

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ
ΠΕΥΚΗΣ ΧΑΛΕΠΙΟΥ ΣΤΙΣ ΖΥΜΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ
ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ**

ΣΩΤΗΡΙΟΣ ΛΙΑΤΗΣ

ΟΛΓΑ ΜΑΡΚΑΤΗ



ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ

ΑΘΗΝΑ 2021

Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Τμήμα Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών.

(Σωτήριος Λιάτης, Όλγα Μαρκάτη)

[2021]- Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος

Εικόνα εξωφύλλου: www.agro24.gr

Διασαφήσεις εξεταστικής επιτροπής

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη διπλωματική εργασία με τίτλο «Μελέτη της εκχυλισματικής ικανότητας της ρητίνης πεύκης χαλεπίου στις ζυμώσεις και μελέτη της οξειδωτικής της ικανότητας» και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα Καθηγητή (1^ο Μέλους Επιτροπής)	
Ψηφιακή Υπογραφή Καθηγητή (2^ο Μέλους Επιτροπής)	
Ψηφιακή Υπογραφή Καθηγητή (3^ο Μέλους Επιτροπής)	

Δήλωση Συγγραφέων Πτυχιακής Εργασίας

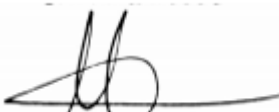
Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι **ΣΩΤΗΡΙΟΣ ΛΙΑΤΗΣ** του **Νικολάου** με αριθμό μητρώου 141065 και **ΟΛΓΑ ΜΑΡΚΑΤΗ** του **Ανδρέα** με αριθμό μητρώου 141067, φοιτητές του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών, δηλώνουμε ο καθένας υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ονοματεπώνυμο & Υπογραφή Συγγραφέων Πτυχιακής Εργασίας

ΣΩΤΗΡΙΟΣ ΛΙΑΤΗΣ: 

ΟΛΓΑ ΜΑΡΚΑΤΗ: 

Ευχαριστίες

Πρώτα από όλα θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε ολόψυχα την επιβλέπουσα καθηγήτριά μας κα Ευαγγέλου Αλεξάνδρα για την άριστη συνεργασία, την καθοδήγηση και τις γνώσεις που μας παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Ακόμα θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον διδάσκοντα καθηγητή κ. Νικολού Βασίλη για την συνολική του προσφορά για την ολοκλήρωση της εργασίας αφού μας παρείχε τις εγκαταστάσεις και τον εξοπλισμό του οινοποιείου του.

Περίληψη

Η παρούσα πτυχιακή εργασία αναφέρεται στον ρητινίτη οίνο ο οποίος παράγεται εδώ και χιλιάδες χρόνια όπως αποδεικνύεται από αρχαιολογικά ευρήματα και γραπτές αναφορές. Τα τελευταία χρόνια χαρακτηρίστηκε ως οίνος ονομασίας κατά παράδοση ως αποκλειστικό ελληνικό προϊόν. Σύμφωνα με την νομοθεσία «ρετσίνα» είναι ο οίνος που παράγεται στην Ελλάδα από γλεύκος σταφυλιών επεξεργασμένο με ρητίνη Πεύκης Χαλεπίου (*Pinus Halepensis*).

Σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας ήταν η μέτρηση της εκχυλισματικής και αντιοξειδωτικής ικανότητας της ρητίνης Πεύκης Χαλεπίου με τις μεθόδους Folin-Ciocalteu και DPPH.

Αρχικά γίνεται εκτενής αναφορά στην προέλευση, καλλιέργεια και αξιοποίηση της ρητίνης καθώς και της χημικής της σύστασης. Ακολουθούν τα πρωτόκολλα μέτρησης αντιοξειδωτικής ικανότητας και το πειραματικό μέρος της πτυχιακής εργασίας με τους αντίστοιχους υπολογισμούς.

Abstract

The topic of the following thesis is resigned wine (retsina), which is being made through thousands of years as it was proven from archeological findings and written reports. The last years retsina was authenticated as Traditional Designation Wine and exclusively Greek product. According to the law restriction, retsina is a wine of Greece made by infusing wines with sap/resin from Aleppo pine trees (*Pinus Halepensis*).

The aim of this certain thesis was to calculate the extractive and antioxidant capacity of Aleppo pine's resin by using the Folin-Ciocalteu method and DPPH.

The first part is referred to the origin, cultivation and usage of resin, but also its chemical composition, too. Followed by the protocols about the extractive capacity readings, and lastly by the laboratory/ experimental part, where the results of the readings can be found.

Περιεχόμενα

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	9
Ιστορικά στοιχεία.....	9
Ρητινίτης οίνος (ή ρετσίνα).....	11
Τρόπος παραγωγής του ρητινίτη οίνου (ρετσίνας)	12
Νομοθεσία.....	12
Χαλέπιος πεύκη (<i>Pinus halepensis</i>).....	13
ΡΗΤΙΝΗ ή ρετσίνα	15
Η καλλιέργεια Πεύκης Χαλεπίου στην Ελλάδα.....	16
Συγκομιδή της ρητίνης	17
Χρήσεις της ρητίνης.....	19
Οικονομική και κοινωνική σημασία της ρητίνης.....	20
Η Ρετσίνα Σήμερα	21
Χημική σύσταση της ρητίνης	22
Αιθέρια έλαια	24
Αντιοξειδωτικά.....	30
Αντιοξειδωτικοί παράγοντες και διατροφή.....	31
Αντιοξειδωτική δράση των αιθέριων ελαίων	34
Μέθοδοι Προσδιορισμού Αντιοξειδωτικής Ικανότητας.....	35
Μέθοδος DPPH.....	35
Μέθοδος ABTS	37
Μέθοδος FRAP	37
Ερευνητικές μελέτες σχετικά με τον ρητινίτη οίνο	38
Σκοπός Εργασίας	42
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	43
Εκχύλιση Ρητίνης κατά τη ζύμωση αλκοολούχου διαλύματος	43

Μελέτη οίνου Σαββατιανού παρουσία και απουσία ρητίνης.....	43
Προσδιορισμός φαινολικού δυναμικού δειγμάτων οίνων.....	43
Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας με τη μέθοδο DPPH	45
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	47
Εκχύλιση Ρητίνης κατά τη ζύμωση αλκοολούχου διαλύματος	47
Προσδιορισμός φαινολικών ουσιών σε δείγματα Σαββατιανού και Ρετσίνας	48
Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας.....	50
Δ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	55
Ξένη	55
Ελληνική	58
Διπλωματικές Εργασίες	59
Ηλεκτρονική	59

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ιστορικά στοιχεία

Ο ρητινίτης ή ρητινωμένος οίνος εμφανίζεται για πρώτη φορά πριν από πολλές χιλιετίες όπως καταγράφουν διάφορες πηγές. Τα πρώτα ευρήματα (5.400-5000 π.Χ.) τα οποία αποδεικνύουν την ύπαρξη οίνου με ρητίνη περιλάμβαναν οινοδοχεία που ήρθαν στο φως από αρχαιολογική ανασκαφή (University of Pennsylvania museum) στο βορειοδυτικό Ιράν. Στα παραπάνω δοχεία βρέθηκαν υπολείμματα ρητίνης η οποία είχε επικαλυφθεί εσωτερικός σε αυτά. Η ρητίνη αυτή χρησιμοποιούταν για την αδιαβροχοποίηση του δοχείου και την επιβράδυνση ανάπτυξης του βακτηρίου *Acetobacter aceti*, υπεύθυνο για την μετατροπή της αιθανόλης σε οξικό οξύ (Estreihner, 2006, Mc Govern et al, 1996). Άλλες έρευνες στον ελλαδικό χώρο σε Κρήτη και Ηπειρωτική Ελλάδα έδειξαν ότι οι Μινωίτες καλλιεργούσαν σταφύλια και παρήγαγαν οίνο με ρητίνη από το 1700 π.Χ.

Η ρητίνη αρχικά ήταν άρρητα συνυφασμένη με τη συντήρηση των οίνων αφενός για το σφράγισμα των οινοδοχείων αφετέρου δε για την αποσύνθεση της ρητίνης, με σκοπό τη δημιουργία μιας αδιόρατης μεμβράνης τερεβινθίνης που προστάτευε το κρασί από την επαφή με το οξυγόνο. Αφού επιβεβαιώθηκε ότι η ρητίνη λειτουργεί ως συντηρητικό, στη συνέχεια συνδέθηκε με τη βελτίωση του κρασιού (Miles Lambert-Gocs, 1993). Η διόρθωση ελαττωμάτων του κρασιού απασχολούσε τους αρχαίους εξίσου με τη συντήρηση με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται καρυκεύματα, μέλι, άνθη, βότανα ή αρωματικά έλαια ως βελτιωτικοί παράγοντες. Η αφθονία όμως πεύκων στην ευρύτερη περιοχή του ελλαδικού χώρου, αποτέλεσε τον λόγο επικράτησης χρήσης της ρητίνης (Λαζαράκης, 2005).

Ο Ρωμαίος εγκυκλοπαιδιστής και επιστήμονας Πλίνιος ο Πρεσβύτερος (23-79 μ.Χ.) αφιέρωσε στην αλλοίωση του οίνου ένα μεγάλο τμήμα του XIV βιβλίου 16 «Φυσική Ιστορία» (Historia naturalis). Στο παραπάνω βιβλίο αναφέρεται η προσθήκη ρητίνης από συγκεκριμένα δέντρα (πεύκου, κέδρου, λιβάνου, μύρου ή κοκορεβιθιάς) ως βέλτιστος τρόπος για την αποφυγή μετατροπής του οίνου σε ξύδι. Σύμφωνα με τον Ρωμαίο εγκυκλοπαιδιστή, η ρητίνη της κοκορεβιθιάς αποτελεί την «καλύτερη και πιο φινετσάτη ρητίνη» η παρουσία της οποίας μέσα στο οινοδοχείο συμβάλλει στη συντήρηση του οίνου για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον ο Πλίνιος πρότεινε την χρήση της ρητίνης κοκορεβιθιάς ως φάρμακο για πολλές ασθένειες. Έτσι, με δεδομένο ότι η ρητίνη είναι ικανή

να προλαμβάνει με τρόπο φυσικό ενδεχόμενη προσβολή του τραύματος από μικροοργανισμούς στα δέντρα, αλλά και αποτελεσματική χρήση στον άνθρωπο, θα πρέπει να είναι αποτελεσματική και στη συντήρηση του οίνου (Horney, 2007). Αργότερα οι Ρωμαίοι χρησιμοποίησαν μύρο και ρητίνες από εξωτικά δέντρα, όπως λίβανο για τη συντήρηση και τον αρωματισμό των οίνων.

Σχεδόν στα μέσα του 19^{ου} αιώνα η ρητίνη χρησιμοποιούταν σε διάφορες μεθόδους. Σε κάποιες περιοχές γινόταν αντικατάσταση της ρητίνης με πίσσα (πισσόκρασο). Το ρετσίωμα μπορούσε να επιτευχθεί και με την χρήση θρυμματισμένων κουκουναριών πεύκων. Γινόταν πρόσθεση του ρητινώδους υλικού είτε στο υγρό (μούστο ή οίνο) είτε γινόταν επάλειψη του εσωτερικού του οινοδοχείου. Στο τέλος του 19^{ου} αιώνα εφαρμόστηκε η τυποποίηση της ρετσίνας ως διακεκριμένος τύπος κρασιού τόσο στην Αθήνα και την Πάτρα όσο και σε άλλα αστικά κέντρα της Ελλάδας με αποτέλεσμα να ευνοηθεί η εμπορική παραγωγή της ρετσίνας.

Στην αρχή της παραπάνω προσπάθειας επικράτησε η άποψη ότι η ποικιλία Σαββατιανό ήταν η κατάλληλη ποικιλία για την παραγωγή ρητινωμένου οίνου, λόγω της σταθερότητας της ποικιλίας, την οξύτητα της αλλά και την αίσθηση δροσερότητας. Υπήρχε πλήρης αντιστοιχία των αρωματικών χαρακτηριστικών της ποικιλίας Σαββατιανό με αυτή του πεύκου (ρητίνης) σε συνδυασμό με την ικανότητα επιβολής των ποικιλιακών αρωμάτων του Σαββατιανού (Miles Lambert-Gocs, 1993).

Η χαλέπιος πεύκη είναι το είδος του πεύκου που κυριάρχησε στην παραγωγή ρητινωμένου οίνου. Η ρετσίνα γνώρισε μεγάλη αύξηση παραγωγής και πώλησης μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, σε αντίθεση με την περίοδο μετά τη δεκαετία του '60 όπου οι πωλήσεις της ρετσίνας μειώθηκαν, γεγονός που αποδόθηκε τόσο στην αλλαγή προτιμήσεων των καταναλωτών όσο και στην κακή ποιότητα των παραγόμενων οίνων. Εξαιτίας της ικανότητας της ρητίνης να εξουδετερώνει ορισμένα ελαττώματα του κρασιού δημιουργήθηκε η λανθασμένη αντίληψη ότι ο ρητινωμένος οίνος είναι οίνος χαμηλής ποιότητας που έχει ρετσινωθεί για να καλυφθούν τα ελαττώματά του.

