05$ ). ..... 26
- Πίνακας 4:** Ολικά φαινολικά συστατικά [Folin (GAE mg/L)], αντιοξειδωτική ικανότητα [DPPH (mM Trolox)] δείκτης φαινολικών ουσιών ( $\Delta\Phi\text{O}$ ) και συντελεστής ρυθμού μεταβολής χρώματος browning (k) [k (day<sup>-1</sup>)] των δειγμάτων οίνου. Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές αντιπροσωπεύουν μέσους όρους  $\pm$  τυπικό σφάλμα (SEM). Σε κάθε στήλη, μέσοι όροι που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα δε διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους ( $p < 0,05$ ). Όπου δεν υπάρχουν γράμματα δεν παρατηρήθηκαν διαφορές. .... 27
- Πίνακας 5:** Ποσοτική ανάλυση των πτητικών συστατικών που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα οίνου. Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές είναι εκφρασμένες g/L δείγματος οίνου και αντιπροσωπεύουν μέσους όρους  $\pm$  τυπικό σφάλμα (SEM). Σε κάθε στήλη, μέσοι όροι που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα δε διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους ( $p < 0,05$ ). Όπου δεν υπάρχουν γράμματα δεν παρατηρήθηκαν διαφορές. .... 28

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1. Ιστορική αναδρομή του οίνου – Γενικά στοιχεία

### 1.1.1 Η σημασία του κρασιού από τα αρχαία χρόνια

Το κρασί και η μύρα αποτελούν τα δύο αρχαιότερα αλκοολούχα ποτά (McGovern et al. 2000). Αυτό που πρωτίστως ξεχώρισε το κρασί όμως είναι ότι μπορεί να παραχθεί μόνο μία φορά ετησίως, το φθινόπωρο, με την ωρίμανση των σταφυλιών, σε αντίθεση με την μύρα η οποία μπορεί να παρασκευάζεται διαρκώς (Estreicher 2006). Φαίνεται πως το κρασί ξεχώρισε επίσης και για άλλους λόγους στη ζωή του ανθρώπου, ήδη από την αρχαιότητα, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην κοινωνία, ιδιαίτερα στο εμπόριο, τη θρησκεία και την ιατρική (McGovern 2003).

#### *Εμπόριο κρασιού*

Αναφορές στα αρχαία κείμενα για το χώρο του εμπορίου, υποδηλώνουν το κρασί και το αμπέλι ως ένα από τα πιο περιζήτητα προϊόντα από πολλούς πολιτισμούς.

Για πολλούς, ιδιαίτερα για τους αρχαίους Αιγύπτιους αλλά όχι μόνο, πολλά στοιχεία για την τεχνική οινοποίησης προκύπτουν από τη ζωγραφική τους σε τοίχους πολλών τάφων, αγγείων, μωσαϊκών, εικονογραφιών π.χ. σε παπύρους, επιγραφές κλπ καθώς και νομισμάτων (McGovern et al. 2003; McGovern 2007; Harutyunyan and Malfeito-Ferreira 2022). Εργάτες επέλεγαν τα σταφύλια, τα οποία στη συνέχεια υποβάλλονταν σε επεξεργασία με τα πόδια. Ο μούστος τοποθετούταν σε αμφορείς οι οποίοι πωματίζονταν με πηλό. Μικρές τρύπες στο λαιμό επέτρεπαν στο διοξείδιο του άνθρακα να διαφύγει κατά τη ζύμωση οι οποίες μετέπειτα σφραγίζονταν με πηλό για την ωρίμανση του κρασιού, συχνά για πολλά χρόνια. Δεν υπάρχουν αναφορές για το πώς δοκιμάζονταν τα αιγυπτιακά κρασιά ή ποιες ποικιλίες χρησιμοποιήθηκαν, όμως είναι γνωστό πως ήταν άμεσα διαθέσιμα στην εύπορη κοινωνία (Johnson, 1989).



Για τη Βαβυλώνα, ο Κώδικας του Χαμουράμπι (1795 - 1750 π.Χ.), ήταν ένας από τους παλαιότερους δημόσιους νόμους αποτελούμενος από 282 άρθρα, με τρία από αυτά (άρθρο 108-110) να αναφέρονται στο κρασί (Vincent 1904).

Οι Φοίνικες με τη σειρά τους, εμπορεύονταν κρασιά και το αμπέλι γύρω από τη Μεσόγειο θάλασσα μέχρι και τις ακτές του Ατλαντικού (Singer 1994). Καθιέρωσαν πολλές αμπελουργικές περιοχές μερικές από τις οποίες εξακολουθούν να είναι διάσημες.

Παρ' όλα αυτά, για όλους κοινό σημείο αποτέλεσαν οι αμφορείς με μικρές μόνο αλλαγές στο σχήμα τους κατά τη διάρκεια των χιλιετιών. Οι παλαιότεροι εμφανίστηκαν περίπου το 6.000 π.Χ. και εμφανώς χρησιμοποιήθηκαν αυτοί αποκλειστικά για την οινοποιία (MacNeil 2001). Τα ξύλινα βαρέλια έγιναν δημοφιλή πολύ αργότερα, τον πρώτο αιώνα. Έτσι, πήλινα βάζα και αμφορείς ήταν οι επιλογές για ζύμωση, αποθήκευση και μεταφορά του κρασιού. Μέσω του εμπορίου κρασιού, εξαπλώθηκε η μεταφορά ρητίνης από το δέντρο Terebinth. Η ρητίνη χρησιμοποιήθηκε για να καλύπτει το εσωτερικό των βάζων κρασιού και των αμφορέων (Sprague de Camp 1993).

### ***Το κρασί στη θρησκεία***

Η θρησκευτική σημασία του κρασιού για τους αρχαίους μπορεί να φανεί από πολλά στοιχεία. Αγγεία με ζωγραφισμένη άμπελο μερικές φορές θάβονταν μαζί με τους νεκρούς, πιθανώς με την ελπίδα ότι θα μπορούσαν να φυτευτούν στη μεταθανάτια ζωή αμπελώνες (Estreicher 2006).

Το λεξικό αρχαίων θεοτήτων της Οξφόρδης (Dictionary of Ancient Deities, Oxford University Press) απαριθμεί τριάντα έξι Θεούς που σχετίζονται με το κρασί, παρόντες σε όλους τους αρχαίους πολιτισμούς και κυρίως γύρω από τη λεκάνη της Μεσογείου (Turner and Coulter 2001). Οι θεότητες αυτές συνδέονταν με τη φύση, τη γονιμότητα,

τη συγκομιδή και το κρασί από τις πρώτες μη νομαδικές ανθρώπινες κοινωνίες. Οι Αρχαίοι Αιγύπτιοι λάτρευαν τον Γκάτορ (προστάτη του κρασιού), τον Ρα, τον Χόρους, τον Όσιρις (επίσης την προστάτη των ζυθοποιών) και πολλούς άλλους θεούς που σχετιζόταν με το κρασί (Turner and Coulter 2001). Ο Διόνυσος, ο Έλληνας θεός του κρασιού και της γονιμότητας, απεικονίζεται συχνά με συστάδες σταφυλιών στο κεφάλι του σε νομίσματα (Franke and Marathaki 1999), αμφορείς καθώς και άλλα αγγεία (Nicolova et al. 2018). Στη Ρώμη, μετατράπηκε σε Βάκχος, ως αρχαίος θεός της βλάστησης.

Το κρασί, επίσης, αποτελούσε ανέκαθεν μέρος θρησκευτικών τελετών. Οι παλιές ελληνικές γιορτές κρασιού, που πραγματοποιούνταν την άνοιξη, η Ανθεστηρία, εξελίχθηκαν σε Διονύσια στην Αθήνα και στη συνέχεια στη Βακχανάλια στη Ρώμη. Σήμερα, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλές γιορτές κρασιού σε ολόκληρη την Ευρώπη (Estreicher 2006). Οι Μουσουλμάνοι, αντίθετα, απέχουν από την κατανάλωση αιθανόλης με το Κοράνι, όμως, να αναγνωρίζει τη σημασία του κρασιού όταν περιγράφει τους κήπους του παραδείσου (Clarke 2003; Estreicher 2006).

### ***Το κρασί στην Ιατρική και την υγεία***

Υπάρχουν ορισμένες καταγραφές που χρονολογούνται ήδη πριν από το 5000 π.Χ. και κατατάσσουν το κρασί ως ένα από τα πρώτα ιατρικά μέσα, είτε μεμονωμένα είτε αναμειγμένο με βότανα, μέλι και μπαχαρικά (Nicolova et al. 2018). Ο Ιπποκράτης, ο πατέρας της ιατρικής, συνιστούσε διαφορετικούς τύπους κρασιών ως αντιπυρετικά, διουρητικά, καθαρικά, αντικαταθληπτικά κλπ για τη θεραπεία διαφορετικών παθήσεων καθώς και ως αντισηπτικά την περιποίηση των πληγών. (Nicolova et al. 2018; Norrie 2019). Η Ιπποκρατική θέση για το κρασί παραμένει ουσιαστική στην ιστορία της ελληνικής ιατρικής και θα πρέπει το κρασί στην ιατρική σκέψη της αρχαίας

Ελλάδας να αποτελεί βάση για συζήτηση (Jouanna and Allies 2012). Ο Louis Pasteur (1822-1895) ανέφερε το κρασί ως «το πιο υγιεινό ποτό» (Estreicher 2006), ενώ σύμφωνα με το «Γαλλικό παράδοξο» ο συνδυασμός της μεσογειακής διατροφής με το κόκκινο κρασί είχε πολλαπλά οφέλη για την υγεία (Hasseb et al. 2019; Buja 2022). Τα οφέλη για την υγεία της κατανάλωσης κρασιού, εφόσον αυτή γίνεται με μέτρο και συστηματικά, αναγνωρίζονται από τη σύγχρονη ιατρική και μάλιστα στην Ευρώπη συνιστάται καθημερινά ένα ποτήρι κόκκινο κρασί ως συμπλήρωμα διατροφής ή ακόμα και για αποδεδειγμένα θεραπευτικούς σκοπούς όπως π.χ. για τη θεραπεία της ήπιας αναιμίας, καρδιαγγειακών νοσημάτων (Wurz 2019; Buja 2022) και χρόνιων παθήσεων (Tsoupras et al. 2023). Μια κατηγορία χημικών ουσιών που ονομάζονται φλαβονοειδή και βρίσκονται στο φλοιό των σταφυλιών φαίνεται να έχουν πολλές ευεργετικές ιδιότητες με κύρια την αντιοξειδωτική τους δράση περιορίζοντας ή επιβραδύνοντας το οξειδωτικό στρες (Buja 2022). Μια άλλη κατηγορία χημικών ουσιών, που ονομάζονται πολυφαινόλες, αποτρέπει καρδιακές παθήσεις όπως η αρτηριοσκλήρωση, η αρτηριακή πίεση (αναστολή ενδοθηλίνης), η χοληστερόλη (αύξησης της «καλής» HDL χοληστερόλης) κλπ και ίσως κάποιους καρκίνους (MacNeil 2001; Hasseb et al. 2019; Buja 2022).

Πέρα από τις ευεργετικές του ιδιότητες, η φυσική ζύμωση του οδηγεί σε προϊόν με 12 έως 14% αιθανόλη (Ribéreau-Gayon et al. 2006; Cretin et al. 2018; Tsoupras et al. 2023). Το γεγονός αυτό το κατέστησε από την αρχαιότητα και ένα από τα ελάχιστα γνωστά και διαθέσιμα αντισηπτικά για χιλιάδες χρόνια (Norrie 2019) έως ότου εφευρεθεί η απόσταξη τον 9<sup>ο</sup> αιώνα από τους Άραβες (Estreicher 2006). Στα νεολιθικά χρόνια, το κρασί χρησιμοποιήθηκε εκτενώς για να καταστήσει το νερό ασφαλές για κατανάλωση (Estreicher 2006). Η ποσότητα αιθανόλης στο κρασί είναι αρκετά υψηλή για να σκοτώσει πολλά επιβλαβή βακτήρια (Estreicher 2006), ιδιαίτερα στο νερό. Ίσως

η διαθεσιμότητα αυτή του κρασιού, και επομένως του ασφαλούς πόσιμου νερού, επέτρεψε σε οικισμούς να επιβιώσουν.