Ρητινίτης οίνος (ή ρετσίνα)

Ο ρητινίτης οίνος ή ρετσίνα ανήκει στην κατηγορία των επιτραπέζιων οίνων και προστατεύεται από την κοινοτική νομοθεσία ως αποκλειστικά ελληνικό παραδοσιακό προϊόν, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται ως «οίνος ονομασίας κατά παράδοση» (Σουφλερός 2012). Καμία άλλη χώρα της Ευρωπαϊκής Ένωσης δεν έχει το δικαίωμα να παράγει αυτόν τον τύπο επιτραπέζιου κρασιού και καμία Τρίτη χώρα δεν μπορεί να εισάγει στις κοινοτικές αγορές κρασί με την επωνυμία ρετσίνα. Η Ελλάδα έλαβε αυτό το προνόμιο από τη συμφωνία προσχώρησης στην Ευρωπαϊκή Ένωση, ως αναγνώριση από μέρους της κοινότητας, ότι η ρετσίνα είναι ένας παραδοσιακός ελληνικός τύπος κρασιού. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο στην ετικέτα των κρασιών αυτού του τύπου ακριβώς κάτω από την ένδειξη ρετσίνα υπάρχει άλλη μια ένδειξη «Ονομασία κατά παράδοση».

Η ρετσίνα ανήκει στην κατηγορία των ξηρών κρασιών, είναι συνήθως λευκή ή ροζέ και παράγεται με την ίδια ακριβώς διαδικασία με τα λευκά ή ροζέ με μόνη διαφορά την προσθήκη ρητίνης στο γλεύκος είτε πριν είτε κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, εφόσον δεν έχει ζυμωθεί πάνω από το 1/3 της ποσότητας των σακχάρων (Π.Δ.514/ΦΕΚ157/12.07.1979). Σκοπός προσθήκης της ρητίνης, είναι η εκχύλιση ορισμένων συστατικών της έτσι ώστε να δώσουν στον οίνο ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Ο ρητινίτης οίνος παράγεται σε όλο τον ελλαδικό χώρο, κυρίως όμως στην Αττική, Βοιωτία και Εύβοια, με καταλληλότερες ποικιλίες το Σαββατιανό και το Ροδίτη. Στην ετικέτα των παραπάνω κρασιών μπορεί να αναγράφεται και το όνομα του τόπου παραγωγής όπως Γιάλτρα, Θήβα, Κάρυστος, Κρωπία, Μαρκόπουλος, Μέγαρο, Μεσόγεια, Παιανία, Παλλήνη, Πικέρμι, Χαλκίδα (Σουφλερός 2012).

Η ρητίνη πριν προστεθεί στο γλεύκος πολτοποιείται με τη βοήθεια μικρής ποσότητας αυτού και το μέρος της που δεν διαλύεται μετά το τέλος της ζύμωσης βυθίζεται μαζί με τις οινολάσπες (Τσακίρης 2014). Τα χαρακτηριστικά του ρητινίτη οίνου θα πρέπει να είναι τα ακόλουθα : 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 ψηλότερη από 1,5 g/L σε τρυγικό οξύ. Ο τεχνητός αρωματισμός οίνων ώστε να αποκτήσουν τα χαρακτηριστικά του ρητινίτη οίνου και η ανάμειξη ρητινίτη οίνου με οίνους άλλου τύπου δεν επιτρέπονται (Σουφλερός 2012).

Τρόπος παραγωγής του ρητινίτη οίνου (ρετσίνας)

Σύμφωνα με τον Πλίνιο, η παραγωγή του ρητινίτη οίνου επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση της ρητίνης στον ακατέργαστο οίνο κατά τη διάρκεια της πρώτης ζύμωσης που διαρκεί εννέα ημέρες σε εσωτερικό χώρο, με σκοπό ο οίνος να αποκτήσει οσμή πίσσας (Horney, 2007). Υπάρχουν διάφορα μέτρα τα οποία πρέπει να λαμβάνονται με σκοπό την παραγωγή του ρητινίτη οίνου. Τέτοια είναι η φύλαξη της ρετσίνας σε μεγάλα δοχεία με κατάλληλη ποσότητα οινολάσπης, αποφυγή επαφής του οίνου με τον αέρα και περιστασιακή ανάδευση της οινολάσπης, κάτι το οποίο αποτελεί τεχνική που εφαρμόζεται συχνά κατά τους πρώτους μήνες διατήρησης του προϊόντος (Λαζαράκης, 2005). Η ρετσίνα παράγεται στη χώρα μας με την προσθήκη της ρητίνης στον οίνο που βρίσκεται στο βαρέλι μέχρι να καταναλωθεί όλη η ποσότητα του προϊόντος ή αφαιρείται όταν ο οίνος αποκτήσει την επιθυμητή γεύση στην επιθυμητή ένταση.

Νομοθεσία

Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία που ισχύει, ρετσίνα είναι ο οίνος που παράγεται αποκλειστικά στη γεωγραφική επικράτεια της Ελλάδας από γλεύκος σταφυλιών επεξεργασμένου με ρητίνη Πεύκης Χαλεπίου. Η χρησιμοποίηση της ρητίνης 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^{ης} 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 ισχύουσα ελληνική νομοθεσία αναφέρει ότι η ονομασία «ρετσίνα» ή «ρητινίτης οίνος» είναι ονομασία κατά παράδοση, χρησιμοποιούμενη για λευκούς ή ροζέ ξηρούς οίνους που παράγονται μόνο στην Ελλάδα με προσθήκη στο γλεύκος της ρητίνης Πεύκης Χαλεπίου (*Pinus halepensis*) (ΠΔ 514, περί παραγωγής, ελέγχου και προστασίας των ρητινικών οίνων, ΦΕΚ 157/12.07.1979).

PETTSINA/RETSINA

Η υποχρεωτική ένδειξη που επιφυλάσσεται αποκλειστικά για τους ελληνικούς οίνους, οι οποίοι παρασκευάζονται σύμφωνα με το Π.Δ. 514/1979 (ΦΕΚ 157/12.07.1979) εγκρίνονται και οι εξής ενδείξεις :

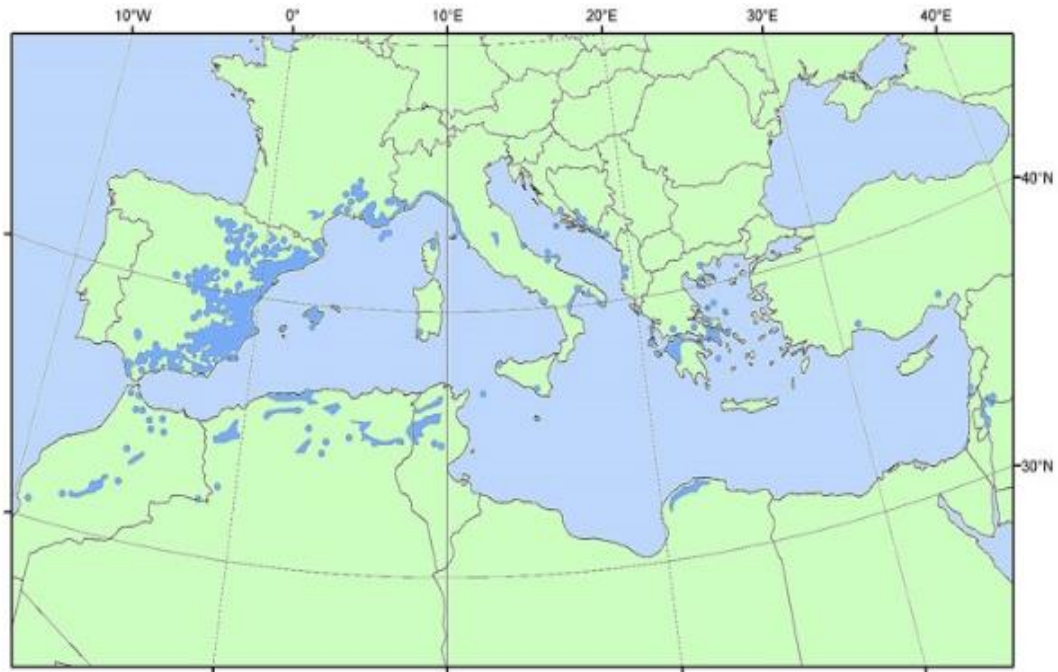
- ΡΕΤΣΙΝΑ ΝΕΑΡΗ Ή ΡΕΤΣΙΝΑ ΦΡΕΣΚΙΑ/ Retsina neuve
Επιφυλάσσεται για οίνο «ρετσίνα» με γεωγραφική επωνυμία καταγωγής, εφόσον περιέχει διοξείδιο του άνθρακα περί το 1g/L. Στην ετικέτα και σε εμφανές σημείο αναγράφεται η φράση «ενδείκνυται να καταναλωθεί μέχρι το τέλος Απριλίου 20...» του έτους που ακολουθεί για την τρυγική περίοδο του οίνου.
- ΡΕΤΣΙΝΑ ΒΑΡΕΛΙΣΙΑ /RETSINA EN FUTS (οινοποιήθηκε σε βαρέλι)
Στη σήμανση των οίνων οι ενδείξεις ρετσίνα νεαρή ή ρετσίνα φρέσκια και ρετσίνα βαρελίσια συνοδεύονται από την γεωγραφική επωνυμία καταγωγής, οι οποίες είναι γραμμένες με γράμματα του ίδιου τύπου, διαστάσεων και χρώματος με σκοπό να αποτελούν ενιαίο σύνολο. Στη συνέχεια πάνω ή κάτω από τις ενδείξεις αυτές αναγράφεται με πεζά γράμματα η υποχρεωτική ένδειξη «Ονομασία κατά Παράδοση Ρετσίνα». Δεν επιτρέπεται στην σήμανση των εμφιαλωμένων οίνων η χρήση της ένδειξης «Γιοματάρι» ως εμπορικό σήμα.

Χαλέπιος πεύκη (*Pinus halepensis*)

Το γένος *Pinus* περιλαμβάνει 250 είδη και είναι διαδεδομένο σε ολόκληρο το βόρειο ημισφαίριο με πιο βασικά την Ασία, την βόρεια και κεντρική Αμερική (κυρίως στην περιοχή της Καραϊβικής) και την Ευρώπη (κυρίως στην περιοχή της Μεσογείου). Το πεύκο αλλά και τα προϊόντα που προερχόμενα από αυτό (τερεβινθέλαιο, κολοφώνιο, αιθέρια έλαια) χρησιμοποιούνται σε όλο τον κόσμο εξαιτίας των θεραπευτικών και αρωματικών τους ιδιοτήτων (Dob, 2005).

Η χαλέπιος πεύκη είναι ένα ευρέως διαδεδομένο είδος του γένους *Pinus* με μεγάλη απόδοση σε ελαιορητίνη που ευδοκimei στην περιοχή της Μεσογείου. Η φύτευση της τοποθετείται από το Μαρόκο μέχρι τη Λιβύη, αλλά και από την ανατολική Ισπανία έως τη νότια Γαλλία, Ιταλία, Κροατία, Ελλάδα και από την βόρεια Συρία έως την Ιορδανία, τον Λίβανο και το Ισραήλ (Kaundun et al., 1998, Panetsos, 1999, Karanikas et al. 2010). Είναι ένα είδος ανθεκτικό στην ξηρασία που ευδοκimei συνήθως σε θερμά και ασβεστώδη εδάφη

με χαμηλά υψόμετρα (200m από το επίπεδο της θάλασσας). Ωστόσο μπορεί να αναπτυχθεί σε υψόμετρο μέχρι και 1000m στη νότια Ισπανία ή μέχρι 1700m στο Μαρόκο και την Αλγερία. Στην Ελλάδα βρίσκεται σε Πελοπόννησο, Ιόνια Νησιά, κεντρική Ελλάδα, Εύβοια, Σποράδες και Χαλκιδική (Karanikas et al. 2010).



Εικόνα 1. Απεικόνιση της παραγωγικής Χαλεπίου Πεύκης (*Pinus Halepensis*) στην Ευρώπη και στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου. (Πηγή: www.euforgen.org)

Είναι ένα φυτό το οποίο συνδράμει στην προστασία του εδάφους από τη διάβρωση και καλλιεργείται με στόχο την αξιοποίηση της ξυλείας και της ρητίνης. Η χαλέπιος πεύκη είναι ένα δέντρο μικρού έως μεσαίου μεγέθους που φτάνει σε ύψος τα 15-25m και έχει διάμετρο κορμού από 60cm μέχρι 1m. Τα φύλλα της είναι μακρόστενες βελόνες με μήκος 6-12cm με χαρακτηριστικό κιτρινοπράσινο χρώμα. Οι καρποί της (κουκουνάρια) έχουν σχήμα στενού κώνου και μήκος 5-12cm.