Η ανάμειξη του κρασιού με το νερό, όμως, σε κάθε περίπτωση, ήταν τεράστιας σημασίας για τους αρχαίους. Για χιλιετίες, το κρασί πίνονταν αναμειγμένο με νερό, μερικές φορές ακόμη και θαλασσινό νερό, σε αναλογίες νερού προς κρασί που κυμαίνονται από 2:1 έως 5:2 (Estreicher 2006). Σήμερα, κατά τη θεία λειτουργία, οι ιερείς αναμιγνύουν ακόμα το κρασί με το νερό, μια συμβολική κίνηση που έχει τις ρίζες της στα νεολιθικά χρόνια (Franke & Marathaki 1999).

### **1.1.2 Εισαγωγή στη διαδικασία οινοποίησης**

Η βασική διαδικασία ζύμωσης με την οποία παράγεται το αλκοόλ από τα σάκχαρα στα σταφύλια είναι πολύ απλή, αλλά η χημεία της δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητή. Καθώς αυξανόταν αυτή η γνώση, οι οινοποιοί σταδιακά βελτίωναν την ποιότητα του κρασιού τους. Ο χυμός των σταφυλιών αποτελείται από 76% νερό και 20% υδατάνθρακες, 1% οργανικά οξέα και ίχνη οργανικών οξέων, φαινολικές ενώσεις, βιταμίνες, μέταλλα και αζωτούχα συστατικά. Τα σάκχαρα, τα οργανικά οξέα και τα φαινολικά δίνουν στον χυμό τη γεύση του, ενώ οι βιταμίνες, τα μέταλλα και οι αζωτούχες ενώσεις είναι, σε πολλές περιπτώσεις, απαραίτητα συστατικά για την ανάπτυξη ζυμών και την αλκοολική ζύμωση (Complete solution for testing, Sugars in Wine and Juice, Thermo SCIENTIFIC). Το κρασί έχει εν πολλοίς παρόμοια σύνθεση με 75-93% νερό, πολύ χαμηλότερα επίπεδα σακχάρων (μηδενικά σε ξηρούς οίνους), 7 - 15% αιθανόλη και μια σειρά συστατικών ήσσονος σημασίας σε ποσοστό περίπου 3% (Σουφλερός 1997; Kocher et al. 2019; Petretto et al. 2021). Η εμπορική παραγωγή κρασιού αποτελείται από πέντε βασικά στάδια, όπως φαίνεται εν συντομία παρακάτω (Boulton et al. 1999):

### **Στάδιο 1 - Συγκομιδή**

Αυτό είναι το πιο κρίσιμο στάδιο της διαδικασίας. Τα σταφύλια πρέπει να συλλέγονται όταν τα σάκχαρα, τα οξέα, τα φαινολικά συστατικά και οι αρωματικές ενώσεις βρίσκονται στο επιθυμητό επίπεδο.

### **Στάδιο 2 - Σύνθλιψη**

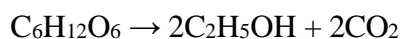
Τα σταφύλια αφαιρούνται από τους μίσχους και συνθλίβονται για να σπάσει ο φλοιός και να ληφθεί ο χυμός. Συνήθως, προστίθεται διοξείδιο του θείου στα σταφύλια σε αυτό το στάδιο για την πρόληψη της οξειδωσης και την αναστολή της μικροβιακής δραστηριότητας. Μπορούν επίσης να προστεθούν ένζυμα για να σπάσουν τα τοιχώματα των κυττάρων και να βοηθήσουν στην απελευθέρωση του χυμού.

### **Στάδιο 3 - Εκχύλιση**

Η διαδικασία εκχύλισης του χυμού εξαρτάται από τον τύπο του οίνου που πρόκειται να παραχθεί, αλλά απαιτείται πάντα η συμπίεση του καρπού. Μετά το πάτημα ο χυμός αφήνεται για κάποιο διάστημα για να διαχωριστούν τα στερεά υπολείμματα. Εάν είναι απαραίτητο, ο χυμός μπορεί να διαυγαστεί με διήθηση ή φυγοκέντρηση.

### **Στάδιο 4 - Ζύμωση**

Στο χυμό των σταφυλιών προστίθεται ζωντανή ζύμη (*Saccharomuces cerevisiae*), η οποία στη συνέχεια πραγματοποιεί την αντίδραση ζύμωσης:



Αυτή η αντίδραση συμβαίνει μέσω πολλών ενδιάμεσων βιοχημικών σταδίων. Η διεργασία αυτή διεξάγεται υπό την παρουσία διοξειδίου του άνθρακα καθώς και παρουσία οξυγόνου, και κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οι φαινόλες οξειδώνονται και τα σάκχαρα μετατρέπονται σε αιθανόλη, διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

## **Στάδιο 5 - Καθαρισμός**

Τα ανεπιθύμητα στερεά, τα άλατα και οι μικροοργανισμοί απομακρύνονται μέσω μιας ποικιλίας φυσικών διεργασιών και στη συνέχεια το κρασί εμφιαλώνεται και πωλείται.

Η οиноποίηση θα μπορούσε να αποτελέσει ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα καθώς παράγεται ένας μεγάλος όγκος απορριμμάτων, αλλά συνήθως τα παραπροϊόντα λιπασματοποιούνται ή διατίθενται επί τόπου προς άλλη χρήση, οπότε ελαχιστοποιείται ο περιβαλλοντικός κίνδυνος (Margalit 2012).

### **1.1.3 Η σύνθεση των σταφυλιών**

Η σύνθεση των σταφυλιών έχει μεγάλη σημασία για την ποιότητα του παραγόμενου κρασιού. Πολλές ενώσεις μεταφέρονται από το χυμό σταφυλιού στο κρασί, και άλλες ενώσεις υπόκεινται σε αντιδράσεις για να σχηματίσουν τις ενώσεις που είναι σημαντικές για το κρασί. Γενικά, τα σταφύλια αποτελούνται από χυμό (80%), φλοιό (8%), γίγαρτα (4,5%), πολτό (4,5%) και λοιπά στελέχη του καρπού (3%). Ο φλοιός, οι γίγαρτα, ο πολτός και τα στελέχη είναι συλλογικά γνωστά ως «στέμφυλα». Ένας άλλος τρόπος εξέτασης της σύνθεσης των σταφυλιών είναι με βάση τα χημικά τους συστατικά (Πίνακας 1). Ωστόσο, είναι σημαντικό να συνειδητοποιήσουμε ότι η ποσότητα ενός δεδομένου συστατικού δεν σχετίζεται άμεσα με τη σημασία του. Για παράδειγμα, οι βιταμίνες, που υπάρχουν σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις, είναι πολύ σημαντικές για την ανάπτυξη της ζύμης και επομένως για τη ζύμωση (Fugelsang and Edwards 2007).

**Πίνακας 1:** Σύνθεση του χυμού σταφυλιών και του κρασιού (μέσες τιμές σε % w/w εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά) (Bordiga 2016)

	<b>Χυμός σταφυλιού</b>	<b>Ξηρά κρασιά</b>
<b>Νερό</b>	79	85
<b>Υδατάνθρακες (σύνολο)</b>	21	0,2
<b>Φρουκτόζη</b>	11	0,07
<b>Γλυκόζη</b>	10	0,06
<b>Πηκτίνη</b>	0,06	0,2 (ως γαλακτουρονικό οξύ)
<b>Πεντόζες</b>	0,1	0,1
<b>Αιθανόλη</b>	ίχνη	12,5 (v/v)
<b>Γλυκερόλη</b>		0,6 - 1,0
<b>Υψηλότερες αλκοόλες</b>		0,02 - 0,04
<b>Μεθανόλη</b>		0,01
<b>Αλδεύδες</b>	ίχνη	0,01
<b>Οργανικά οξέα</b>	0,8	0,7
<b>Οξικό οξύ</b>	0,01	0,03 - 0,07
<b>Αμινοξέα (συνολικά)</b>	0,04	0,1 - 0,25
<b>Κιτρικό</b>	0,02	0,02
<b>Γαλακτικό</b>		0,03 - 0,5
<b>Μηλικό</b>	0,1 - 0,8	0,0 - 0,6
<b>Ηλεκτρικό</b>		0,1

<b>Θειώδες</b>		0,02
<b>Τρυγικό</b>	0,6 – 1,2	0,5 - 1,0
<b>Φαινολικά</b>		100 - 2500 mg L <sup>-1</sup>
<b>Απλές φαινόλες</b>		6 - 150 mg L <sup>-1</sup>
<b>Υδρολύσιμες τανίνες</b>		Υπάρχουν στο κόκκινο κρασί και στο chardonnay
<b>Συμπυκνωμένες τανίνες</b>		50 - 800 mg L <sup>-1</sup>
<b>Ανθοκυανίνες</b>		0 - 1000 mg L <sup>-1</sup>
<b>Αζωτούχες ενώσεις</b>	0,12	0,03
<b>Αμίνες</b>	0,07	0,1
<b>Αμμώνιο</b>	0,006	0,03
<b>Πρωτεΐνες</b>	0,005	0,01
<b>Βιολογικά υπολείμματα</b>	0,015	0,01
<b>Μέταλλα και άλατα</b>	0,4	0,3
<b>Ασβέστιο</b>	0,015	0,004 - 0,01
<b>Χλώριο</b>	0,01	0,005 - 0,02
<b>Μαγνήσιο</b>	0,015	0,004 - 0,012
<b>Φωσφορικό άλας</b>	0,03	0,0025 - 0,085
<b>Κάλιο</b>	0,2	0,06 - 0,12
<b>Νάτριο</b>	ίχνη	0,004
<b>Θειικό άλας</b>	0,02	0,07 - 0,3



## 1.2. Σημαντικά συστατικά του οίνου

Η χημεία του οίνου είναι μια σύνθετη και αρκετά σημαντική πτυχή της οινολογίας. Το κρασί περιέχει μια ποικιλία συστατικών που συνεργάζονται για να δώσουν τα χαρακτηριστικά του σε ό,τι αφορά το άρωμα, τη γεύση και τη δομή του. Στα πιο βασικά συστατικά του οίνου συγκαταλέγονται η αιθανόλη, οι φαινολικές ενώσεις, τα οξέα και τα πτητικά χαρακτηριστικά (Jackson 2008).

### 1.2.1 Αιθανόλη

Το κρασί αποτελείται από δύο κύρια συστατικά, το νερό (γενικά πάνω από 80%) και την αιθανόλη (συνήθως πάνω από 9%) (Jackson 2008). Η αιθανόλη, το δεύτερο σημαντικό συστατικό του κρασιού, παράγεται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης μαζί με άλλα προϊόντα (Πίνακας 3). Η αιθανόλη στο κρασί είναι η βασική αλκοόλη (Jackson 2008) που παράγεται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης (Ribereau-Gayon et al. 2006b). Από την άλλη πλευρά, η αιθανόλη μπορεί επίσης να παραχθεί από τα κύτταρα σταφυλιού κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης σε μικρές ποσότητες (Jackson 2008, Ribereau-Gayon et al. 2006b).

Τα τελευταία χρόνια το επίπεδο αιθανόλης στα κρασιά έχει αυξηθεί λόγω διαφόρων παραγόντων. Ειδικότερα, ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία με τις αυξανόμενες θερμοκρασίες λόγω υπερθέρμανσης του πλανήτη. Πιο συγκεκριμένα, ανεξάρτητα από το γεγονός ότι σε συγκεκριμένα θερμά κλίματα μπορούν να παραχθούν εξαιρετικά κρασιά, τα θερμά κλίματα μπορούν να οδηγήσουν σε σταφύλια με υψηλότερη συγκέντρωση σακχάρων οδηγώντας σε κρασί με υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης άνω του 15% v/v (Godden 2000). Εκτός από την επίδρασή τους στην τελική συγκέντρωση αιθανόλης, οι υψηλές θερμοκρασίες κατά την ωρίμανση των σταφυλιών μπορούν να διεγείρουν την ταχύτερη ωρίμανση του πολτού και να αυξήσουν

τα συνολικά διαλυτά στερεά και το pH ενώ παράλληλα μπορούν να επηρεάσουν τη συγκέντρωση των φαινολικών και το αρωματικό προφίλ του σταφυλιού, οδηγώντας σε κρασιά που συχνά δεν είναι καλά ισορροπημένα (Novello and de Palma 2013).

Η συγκέντρωση της αιθανόλης, όμως, είναι σημαντική για διάφορους λόγους και κυρίως μπορεί να επηρεάσει, σε μεγαλύτερο βαθμό από άλλους παράγοντες, όπως π.χ. το pH, τα χαρακτηριστικά του οίνου (Baca-Bocanegra et al. 2022). Πιο συγκεκριμένα, η αιθανόλη φαίνεται πως είναι απαραίτητη για την ωρίμανση, τη σταθερότητα και τις οργανοληπτικές ιδιότητες του κρασιού (Jackson, 2008). Η ποσότητα της αιθανόλης επηρεάζει τον αλκοολικό βαθμό του κρασιού και συμβάλλει στην αίσθηση της ζέστης κατά την κατανάλωση (Robinson et al. 2012). Η ανάπτυξη μικροοργανισμών περιορίζεται με την αυξανόμενη περιεκτικότητα σε αιθανόλη κατά τη ζύμωση. Η αιθανόλη επηρεάζει τους τύπους και τις ποσότητες των αρωματικών συστατικών επηρεάζοντας τη μεταβολική δράση των ζυμομυκήτων. Η αιθανόλη στο κρασί παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην δημιουργία αρωματικών και χρωστικών ενώσεων. Η παρουσία αιθανόλης σε συνδυασμό με τα σάκχαρα, οξέα και φαινόλες (ειδικά τις ταννίνες) καθορίζει την ισορροπία του κρασιού (Jackson 2008). Η υψηλή περιεκτικότητα σε αιθανόλη προσφέρει επίσης σημαντικά πλεονεκτήματα. Για παράδειγμα, οι υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης μπορούν να δημιουργήσουν ορισμένες αρωματικές πτητικές ενώσεις. Η αιθανόλη μπορεί να δώσει «σώμα» και να αυξήσει το ιξώδες ενός κρασιού, αλλά δίνει αίσθηση καψίματος σε υψηλότερες συγκεντρώσεις επίσης (Gawel et al. 2007). Επιπλέον, ενισχύει την πικρότητα στο κρασί ενώ μειώνει τη στυπτικότητα των ταννινών (Ribereau-Gayon et al. 2006b). Από την πλευρά των καταναλωτών, η υψηλή περιεκτικότητα σε αιθανόλη θεωρείται ότι έχει αρνητική επίδραση, καθώς έχει αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και δεν εκτιμάται από τη μεγάλη πλειοψηφία των καταναλωτών (Ozturk and Anli 2014).

**Πίνακας 2:** Προϊόντα αλκοολικής ζύμωσης (Bordiga 2016)

Προϊόν	Θεωρητικές συγκεντρώσεις (% w/w)	Βιομηχανική ζύμωση (% w/w)	Οινοποιήσεις μικρής παραγωγής (% w/w)
Αιθανόλη	51,1	48,4	47,86
CO <sub>2</sub>	48,9	46,5	47,02
Οξική αλδεΐδη		0,08	0,01
Οξικό οξύ		0,25	0,35
Γλυκερόλη		3,6	2,99
Γαλακτικό οξύ		0,2	0,20
Ηλεκτρικό οξύ		0,7	0,045
Υψηλότερες αλκοόλες		0,33	0,1
Μάζα ζύμης (ξηρό βάρος)		1,2	0,55

### 1.2.2 Φαινολικές ενώσεις - Φλαβονοειδή: Φλαβανο-3-όλες

Οι φαινολικές ενώσεις διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των σταφυλιών και των οίνων (Rodriguez et al. 2006; Butkhup et al. 2010). Διακρίνονται σε δύο ομάδες, στα μη φλαβονοειδή και στα φλαβονοειδή. Στα φλαβονοειδή, μία από τις σημαντικότερες ομάδες δευτερογενών μεταβολιτών και βιοδραστικών ενώσεων των φυτών (Kim et al. 2003), ανήκουν οι ανθοκυανίνες, φλαβανο-3-όλες και φλαβονόλες (Rodriguez et al. 2006; Butkhup et al. 2010) και συγκεκριμένα οι: Φλαβόνες

(λουτεϊνίνη, απιγενίνη, τανερριτίνη), Φλαβονόλες (κερσετίνη, καφεφερόλη, μυριστίνη, ισοραμετίνη, ραc υποδόλη), Φλαβανόνες (εστερετίνη, ναρινινενίνη, εριωδικυτόλη), Φλαβανο- 3-όλες: κατεχίνες και επικικατίνες, Ισοφλαβόνες (γενιστίνη), Ανθοκυανιδίνες (κυανιδίνη, δελφινιδίνη, μαλβιδίνη, πελαργονιδίνη, πεονιδίνη, πετουουνιδίνη). Μέχρι σήμερα έχουν απομονωθεί και αναγνωριστεί περίπου 6000 φλαβονοειδείς ενώσεις και πολλές είναι κοινές στα ανώτερα φυτά (Tolonen et al. 2002, Austin and Noel 2003).

Οι φλαβανο-3-όλες αποτελούν ένα μεγάλο σημαντικό υποσύνολο των φαινολικών συστατικών του κρασιού (Rodriguez et al. 2006; Butkhup et al. 2010). Αυτά τα συστατικά περιέχουν ανθοκυάνια και ανθοκυανικές ενώσεις, οι οποίες προσδίδουν το χρώμα στο κρασί, κυρίως στα κόκκινα και τα ροζέ. Επιπλέον, οι ενώσεις αυτές συμβάλλουν στην πολυπλοκότητα και την ποικιλία των αρωμάτων, προσφέροντας νέτες φρούτων και λουλουδιών ενώ είναι εκείνες που ευθύνονται κυρίως για τη στυπτικότητα, την πικρία και τη δομή των οίνων (Singleton and Essau 1969; Gawel 1998).

### **1.2.3 Οξέα: Τρυγικό Οξύ**

Το τρυγικό οξύ είναι ένα δευτερογενές προϊόν από το μεταβολισμό των σακχάρων και αποτελεί ένα από τα δύο κύρια οξέα μαζί με το μηλικό οξύ που περιέχονται στο κρασί. (Ribéreau-Gayon et al. 2006a; Jackson 2008). Είναι υπεύθυνο για την οργανοληπτική ποιότητα του οίνου, ιδιαίτερα τη στυπτικότητα και την πικρή γεύση (Picariello et al. 2019), συμβάλλοντας στην ισορροπία της οξύτητας, μειώνοντας το pH (Fontoin et al. 2008; Zhao et al. 2023), ενώ διατηρεί και το φρέσκο χαρακτήρα του (Ribéreau-Gayon et al. 2006a; Jackson 2008). Ωστόσο, η υπερβολική παρουσία του τρυγικού οξέος μπορεί να οδηγήσει σε υπερβολική οξύτητα του οίνου (Ribéreau-Gayon et al. 2006a).

#### **1.2.4 Πτητικά συστατικά του οίνου**

Τα πτητικά συστατικά αποτελούν μια ποικιλία ενώσεων που εκπέμπουν άρωμα και σχετίζονται με συγκεκριμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου, επηρεάζοντας και καθορίζοντας ως κύριοι παράγοντες την οσμή του (Chen and Darriet 2021). Έχουν αναγνωριστεί εκατοντάδες από τις πτητικές ενώσεις του οίνου και μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται αιθέρια έλαια, αλδεύδες, κετόνες, εστέρες, τερπένια, και λακτόνες σε συγκεντρώσεις από λίγα ng/L έως εκατοντάδες mg/L (Tang et al. 2019). Τα πτητικά συστατικά αυτά προέρχονται είτε απευθείας από τα φυτικά συστατικά των σταφυλιών είτε από τη διαδικασία ζύμωσης, διατήρησης και παλαίωσης του κρασιού (Waterhouse 2002; (Gonzalez-Barreiro et al. 2015). Όσο για ένα νεαρό κρασί, όμως, η σύνθεση και η περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις μπορεί να εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό και από την ποικιλία και τον αμπελώνα (Luzzini et al. 2021; Wei et al. 2019; Zhang et al. 2020; Zhang et al. 2023).

### **1.3. Ο ρητινίτης οίνος**

#### **1.3.1 Ορισμός και ιστορία**

Ο ρητινίτης οίνος, γνωστός και ως ρετσίνα, παράγεται στην Ελλάδα εδώ και 24 αιώνες (Λαζαράκης 2005). Στα αρχαία χρόνια, γινόταν προσθήκη ρητίνης για συντήρηση και απόκρυψη δυσάρεστων οργανοληπτικών χαρακτήρων των κακής ποιότητας οίνων. Παρόλο που χρησιμοποιείται από αιώνες, ο ρητινίτης οίνος πρόσφατα έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον για την παραγωγή υψηλής ποιότητας προϊόντων. Η προσθήκη ρητίνης θεωρείται ότι προσδίδει μια ιδιαίτερη γεύση στον οίνο και ταυτόχρονα προστατεύει ορισμένα συστατικά από δυνητική οξείδωση (Σουφλερός 1997).

Η παραγωγή του ρητινίτη οίνου ακολουθεί την κλασική λευκή οινοποίηση, αλλά με την προσθήκη ρητίνης, είτε πριν είτε κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (ΦΕΚ 157/12.07.1979, ΠΔ 514/79, άρθρο 4). Πρέπει να σημειωθεί ότι η προσθήκη ρητίνης είναι σε ποσότητα αρκετά χαμηλότερη από το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο (Λαζαράκης 2005). Οι ποικιλίες Σαββατιανό και Ροδίτης χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή του ρητινίτη οίνου, αποτελώντας περίπου το 85% των ποικιλιών (Σουφλερός 1997).

### **1.3.2 Η Χαλέπιος πεύκη και η ρητίνη**

Η χαλέπιος πεύκη [*Pinus halepensis* Mill (Pinales: Pinaceae)] είναι ένα αιθαλές κωνοφόρο δέντρο, από τα πιο σημαντικά δασοπονικά είδη οικολογικά, οικονομικά και αισθητικά, και αποτελεί το κυριότερο ρητινοπαραγωγό είδος στη χώρα μας παράγοντας ρητίνη σε σημαντικές ποσότητες (Φιλίππου 1986). Η χαλέπιος αποτελεί το κύριο είδος για συλλογή ρητίνης στη Μεσόγειο και την Ελλάδα με μέσο όρο παραγωγής ρητίνης ανά δέντρο το έτος τα 3 Kg έως και τα 10 Kg ή και παραπάνω. Η στροφή σε φθηνότερες τεχνητές ρητίνες μείωσε σημαντικά τη ζήτηση της φυσικής ρητίνης, όμως, φαίνεται πως το ενδιαφέρον γι' αυτήν ήρθε και πάλι στο προσκήνιο με εκείνη να εμφανίζεται ως φυσικό υλικό πλήρως βιοδιασπώμενο, με φαρμακευτικές και καλλυντικές ιδιότητες (Χριστοδούλου 2012) και ως βελτιωτικό καυσίμων (Tsanaktsidis et al. 2014).

Εξ ορισμού, η ρητίνη είναι ένα παχύρρευστο, άχρωμο υγρό που εκκρίνεται από ορισμένα είδη κωνοφόρων δέντρων, κυρίως πεύκων, όταν πληγωθούν από διάφορες αιτίες π.χ. άνεμο, φωτιά, κεραυνό ή κ.ά., θέτοντας στο σημείο τραυματισμού ένα εμπόδιο, έναντι σε προσβολές από υγρασία, σήψη, αποξήρανση του ιστού και επίθεση εντόμων και παθογόνων (Smith 1966; Shain 1967 ; Shrimpton 1973 ; Reid et al. 1987).

Από χημικής πλευράς, η ρητίνη είναι ένα μίγμα ρητινικών οξέων (κολοφωνίου) και πτητικού ελαίου (τερεβινθελαίου).