ΡΗΤΙΝΗ ή ρετσίνι

Είναι ένα πυκνόρρευστο κολλώδες άχρωμο υγρό υδρογονανθράκων που εκκρίνουν πολλά φυτά (ειδικά κωνοφόρα δέντρα) όταν τραυματιστούν από διάφορες αιτίες (άνεμο, φωτιά, κεραυνό κ.λπ.) με σκοπό την επούλωση των πληγών και την προστασία του δέντρου από προσβολές υγρασίας, σήψης και εντόμων. Η ρητίνη πεύκης διαθέτει πολλούς και μεγάλους ρητινοφόρους αγωγούς με χαρακτηριστική οσμή ρετσινιού και χρωματιστό εγκάρδιο ξύλο (σκοτεινότερο από το σομφό). Η ροή της ρητίνης πραγματοποιείται μέσω των ρητινοφόρων αγωγών. Οι ρητινοφόροι αγωγοί δεν είναι κύτταρα, αλλά κενοί χώροι ανάμεσα στα κύτταρα του ξύλου με εσωτερική επένδυση από ειδικευμένα κύτταρα (παρεγχυματικά, επιθηλιακά). Οι σωληνόμορφες κατασκευές που είναι τοποθετημένες αξονικά και ακτινικά ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα δίκτυο συγκοινωνούντων δοχείων. Η ρητίνη εκκρίνεται μόνο από ρητινοφόρους αγωγούς που βρίσκονται στο σομφό ξύλο (το ανοιχτόχρωμο λειτουργικό ξύλο κοντά στο φλοιό), σε αντίθεση με το εγκάρδιο ξύλο (βρίσκεται στο εσωτερικό του κορμού και σχηματίζεται κατά την ανάπτυξη του από σομφό σε εγκάρδιο) όπου οι αγωγοί είναι κλειστοί-αποφραγμένοι. Εκτός από τους κανονικούς υπάρχουν και οι τραυματικοί ρητινοφόροι αγωγοί που δημιουργούνται ύστερα από πλήγωση που συνήθως είναι μόνο αξονικοί και μπορεί να βρίσκονται σε είδη που δεν έχουν κανονικούς αγωγούς π.χ. στην ελάτη.

Η ρητίνη αποτελεί ένα δευτερογενές δασικό προϊόν που διαθέτει σημαντική οικονομική σημασία. Η έρευνα των συστατικών της αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών λόγω της ευρείας χρήσης σε σημαντικό αριθμό βιομηχανιών αρωματοποιίας, φαρμακοποιίας, βιομηχανίας χρωμάτων κλπ. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ρητίνη παράγεται σε σημαντικές ποσότητες μόνο από ορισμένα είδη πεύκων που ευδοκιμούν σε θερμές περιοχές, όπως στην Ελλάδα που η ρητίνη παράγεται μόνο από τη Χαλέπιο Πεύκη (*Pinus halepensis*). Η παραγωγή της ρητίνης προέρχεται από διάφορα είδη κωνοφόρων δένδρων και πιο συγκεκριμένα στην Ελλάδα τα είδη που ρητινεύονται είναι αυτά της χαλέπιας, της τραχείας και της μαύρης πεύκης, με τη χαλέπιο να αποτελεί το κύριο ρητινοπαραγωγικό είδος.

Η καλλιέργεια Πεύκης Χαλεπίου στην Ελλάδα

Η αξιοποίηση της ρητίνης είναι ένα πανάρχαιο επάγγελμα που χρονολογείται από το 300π.Χ. Η διαδικασία παραγωγής ρητίνης ασκείται στην Ελλάδα επί δυόμιση χιλιάδες χρόνια. Αρχικά με το βρασμό της ρητίνης έφτιαχναν την κολοφώνιο πίσσα που την χρησιμοποιούσαν για φωτισμό, καύση δαυλών και τη στεγανοποίηση ξύλινων ενώσεων των πλωτών μέσων της εποχής. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως μέρος του υγρού πυρός κατά τη πυρπόληση του τουρκικού στόλου στον αγώνα του 1821.

Η Ελλάδα ήταν πρώτη στην κατάταξη ρητινοπαραγωγικών χωρών στον κόσμο κατά τη διάρκεια του πρώτου τρίτου του περασμένου αιώνα. Η συγκομιδή της ρητίνης αν και έχει μειωθεί αισθητά επιβιώνει και προσφέρει απασχόληση τόσο σε αγροτικές περιοχές, όσο και σε βιομηχανικές περιοχές. Αυτό το δεδομένο μαρτυρεί ότι η ρητίνευση στην Ελλάδα πρέπει να στηριχτεί για δυο λόγους: ως εναλλακτική οικονομική δραστηριότητα για την ελληνική κοινωνία, αλλά και ως πανάρχαιο δασοπονικό μοντέλο άξιο μελέτης για τη διεθνή κοινωνία (μνημείο παγκόσμιας κληρονομιάς).

Μελέτες έχουν δείξει ότι τα δάση χαλεπίου πεύκης στην Ελλάδα είναι από τα πολυτιμότερα της χώρας αλλά αποδεκατίζονται κάθε χρόνο λόγω των μεγάλων και συχνών πυρκαγιών. Υπάρχουν μάλιστα πολλά παραδείγματα πυρκαγιών που σβήστηκαν ή απετράπησαν από ρητινοκαλλιεργητές που βρίσκονταν στην περιοχή, οι οποίοι αποτελούν τους άμισθους φύλακες. Προστατεύουν το προϊόν του προσωπικού τους μόχθου αλλά και συνολικά όλο το δάσος ανοίγοντας μονοπάτια για να κινούνται σε αυτό και απομακρύνοντας το υπόροφο γύρω από τα δέντρα που ρητινεύουν. Έχει υπολογιστεί ότι κάθε ρητινοσυλλέκτης καθαρίζει περίπου το 20% της συνολικής έκτασης που ρητινεύει. Για την προσφορά τους αυτή υπάρχει συγκεκριμένη επιδότηση από τον κρατικό προϋπολογισμό για κάθε κιλό παραγόμενης ρητίνης, ενώ τους παρέχονται από τη γενική διεύθυνση δασών τα υλικά ρητίνευσης (πάστα θειϊκού οξέος, ψεκαστήρες, σακούλες και δοχεία συλλογής ρητίνης) σε μια προσπάθεια διατήρησης και ενίσχυσης του παραδοσιακού αυτού επαγγέλματος.

Συγκομιδή της ρητίνης

Η συγκομιδή της ρητίνης από ζωντανά δέντρα μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

1. Πελέκηση

Πίνακας 1. Παραγωγή της ρητίνης με την παλιά μέθοδο (πελεκήσεως) [Πηγή: Οικονόμου Ι. Ανδρομάχη, *Φύση, τεχνολογία και κοινωνία στις ορεινές κοινότητες του κυθαιρώνα*, 2007, σελ.62]

	ΠΕΡΙΟΔΟΣ	ΕΡΓΑΛΕΙΑ	ΕΡΓΑΤΕΣ	ΗΜΕΡΕΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ	ΕΡΓΑΣΙΑ
ξεκίνημα	τέλη Μαρτίου – αρχές Απριλίου	δίκοπη, τσεκούρι, κοσάρα	άνδρας	15-20	25-30 καρόκια 1500-1700 πεύκα με συμμετοχή γυναίκας και παιδιού στις επόμενες εργασίες: 35-40 καρόκια 2100-2600 πεύκα	καθάρισμα πεύκων, άνοιγμα τρύπας για συλλογή ρητίνης, πρώτη εντομή
πελέκηση	αρχές Απριλίου – τέλος Οκτωβρίου	σκεπάρνι, ακόνι	άνδρας άνδρας γυναίκα παιδί	κάθε 8 ημέρες	200 πεύκα/ημέρα 260 πεύκα/ημέρα	
συλλογή	ίδια	κουτάλι, καλαθούνι, καρόκια	άνδρας άνδρας γυναίκα παιδί	κάθε 15 ημέρες	5 καρόκια/ημέρα 9 μαζέματα = 3800-4500 οκάδες 7 καρόκια/ημέρα 12 μαζέματα = 5100-6100 οκάδες	
μεταφορά αποθήκευση	ίδια	φτυάρι, ξύστρα, τομάρια, δοχεία, σπιθάρι	άνδρας γυναίκα παιδί ζώο	1-2 ημέρες		

2. Αποφλοίωση και χημική επίδραση.

Πίνακας 2. Παραγωγή της ρητίνης με τη νέα μέθοδο (εκφλοίωση) [Πηγή: Οικονόμου Ι. Ανδρομάχη, *Φύση, τεχνολογία και κοινωνία στις ορεινές κοινότητες του κυθαιρώνα*, 2007, σελ 68]

	ΠΕΡΙΟΔΟΣ	ΕΡΓΑΛΕΙΑ	ΕΡΓΑΤΕΣ	ΗΜΕΡΕΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ	ΕΡΓΑΣΙΑ
ξεκίνημα	τέλη Μαρτίου – αρχές Απριλίου	δίκοπη τσεκούρι κοσάρα	άνδρας	15-20 ημέρες	80-100 καρόκια 4800-6000 πεύκα	καθάρισμα πεύκων, πρώτη εντομή
πελέκηση	αρχές Απριλίου – τέλος Οκτωβρίου	σκεπάρνι, ακόνι, διάλυμα θειικού οξέος	άνδρας	κάθε 15 ημέρες	300-400 πεύκα/ημέρα	
συλλογή	ίδια	κουτάλι καλαθούνι καρόκια	άνδρας ενίοτε και γυναίκα	κάθε 30 ημέρες	6-7 μαζέματα = 8100-10200 οκάδες = 10-13 τόνοι	
μεταφορά αποθήκευση	ίδια	δοχεία	άνδρας ζώο αυτοκίνητο	1-2 ημέρες		

Και στις δύο μεθόδους η πλήγωση αρχίζει από τη βάση του δέντρου και προχωρεί στο ανώτερο δυνατό ύψος που μπορεί να φτάσει ο ρητινεργάτης. Η ρητίνευση μπορεί να ξαναρχίσει από την αντίθετη πλευρά ή και σε τρίτο μέτωπο αφού είναι δυνατό να ρητινεύονται συγχρόνως δύο μέτωπα. Πιο συγκεκριμένα η πελέκηση ήταν η μοναδική μέθοδος ρητίνευσης στο παρελθόν αφού τώρα έχει περισσότερο ιστορική σημασία. Στη χώρα μας έχουν αναπτυχθεί τρεις παραλλαγές: κουντουριώτικη, σοφικίτικη και αγκιστριώτικη που ονομάστηκαν από τις αντίστοιχες περιοχές της Ελλάδας Κούντουρα, Σοφικό και Αγκίστρι. Οι κύριες διαφορές των τριών παραπάνω παραλλαγών σχετίζονται με τη μορφή του εργαλείου και το χρονικό διάστημα ανάμεσα σε δυο διαδοχικές πελεκήσεις.

Από την άλλη πλευρά η ρητίνευση με αποφλοιώση βασίζεται στην ανατομία του ξύλου των δέντρων, αφού πρώτα γίνει απόξεση του μεγαλύτερου μέρους του εξωτερικού φλοιού με ειδική ξύστρα, και πιο συγκεκριμένα στην ύπαρξη ακτινικών και αξονικών ρητινοφόρων αγωγών που επικοινωνούν μεταξύ τους. Με άλλα λόγια, δεν είναι απαραίτητη η πελέκηση του ξύλου για να “κοπούν” οι αξονικοί ρητινοφόροι αγωγοί, αλλά αρκεί η αποφλοιώση σε συνδυασμό με την χημική επίδραση θειϊκού οξέος που “ανοίγει” τους ακτινικούς αγωγούς. Το 1943 η τεχνική εφαρμόστηκε με αποφλοιώση και ψεκασμό υδατικού διαλύματος θειϊκού οξέος και αργότερα το 1966 με αποφλοιώση και επάλψη του οξέος σε μορφή άσπρης “πάστας” (αλοιφής). Σε σύγκριση με το υδατικό διάλυμα, η πάστα πλεονεκτεί σε ασφάλεια, ευκολία χρήσεως και αποτελεσματικότητα. Η πάστα παρασκευάζεται με αναλογίες κατά βάρος 70% θειϊκού οξέος, 20% καολίνη, 10% χλωριούχο ασβέστιο. Σε αυτή την τεχνική χρησιμοποιείται ειδικό εργαλείο (εικ.2) και κάθε φορά αφαιρείται μια λωρίδα φλοιού κάθετα στον κορμό σε αντίθεση με την πελέκηση που γίνεται παράλληλα. Στη συνέχεια το οξύ προχωρεί βαθμιαία προς τα επάνω καταστρέφοντας τους ιστούς ανάμεσα στο ξύλο και το φλοιό και ανοίγοντας προοδευτικά τους ρητινοφόρους αγωγούς.

Στις μέρες μας η μέθοδος της αποφλοιώσης είναι εκείνη που χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την συγκομιδή της ρητίνης. Η συλλογή της ρητίνης γίνεται σε πήλινα, μεταλλικά ή πλαστικά δοχεία. Αφού συλλεχθεί οδηγείται από το μέτωπο στο δοχείο συλλογής με μεταλλικούς οδηγούς που στερεώνονται με ειδικά δικέφαλα καρφιά. Ειδικότερα στην Ελλάδα χρησιμοποιούνται ενισχυμένες πλαστικές σακούλες που συγκρατούνται με κοινά καρφιά και με μεταλλικό έλασμα χωρίς οδηγό, καθώς η παρουσία δικέφαλων καρφιών αχρηστεύει το ξύλο προκαλώντας θρυμματισμό. Τα συνηθέστερα δέντρα για τη συλλογή ρητίνης είναι η Ψευδοτσούγκα που φυτρώνει από τα 600m και άνω,

η Ερυθρελάτη που φυτρώνει από τα 700m και άνω και η Χαλέπιος Πεύκη η οποία μπορεί να φυτρώσει μέχρι τα 500m.



Εικόνα 2. Συλλογή της ρητίνης στην Ελλάδα (Πηγή: www.huffingtonpost.gr, - www.quench.me)

Για να ληφθεί η ρητίνη από τα πεύκα ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία: αφού επιλεγθεί το πεύκο δημιουργείται η τομή με το σκεπάρνι η οποία απέχει 50 πόντους από το έδαφος και έχει πλάτος περίπου 12 εκατοστά και μήκος περίπου 20 εκατοστά. Ακολούθως στο κατώτερο μέρος της τομής τοποθετείται ειδική σακούλα για τη συγκομιδή της ρητίνης, αφού τοποθετηθεί η σακούλα ο ρητινεργάτης βάζει στην πάνω μεριά της τομής μια πάστα θειϊκού οξέος για να επιταχύνει την ροή της ρητίνης. Στις επόμενες σεζόν ο ρητινεργάτης κάνει την επόμενη τομή με το ίδιο μέγεθος όπως την πρώτη ακριβώς πάνω από την προηγούμενη τομή και μπορεί να κάνει μέχρι οκτώ τομές παίρνοντας 2,5 κιλά ρητίνη από το δέντρο. Η συγκομιδή της ρητίνης ξεκινά το Μάρτιο και ολοκληρώνεται το Νοέμβριο. Στην Ελλάδα η μέθοδος ρητινεύσεως πραγματοποιείται μόνο σε δέντρα Χαλεπίου Πεύκης.

Χρήσεις της ρητίνης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η ρητίνη χρησιμοποιούταν στη στεγανοποίηση ξύλινων πλοίων, και την κατασκευή υγρού πυρός κατά τους Μεσαιωνικούς χρόνους, ενώ παράλληλα και στην παρασκευή τόσο του κρασιού ρετσίνα στην Ελλάδα όσο και σε

έμπλαστρα (για καταπράυνση μυϊκών πόνων) για ιατρικούς σκοπούς. Στις μέρες μας χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή πολλών προϊόντων όπως:

α) το τερεβινθέλαιο κοινώς νέφτι, το υγρό απόσταγμα της ρητίνης, χρησιμοποιείται κυρίως σαν διαλυτικό στην παρασκευή χρωμάτων, αρωμάτων, καλλυντικών, φαρμάκων κ.λπ.

β) το κολοφώνιο, το στερεό απόσταγμα της ρητίνης χρησιμοποιείται στην τυπογραφία, υφαντουργία, μεταλλουργία, αλλά και στην παρασκευή ποικιλίας προϊόντων όπως λιπαντικά, πλαστικά, αντιδιαβρωτικά, αρωματικά κεριά, συντηρητικά, προσθετικά γεύσης σε τρόφιμα (ποτά και είδη ζαχαροπλαστικής), επιβραδυντικά της φωτιάς, μουσαμάδες για δάπεδα, ταπετσαρίες, τεχνητά δέρματα, καλλυντικά, συνθετικό καουτσούκ, εντομοκτόνα, παρκετίνη, μονωτικά, τυπογραφική μελάνι, χρώματα, φάρμακα, κόλλες, προσθετικές ύλες στο χαρτί, τσίχλες για μάσηση και άλλα.

Μια ακόμη εφαρμογή της ρητίνης είναι η επούλωση των τραυμάτων. Η ρητίνη εφαρμόζεται απευθείας στο τραύμα σταματώντας την αιμορραγία και εμποδίζοντας έτσι την είσοδο και ανάπτυξη πολλών βακτηρίων. Παράλληλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν συστατικό αλοιφής για την επούλωση εγχειρητικού τραύματος σε ασθενείς που καθυστερεί η επούλωση καθώς έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα, μικρό κόστος παραγωγής και μικρό ποσοστό αλλεργικών αντιδράσεων. Ο τρόπος χρήσης της ποικίλει καθώς μπορεί είτε να μασηθεί είτε να διαλυθεί στο νερό και να καταναλωθεί ως ρόφημα ενάντια στο έλκος στομάχου και την ρευματοειδή αρθρίτιδα. Άλλες καθημερινές χρήσεις της ρητίνης είναι στο άναμα της φωτιάς (αφού είναι εύφλεκτη), ενώ λόγω του ότι είναι αδιαπέραστη από το νερό χρησιμοποιείται για το βούλωμα τρυπών και την αποφυγή της διαρροής.

Οικονομική και κοινωνική σημασία της ρητίνης

Η παραγωγή της ρητίνης στην Ελλάδα μειώνεται συνεχώς παρά την ευρεία χρήση της. Αυτό αποδεικνύεται από τους αριθμούς παραγωγής της, αφού το 1973 παρήχθησαν 20.587 τόνοι, το 1983 παρήχθησαν 12.558 τόνοι, το έτος 1993 παρήχθησαν 6.265 τόνοι, το 2003 5.761 τόνους, ενώ το έτος 2008 μόλις 3.901 τόνοι. Οι συνήθεις περιοχές καλλιέργειας της ρητίνης ήταν οι ακόλουθες: Μυτιλήνη, Αταλάντη, Θήβα, Καπανδρίτι, Λαύριο, Πεντέλη, Πόρος, Αργολίδα κ.λπ., ενώ μετά την μεγάλη πυρκαγιά του 2007 τέθηκε εκτός ρητινοσυλλογής και η Ηλεία με αποτέλεσμα πλέον να ρητινεύονται αποκλειστικά τα δάση

της Χαλεπίου Πεύκης στις παρακάτω περιοχές: Εύβοια, Σκόπελο, Κορινθία, Χαλκιδική (Κασσάνδρα και Πολύγυρος) και Αττική (Μέγαρα, Αιγάλεω). Η έντονη μείωση στην παραγωγή της φανερόνεται και από το γεγονός ότι το 1935 λειτουργούσαν 32 εργοστάσια επεξεργασίας της ρητίνης, ενώ το 1991 μειώθηκαν σε 9 και σήμερα σε πλήρη δραστηριότητα υπάρχει μόνο ένα στην μάνδρα Αττικής και δύο μικρότερα στην Εύβοια. Η μεγαλύτερη παραγωγή της ρητίνης παρατηρήθηκε κατά τα μεταπολεμικά χρόνια και πιο συγκεκριμένα το 1961 όταν έφτασε τους 41.000 τόνους και η ποσότητα αυτή αντιπροσώπευε το 3% της παγκόσμιας παραγωγής.

Οι βασικές αιτίες που οδήγησαν στην μείωση της παραγωγής είναι η μετακίνηση των νέων από την ύπαιθρο προς τις πόλεις για αναζήτηση καλύτερου βιοτικού επιπέδου, η μορφολογία των εκτάσεων που ρητινεύονται (μεγάλες κλίσεις, υπόροφος πυκνής και συχνά απροσπέραστης βλάστησης) καθιστούν τη δουλειά του ρητινεργάτη επίπονη και χρονοβόρα. Μια ακόμη αιτία μείωσης της παραγωγής είναι η χαμηλή τιμή πώλησης της ρητίνης και η αδυναμία των παραγωγών να προωθήσουν την ρητίνη τόσο εντός όσο και εκτός Ελλάδος. Επιπρόσθετα, δύο ακόμα λόγοι είναι ότι οι περιοχές ρητινευσης βρίσκονται κοντά σε τουριστικά θέρετρα της χώρας όπου οι κάτοικοι προτιμούν να εργάζονται στις τουριστικές επιχειρήσεις και οι πυρκαγιές που αφανίζουν δασικές εκτάσεις που ρητινεύονται.

Η Ρετσίνα Σήμερα

Διαχρονικά η οινοποίηση της ρετσίνας σε ερασιτεχνικό επίπεδο ήταν σημείο αναφοράς για το χύμα κρασί στην Ελλάδα καθώς και η άμετρη προσθήκη ρετσινιού σαν συντηρητικό για την ποιότητα του παραγόμενου κρασιού οδήγησε στην δυσφήμιση της. Από την άλλη πλευρά η επαγγελματική οινοποίηση της ρετσίνας και η εμφιάλωση της στη δεκαετία του 1960 έγινε συνώνυμο του φθηνού και όχι τόσο ποιοτικού κρασιού. Παράλληλα η αστικοποίηση, η «εισβολή» ενός πιο κοσμοπολίτικου τρόπου ζωής με εισαγόμενα αρετσίνωτα, φρουτώδη και φινετσάτα κρασιά οδήγησαν στον παραγκωνισμό της ρετσίνας ως μια ξεπερασμένη συνήθεια των προηγούμενων ετών.

Σήμερα πολλοί γνωστοί Έλληνες οινοπαραγωγοί έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους γύρω από τη ρετσίνα και έχουν βγάλει στην αγορά κρασιά με ποιότητα, σώμα και επίγευση που δίνουν νέα πνοή στο ιστορικό κρασί και ικανοποιούν τις σύγχρονες γευστικές

απαιτήσεις χωρίς όμως να χάνουν την παραδοσιακή τους ιδιαιτερότητα. Η μεγαλύτερη ποσότητα της ρετσίνας στον ελλαδικό χώρο συνεχίζει να παράγεται σε ερασιτεχνικό επίπεδο είτε επαγγελματικά σε μικρότερες ποσότητες. Από το παρελθόν βρισκόταν σε αφθονία στην Αττική και την Εύβοια κατά κύριο λόγο αλλά και σε διάφορα σημεία της κεντρικής Ελλάδας. Πλέον τη συναντάμε και στη Μακεδονία ενώ όλο και περισσότεροι οινοποιοί τολμούν την παραγωγή της ανά την Ελλάδα. Σημαντικοί Έλληνες παραγωγοί ρητινίτη οίνου είναι οι ακόλουθοι: Κεχρής, Γαία Οινοποιητική, Οινοποιείο Παπαγιαννάκος, Οινοποιείο Τετράμυθος, Κτήμα Καμάρα Κιουτσάκη, Οινοποιείο Μυλωνά, Οινοποιείο Γκίκας και Αμπελώνες Μάρκου.

Το άρθρο της New York Times με τίτλο «Great Retsina, an oxymoron no more» του Έρικ Ασίμοφ που δημοσιεύτηκε το 2019 είναι μια ακόμη επιβεβαίωση των προαναφερθέντων αφού αναφέρει χαρακτηριστικά: «Το παραδοσιακό αυτό ελληνικό κρασί, που φτιάχνεται με την προσθήκη ρητίνης πεύκου είναι περιφρονημένο. Αλλά μια νέα γενιά παραγωγών στοχεύει να αλλάξει τις εντυπώσεις».

Η σύγχρονη ρετσίνα αποτελεί ένα ιδιαίτερο και έντονο ξηρό λευκό κρασί με αρώματα μαστίχας, δεντρολίβανου, θυμαριού, δαφνόφυλλου καθώς και ελαφριά πίκρα της πευκοβελόνας δένουν αρμονικά με τα φρουτώδη ποικιλιακά αρώματα των σταφυλιών. Όποια ποικιλία οινοποιηθεί για να γίνει ρετσίνα είτε το Σαββατιανό, ο Ροδίτης ή το Ασύρτικο μας δίνει σχετικά παρόμοια αποτελέσματα.

Συνοψίζοντας, η ρετσίνα είναι ένα παραδοσιακό είδος κρασιού που η ηλικία της μετρά χιλιάδες χρόνια και δένει απόλυτα με τις έντονες γεύσεις της ελληνικής κουζίνας. Οι ρετσίνες του 21^{ου} είναι πιο εκλεπτυσμένες και πιο φινετσάτες καθώς τα κρασιά βάσης είναι υψηλής ποιότητας και όχι υποβαθμισμένα. Η οινοποίηση της πραγματοποιείται με προσεγμένη τεχνική ώστε τα αρώματα του πεύκου να μην καλύπτουν τα πρωτογενή αρώματα του σταφυλιού. Κάποια από αυτά τα κρασιά έχουν λάβει μέρος σε διεθνείς διαγωνισμούς όπου έχουν αποσπάσει μεγάλες διακρίσεις, κάτι το οποίο πριν από λίγα χρόνια φάνταζε αδιανόητο.

Χημική σύσταση της ρητίνης

Η ρητίνη είναι ένα μείγμα κολοφωνίου (ρητινικά οξέα) και τερεβινθέλαιου (πηκτικό έλαιο). Το κολοφώνιο είναι το βασικό συστατικό της ρητίνης, το οποίο αποτελεί στερεό υπόλειμμα που απομένει μετά το διαχωρισμό με το τερεβινθέλαιο. Υπάρχουν διαφορετικοί

τύποι κολοφώνιου, οι οποίοι εξαρτώνται από το τμήμα του δέντρου από το οποίο έχουν παραληφθεί. Αναλυτικότερα, το κολοφώνιο κόμμεος, το οποίο απορροφάται από ζωντανά πεύκα, το κολοφώνιο ταλλελαίου, το οποίο είναι παραπροϊόν από χαρτοπολτό και τέλος το κολοφώνιο ξύλου το οποίο προέρχεται από τα δέντρα (Botham et al. 2008; Sadhra et al. 1997). Από την άλλη πλευρά, το τερεβινθέλαιο που είναι μείγμα μονοτερπενίων και σεσκυτερπενίων (Karaniikas, 2010), αποτελεί ένα παχύρευστο υγρό που παραλαμβάνεται με απόσταξη από τη ρητίνη του πεύκου (Βάρβογλης & Αλεξάνδρου, 1970). Είναι το γνωστό μας σε όλους νέφτι, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης χρωμάτων και ως καθαριστικό υγρό.