Η συλλογή της ρητίνης γίνεται κατά τη χρονική περίοδο μεταξύ Απριλίου (ή τέλος Μαρτίου) και Νοεμβρίου, κατά την αυξητική δηλαδή περίοδο του δέντρου. Δύο είναι οι βασικές μέθοδοι συλλογής της ρητίνης, η πελέκηση και η αποφλοιώση και επίταση με διάλυμα ή πάστα θεικού οξέος. Στην πρώτη περίπτωση, γίνεται πελέκηση και τομή των ρητινοφόρων αγωγών μέσα στο ξύλο, ενώ στη δεύτερη δημιουργείται στον κορμό του δέντρου μια εντομή πλάτους περίπου 16cm και ύψους περίπου 8cm, το λεγόμενο «μέτωπο». Το σημείο αυτό αποφλοιώνεται και πάνω στη επιφάνεια του συνήθως γίνεται επάλειψη πάστας θεικού οξέος, το οποίο λειτουργεί ως ερεθιστικό, καίγοντας την επιφάνεια του αποφλοιωμένου ξύλου, με συνέπεια να ανοίγουν οι ρητινοφόροι αγωγοί και έτσι η εκροή την ρητίνης να διαρκεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (Τσουμής 1969).

Οι παράγοντες που μπορεί να επηρεάζουν την παραγωγή της ρητίνης ποικίλλουν. Υπάρχουν αναφορές που στοχοποιούν τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, την απομάκρυνση της υποβλάστησης καθώς και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του δέντρου (Papaioannou and Megalophonos 1966). Μεταξύ των μορφολογικών χαρακτηριστικών που μπορεί να επηρεάζουν την παραγωγή της ρητίνης αναφέρονται το μέγεθος των αξονικών ρητινοφόρων αγωγών και ο αριθμός τους ανά τετραγωνική ίντσα, το πόσο παχύρευστη είναι η ρητίνη και η πίεση εκκρίσεώς της εντός του δέντρου (Schormeyer 1953), καθώς και η διάμετρος του κορμού (Μουλαλής 1981; Hodges 1981). Επιπλέον, εξετάστηκε το ενδεχόμενο η παραγωγή της ρητίνης στα διάφορα είδη πεύκης να είναι ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα κληρονομήσιμο και επιβεβαιώθηκε σε μεγάλο βαθμό (Dorman 1947; Mergen et al. 1955; Chundnoff 1962; Squillace and Fisher 1966; Wright 1976).

### 1.3.3 Νομοθεσία

Όσον αφορά τη νομοθεσία για τον ρητινίτη οίνο, ο όρος "Ρετσίνα" αφορά αποκλειστικά τον οίνο που παράγεται στην Ελλάδα από γλεύκος σταφυλιών επεξεργασμένο με ρητίνη Πεύκης Χαλεπίου. Η προσθήκη αυτής της ρητίνης επιτρέπεται μόνο για την παραγωγή του οίνου "Ρετσίνα" υπό τους όρους της ισχύουσας ελληνικής νομοθεσίας (Παράρτημα IV του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 479/2008). Σύμφωνα με την ισχύουσα ελληνική νομοθεσία (ΦΕΚ 157/12.07.1979, ΠΔ 514/79, άρθρο 1), η ονομασία «Ρετσίνα» ή «Ρητινίτης οίνος» αναφέρεται αυτής λευκούς και ροζέ ξηρούς οίνους που παράγονται μόνο στην Ελλάδα και περιέχουν προσθήκη ρητίνης πεύκης Χαλεπίου (*Pinus Halepensis*). Η προσθήκη της ρητίνης, πριν την έναρξη της ζύμωσης ή κατά τη διάρκεια αυτής, δεν μπορεί να υπερβαίνει συγκεκριμένα όρια σε ποσότητα (ΦΕΚ 157/12.07.1979, ΠΔ 514/79, άρθρο 4). Ορίζονται επίσης ακριβείς παράμετροι για την ποιότητα του παραγόμενου ρητινίτη οίνου, όπως ο αλκοολικός τίτλος και η ολική οξύτητα.

Συγκεκριμένα, το έτος 2002 εγκρίθηκαν επιπλέον ενδείξεις για τον ρητινίτη οίνο, όπως η "Ρετσίνα" (*retsina*), η "Ρετσίνα Νεαρή Ή Φρέσκια" (*Retsina neuve*) και η "Ρετσίνα Βαρελίσια" (*Retsina en futs*). Οι δύο τελευταίες ενδείξεις πρέπει να συνοδεύονται από την επωνυμία της περιοχής παραγωγής τους. Επιπλέον, η ένδειξη πρέπει να είναι γραμμένη με γράμματα ίδιου τύπου, διαστάσεων και χρώματος, και να συνοδεύεται υποχρεωτικά από την ένδειξη "Ονομασία κατά Παράδοση Ρετσίνα" (ΠΔ 514/79). Τα προϊόντα με τις ενδείξεις αυτές χαρακτηρίζονται ως "Ρετσίνα" και μπορούν να ταξινομηθούν ως επιτραπέζιοι οίνοι με γεωγραφική ένδειξη [(ΕΚ) αριθ. 1493/1999 (πλέον αριθ. 479/2008) και (ΕΚ) αριθ. 316/2004], υπό τους περιορισμούς που ορίζονται στη νομοθεσία (ΠΔ 514/79)



#### 1.4. Σκοπός

Όπως προαναφέρθηκε, το κρασί είναι ένα από τα αρχαιότερα και ίσως το πιο διαδεδομένο οινοπνευματώδες ποτό ανά τον κόσμο (McGovern et al. 2000). Η πολυτιμότητα του κρασιού και η πολυποίκιλη χρήση του δημιούργησαν την ανάγκη για τη διατήρησή του, με τους αρχαίους Έλληνες να ακολουθούν την πρακτική της σφράγισης των αμφορέων με ρετσίνι από πεύκα (Sprague de Camp 1993). Με την πάροδο του χρόνου υπήρχε έκχυση ουσιών ρετσινιού στο κρασί, γεγονός που συνέβαλε στην αλλαγή της γεύσης του κρασιού. Η μοναδική επίγευση που έδιναν οι ουσίες της ρητίνης ώθησαν τους αρχαίους Έλληνες στην συστηματική χρήση της στην οινοποίηση (Σουφλερός 1997). Η συνεχής χρήση της ρητίνης Πεύκης οδήγησε σταδιακά στη δημιουργία ενός διαφορετικού είδους οίνου του γνωστού έως και σήμερα ρητινίτη οίνου ή αλλιώς ρετσίνας. Σήμερα για τη δημιουργία οίνου ρετσίνας χρησιμοποιείται ρητίνη Χαλεπίου πεύκου. (Παράρτημα IV του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 479/2008; ΦΕΚ 157/12.07.1979, ΠΔ 514/79). Σύγχρονες αναλύσεις έχουν αναδείξει ότι η χρήση ρητίνης Χαλέπιου έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία πλήθους ουσιών (Νάτση 2018), οι οποίες προσδιορίζουν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του κρασιού, αναφορικά με το άρωμα του, τη γεύση του αλλά και την δομή του (Σουφλερός 1997), ενώ έχει αναδειχθεί ότι όντως πολλές από αυτές τις ουσίες έχουν ευεργετικές για τον άνθρωπο ιδιότητες (Χριστοδούλου 2012). Ωστόσο, η μελέτες στην συνολική επίδραση της προσθήκης ρητίνης στον οίνο είναι περιορισμένες. Σκοπός, λοιπόν, της παρούσας εργασίας είναι να προσδιοριστούν και να καταγραφούν αφενός οι ουσίες που εκχυλίζονται από τη ρητίνη Χαλεπίου πεύκης, αφετέρου να προσδιοριστούν οι ιδιότητες που αυτές προσδίδουν στον οίνο, καθώς και να αξιολογηθούν συνολικά η σύσταση και τα χαρακτηριστικά του.

## **2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ**

### **2.1 Δείγματα οίνου και προετοιμασία**

Στην παρούσα εργασία αξιολογήθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα οίνου Α, Β και Μ. Για τις ανάγκες του πειραματισμού παρασκευάστηκαν model wines. Για τα model wines, στα δείγματα οίνου έγινε προσθήκη απιονισμένου νερού και αιθανόλης έως ότου φτάσουν σε αλκοολικό τίτλο 12% v/v. Στη συνέχεια, έγινε προσθήκη τρυγικού οξέος ίση με 5 g/L, ενώ ακολούθησε προσθήκη NaOH για σταθεροποίηση του pH στο 3,5. Έπειτα, έγινε προσθήκη ρητίνης στα model wines Α και Β, διαφορετικού είδους για κάθε model wine, σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις για κάθε δείγμα: 0,5 g/L, 1 g/L και 2 g/L, ενώ στο model wine- μάρτυρα η προσθήκη ρητίνης ήταν μηδενική. Έτσι διαμορφώθηκαν τα εξής δείγματα οίνου:

A0,5: δείγμα οίνου με προσθήκη ρητίνης 0,5 g/L

A1: δείγμα οίνου με προσθήκη ρητίνης 1 g/L A2:

δείγμα οίνου με προσθήκη ρητίνης 2 g/L B0,5:

δείγμα οίνου με προσθήκη ρητίνης 0,5 g/L B1:

δείγμα οίνου με προσθήκη ρητίνης 1 g/L B2: δείγμα

οίνου με προσθήκη ρητίνης 2 g/L

M: δείγμα οίνου με προσθήκη ρητίνης 0 g/L (Μάρτυρας)

### **2.2 Αντιδραστήρια**

Για τις πειραματικές αναλύσεις της μελέτης χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια: το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, το ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), το γαλλικό οξύ, το αντιδραστήριο DPPH, το αντιδραστήριο Trolox και αιθανόλη ( $\geq 99,8\%$ ). Η προμήθεια των αντιδραστηρίων έγινε από την εταιρεία Sigma – Aldrich (Darmstadt, Germany).

## 2.3 Όργανα

Για τη μέτρηση των απορροφήσεων ορισμένων ακτινοβολιών του ηλιακού φάσματος χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο UPLAB UV – VIS spectrophotometer της STEROGLOSS Company (STEROGLOSS S.r.l. Strada Romano di Sopra, 2/C 06132 San Marino in Campo – Perugia, Italy).

## 2.4 Πειραματική διαδικασία

### 2.4.1 Απορρόφηση στα 420nm και δείκτης καστάνωσης

Για την μέτρηση της απορρόφησης κάθε δείγματος οίνου στα 420 nm, τα δείγματα τοποθετούνταν στο υδατόλουτρο με την ημέρα έναρξης της διαδικασίας να ορίζεται ως ημέρα 0. Τα δείγματα αποσύρονταν κάθε 24 ώρες από το υδατόλουτρο και παρέμεναν σε θερμοκρασία χώρου για μία ώρα. Έπειτα, ποσότητα κάθε δείγματος τοποθετούταν σε γυάλινη κυψελίδα (μήκους οπτικής διαδρομής 1 cm) και στη συνέχεια στο φασματοφωτόμετρο, όπου και καταγραφόταν η απορρόφηση στα 420 nm. Η πειραματική αυτή διαδικασία για κάθε δείγμα οίνου επαναλήφθηκε κάθε μέρα και διήρκησε συνολικά 12 ημέρες, με το τεστ επιταχυνόμενης οξείδωσης να πραγματοποιείται στους 55 °C.

Για την εκτίμηση του χρώματος κάθε δείγματος οίνου η μεταβολή του χρώματος υπολογίστηκε ως ποσοστό (%) ως εξής:

$$\% \Delta A_{420} = 100 * \{(A_{420}^{d12} - A_{420}^{d0}) / A_{420}^{d0}\}, \quad (1)$$

όπου  $A_{420}^{d0}$  η αρχική μέτρηση απορρόφησης την ημέρα 0. Ποσοστά μεταβολών >70% σηματοδοτούν πιθανότητα καστάνωσης (Κοτσερίδης, Καλλίθρακα & Προξενιά, 2017).

Γενικά, η οξειδωσιμότητα κάθε δείγματος εκτιμάται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα με τις ημέρες επώασης να αντιστοιχίζονται με τις ημέρες απορροφήσεως σε ένα σύστημα αξόνων. Έτσι προκύπτει μια πρότυπη καμπύλη μεταβολής της απορρόφησης στα 420 nm. Η γραμμή τάσης που δημιουργείται περιγράφεται από την εξίσωση της μορφής:

$$A_{420} = A_{420}^0 + kt, \quad (2)$$

όπου  $A_{420}$ : η μεταβολή του χρώματος στον οίνο  $\Delta A_{420}$  από (1),  $k$ : ο συντελεστής του ρυθμού μεταβολής του χρώματος και  $t$ : το χρονικό διάστημα.

Από την πρότυπη ευθεία και τις παραπάνω σχέσεις (1) και (2) υπολογίστηκε ο συντελεστής  $k$ , ο οποίος και υποδηλώνει την ταχύτητα μεταβολής του χρώματος στα 420 nm για κάθε δείγμα. Επίσης, λήφθηκε υπόψη ότι όσο μικρότερη είναι η τιμή του συντελεστή  $k$  τόσο πιο αργή είναι και η εμφάνιση καφέ αποχρώσεων οξείδωσης του οίνου (Κοτσερίδης, Καλλίθρακα & Προξενιά, 2017).

#### 2.4.2 Δείκτης φαινολικών ουσιών (ΔΦΟ)

Τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν, αρχικά, για 5 λεπτά στα 4000 rpm. Στη συνέχεια, 1 ml κάθε δείγματος μεταφέρθηκε μέσω σιφωνίου σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml και αραιώθηκε με απιονισμένο νερό (έως τη χαραγή). Έπειτα, ποσότητα κάθε αραιωμένου δείγματος μεταφέρθηκε σε κυψελίδες χαλαζία (μήκους οπτικής διαδρομής 1 cm) και μετρήθηκε η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 280 nm (Κοτσερίδης & Προξενιά, 2020). Ο ΔΦΟ υπολογίστηκε από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta\Phi\text{O} = \text{OD} * \text{Αραιώση δείγματος}, \quad (3)$$

όπου OD: η ένδειξη του φασματοφωτόμετρου.

### 2.4.3 Ολικά φαινολικά συστατικά – Μέθοδος Folin-Ciocalteu

Στην παρούσα μέθοδο βασική προϋπόθεση ήταν αρχικά η αντιστοίχιση των συγκεντρώσεων πρότυπων διαλυμάτων γαλλικού οξέος με τις απορροφήσεις τους στα 765 nm με σκοπό την κατασκευή μιας πρότυπης καμπύλης αναφοράς. Τα πρότυπα διαλύματα ήταν αποτέλεσμα αραιώσεων αρχικού πρότυπου διαλύματος γαλλικού οξέος συγκέντρωσης 1g/L. Ειδικότερα, από το αρχικό πρότυπο διάλυμα γαλλικού οξέος πάρθηκαν 100, 200, 400, 800, 1200 και 1600  $\mu\text{L}$  τα οποία έπειτα αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό ποσότητας 1900, 1800, 600, 1200, 800 και 400  $\mu\text{L}$  , αντίστοιχα, σε Eppendorf των 2 ml. Στη συνέχεια, σε δοκιμαστικούς σωλήνες προστέθηκαν 2 ml απιονισμένου νερού, 250  $\mu\text{L}$  αντιδραστηρίου Folin, 750  $\mu\text{L}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  20%, 1950  $\mu\text{L}$  απιονισμένου νερού και 50  $\mu\text{L}$  κάθε πρότυπου διαλύματος (με διαφορετικό δοκιμαστικό σωλήνα να χρησιμοποιείται για κάθε πρότυπο διάλυμα συγκεκριμένης συγκέντρωσης).

Ακολούθησε ανάδευση των δοκιμαστικών σωλήνων σε αναδευτήρα (τύπου Vortex) και παραμονή σε ηρεμία σε θερμοκρασία χώρου για 30 λεπτά για να αναπτυχθεί και να σταθεροποιηθεί το χρώμα της αντίδρασης με σκοπό να πραγματοποιηθεί τελικά η μέτρηση της απορρόφησης των πρότυπων διαλυμάτων στα 765 nm (σε κυψελίδα 1 cm). Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων αντιστοιχήθηκαν με τις απορροφήσεις τους και κατασκευάστηκε η πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα δείγματα οίνου (προσθήκη 50  $\mu\text{L}$  δείγματος οίνου αντί πρότυπου διαλύματος). Για τον μάρτυρα της μεθόδου ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία μόνο που στη θέση του οίνου χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό. Οι τιμές που ελήφθησαν από τις απορροφήσεις των δειγμάτων αντιστοιχήθηκαν στο διάγραμμα με την πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Από την ευθεία της μορφής  $y=ax+\beta$  που την περιγράφει υπολογίστηκε η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών σε ισοδύναμα

γαλλικού οξέος (GAE).

#### 2.4.4 Αντιοξειδωτική ικανότητα – Μέθοδος DPPH

Αρχικά, έγινε παρασκευή πρότυπου διαλύματος Trolox συγκέντρωσης 2mM σε αιθανόλη. Έπειτα, δημιουργήθηκαν οι συγκεντρώσεις 0, 0,08, 0,16, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80 και 1,00 mM σε Eppendorf μετά από προσθήκη 0, 40, 80, 100, 200, 300, 400 και 500  $\mu\text{L}$  πρότυπου διαλύματος Trolox και 1000, 960, 920, 900, 800, 700, 600 και 500  $\mu\text{L}$  αιθανόλης, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, έγινε μεταφορά κάθε συγκέντρωσης σε πλαστική κυβέτα φωτομέτρου και μετρήθηκε η απορρόφηση στα 515 nm με την μέτρηση να επαναλαμβάνεται 2<sup>η</sup> φορά μισή ώρα αργότερα στο ίδιο μήκος κύματος. Με τον τρόπο αυτό έγινε υπολογισμός της ποσοστιαίας διαφοράς (% $\Delta A_{515}$ ) των δύο απορροφήσεων για κάθε συγκέντρωση, ως εξής:

$$\% \Delta A_{515} = \{ \{ A_{515}(t=0) - A_{515}(t=30) \} / A_{515}(t=0) \} * 100, \quad (4)$$

όπου  $A_{515}(t=x)$ : η απορρόφηση του δείγματος στα 515 nm τη χρονική στιγμή  $t=x$ . Αντιστοιχίζοντας τις πρότυπες συγκεντρώσεις με τις απορροφήσεις % $\Delta A_{515}$  κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς και από την ευθεία που την περιγράφει υπολογίστηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα του δείγματος σε ισοδύναμα Trolox ή TEAC. Πραγματοποιήθηκε αραιώση των δειγμάτων 1:3 με απιονισμένο νερό και ακολούθησε προσθήκη διαλύματος DPPH. Οι απορροφήσεις τους μετρήθηκαν 2 φορές στο φωτόμετρο στα 515 nm, τη στιγμή εκείνη καθώς και έπειτα από μισή ώρα. Από τις ενδείξεις που ελήφθησαν έγινε υπολογισμός της ποσοστιαίας διαφοράς των απορροφήσεων (% $\Delta A_{515}$ ) σύμφωνα με την (4).

#### 2.4.5 Αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας (GC-MS)

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση των δειγμάτων με το GCMS-QP2010 ULTRA της

εταιρείας SHIMADZU. Χρησιμοποιήθηκε στήλη με τα εξής χαρακτηριστικά: Name: MEGA-5HT Thickness: 0.25  $\mu\text{m}$ , Length: 30.0 m Diameter: 0.25mm. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το πρόγραμμα GCMS Solution Version 4.30 της SHIMADZU Corporation. Έγινε ημιοσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων σε σύγκριση με το εσωτερικό πρότυπο (3-octanol).

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν δείγματα δύο διαφορετικών οίνων με διαφορετικές συγκεντρώσεις ρετσινιού (Α και Β) και παρατηρήθηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές, τόσο ως προς το μάρτυρα (Μ) όσο και μεταξύ τους. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων όπως αυτά διαμορφώθηκαν, έπειτα από την κλιμακούμενη 1-5 ποιοτική αξιολόγησή τους. Ειδικότερα, διαφορές ως προς το μάρτυρα (Μ) παρατηρήθηκαν στη γενική οσμή, στα εσπεριδοειδή και στην ισορροπία των αρωμάτων των οίνων, χωρίς όμως σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο οίνων Α και Β. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα παρουσίασαν μιας μέτριας έντασης γενική οσμή με μέση βαθμολογία που κυμαίνεται από 2,7 έως 3,4, καθώς και μία μέση βαθμολογία 2,1 έως 2,9 όσον αφορά τα εσπεριδοειδή και μία μέση βαθμολογία στα επίπεδα ισορροπίας κυμαινόμενη από 2,4 έως 3,3, έναντι της χαμηλότερης μέσης βαθμολογίας (1,3, 1,1 και 1,1, αντίστοιχα) του μάρτυρα. Σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν και μεταξύ των δειγμάτων των οίνων ως προς την οσμή και το άρωμα της ρητίνης, τα βότανα, τα μπαχαρικά αλλά και την γενική εκτίμηση τους (Πίνακας 3). Πιο αναλυτικά, το δείγμα Β2 είχε την υψηλότερη μέση βαθμολογία σε οσμή ρητίνης (3,4) και βότανα (3,1) με τα υπόλοιπα δείγματα να κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα (2,5 έως 2,8 και 2,2 έως 2,8 για την οσμή ρητίνης και τα βότανα, αντίστοιχα). Σε κάθε περίπτωση, η μέση βαθμολογία των δειγμάτων των οίνων Α και Β ως προς την οσμή ρητίνης και τα βότανα ήταν στατιστικώς μεγαλύτερη από του μάρτυρα (Μ). Όσον αφορά το άρωμα της ρητίνης καθώς και τη γενική εκτίμηση των οίνων, την υψηλότερη μέση βαθμολογία συγκέντρωσε το δείγμα Α0,5 (3,5 και 3,4 για το άρωμα ρητίνης και τη γενική εκτίμηση, αντίστοιχα) ακολουθούμενο από το δείγμα Β1. Η μέση βαθμολογία των υπόλοιπων δειγμάτων κυμάνθηκε από 2,5 έως 3 ως προς το άρωμα της ρητίνης και από 2,3 έως 3,1 ως προς τη γενική εκτίμηση, τιμές



σε κάθε περίπτωση στατιστικώς μεγαλύτερες από του μάρτυρα (M). Το δείγμα B1 είχε την υψηλότερη μέση βαθμολογία (2,9) και στην περίπτωση των μπαχαρικών, με τα υπόλοιπα δείγματα, πλην του B2, να διαφέρουν επίσης από το μάρτυρα και να κυμαίνονται σε μέση βαθμολογία 2,2-2,5. Το δείγμα B2 στην αξιολόγηση των μπαχαρικών συγκέντρωσε τη χαμηλότερη βαθμολογία (1,9) και δεν διαφοροποιήθηκε από το μάρτυρα (M).

**Πίνακας 3:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά (γενική οσμή, οσμή ρητίνης, βότανα, εσπεριδοειδή, μπαχαρικά, ισορροπία και γενική εκτίμηση) των δειγμάτων οίνου έπειτα από ποιοτική αξιολόγηση τους σε κλίμακα 1-5. Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές αντιπροσωπεύουν μέσους όρους  $\pm$  τυπικό σφάλμα (SEM). Σε κάθε στήλη, μέσοι όροι που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα δε διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους ( $p < 0,05$ ).