Η σύσταση της ρητίνης χαλεπίου πεύκης στη χώρα μας σύμφωνα με μελέτη του Υπουργείου Εμπορείου είναι η εξής: ρητινικά οξέα 60-65%, τερεβινθέλαιο 20-25%, νερό 8-12%, μη σαπωνοποιήσιμα συστατικά 4-8% και ξένες ύλες 0,5-2%. Μια μελέτη αναφέρει ότι η παραγόμενη ρητίνη στην Ελλάδα αποτελείται κατά 78,6% από κολοφώνιο και κατά 17% από τερεβινθέλαιο (Στεφανόπουλος 1976). Ο Μητσόπουλος (1987) σε πείραμα κοινού περιβάλλοντος 16 προελεύσεων Χαλεπίας Πεύκης απέδειξε ότι η διαφορά της περιεκτικότητας της ρητίνης σε τερεβινθέλαιο μεταξύ των προελεύσεων κυμαινόταν από 24,8-29,8%. Επιπλέον, οι Πετειναράκης κ.α. 2002, αναφέρουν ότι το εύρος σε περιεκτικότητα τερεβινθελαίου οφείλεται κατά ένα μεγάλο μέρος στην πτητικότητα αυτού και στην ευκολία απωλειών του σε όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας.



Εικόνα 3. Δάκρυ του πεύκου (Πηγή: www.dasarxeio.com)

Αιθέρια έλαια

Τα αιθέρια έλαια είναι πτητικά αρωματικά συστατικά, παράγονται σε ειδικευμένα εκκριτικά όργανα του φυτού και παραλαμβάνονται από τα φυτά μέσω απόσταξης με υδρατμούς. Το όνομά τους προέρχεται από το γεγονός της ταχείας εξάτμισης τους στον αέρα. Η παραγωγή και η χημική σύσταση των αιθέριων ελαίων από τα φυτά είναι γενετικά καθορισμένη. Ωστόσο, μικρές διαφορές στο γονότυπο ατόμων του ίδιου είδους επηρεάζουν σημαντικά τη χημική σύσταση των δευτερογενών μεταβολιτών (δημιουργία χημειοτύπων), χωρίς να μεταβάλλουν την μορφολογία του (Nemeth 2005). Το χαρακτηριστικό άρωμα κάθε αιθέριου ελαίου είναι συνισταμένη όλων των συστατικών του, αλλά πολλές φορές η παρουσία ενός και μόνο συστατικού σε περιεκτικότητα 1% ή και μικρότερη έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή του αρώματος. Ακόμα βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και αποτελούν μόνο ένα μικρό κλάσμα του συνολικού βάρους του φυτικού υλικού (0,01-20%). Διαθέτουν αντιδιαπνευστική δράση, αφού μειώνουν την απώλεια νερού με τη διαπνοή, ενώ λόγω των διαφόρων συστατικών τους προσφέρουν αντιοξειδωτική και αντιμικροβιακή ιδιότητα. Οι παραπάνω ιδιότητες οφείλονται στα εναέρια τμήματα (βελόνες, κλαδιά, κώνοι, μπουμπούκια) του φυτού *Pinus halepensis*. (Azaz et al., 2005 ; Panizzi et al., 1993 ; Yadegarinia et al., 2006 ; Chorianopoulos et al., 2006).

Από χημική άποψη τα κύρια συστατικά των φυτικών αιθέριων ελαίων είναι μείγματα τερπενίων. Κάποια από τα τερπένια θεωρούνται ως πρωτογενείς μεταβολίτες, λόγω του ζωτικού ρόλου τον οποίο επιτελούν, όπως για παράδειγμα ορισμένες φυτορμόνες (αμπσιικό οξύ C₁₅ και γιββερελλίνες C₂₀) (Taiz and Zeiger 1998), συστατικά των μεμβρανών (στερόλες C₃₀) (Seigler 1998) και φωτοσυνθετικές και φωτοπροστατευτικές χρωστικές (φυτόλη στο μόριο της χλωροφύλλης και καροτενοειδή C₄₀) (Taiz and Zeiger 1998). Βέβαια αξίζει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα τερπενοειδή αποτελούν δευτερογενής μεταβολίτες. Κάποια μείγματα τερπενοειδών όπως το λιμονένιο ή λιναλοόλη μπορούν να συσσωρευθούν σε κύτταρα με υψηλή εξειδίκευση όπως αδενώδεις τρίχες ή αδένες με τη μορφή αιθερίων ελαίων. Οι παραπάνω αυτές δομές έχουν είτε αμυντικό ρόλο αφού τα προϊόντα τους παρουσιάζουν τοξική ή απωθητική δράση έναντι παθογόνων και φυτοφάγων (Taiz and Zeiger 1998 ; Jacobson 1982), είτε την προσέλκυση των επικονιαστών ή των φυτοφάγων (Seigler 1998 ; Pichersky and Gershenzon 2002). Υπάρχουν ενδείξεις ότι κάποια πτητικά συστατικά μεταξύ των οποίων και τα τερπένια μπορούν να λειτουργήσουν σαν μιας

μορφής σήματα συναγεμίου, αφού απελευθερώνονται από τραυματισμένους φυτικούς ιστούς και επάγουν αμυντικούς μηχανισμούς σε γειτονικά φυτά τα οποία δεν έχουν τραυματιστεί (Pichersky and Gershenzon 2002). Τέλος, στα αιθέρια έλαια έχει βρεθεί τοξική δράση με περισσότερα από αυτά να είναι απλές φαινόλες, το βενζοϊκό και κυνναμωμικό οξύ και τα παράγωγα τους και ακόμα κουμαρίνες, φλαβονοειδή, τανίνες, τερπένια, στεροειδή, κινόνες, κυανιδρίνες και σουλφίδια.


Τα τερπένια είναι οργανικές ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος και παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα δομικών διαφορών. Κάποια από αυτά είναι είτε υδρογονάνθρακες, είτε περιέχουν άτομα οξυγόνου, είτε είναι μόρια ανοιχτής αλυσίδας, είτε περιλαμβάνουν δαχτυλίους. Αναλυτικότερα τα βασικά συστατικά που βρίσκονται στα αιθέρια έλαια των φυτών είναι τα μονοτερπένια και τα σесκιτερπένια, ενώ μπορεί να περιλαμβάνονται και άλλες ουσίες όπως φαινυλοπροπανοειδή, θειούχες ή αζωτούχες ενώσεις και άλλα. Μια ακόμα ταξινόμηση των συστατικών τους είναι δύο μεγάλες κατηγορίες τα οξυγονούχα και τα μη οξυγονούχα. Στα οξυγονούχα ανήκουν οι αλκοόλες, οι αλδεΐδες, οι κετόνες, οι φαινόλες, τα οξέα και οι εστέρες που έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στο άρωμα των αιθέρων ελαίων. Από την άλλη πλευρά στα μη οξυγονούχα ανήκουν οι υδρογονάνθρακες με μικρή συμβολή στο άρωμα των αιθέρων ελαίων, ενώ τα κυριότερα από αυτά είναι τα μονοκυκλικά και τα δικυκλικά τερπένια όπως το λιμονένιο, το πινένιο και το καμφένιο (Brooker and Kleinig, 2006).

Πιο συγκεκριμένα, η ρητίνη αποτελείται από το τερεβινθέλαιο (turpentine) και το κολοφώνιο (rosin). Στην μελέτη των Karanikas et al., (2010) μελετήθηκε η χημική σύσταση της ρητίνης με σκοπό την αξιοποίησή της ως ένα διαγνωστικό εργαλείο για τη διάκριση της Χαλεπίου Πεύκης με βάση είτε τη περιοχή, είτε την απόδοση της σε ρητίνη και διαπιστώθηκε, με χρήση χρωματογραφίας GC-MS, ότι το 97,4% της ρητίνης αποτελείται από 40 συνολικά ενώσεις και πιο συγκεκριμένα 11 μονοτερπενικές, 12 σесκιτερπενικές και 17 διτερπενικές. Οι κυριότερες από αυτές είναι το α-πινένιο, ο μεθυλεστέρας του αβιετικού οξέος, τα οξέα παλουστρικό, αβιετικό, ισοπιμαρικό και νεοβιετικό. Στην μελέτη της σύστασης του κλάσματος των μονοτερπενικών ενώσεων που απαντώνται στην ρητίνη των Schiller και Grunewald (1987) ταυτοποιήθηκαν 12 συνολικά από αυτές με πιο κύριες το α-πινένιο, το Δ3-καρένιο και το μυρκένιο.

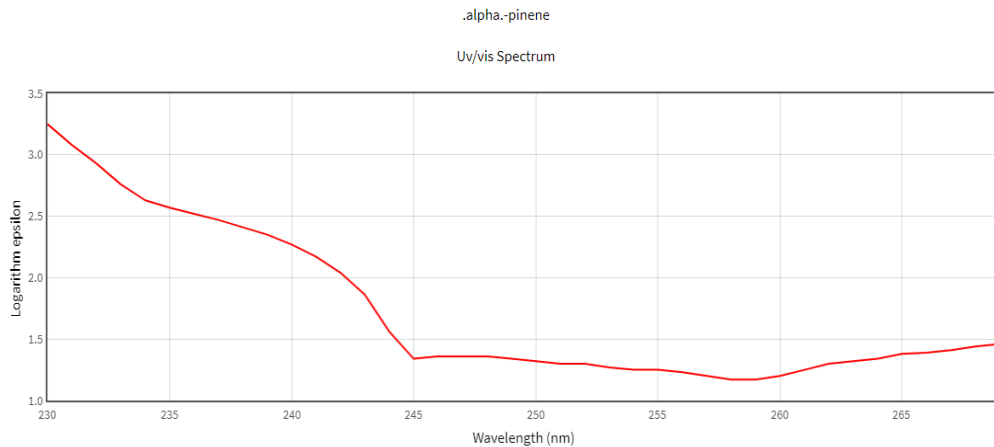
Το κολοφώνιο είναι στερεό σώμα, διαφανές, άοσμο, λευκοκίτρινο με υαλώδη θραυσίγενή επιφάνεια, ενώ είναι μαλακό στους 70 °C, έχει σημείο ζέσεως 80-85 °C και

πυκνότητα 1,065-1,080. Είναι μια ουσία αδιάλυτη στο νερό, ενώ μονάχα μερικά από τα συστατικά του παρουσιάζουν υδατοδιαλυτότητα σε μεγάλες τιμές pH. Ακόμα είναι διαλυτό σε αλκοόλη, βενζόλιο, αιθέρα, έλαια, υδροξείδια αλκαλίων και τερεβινθίνη (Olivares-Perez et al. 2005). Πιο συγκεκριμένα, (Βάρβογλη κ.α., 1970) ο διαχωρισμός της ρητίνης γίνεται με απόσταξη, κατά την οποία το τερεβινθέλαιο αποστάζει, ενώ το κολοφώνιο παραμένει στον αποστακτήρα. Κατατάσσεται σε δυο ομάδες αυτές του αβιετικού τύπου και του πιμαρικού τύπου. Αποτελείται κυρίως από ρητινικά οξέα και από μη όξινα μονοτερπένια, σεσκιτερπένια και τερπινόλες. Τα ρητινικά οξέα είναι μονοκαρβοξυλικά οξέα (με το γενικό εμπειρικό τύπο $C_{19}H_{29}COOH$). Οι Οικονόμου και Βαλκάνας (1966) γράφουν ότι το κολοφώνιο αποτελείται από αβιετικό (34%), παλουστρικό και λαιβοπιμαρικό (38%), ισοπιμαρικό (11,5%), νεοαβιετικό (9%), διϋδροαβιετικό (5,7%) και σανδαροπιμαρικό οξύ (1,8%).

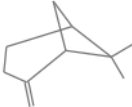
Το τερεβινθέλαιο είναι άχρωμο ως κίτρινο παχύρευστο υγρό το οποίο είναι επίσης πτητικό και με ειδικό βάρος 0,885-0,880 στους $15^{\circ}C$ και σημείο ζέσεως στους $150-180^{\circ}C$. (Βάρβογλης κ.α., 1970). Είναι ένα παχύρευστο υγρό το οποίο παραλαμβάνεται με απόσταξη από την ρητίνη του πεύκου. Διαθέτει χαρακτηριστική οσμή και γεύση, είναι αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό στην αιθανόλη, ενώ είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο που συνεπάγεται μεγάλη προσοχή κατά την κατεργασία του. Παράλληλα η ειδική στροφική ικανότητα (ad)20 του τερεβινθελαίου σε περιοχή της Βόρειας Εύβοιας βρέθηκε κατά μέσο όρο +53,80 με αποτέλεσμα να χαρακτηριστεί ως έντονα δεξιόστροφο (Πετειναράκης κ.α. 2002). Η αυξημένη τιμή της δεξιόστροφης στροφικής ικανότητας οφείλεται στη μεγάλη συγκέντρωση του τερεβινθελαίου σε α -πινένιο. Το τερεβινθέλαιο αποτελείται από (Ikonomou et al., 1964; Miron et al., 1955; Μπέτζιος 1978) :

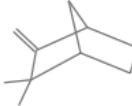
- ❖ Το α -πινένιο  αποτελεί το 90-96% της σύστασης του τερεβινθελαίου και έχει μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$, μοριακό βάρος 136.2340. Είναι μια οργανική ένωση της κατηγορίας τερπενίου και ένα από τα δυο ισομερή του πινένιου. Πρόκειται για ένα αλκένιο που περιέχει ένα δραστικό τετραμελή δακτύλιο και βρίσκεται στα έλαια πολλών κοινοφόρων δέντρων (κυρίως του πεύκου) και στο αιθέριο έλαιο του δεντρολίβανου (*Rosmarinus officinalis*). Τα δύο εναντιομερή είναι γνωστά στην

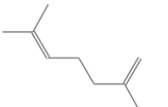
Ευρώπη ως (1S,5S)- ή (-)-α-πινένιο , ενώ στη Βόρεια Αμερική είναι (1R,5R)- ή (+)-α-isomer. Το ρακεμικό μείγμα (ένα μείγμα των δύο εναντιομερών ισομερών του τρυγικού οξέος) υπάρχει σε μερικά έλαια όπως το έλαιο ευκαλύπτου και το έλαιο φλούδας πορτοκαλιού. Με μέγιστη απορρόφηση στα 230nm :



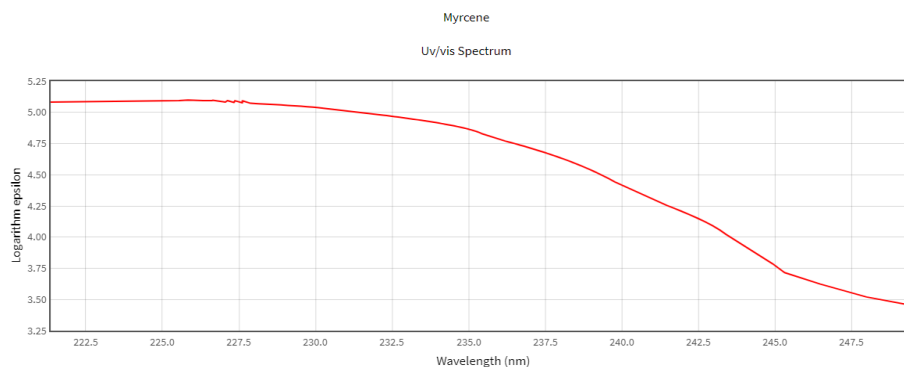
Σχήμα 1: Απεικόνιση φασματοφωτομετρικής απορρόφησης α-πινενίου (UV/Vis)
Πηγή: www.nist.gov

- ❖ Το β-πινένιο  με μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$ και με μοριακό βάρος 136.2340 είναι ένα μονοτερπένιο που βρίσκεται στα φυτά. Αποτελεί ένα από τα δύο ισομερή του πινένιου και είναι άχρωμο υγρό, διαλυτό στο αλκοόλ αλλά όχι στο νερό.

- ❖ Το καμφένιο  με μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$ και μοριακό βάρος 136.2340 είναι ένα δικυκλικό μονοτερπένιο με ιδιαίτερα πικάντικη οσμή. Αποτελεί συστατικό των αιθέριων ελαίων πολλών φυτών (σε μικρό ποσοστό) όπως είναι το δεντρολίβανο, το πεύκο, το κυπαρίσσι (τερεβινθέλαιο) και η πιπερόριζα, ενώ βρίσκεται επίσης στα βερίκοκα, στα καρότα, στην κανέλα, στο μοσχοκάρυδο, στο κάρδαμο και στους σπόρους του κύμινου. Ακόμα είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό αλλά διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες και εξατμίζεται εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου.

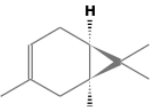
- ❖ Το μυρκένιο  με μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$ και μοριακό βάρος 136.2340 είναι μονοτερπένιο και αποτελεί βασικό συστατικό των αιθέριων ελαίων πολλών

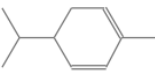
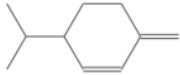
φυτών όπως η δάφνη, η κάνναβη και ο λυκίσκος. Παράγεται με τη διαδικασία της πυρόλυσης στους 400°C του β-πινενίου το οποίο λαμβάνεται από την τερεβινθίνη. Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία αρωματοποιίας αλλά παρά την ευχάριστη οσμή του σπάνια χρησιμοποιείται άμεσα. Έχει μέγιστη απορρόφηση στα 227nm:



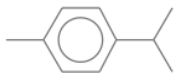
Σχήμα 2: Απεικόνιση φασματοφωτομετρικής απορρόφησης μυρκενίου (UV/Vis)

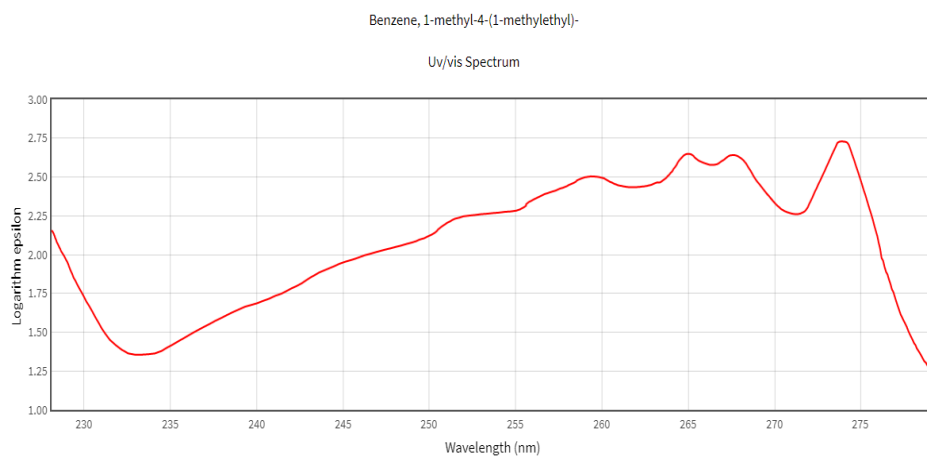
Πηγή www.nist.gov

- ❖ Το Δ³-καρένιο  με μοριακό τύπο C₁₀H₁₆ και μοριακό βάρος 136.2340 είναι ένα δικυκλικό μονοτερπένιο που αποτελείται από δακτυλίους κυκλοεξανίου και κυκλοπροπανίου. Έχει γλυκιά και έντονη οσμή που παρομοιάζεται με αυτή της βελόνας ελάτου και αποτελεί συστατικό της τερεβινθίνης σε ποσοστό μέχρι 42%. Τέλος είναι άχρωμο υγρό το οποίο δεν είναι διαλυτό στο νερό αλλά μπορεί να αναμειχθεί με λίπη και έλαια.
- ❖ Τα φελλανδρένια με μοριακό τύπο C₁₀H₁₆ και με μοριακό βάρος 136.2340 είναι οργανικές ενώσεις(ζεύγη οργανικών ενώσεων) που έχουν παρόμοια μοριακή δομή και παρόμοιες χημικές ιδιότητες.

Το α-φελλανδρένιο  και το β-φελλανδρένιο  Είναι κυκλικά μονοτερπένια και είναι ισομερή διπλού δεσμού. Στο α-φελλανδρένιο και οι δυο διπλοί δεσμοί είναι ενδοκυκλικοί και στο β-φελλανδρένιο ο ένας εκ των δυο είναι εξωκυκλικός. Και οι δύο ενώσεις είναι αδιάλυτες στο νερό. Το όνομα του α-φελλανδρενίου οφείλεται στο φυτό ευκάλυπτο (παλαιά ονομασία *Eucalyptus phellandra* και τωρινή ονομασία *Eucalyptus radiata*) από το οποίο μπορεί να

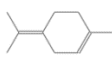
συλλεχθεί και να απομονωθεί, ενώ το όνομα του β-φελλανδρενίου οφείλεται από την απομόνωση του ελαίου μαράθου.

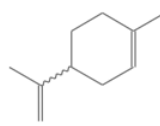
- ❖ Το π-κυμένιο  με μοριακό τύπο $C_{10}H_{14}$ και μοριακό βάρος 134.2182 είναι μια αρωματική οργανική ένωση που ανήκει στα μονοτερπένια και κατατάσσεται ως αλκυλοβενζόλιο. Είναι μια ένωση αδιάλυτη στο νερό αλλά μπορεί να αναμειχθεί με οργανικούς διαλύτες. Επίσης είναι συστατικό αρκετών φυτικών αιθέριων ελαίων όπως είναι το έλαιο της κυμίνης και του θυμαριού. Έχει μέγιστη απορρόφηση στα 274nm:



Σχήμα 3: Απεικόνιση φασματοφωτομετρικής απορρόφησης π-κυμένιου (UV/Vis)

Πηγή www.nist.gov

- ❖ Το τερπινολένιο  με μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$ και μοριακό βάρος 136.2340 είναι μια οργανική χημική ένωση με δύο διπλούς δεσμούς, η οποία είναι άχρωμη και ευαίσθητη στο φως, τον αέρα και τη θερμότητα. Συναντάται στο αμπέλι *Vitis vinifera* και στις ρίζες του μαϊντανού. Είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες.

- ❖ Λιμονένιο  με μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$ και μοριακό βάρος 136.2340 είναι ένα άχρωμο υγρό το οποίο κατατάσσεται στους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και ταξινομείται ως κυκλικό μονοτερπένιο. Είναι το κύριο συστατικό των αιθέριων ελαίων στις φλούδες των εσπεριδοειδών.

Αντιοξειδωτικά

Τα αντιοξειδωτικά είναι συνήθως χημικώς σταθερά άτομα και μόρια, ενδογενή ή εξωγενή, τα οποία έχουν ένα (ή σπάνια περισσότερα) ελεύθερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα ηλεκτρονίων. Ένα αντιοξειδωτικό μόριο έχει τη δυνατότητα να επιβραδύνει ή να παρεμποδίσει την οξείδωση άλλων μορίων. Τα αντιοξειδωτικά προστατεύουν τα κύτταρα από τις βλάβες που προκαλούνται από τις δραστικές ρίζες οξυγόνου και αζώτου που παράγονται κατά τις αντιδράσεις οξείδωσης μέσα στο κύτταρο.

Οξείδωση είναι μια χημική αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων η οποία οδηγεί στην δημιουργία ελεύθερων ριζών με τους αντιοξειδωτικούς παράγοντες να λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων και συνεπώς να χαρακτηρίζονται ως αναγωγικές ουσίες. Ο όρος αντιοξειδωτικός παράγοντας χρησιμοποιήθηκε αρχικά για να χαρακτηρίσει ουσίες που ασκούσαν προστατευτική δράση έναντι της φθοράς από την έκθεση στο οξυγόνο. Στα τέλη του 19^{ου} αιώνα οι μελέτες για τα αντιοξειδωτικά στράφηκαν στη χρησιμότητα αυτών στη βιομηχανία και πιο συγκεκριμένα στον πολυμερισμό των καυσίμων και στην βιομηχανία των μετάλλων. Οι πρώτες μελέτες που έγιναν για τον ρόλο των αντιοξειδωτικών στις βιολογικές διεργασίες επικεντρώθηκαν στην αντιμετώπιση της υπεροξείδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων.

Η αντιοξειδωτική ικανότητα μπορούσε στην αρχή να υπολογιστεί σε ένα κλειστό δοχείο με την μέτρηση της κατανάλωσης του οξυγόνου. Ωστόσο η αναγνώριση των βιταμινών Α, C και Ε ως αντιοξειδωτικών παραγόντων αποτέλεσε την αφορμή έρευνας για το ρόλο των αντιοξειδωτικών στους κυτταρικούς μηχανισμούς. Είναι γεγονός ότι πολλές ουσίες ενώ έχουν δείξει σημαντική αντιοξειδωτική δράση *in vitro*, δεν είναι εξίσου αποτελεσματικές *in vivo*, λόγω αδυναμίας επίτευξης της επιθυμητής συγκέντρωσης ή αδυναμίας προσέγγισης των μορίων στόχων.

Η πολυπλοκότητα της κυτταρικής οργάνωσης απαιτεί και άλλες ιδιότητες από τις υπό εξέταση ενώσεις, εκτός δηλαδή των αντιοξειδωτικών, έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικές *in vivo*. Πιο αναλυτικά, θα πρέπει να μπορούν να διαπερνούν τις διάφορες κυτταρικές μεμβράνες και να έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται στο κατάλληλο σημείο, την κατάλληλη στιγμή και στην κατάλληλη συγκέντρωση για να μπορέσουν να προστατεύσουν με αποτελεσματικότητα τα κύτταρα.

Τα κριτήρια για τη βέλτιστη αντιοξειδωτική δράση είναι :

1. Εξειδίκευση στη σάρωση των ελεύθερων ριζών.
2. Επίτευξη ικανοποιητικής συγκέντρωσης στον επιθυμητό τόπο δράσης.
3. Δυνατότητα σχηματισμού συμπλόκων με μέταλλα Fe^{+2} και Cu^{+2} τα οποία βοηθούν στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών.
4. Συνεργική δράση με άλλα αντιοξειδωτικά.
5. Σταθερότητα της ρίζας η οποία παράγεται από τη δράση του αντιοξειδωτικού παράγοντα.
6. Ικανοποιητική απορρόφηση, βιοδιαθεσιμότητα και απουσία τοξικότητας.