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Γενική Οσμή	Οσμή ρητίνης	Άρωμα ρητίνης	Βότανα	Εσπεριδοειδή	Μπαχαρικά	Ισορροπία	Γενική Εκτίμηση
A0,5	3,1 $\pm$ 0,2 α	2,5 $\pm$ 0,2 β	3,5 $\pm$ 0,2 α	2,2 $\pm$ 0,3 β	2,8 $\pm$ 0,2 α	2,5 $\pm$ 0,2 αβ	3,3 $\pm$ 0,2 α	3,4 $\pm$ 0,2 α
A1	2,7 $\pm$ 0,2 α	2,5 $\pm$ 0,2 β	2,5 $\pm$ 0,2 β	2,4 $\pm$ 0,2 αβ	2,9 $\pm$ 0,2 α	2,2 $\pm$ 0,2 αβ	2,6 $\pm$ 0,2 α	2,8 $\pm$ 0,2 αβ
A2	3,2 $\pm$ 0,2 α	2,8 $\pm$ 0,2 αβ	2,9 $\pm$ 0,3 αβ	2,8 $\pm$ 0,1 αβ	2,7 $\pm$ 0,2 α	2,3 $\pm$ 0,2 αβ	3,1 $\pm$ 0,3 α	3,0 $\pm$ 0,3 αβ
B0,5	2,7 $\pm$ 0,3 α	2,5 $\pm$ 0,3 β	3,0 $\pm$ 0,2 αβ	2,3 $\pm$ 0,2 αβ	2,4 $\pm$ 0,2 α	2,5 $\pm$ 0,3 αβ	3,1 $\pm$ 0,2 α	3,1 $\pm$ 0,2 αβ
B1	3,4 $\pm$ 0,2 α	2,6 $\pm$ 0,2 αβ	3,1 $\pm$ 0,3 αβ	2,6 $\pm$ 0,2 αβ	2,8 $\pm$ 0,2 α	2,9 $\pm$ 0,3 α	2,9 $\pm$ 0,2 α	3,3 $\pm$ 0,2 α
B2	3,3 $\pm$ 0,3 α	3,4 $\pm$ 0,2 α	2,5 $\pm$ 0,2 β	3,1 $\pm$ 0,2 α	2,1 $\pm$ 0,2 α	1,9 $\pm$ 0,2 βγ	2,4 $\pm$ 0,2 α	2,3 $\pm$ 0,2 β
M	1,3 $\pm$ 0,1 β	1,1 $\pm$ 0,1 γ	1,1 $\pm$ 0,1 γ	1,3 $\pm$ 0,1 γ	1,1 $\pm$ 0,2 β	1,1 $\pm$ 0,1 γ	1,1 $\pm$ 0,1 β	1,1 $\pm$ 0,1 γ

Τα αποτελέσματα από την αξιολόγηση των ολικών φαινολικών συστατικών με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu, της αντιοξειδωτικής ικανότητας μέσω DPPH, του δείκτη φαινολικών ουσιών (ΔΦΟ) και του συντελεστή ρυθμού μεταβολής χρώματος browning (k) των δειγμάτων οίνου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Από τις αναλύσεις, το δείγμα B2 εμφάνισε την στατιστικώς υψηλότερη τιμή των 12,852 GAE mg/L όσον αφορά τα ολικά φαινολικά συστατικά, ακολουθούμενο από τα δείγματα A2 και B1 (7,265 και 6,204 GAE mg/L, αντίστοιχα). Ανάλογη ήταν η εικόνα των αποτελεσμάτων και στην περίπτωση του δείκτη φαινολικών ουσιών (ΔΦΟ) με τις υψηλότερες τιμές ΔΦΟ να εμφανίζονται από το δείγμα B2 (0,227) και ακολούθως από τα δείγματα A2 και B1 (0,125 και 0,137, αντίστοιχα). Και στις δύο περιπτώσεις, όμως, τόσο στα ολικά

φαινολικά συστατικά όσο και στο δείκτη φαινολικών ουσιών (ΔΦΟ) όλα τα δείγματα διέφεραν στατιστικώς σημαντικά από το μάρτυρα (M). Αντίθετα, τα αποτελέσματα των αναλύσεων της αντιοξειδωτικής ικανότητας (DPPH) και του συντελεστή του ρυθμού μεταβολής χρώματος browning (k) δεν υποδήλωσαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές με το μάρτυρα (M) ή μεταξύ των εξεταζόμενων δειγμάτων οίνου (A και B) (Πίνακας 4). Παρ' όλα αυτά, το δείγμα B2 φαίνεται να εμφάνισε σχετικά υψηλότερες τιμές DPPH (0,109 mM Trolox) και browning (k) [0,00140 k (day-1)], χωρίς όμως σημαντική διαφοροποίηση από τα υπόλοιπα δείγματα.

**Πίνακας 4:** Ολικά φαινολικά συστατικά [Folin (GAE mg/L)], αντιοξειδωτική ικανότητα [DPPH (mM Trolox)] δείκτης φαινολικών ουσιών (ΔΦΟ) και συντελεστής ρυθμού μεταβολής χρώματος browning (k) [k (day-1)] των δειγμάτων οίνου. Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές αντιπροσωπεύουν μέσους όρους ± τυπικό σφάλμα (SEM). Σε κάθε στήλη, μέσοι όροι που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα δε διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους ( $p < 0,05$ ). Όπου δεν υπάρχουν γράμματα δεν παρατηρήθηκαν διαφορές.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Folin (GAE mg/L)	DPPH (mM Trolox)	ΔΦΟ	Συντελεστής ρυθμού μεταβολής χρώματος browning (k) k (day-1)
A0,5	3,704 ± 0,840 β	0,066 ± 0,013	0,084 ± 0,024 β	0,00127
A1	5,750 ± 0,798 β	0,061 ± 0,010	0,028 ± 0,014 β	0,00065
A2	7,265 ± 0,723 αβ	0,101 ± 0,016	0,125 ± 0,020 αβ	0,00087
B0,5	4,954 ± 0,811 β	0,062 ± 0,009	0,070 ± 0,001 β	0,00102
B1	6,204 ± 3, 301 αβ	0,069 ± 0,009	0,137 ± 0,011 αβ	0,00125
B2	12,852 ± 1,581 α	0,109 ± 0,037	0,227 ± 0,070 α	0,00140
M	0,000 ± 0,000 γ	0,029 ± 0,000	0,000 ± 0,000 γ	0,00010

Τα πτητικά συστατικά όπως αυτά ανιχνεύτηκαν στα δείγματα οίνων με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας - φασματομετρίας μάζας (GC-MS) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Από την ανάλυση των δειγμάτων, στα δείγματα οίνων A και B εντοπίστηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις οι ουσίες α-πινένιο (A-pinene), λιμονένιο (D-limonene), α-τερπινεόλη (A-terpineol), α-κοπαένιο (A-copaen), β-καρυοφυλλένιο (B-caryophyllene) και α-μουρολένιο (A-muurolene), ενώ στο μάρτυρα (M) οι συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών ήταν μηδενικές. Ειδικότερα, η μεγαλύτερη

συγκέντρωση α-πινενίου εντοπίστηκε στο δείγμα A0,5 (0,494 g/L δείγματος οίνου) και η χαμηλότερη στο δείγμα A2 (0,265 g/L δείγματος οίνου). Για τα υπόλοιπα δείγματα η συγκέντρωση α-πινενίου κυμάνθηκε από 0,379 g/L δείγματος οίνου (B1) έως 0,479 g/L δείγματος οίνου (B0,5). Αντίστοιχα, η μεγαλύτερη συγκέντρωση β-καρυοφυλλενίου ανιχνεύτηκε στο δείγμα A2 (0,284 g/L δείγματος οίνου) με τα υπόλοιπα δείγματα να εμφανίζουν μία συγκέντρωση από 0,161 g/L δείγματος οίνου (B1) έως 0,214 g/L δείγματος οίνου (A1). Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα και στην περίπτωση του α-μουρολενίου όπου στο δείγμα B1 ανιχνεύτηκε η υψηλότερη τιμή (0,277 g/L δείγματος οίνου) με τη συγκέντρωσή της στα υπόλοιπα δείγματα να κυμαίνεται από 0,205 g/L δείγματος οίνου (A1) έως 0,252 g/L δείγματος οίνου (B2). Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις λιμονένιου, α-τερπινεόλης και α-κοπαένιου δεν παρατηρήθηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές (Πίνακας 5). Παρ'όλα αυτά, οι ουσίες αυτές κυμάνθηκαν σε παρόμοια επίπεδα για το λιμονένιο (0,055-0,108 g/L δείγματος οίνου) και την α-τερπινεόλη (0,026-0,104 g/L δείγματος οίνου) και σε χαμηλότερα επίπεδα για το α-κοπαένιο (0,005- 0,019 g/L δείγματος οίνου).

**Πίνακας 5:** Ποσοτική ανάλυση των πτητικών συστατικών που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα οίνου. Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές είναι εκφρασμένες g/L δείγματος οίνου και αντιπροσωπεύουν μέσους όρους  $\pm$  τυπικό σφάλμα (SEM). Σε κάθε στήλη, μέσοι όροι που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα δε διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους ( $p < 0,05$ ). Όπου δεν υπάρχουν γράμματα δεν παρατηρήθηκαν διαφορές.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	A-pinene	D-limonene	A-terpineol	A-copaen	B-caryophyllene	A-muurolene
A0,5	0,494 $\pm$ 0,029 $\alpha$	0,068 $\pm$ 0,032	0,026 $\pm$ 0,003	0,005 $\pm$ 0,000	0,193 $\pm$ 0,027 $\alpha\beta$	0,214 $\pm$ 0,092 $\alpha\beta$
A1	0,424 $\pm$ 0,023 $\alpha\beta$	0,088 $\pm$ 0,023	0,062 $\pm$ 0,002	0,009 $\pm$ 0,000	0,214 $\pm$ 0,012 $\alpha\beta$	0,205 $\pm$ 0,059 $\alpha\beta$
A2	0,265 $\pm$ 0,075 $\beta$	0,078 $\pm$ 0,008	0,104 $\pm$ 0,049	0,013 $\pm$ 0,006	0,284 $\pm$ 0,091 $\alpha$	0,211 $\pm$ 0,025 $\alpha\beta$
B0,5	0,479 $\pm$ 0,051 $\alpha\beta$	0,055 $\pm$ 0,020	0,024 $\pm$ 0,003	0,018 $\pm$ 0,004	0,205 $\pm$ 0,038 $\alpha\beta$	0,214 $\pm$ 0,033 $\alpha\beta$
B1	0,379 $\pm$ 0,033 $\alpha\beta$	0,085 $\pm$ 0,045	0,083 $\pm$ 0,015	0,019 $\pm$ 0,000	0,161 $\pm$ 0,015 $\alpha\beta$	0,277 $\pm$ 0,026 $\alpha$
B2	0,395 $\pm$ 0,020 $\alpha\beta$	0,108 $\pm$ 0,011	0,056 $\pm$ 0,003	0,014 $\pm$ 0,000	0,168 $\pm$ 0,007 $\alpha\beta$	0,252 $\pm$ 0,012 $\alpha\beta$
M	0,000 $\pm$ 0,000 $\gamma$	0,000 $\pm$ 0,000	0,000 $\pm$ 0,000	0,000 $\pm$ 0,000	0,000 $\pm$ 0,000 $\beta$	0,000 $\pm$ 0,000 $\beta$

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας φαίνεται πως η παρουσία της ρητίνης έχει επίδραση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των οίνων, γεγονός αναμενόμενο δεδομένου ότι ήδη από τους αρχαίους χρόνους η ρητίνη χρησιμοποιούνταν για την προσθήκη ιδιαίτερης γεύσης στον οίνο ακόμα και για την απόκρυψη δυσάρεστων οργανοληπτικών χαρακτήρων του (Σουφλερός 1997). Στην εργασία αυτή, τα δείγματα από τους οίνους Α και Β που περιείχαν ρητίνη βαθμολογήθηκαν οργανοληπτικώς διαφορετικά με υψηλότερη βαθμολογία (στην κλίμακα 1-5) συγκριτικά με το μάρτυρα (Μ), που δεν περιείχε ρητίνη και συγκέντρωσε σημαντικά χαμηλότερη βαθμολογία. Η διαφοροποίηση αυτή στην αξιολόγηση των οίνων ήταν αισθητή σε όλα τα επιμέρους ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, συμπεριλαμβανομένων της ισορροπίας και της γενικής εκτίμησής τους. Παρ' όλα αυτά, η επίδραση αυτή φαίνεται να σχετίζεται περισσότερο με την παρουσία ή όχι ρητίνης, καθώς και εν μέρει με την συγκέντρωση της στον οίνο για ορισμένα χαρακτηριστικά, και όχι με το είδος της ρητίνης. Κι αυτό διότι εκτός από τη διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων από το μάρτυρα, σημαντικές διαφορές υπήρξαν και στις περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση της ρητίνης ήταν είτε η υψηλότερη είτε η χαμηλότερη, ανεξαρτήτου εάν επρόκειτο για το δείγμα Α ή Β.