Αντιοξειδωτικοί παράγοντες και διατροφή

Το πρότυπο διατροφής που περιέχει αντιοξειδωτικούς παράγοντες σε ικανοποιητικά επίπεδα αποτελεί η μεσογειακή δίαιτα. Τα κυριότερα αντιοξειδωτικά που είναι εφικτό να λάβει κανείς μέσω της διατροφής είναι τα ακόλουθα:

Βιταμίνες:

- Βιταμίνη Α (Ρετινόλη): Παράγεται και από το σώμα μας από τη β-καροτένη, προστατεύει τα σκούρα πράσινα, τα κίτρινα και πορτοκαλί λαχανικά και φρούτα από τις ζημιές που προκαλεί η ηλιακή ακτινοβολία και θεωρείται πως διαδραματίζει παρόμοιο ρόλο και στο ανθρώπινο σώμα. Τα καρότα, το μπρόκολο, οι γλυκοπατάτες, οι τομάτες, το κολοκύθι, το λάχανο, το πεπόνι, το ροδάκινο και το βερίκοκο είναι τροφές ιδιαίτερα πλούσιες σε β-καροτένη.
- Βιταμίνη C (Ασκορβικό οξύ): Είναι ένα υδατοδιαλυτό συστατικό που παίζει σημαντικό ρόλο στους ζωντανούς οργανισμούς. Σημαντικές πηγές βιταμίνης C είναι τα εσπεριδοειδή, οι πράσινες πιπεριές, το μπρόκολο, τα πράσινα φυλλώδη λαχανικά, οι φράουλες, τα βατόμουρα, το ωμό λάχανο και οι τομάτες.
- Βιταμίνη E: Είναι μια λιποδιαλυτή βιταμίνη που προστατεύει τα λιπίδια συμπεριλαμβανομένων και των τοκοτριενόλη και τοκοφερόλη. Πηγές αυτής της βιταμίνης αποτελούν ο σπόρος του σίτου, οι σπόροι και οι ξηροί καρποί, τα σιτάρια, τα πράσινα λαχανικά, το ακτινίδιο, το φυτικό λάδι και το μ郁ουνέλαιο. Η Α-τοκοφερόλη είναι η κύρια μορφή με την οποία προσλαμβάνεται η βιταμίνη E.

Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι κάποια ισομερή της τοκοτριενόλης έχουν σημαντικές αντιοξειδωτικές ικανότητες.

Συμπαράγοντες των βιταμινών και ιχνοστοιχεία:

- Συνένζυμο Q10.
- Μαγγάνιο, ειδικά στη δισθενή μορφή του σαν μέρος του ενζύμου υπεροξειδική δυσμουτάση.
- Ιώδιο.

Ορμόνες:

- Μελατονίνη.

Καροτενοειδή και Τερπενοειδή:

- Α-καροτένη.
- Ασταξανθίνη: βρίσκεται σε φύκια και ζώα ανώτερα στην τροφική αλυσίδα και πρόκειται για ένα ερυθρό στοιχείο που αναγνωρίζεται σε οστρακοειδή και στη σάρκα του σολωμού.
- Β-καροτένη: βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα κολοκύθια , τα καρότα, τις κίτρινες και κόκκινες πιπεριές, τις κολοκύθες και τις γλυκοπατάτες.
- Κανθαξανθίνη.
- Λουτεΐνη: βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση στο ακτινίδιο και στις κόκκινες πιπεριές.
- Λυκοπένιο: βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στις ώριμες τομάτες και στα καρπούζια.
- Ζεαξανθίνη: το κύριο στοιχείο του καλαμποκιού και του ακτινιδίου.

Πολυφαινολικά φλαβονοειδή: Τα φλαβονοειδή είναι μια υποομάδα των πολυφαινολικών αντιοξειδωτικών και βρίσκονται σε πολλές ποικιλίες μούρων αλλά και στον καφέ και το τσάι:

- Φλαβόνες: απιγενίνη, λουτεολίνη, ταγκεριτίνη.
- Φλαβονόνες: ισοροχαμνετίνη, καεμπεφερόλη, μυρικετίνη, προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες τανίνες, κουερσετίνη και οι συγγενείς ουσίες όπως η ρουτίνη.
- Φλαβανόνες: εριοδικτυόλη, εσπεριτίνη, ναρινγκεντίνη.

- Φλαβανόλες και τα πολυμερή τους: κατεχίνη, γκαλλοκατεχίνη και οι αντίστοιχοι εστέρες του γαλλικού οξέος, επικατεχίνη και επιγαλλοκατεχίνη που είναι οι αντίστοιχοι εστέρες του γαλλικού οξέος καθώς και η θεοφλαβίνη και η θεορουμπιγκίνη.
- Φυτοοιστρογόνα ισοφλαβόνης: βρίσκονται κυρίως στη σόγια και τα φυστίκια (δαϊδζεΐνη, γενιστεΐνη, γλυκιτεΐνη)
- Στιλβеноειδή: ρεσβερατρόλη (βρίσκεται στη σάρκα των ερυθρών σταφυλιών και στο κόκκινο κρασί), περοστιλβένη η οποία είναι μεθυλιωμένο ανάλογο της ρεσβερατρόλης και βρίσκεται άφθονη στα μούρα.
- Ανθοκυανίνες: Κυανιδίνη, Δελφινιδίνη, Πελαργονιδίνη, Πεονιδίνη και Πετουνιδίνη.

Φαινολικά οξέα και εστέρες:

- Κικορικό οξύ: ένα παράγωγο του καφεϊκού οξέος που βρίσκεται στο δημοφιλές για τις ιατρικές του εφαρμογές φυτό *Echinacea purpurea*.
- Χλωρογενικό οξύ: βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση στον καφέ, τα βατόμουρα και τις τομάτες. Ενώ παράγεται με αντίδραση εστεροποίησης από το καφεϊκό οξύ.
- Κιτρικό οξύ: βρίσκεται στους σπόρους φυτών όπως ο καφές, το ρύζι, τα σιτηρά και η βρώμη.
- Ελλαγικό οξύ: βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο φραγκοστάφυλλο, τη φράουλα καθώς και σε εστερική μορφή στις τανίνες του κόκκινου κρασιού. Οι ελλαγιτανίνες είναι υδρολυόμενα πολυμερή τανινών που σχηματίζονται όταν το ελλαγικό οξύ εστεροποιηθεί και συνδεθεί με την υδροξυλική ομάδα ενός υδατάνθρακα (π.χ. γλυκόζη).
- Γαλλικό οξύ: βρίσκεται στη φλούδα των καρπών, στα φύλλα του τσαγιού, στο φλοιό των βελανιδιών καθώς και σε άλλα φυτά. Όταν το γαλλικό οξύ συνδεθεί με την υδροξυλική ομάδα ενός υδατάνθρακα σχηματίζονται οι γαλλοτανίνες, οι οποίες είναι υδρολυόμενα πολυμερή τανινών.
- Ροζμαρινικό οξύ: βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση στη ρίγανη και στα τριαντάφυλλα.
- Σαλικυλικό οξύ: βρίσκεται στα περισσότερα λαχανικά, βότανα, φρούτα και είναι άφθονο στο φλοιό της ιτιάς από όπου και συλλέχθηκε για πρώτη φορά με σκοπό την παραγωγή της ασπιρίνης.

Λοιπά οργανικά αντιοξειδωτικά συστατικά:

- Χολερυθρίνη: είναι ένα προϊόν του καταβολισμού της αίμης, το οποίο έχει ταυτοποιηθεί ως πιθανώς σημαντικός αντιοξειδωτικός παράγοντας.
- Κιτρικό οξύ: οξαλικό οξύ και φυτικό οξύ. Τα προαναφερθέντα, είναι μόρια σύνδεσης των αντιοξειδωτικών που βρίσκονται στη βρόμη, στους σπόρους του κολοκυθιού και του σουσαμιού, στους καρπούς της σόγιας, στο μπρόκολο, στα φασόλια και σε κάποια είδη μούρων.
- Ουρικό οξύ: είναι υπεύθυνο για το ήμισυ της αντιοξειδωτικής ικανότητας του πλάσματος στον ανθρώπινο οργανισμό. Η φρουκτόζη είναι συστατικό πολλών φρούτων που ανεβάζει την ποσότητα του ουρικού οξέος στο σώμα και κατά αυτό τον τρόπο αυξάνει εμμέσως την αντιοξειδωτική ικανότητα. Το ουρικό οξύ δρα προστατευτικά για τη νόσο του Parkinson.
 - N-ακετυλοκυστεΐνη.
 - R-α-λιποϊκό οξύ.

Λοιπά μη φλαβονοειδή φαινολικά:

- Κουρκουμίνη: η οποία έχει μικρή βιοδιαθεσιμότητα εξαιτίας του μεγάλου ποσοστού της το οποίο αποβάλλεται μέσω σύζευξης με γλυκουρονίδια.
- Μόρια σύνδεσης των φλαβονοειδών όπως σιλυμαρίνη.
- Ξανθόνες.
- Ευγενόλη.

(Haber et al., 1932 ; Matill HA 1947 ; Sies H. 1997 ; Jacob R. 1996 ; Messner et al., 2002 ; Venturi et al., 2007 ; Boutin et al., 2005 ; Caniato et al., 2003 ; De Vera et al., 2008).

Αντιοξειδωτική δράση των αιθέριων ελαίων

Εκτός από τη συνεισφορά των αιθέριων ελαίων στο άρωμα των τροφίμων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μικρές ποσότητες για την πρόληψη ή καθυστέρηση αντιδράσεων αποικοδόμησης των λιπαρών υλών. Πιο συγκεκριμένα, η χρησιμοποίηση των αιθέριων ελαίων ως φυσικά αντιοξειδωτικά έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές, κυρίως σε περιπτώσεις τροφίμων των οποίων το άρωμα συνδέεται με τη χρήση συγκεκριμένων αιθέριων αρωματικών φυτών (Ruberto & Baratta 2000). Η παραπάνω ικανότητα των αιθέριων ελαίων αρωματικών φυτών είναι πιθανό να οφείλεται τόσο στα κύρια συστατικά

τους, όσο και στα συστατικά που περιέχονται σε μικρές αναλογίες αλλά και σε συνδυαστική δράση των δύο παραπάνω (Politeo et al., 2006).

Μέχρι τις μέρες μας έχει μελετηθεί σε βάθος και αποδειχθεί η σημαντική αντιοξειδωτική δράση της θυμόλης και της καρβακρόλης (2 υδροξυλιωμένων φαινολικών ενώσεων). Πιο αναλυτικά, η ισχυρή αντιοξειδωτική δράση των δυο παραπάνω συστατικών που ανήκουν στην ομάδα των οξυγονομένων μονοτερπενίων συνδέεται περισσότερο με την παρουσία του υδροξυλίου -OH παρά με το φαινολικό δακτύλιο (Shahidi 1997). Οι αλκοόλες και κυρίως οι αλλυλικές αλκοόλες είναι περισσότερο δραστικές (π.χ. νερόλη, γερανιόλη κ.α.), ενώ εξαίρεση στα προαναφερθέντα χωρίς να μπορεί να αποδειχθεί αποτελεί η λιναλοόλη (τερτατοταγής αλλυλική αλκοόλη) που εμφανίζει προοξειδωτική δράση. Επιπλέον, οι μονοτερπενικές αλδεύδες και κετόνες δεν εντάσσονται στις ενώσεις με αντιοξειδωτική δράση. Τέλος οι σεσκιτερπενικοί υδρογονάνθρακες έχουν μερική αντιοξειδωτική δράση, σε αντίθεση με τα οξυγονωμένα σεσκιτερπένια με αλλυλικό -OH που είναι περισσότερο δραστικά (Ruberto & Baratta 2000).

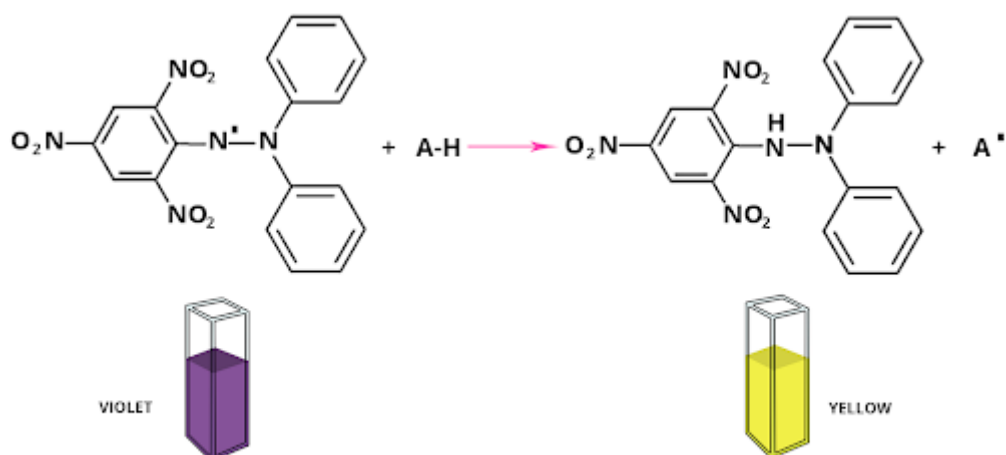
Μέθοδοι Προσδιορισμού Αντιοξειδωτικής Ικανότητας

Για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας που εμφανίζει μία ουσία χρησιμοποιούνται κυρίως η μέθοδος DPPH, η μέθοδος ABTS και η μέθοδος FRAP, οι οποίες αναλύονται παρακάτω.