Εκτός από τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, η παρουσία της ρητίνης επηρεάζει και την περιεκτικότητα των οίνων σε φαινολικές ουσίες. Η εκτίμηση της συγκέντρωσής τους στον οίνο είναι απαραίτητη διότι οι φαινολικές ενώσεις ευθύνονται για την εμφάνιση καφετιάσματος σε περίπτωση οξείδωσης του. Σε εργασίες όπου πραγματοποιήθηκε προσθήκη ρητίνης σε δείγματα οίνου, εκείνα εμφάνισαν μεγαλύτερο βαθμό κίτρινων αποχρώσεων και καφετιάσματος (Κουτσούρης 2018; Pavon et al. 2021). Έτσι και στην παρούσα εργασία, στο μάρτυρα (Μ) (απουσία ρητίνης) τόσο τα ολικά φαινολικά συστατικά με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu όσο και ο δείκτης

φαινολικών ουσιών (ΔΦΟ) ήταν μηδενικά. Αντίθετα, στα δείγματα των οίνων Α και Β, όχι μόνο απαντήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν φαινολικές ουσίες, αλλά φάνηκε επιπλέον πως η συγκέντρωση της ρητίνης επηρέασε την παρουσία τους, με την αύξηση της συγκέντρωσης της ρητίνης να αυξάνει τα GAE mg/L σε ολικά φαινολικά συστατικά. Η συσχέτιση αυτή παρατηρήθηκε και στα δύο είδη οίνων Α και Β και φαίνεται πως είναι ανεξάρτητη από το είδος της ρητίνης του δείγματος Α ή Β, παρά τη μικρή διαφοροποίηση των δειγμάτων Β, τα οποία σε ολικά φαινολικά συστατικά και δείκτη φαινολικών ουσιών (ΔΦΟ) έδωσαν μεγαλύτερες τιμές, αλλά όχι στατιστικώς σημαντικές. Ωστόσο, επισημαίνεται ότι έχει αναφερθεί η περίπτωση της προσωρινής υπερεκτίμησης της περιεκτικότητας σε φαινολικά, ειδικά όσον αφορά τα ολικά φαινολικά συστατικά με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu, λόγω της πιθανής παρουσίας ορισμένων άλλων συστατικών στον οίνο, όπως π.χ. το ασκορβικό οξύ (Αϊδαρίνη 2017).

Αντίθετα, στην περίπτωση της αντιοξειδωτικής ικανότητας τα αποτελέσματα έδειξαν πως η παρουσία της ρητίνης δεν επηρεάζει την αντιοξειδωτική ικανότητα των οίνων παρά την ισχυρή παρουσία φαινολικών ενώσεων. Κι αυτό διότι η ύπαρξη φαινολικών ενώσεων στο οίνο προσφέρει συν τοις άλλοις αντιοξειδωτική προστασία προστατεύοντας τον από τη δυνητική οξείδωση (Σουφλερός 1997) και η προσθήκη ρητίνης ή ασκορβικού οξέος δεν επηρεάζει σημαντικά την αντιοξειδωτική του ικανότητα (Αϊδαρίνη 2017; Τσακίρης 2020). Έτσι και στην παρούσα εργασία, οι τιμές από την αξιολόγηση των οίνων με τη μέθοδο DPPH καθώς και οι τιμές του συντελεστή ρυθμού μεταβολής χρώματος browning (k) ήταν σε παρόμοια επίπεδα για όλα τα δείγματα οίνων, συμπεριλαμβανομένου του μάρτυρα (M), και δεν επηρεάστηκαν ούτε από τη συγκέντρωση και το είδος της ρητίνης του δείγματος Α ή Β, ούτε από την ίδια την παρουσία ή απουσία της ρητίνης στον οίνο.

Επιπλέον, η παρουσία της ρητίνης συσχετίζεται με την παρουσία πτητικών ουσιών

στους οίνους. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να εξηγηθεί και συνάδει με τα ευρήματα της παρούσας εργασίας με δεδομένο ότι η ρητίνη, ανεξαρτήτου προέλευσης, έχει ένα πλούσιο προφίλ σε πτητικές ενώσεις στο αιθέριο έλαιο του με κυρίαρχη το α-πινένιο (Νάτση 2018). Στο μάρτυρα (M) απουσία ρητίνης δεν απαντήθηκαν πτητικές ουσίες. Αντίθετα, στα δείγματα των οίνων A και B που περιείχαν ρητίνη ανιχνεύτηκαν διαφορετικές πτητικές ουσίες σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, άλλες σε υψηλότερες, όπως το α-πινένιο που κυριάρχησε, και άλλες σε πολύ χαμηλότερες, όπως το α-κοπαένιο. Παρ' όλα αυτά, το είδος ρητίνης του δείγματος A ή B και η συγκέντρωσή της δεν επηρέασαν τις συγκεντρώσεις των πτητικών ουσιών που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα.

Συνοψίζοντας, στην παρούσα μελέτη αναδείχθηκε η θετική επίδραση της ρητίνης πεύκης *Pinus halepensis* στο οργανοληπτικό προφίλ του οίνου, στην περιεκτικότητά του σε φαινολικά συστατικά, καθώς και στη διατήρηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας στην διάρκεια ζωής του οίνου. Διαπιστώθηκε, επίσης, πως η θετική επίδραση της ρητίνης σχετίζεται με την αυτούσια παρουσία της στον οίνο και έπειτα από τη συγκέντρωσή της και όχι από το είδος της. Η παρούσα μελέτη αποτελεί μια πρωτότυπη προσέγγιση και την πρώτη ολοκληρωμένη προσπάθεια αξιολόγησης της επίδρασης της ρητίνης καθολικά στον οίνο. Χρειάζεται παραπάνω έρευνα επί του θέματος, όμως, σε πρώτης φάση αποδεικνύει πως η προσεκτική επιλογή της δόσης της ρητίνης στον οίνο μπορεί να έχει σημαντική και θετική επίδραση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Austin, M.B., Noel, J.P., 2003.** The chalcone synthase superfamily of type III polyketide synthases. *Natural Product Reports*, 20, 79-110. <https://doi.org/10.1039/B100917F>
- Baca-Bocanegra, B., Gonçalves, S., Nogales-Bueno, J., Mansinhos, I., Heredia, F.J., Hernández-Hierro, J.M., Romano, A., 2022.** Influence of Wine pH and Ethanol Content on the Fining Efficacy of Proteins from Winemaking By-Products. *Foods*, 11, 1688. <https://doi.org/10.3390/foods11121688>
- Bordiga, M., 2016.** Valorization of Wine Making by-Products. CRC Press, Boca Raton, USA.
- Boulton, R.B., Singleton, V.L., Vernon, L., Bisson, L.F., Kunkee, R.E., Ralph, E., (Eds), 1999.** Principles and Practices of Winemaking. Springer, Boston, US.
- Buja, L.M., 2022.** The history, science, and art of wine and the case for health benefits: perspectives of an oenophilic cardiovascular pathologist. *Cardiovasc Pathology*, 60, 107446. <https://doi.org/10.1016/j.carpath.2022.107446>
- Butkhupl, L., Chowtivannakul, S., Gaensakoo, R., Prathepha, P., Samappito, S., 2010.** Study of the Phenolic Composition of Shiraz Red Grape Cultivar (*Vitis vinifera* L.) Cultivated in North-eastern Thailand and its Antioxidant and Antimicrobial Activity. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 31, 89-98. <https://doi.org/10.21548/31-2-1405>
- Chen, L., Darriet, P., 2021.** Strategies for the identification and sensory evaluation of volatile constituents in wine. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20, 4549–4583. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12810>
- Chundnoff, M., 1962.** Resin tapping of *Pinus halepensis* Mill. by bark chipping and acid stimulation. *Journal of Israel Forest Association*, 12, 118-127.
- Clarke, Oz., 2003.** Clarke's Encyclopedia of Wine, Warner Books, London.
- Claus, H., 2017.** Microbial Enzymes: Relevance for Winemaking. In: König, H., Uden, G., Frohlich, J., (Eds), *Biology of Microorganisms on Grapes, in Must and in Wine* (2<sup>nd</sup> ed.). Springer International Publishing: Cham, Switzerland, pp. 315-338.
- Cretin, B.N., Dubourdieu, D., Marchal, A., 2018.** Influence of ethanol content on sweetness and bitterness perception in dry wines, *LWT*, 87, 61-66. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.08.075>
- Dorman, K., 1947.** Better pines for turpentine. *American Forests*, 53, 498-500.
- Estreicher, S.K., 2006.** Wine: from Neolithic Times to the 21<sup>st</sup> Century. Algora Publishing, New York.

- Fontoin, H., Saucier, C., Teissedre, P.L., Glories, Y., 2008.** Effect of pH, ethanol and acidity on astringency and bitterness of grape seed tannin oligomers in model wine solution. *Food Quality and Preference*, 19, 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2007.08.004>
- Franke, P.R., Marathaki, I., 1999.** *Wines and Coins in Ancient Greece*, The Hatzimichalis Estate, Athens.
- Fugelsang, K. C., Edwards, C. G. (Eds), 2007.** *Wine Microbiology Practical Applications and Procedures (2<sup>nd</sup> Ed.)*. Springer, New York, USA.
- Gawel, R., 1998.** Red wine astringency: a review. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 4, 74–95. <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.1998.tb00137.x>
- Gawel, R., van Sluyter, S., Waters, E., 2007.** The effects of ethanol and glycerol on the body and other sensory characteristics of Riesling wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 13, 38-45. <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2007.tb00070.x>
- Godden, P.W., 2000.** Persistent wine instability issues. *The Australian Grapegrower & Winemaker*, 443, 10–14.
- González-Barreiro, C., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J., 2015.** Wine aroma compounds in grapes: a critical review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55, 202–218. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.650336b>
- Harutyunyan, M, Malfeito-Ferreira, M., 2022.** The Rise of Wine among Ancient Civilizations across the Mediterranean Basin. *Heritage*, 5, 788- 812. <https://doi.org/10.3390/heritage5020043>
- Haseeb, S., Alexander, B., Santi, R.L., Liprandi, A.S., Baranchuk, A., 2019.** What's in wine? A clinician's perspective. *Trends in Cardiovascular Medicine*, 29, 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.tcm.2018.06.010>
- Hodges, J.D., Elam, W.W., Bluhm, D.R., 1981.** Influence of resin duct size and number on oleoresin flow in the southern pines. *Research Note*, SO- 266, Southern Forest Experiment Station, New Orleans, pp 1-3.
- Jackson, R. S., 2008.** *Wine Science: Principles and Applications (3rd ed.)*. Academic Press, London.
- Johnson, H., 1989.** *Vintage: the story of wine*. Simon and Schuster, New York.
- Kim, D.O., Jeong, S.W., Lee, C.Y., 2003.** Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums. *Food Chemistry*, 81, 321- 326. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00423-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00423-5)
- Kocher, G. S., Nikhanj, P., 2019.** *Development of Red and White Wines From Locally*



Adapted Grape Cultivars Using Indigenous Yeast. In: Grumezescu, A.M., Holban, A.M. (Eds), Fermented Beverages, pp 147–170. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815271-3.00005-1>

**Luzzini, G., Slaghenaufi, D., Ugliano, M., 2021.** Volatile compounds in monovarietal wines of two amarone Della Valpolicella terroirs: chemical and sensory impact of grape variety and origin, yeast strain and spontaneous fermentation. Foods, 10, 2474. <https://doi.org/10.3390/foods10102474>

**MacNeil, K., 2001.** The Wine Bible, Workman, New York.

**Margalit., Y., 2012.** Concepts in Wine Technology: Small Winery Operations (3<sup>rd</sup> Ed.). The Wine Appreciation Guild, Ltd, South San Francisco CA.

**McGovern, P.E., Fleming, S.J., Katz, S.H. (Eds), 1996.** The Origins and Ancient History of Wine: Food and Nutrition in History and Anthropology (1st ed.), Routledge: London, UK, New York, NY, USA. <https://doi.org/10.4324/9780203392836>

**McGovern, P.E., 2003.** Ancient Wine, Princeton University Press, Princeton, NJ, USA.

**McGovern, P.E., 2007.** Ancient Wine: The Search for the Origins of Viniculture; Princeton University Press: Princeton, NJ, USA.

**Mergen, F., 1955.** Grafting slash pine in the field and in the greenhouse. Journal of Forestry, 58, 836-842.

**Nikolova, P., Stoyanov, Z., Doncheva, D., Trendafilova, S., 2018.** Wine as a medicine in ancient times. Scripta Scientifica Pharmaceutica, 5, 14-21. <http://dx.doi.org/10.14748/ssp.v5i2.5610>

**Norrie, P., 2019.** The History of Wine as a Medicine: From its Beginnings in China to the Present Day. Cambridge Scholar Publishing, Lady Stephenson Library, Newcastle upon Tyne, NE6 2PA, UK.

**Novello, V., De Palma, L., 2013.** Viticultural strategy to reduce alcohol levels in wine. In: Alcohol Level Reduction in Wine. Vigne et Vin Publications Internationales, Oenoviti International Network, Bordeaux, France.

**Ozturk, B., Anli, E., 2014.** Different techniques for reducing alcohol levels in wine: A review. BIO Web of Conferences, 3, 0201. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20140302012>

**Papaioannou, I., Megalophonos, K., 1966.** Effect of the height of face, of the method, and time of turpentine and of the underwood on the resin flow of Pinus halepensis Mill. VI. World Congress, Madrid, 3, 3508-3517.

**Pavon, C., Aldas, M., Lopez-Martinez, J., Hernandez-Fernandez, J., Arrieta, M.P., 2021.** Films Based on Thermoplastic Starch Blended with Pine Resin Derivatives for Food Packaging. Foods, 10, 1171. <https://doi.org/10.3390/foods10061171>.

- Petretto, G.L., Mercenaro, L., Urgeghe, P.P., Fadda, C., Valentoni, A., Del Caro A., 2021.** Grape and Wine Composition in *Vitis vinifera* L. cv. Cannonau Explored by GC-MS and Sensory Analysis. *Foods*, 10, 101. <https://doi.org/10.3390/foods10010101>
- Picariello, L., Rinaldi, A., Martino, F., Petracca, F., Moio, L., Gambuti., A., 2019.** Modification of the organic acid profile of grapes due to climate changes alters the stability of red wine phenolics during controlled oxidation. *Vitis*, 58, 127-133. <https://doi.org/10.5073/vitis.2019.58.special-issue.127-133>
- Reid, R.W., Whitney, H.S. and Watson, J.A., 1987.** Reactions of lodgepole pine to attack by *Dendroctonus ponderosae* Hopkins and blue stain fungi. *Canadian Journal of Botany*, 45, 1115-1126. <https://doi.org/10.1139/b67-116>
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdiou, D., 2006a.** Handbook of Enology, Volume 1: The Microbiology of Wine and Vinifications. John Wiley & Sons, Ltd.
- Ribereau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdiou D., 2006b.** Handbook of Enology Volume 2: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments (2<sup>nd</sup> Ed.). John Wiley & Sons, Ltd.
- Robinson, J., Harding, J., Vouillamoz, J., 2012.** Wine Grapes: A Complete Guide to 1,368 Vine Varieties, Including Their Origins and Flavours. Allen Lane (Penguin), UK; Ecco (Harper Collins), US.
- Rodriguez, M.R., Romero Peces, R., Chacon Vozmediano, J.L., Martinez Gascuena, J. Garcia Romero, E., 2006.** Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 687-693. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2005.05.003>
- Schopmeyer, C.S., 1953.** The characteristics of a high-gum-yielding tree. Southeastern Forest Experiment Station. Research Notes No. 39, 2.
- Shain, L., 1967.** Resistance of sapwood in stems of loblolly pine to infection by *Fomes annosus*. *Phytopathology*, 57, 1034-1045.
- Shrimpton, D.M., 1973.** Extractives associated with wound response to lodgepole pine attacked by the mountain pine beetle and associated microorganisms. *Canadian Journal Botany*, 51, 527-534. <https://doi.org/10.1139/b73-064>
- Singer, I., 1994.** Egyptians, Canaanites, and Philistines in the period of the emergence of Israel. In: Finkelstein, I., Naaman, N., (Eds). *From Nomadism to Monarchy: Archaeological and Historical Aspects of Early Israel*. Israel Exploration Society: Jerusalem, Israel, pp. 282–338.
- Singleton, V.L., Essau, P., 1969.** Phenolic Substances in Grapes and Wine, and their Significance. Academic Press, New York.

**Smith, R.H., 1966.** Resin quality as a factor to the resistance of pines to bark beetles. In: Gerhold, H., McDermott, R., Schreiner, E., Winieski, J. (Eds.), *Breeding Pest-Resistant Trees*. Pergamon Press, Oxford, pp. 189-196.

**Sprague de Camp, L., 1993.** *The Ancient Engineers*. Barnes & Noble, New York.

**Squillace, A.E., Fisher, G.S., 1966.** Evidences of the inheritance of turpentine composition in slash pine. In: *Joint Proceedings of the Second Genetics Workshop of the Society of American Foresters and the Seventh Lake States Forest Tree Improvement Conference*, Res. Pap. NC-6. St. Paul, MN: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, North Central Forest Experiment Station, 53-60.

**Sugars in Wine and Juice**, Complete Solution for testing, Thermo SCIENTIFIC.

**Tang, K., Xi, Y.R., Ma, Y., Zhang, H.N., Xu, Y., 2019.** Chemical and sensory characterization of Cabernet Sauvignon wines from the Chinese loess plateau region. *Molecules*, 24, 1122.  
<https://doi.org/10.3390/molecules24061122>

**Tolonen, M., Taipale, B., Viander, B., Pihlava, J.-M., Korhonen, H., Ryhänen, E.-L., 2002.** Plant derived biomolecules in cabbage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6798–6803. <https://doi.org/10.1021/jf0109017>

**Tsanaktsidis, C.G., Scaltsoyiannes, A. V., Katsidi, E.X., Christidis, S.G., Tzilantonis, G.T., 2014.** Use of Natural Resin to Reduce Water Content in Diesel Fuel. *Chemistry Technology of Fuels and Oils*, 49, 497–501.  
<https://doi.org/10.1007/s10553-014-0475-7>

**Tsoupras, A., Ni, V.L.J., O’Mahony, É., Karali, M., 2023.** Winemaking: “With One Stone, Two Birds”? A Holistic Review of the Bio-Functional Compounds, Applications and Health Benefits of Wine and Wineries’ By- Products. *Fermentation*, 9, 838. <https://doi.org/10.3390/fermentation9090838>

**Turner, P. and Coulter, C.R., 2001.** *Dictionary of Ancient Deities*, Oxford University Press, New York.

**Vincent, G. E., 1904.** The Laws of Hammurabi. *American Journal of Sociology*, 9, 737–754. <http://www.jstor.org/stable/2762088>

**Waterhouse, A.L., 2002.** Wine phenolics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 957, 21-36. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2002.tb02903.x>

**Wei, Z., Liu, X., Huang, Y., Lu, J., Zhang, Y., 2019.** Volatile aroma compounds in wines from Chinese wild/hybrid species. *J. Food Biochem.* 43, e12684.  
<https://doi.org/10.1111/jfbc.12684>

**Wright, J.W., 1976.** *Introduction to Forest Genetics*. New York, San Francisco, London.

**Wurz, D.A., 2019.** Wine and health: A review of its benefits to human health. *BIO Web*

of Conferences, 12, 04001. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20191204001>

**Zhang, X., Kontoudakis, N., Šuklje, K., Antalick, G., Blackman, J.W., Rutledge, D.N., Schmidtke, L.M., Clark, A.C., 2020.** Changes in red wine composition during bottle aging: impacts of grape variety, vineyard location, maturity, and oxygen availability during aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68, 13331–13343. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b07164>

**Zhang L, Liu Q, Li Y, Liu S, Tu Q, Yuan C., 2023.** Characterization of wine volatile compounds from different regions and varieties by HS-SPME/GC- MS coupled with chemometrics. *Current Research in Food Science*, 6, 100418. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2022.100418>.

**Zhao, Q., Du, G., Wang, S., Zhao, P., Cao, X., Cheng, C., Liu, H., Xue, Y., Wang, X., 2023.** Investigating the role of tartaric acid in wine astringency. *Food Chemistry*, 403, 134385. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134385>

**Αϊδαρίνη, Μ. Δ., 2017.** Παρακολούθηση Μεταβολών σε Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Ρητινίτη Οίνου, Παρουσία και Απουσία Ασκορβικού Οξέος, κατά τη Διατήρηση σε Συνθήκες Επιταχυνόμενης Οξειδωσης.

**Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Ευρωπαϊκός Κανονισμός (ΕΚ) του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου της 17ης Μαΐου 1999** για την κοινή οργάνωση της αμπελοοινικής αγοράς. <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/479/oj> (accessed on 19 November 2023)

**Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Ευρωπαϊκός Κανονισμός (ΕΚ) του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου της 20ης Φεβρουαρίου 2004** για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 753/2002 για τη θέσπιση ορισμένων κανόνων εφαρμογής του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1493/1999 την περιγραφή, την ονομασία, την παρουσίαση και την προστασία ορισμένων προϊόντων του αμπελοοινικού τομέα. <http://data.europa.eu/eli/reg/2004/316/2004-02-01> (accessed on 19 November 2023)

**Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Ευρωπαϊκός Κανονισμός (ΕΚ) του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου της 29ης Απριλίου 2008** για την κοινή οργάνωση της αμπελοοινικής αγοράς, την τροποποίηση των κανονισμών (ΕΚ) αριθ. 1493/1999, (ΕΚ) αριθ. 1782/2003, (ΕΚ) αριθ. 1290/2005, (ΕΚ) αριθ. 3/2008 και την κατάργηση των κανονισμών (ΕΟΚ) αριθ. 2392/86 και (ΕΚ) αριθ. 1493/1999. <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/479/oj> (accessed on 19 November 2023)

**Κοτσερίδης, Γ, Προξενιά, Ν., 2020.** Εργαστηριακές Ασκήσεις: Οινολογία Ι, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Εργαστηρίου Οινολογίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

**Κουτσούρης, Α.Ν., 2018.** Βελτίωση ποιότητας ρητινίτη οίνου από ποικιλία Σαββατιανό με χρήση διαφορετικών ζυμομυκήτων και προσθήκη chips δρυός. Μεταπτυχιακή διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

- Λαζαράκης, Κ., 2005.** Τα ελληνικά κρασιά. Εκδόσεις Ψύχαλου, Αθήνα.
- 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 Χρ. Σπ. Μουλόπουλου, Α.Π.Θ., Τόμος ΚΔ΄, Αρ. 19.
- Νάτσι, Θ.Ι., 2018.** Μελέτη της χημικής σύστασης και της αντιοξειδωτικής ικανότητας υδροαλκοολικών εκχυλισμάτων ρητίνης Χαλέπιας Πεύκης (*Pinus halepensis*). Μεταπτυχιακή διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή τροφίμων, Βιοτεχνολογίας και Ανάπτυξης, Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου.
- Σουφλερός, Ε., 1997.** Οινολογία: Επιστήμη και Τεχνογνωσία, Τόμος Ι και ΙΙ, Τυπογραφία Παπαγεωργίου, Θεσσαλονίκη.
- Τσακίρης, Α., 2020.** Τα αντιοξειδωτικά του κρασιού. Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας κρητικών κρασιών. Πτυχιακή Εργασία. Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο, Σχολή Επιστήμων Υγείας, Τμήμα Επιστήμων Διατροφής και Διαιτολογίας.
- Τσουμής, Γ.Θ., 1969.** Πρόοδοι και προβλήματα εις την παραγωγήν ρητίνης εκ των Ελληνικών δασών. Δασικά Χρονικά, 132, 8-15.
- Φιλίππου, Ι.Λ., 1986.** Χημεία και Χημική Τεχνολογία του Ξύλου. Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη.
- ΦΕΚ 157/12.07.1979, Π.Δ. 514.** Περί παραγωγής, ελέγχου και προστασίας των ρητινιτών οίνων. [https://www.aade.gr/sites/default/files/2022-03/O5\\_157a1979.pdf](https://www.aade.gr/sites/default/files/2022-03/O5_157a1979.pdf) (accessed on 19 November 2023)
- Χριστοδούλου, Α., 2012.** Κόμμεα και ρητίνες: φυτικά εκκρίματα με οικονομική αξία. Πτυχιακή Διατριβή. Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Τμήμα Θερμοκηπιακών Καλλιεργειών και Ανθοκομίας.