Μέθοδος DPPH

Η μέθοδος της DPPH βασίζεται στην αδρανοποίηση της ελεύθερης ρίζας του 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλυδραζυλίου (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) και είναι μια μέθοδος αποχρωματισμού, η οποία μετράει την ικανότητα των αντιοξειδωτικών που αντιδρούν απευθείας, με τη ρίζα της DPPH. Το διάλυμα της DPPH παρουσιάζει αρχικά έντονη απορρόφηση στα 517nm, εμφανίζοντας ένα βαθύ μωβ χρώμα. Στη συνέχεια η απορρόφηση μειώνεται και το χρώμα εξασθενεί σταδιακά. Ο αποχρωματισμός που παρατηρείται, είναι ανάλογος του βαθμού αναγωγής και συνεπώς της αντιοξειδωτικής δράσης της ουσίας. Η

σταδιακή μείωση της απορρόφησης συνεπάγεται με χαμηλή συγκέντρωση των σχηματιζόμενων υπεροξειδίων και συνεπώς, μεγάλη αντιοξειδωτική ικανότητα.



Εικόνα 4: Διαδικασία αποχρωματισμού της DPPH (Πηγή: [www.http://chimactiv.agroparistech.fr/en](http://chimactiv.agroparistech.fr/en))

Τα βασικά στάδια της μεθόδου, περιλαμβάνουν την ανάμειξη διαλύματος αντιοξειδωτικού με διάλυμα της ρίζας DPPH και την καταγραφή της ελάττωσης της απορρόφησης του διαλύματος, μετά από καθορισμένο χρονικό διάστημα (30 min) ή μέχρις ότου η απορρόφηση είναι σταθερή (steady state).

Η δημιουργία των ελεύθερων ριζών παρεμποδίζεται από το διάλυμα της DPPH. Η παρεμπόδιση αυτή συμβολίζεται με (I%) και αποτυπώνεται με τον εξής τρόπο:

$$\% \Delta A = [A_{(\text{blank})} - A_{(\text{sample})}] / A_{(\text{blank})} \times 100$$

(όπου $A_{(\text{blank})}$, η απορρόφηση του τυφλού διαλύματος (σε χρόνο 0 min), ενώ όπου $A_{(\text{sample})}$, η απορρόφηση του δείγματος μας (σε χρόνο 30 min αντίδρασης μηχανισμού).

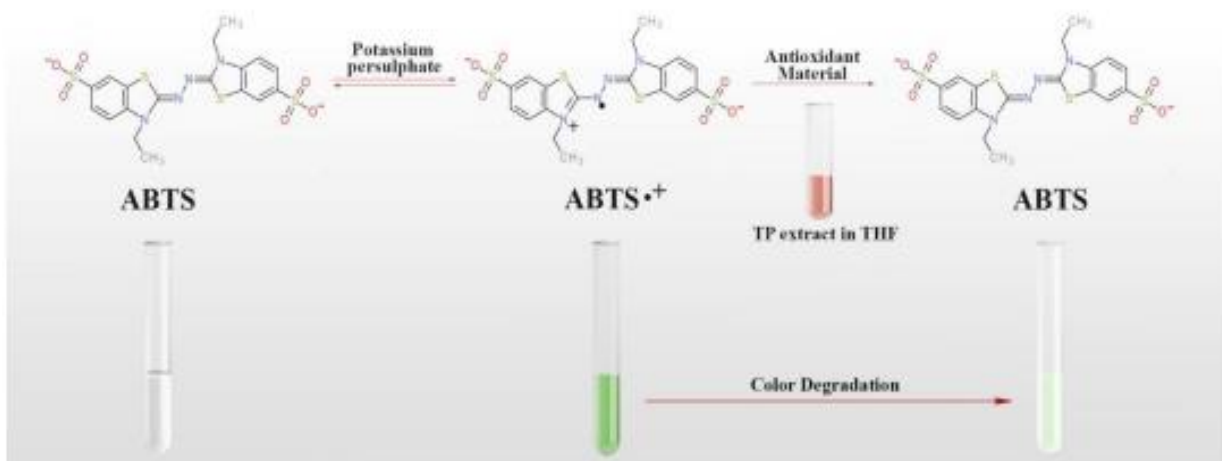
Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε τιμές TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity), δηλαδή σε συγκέντρωση (nM) Trolox (6-υδροξυ-2,5,7,8-τετραμεθυλοχρωμαν-2-ικό οξύ), που έχει δράση ανάλογη με εκείνη ενός διαλύματος αντιοξειδωτικού συγκέντρωσης 1 μM.

Η DPPH αποτελεί μια γρήγορη και αξιόπιστη μέθοδο προσδιορισμού αντιοξειδωτικών σε τρόφιμα και ποτά και είναι μία μέθοδος, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για στερεά και

υγρά δείγματα. Το μειονέκτημα που παρουσιάζει είναι ό,τι χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ολικών αντιοξειδωτικών, χωρίς τη δυνατότητα να περιορίζεται στη μέτρηση ενός συγκεκριμένου συστατικού.

Μέθοδος ABTS

Η μέθοδος ABTS αναπτύχθηκε αρχικά από τους Miler και Rice-Evans το 1993. Το οξειδωτικό $ABTS^{•+}$ παράγεται από την οξείδωση του 2,2'-αζινοδι (3-αιθυλβενζοδιαζολινο-6-σουλφονικό οξύ) ($ABTS^{2-}$) με υπερθειικά ιόντα. Το ABTS παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 και μέσω της δράσης του ενζύμου περοξειδάση (HRP) οξειδώνεται και δημιουργεί τη δραστική ρίζα $ABTS^{•+}$. Με την προσθήκη του αντιοξειδωτικού η ρίζα $ABTS^{•+}$ ανάγεται και αποχρωματίζεται με φασματομετρία (μέτρηση της απορρόφησης στα 730nm) προσδιορίζεται η μεταβολή της απορρόφησης του διαλύματος της ρίζας ABTS μετά την προσθήκη του αντιοξειδωτικού. Καποια από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου ABTS είναι ότι χρησιμοποιούνται ρίζες σταθερές, ευαίσθητες, γρήγορες και είναι μια μέθοδος απλή και με σταθερό κόστος.

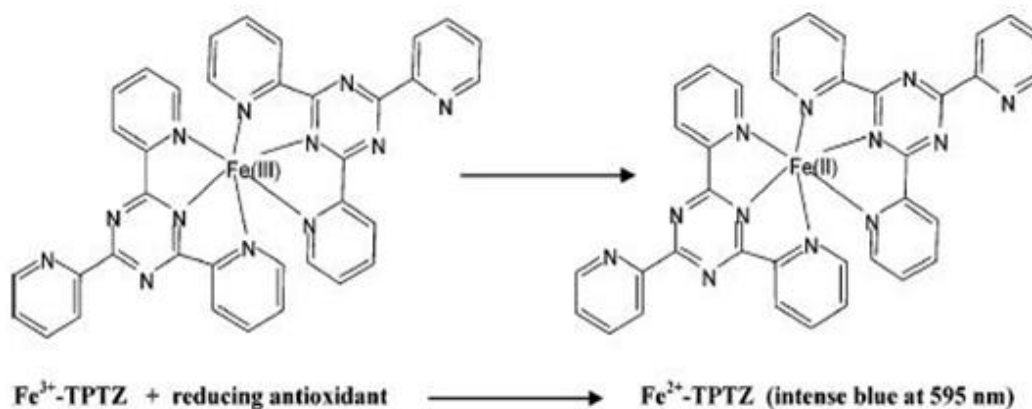


Εικόνα 5 : Η μέθοδος ABTS (Πηγή www.researchgate.net)

Μέθοδος FRAP

Η μέθοδος FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους Benzie & Strain με σκοπό να μετρηθεί η αντιοξειδωτική ικανότητα του πλάσματος. Αργότερα, τροποποιήθηκε ώστε να γίνει μια πιο γενική μέθοδος προσδιορισμού αντιοξειδωτικής ικανότητας κυρίως σε φυσικά εκχυλίσματα. Η μέθοδος βασίζεται στην

αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου σύμφωνα με τους Huang “et all.” (2005). Η αντίδραση περιλαμβάνει την αναγωγή του άχρωμου συμπλόκου $\text{Fe(III)(TPTZ)}_2\text{Cl}_3$, (TPTZ=2,4,6-tri[2-pyridyl]-s-triazine), σε ένα έγχρωμο προϊόν (Αναστασιάδη, Μ. Ι. 2007). Η παραπάνω αντίδραση ανιχνεύει εκείνες τις ουσίες που έχουν αναγωγικό δυναμικό $<0,7\text{V}$, που είναι το αναγωγικό δυναμικό του TPTZ, γεγονός που σημαίνει ότι η FRAP είναι μια κατάλληλη μέθοδος για την εκτίμηση της ικανότητας διατήρησης της αναγωγική ισορροπίας σε κύτταρα και ιστούς. Η αναγωγική ικανότητα μιας ουσίας φαίνεται να έχει σχέση με το βαθμό υδροξυλίωσης και το βαθμό σύζευξής της π.χ. στις πολυφαινόλες. Παρόλα αυτά η μέθοδος FRAP δεν μπορεί να ανιχνεύσει ουσίες που δρουν μέσω προσφοράς υδρογόνου αι ειδικότερα τις θειόλες και τις πρωτεΐνες. Με τη μέτρηση της απορρόφησης στα 595nm προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αναγόμενου σιδήρου και μπορεί να συσχετιστεί με τη συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών.



Εικόνα 6 :Αναγωγή συμπλόκου από άχρωμο σε έγχρωμο προϊόν (Πηγή www.biotecharticles.com)

Ερευνητικές μελέτες σχετικά με τον ρητινίτη οίνο

Επειδή ο ρητινίτης οίνος είναι ελληνικό κατά βάση προϊόν (Greek Domestic Wine), το σύνολο των ερευνητικών μελετών σχετικά με τον ρητινίτη οίνο που έχουν γίνει είναι ως επί το πλείστον εγχώριες. Οι πιο σχετικές από αυτές αναλύονται ακολούθως:

Μελέτη που διεξάχθηκε στο Τμήμα Χημείας του ΑΠΘ είχε τίτλο «Επίδραση της θερμοκρασίας κατά την αλκοολική ζύμωση στη σύσταση του πτητικού κλάσματος του

ρητινίτη οίνου» και είχε ως σκοπό την ταυτοποίηση της σύστασης του πτητικού κλάσματος του ρητινίτη οίνου με προσδιορισμό της περιεκτικότητας δειγμάτων ζυμωμένου γλεύκους κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, καθώς και του οίνου που προκύπτει τόσο κατά την ωρίμανση όσο και στην εμφιάλωση του σε πτητικά συστατικά. Πιο αναλυτικά, εξετάστηκαν δείγματα από πέντε δεξαμενές στις οποίες η αλκοολική ζύμωση του γλεύκους έγινε σε διαφορετικές θερμοκρασίες, παρουσία ρητίνης, ενώ στην πέμπτη δεξαμενή ζυμώθηκε γλεύκος στο οποίο δεν είχε προστεθεί ρητίνη (μάρτυρας). Η παραλαβή των πτητικών συστατικών από τα δείγματα έγινε με τη βοήθεια της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME, Solid-phase microextraction), ενώ η ταυτοποίηση των επιμέρους πτητικών συστατικών έγινε με αεριοχρωματογραφικό διαχωρισμό και λήψη του φάσματος μαζών με χρήση φασματοφωτόμετρου μαζών ως ανιχνευτής (GC-MS). Συνολικά ταυτοποιήθηκαν 39 πτητικές ενώσεις, εκ των οποίων η παρουσία των 15 αποδόθηκε στην προσθήκη της ρητίνης στο γλεύκος πριν την αλκοολική ζύμωση. Αποδείχθηκε ότι συνεισφορά στο άρωμα των οίνων είχαν κατά κύριο λόγο οι μονοτερπενικές ενώσεις α-πινένιο, D-λεμονένιο, καμφένιο και α-τερπινεόλη και οι σесκιτερπενικές ενώσεις α-καρυοφυλλένιο, β-καρυοφυλλένιο και α-μουουρολένιο. Οι οργανοληπτικές δοκιμές έγιναν τόσο από μη όσο και από εκπαιδευμένους δοκιμαστές και είχαν διαφορετικά αποτελέσματα. Οι μη εκπαιδευμένοι δοκιμαστές εντόπισαν διαφορές στα δείγματα ως προς το άρωμα και τη γεύση τους, από την άλλη πλευρά οι εκπαιδευμένοι δοκιμαστές έδειξαν μια ιδιαίτερη προτίμηση στον οίνο που προήλθε από την ζύμωση του γλεύκους που είχε ξεκινήσει στη χαμηλότερη θερμοκρασία (18 °C) και ολοκληρώθηκε στους (23 °C) (Κουτίδου Μαρία, 2012).

Μια άλλη μελέτη που έχει πραγματοποιηθεί στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών με τίτλο «Βελτίωση ποιότητας ρητινίτη οίνου από ποικιλία Σαββατιανό με χρήση διαφορετικών ζυμομυκήτων και προσθήκη chips δρυός» έχει σκοπό την παρακολούθηση της επίδρασης δύο διαφορετικών ζυμομυκήτων (Zymaflore X5, Vivace), προσθήκης δυο διαφορετικών ποσοτήτων ρετσινιού (0,5 g/L, 1 g/L) καθώς και προσθήκης δύο διαφορετικών ειδών toast δρυός (Αμερικάνικης και Γαλλικής) με τελικό στόχο τη βελτίωση της ποιότητας του ρητινίτη οίνου. Μετά το πέρας της ζύμωσης πραγματοποιήθηκαν κλασικές αναλύσεις, τεστ οξειδωσιμότητας, αναλύσεις πτητικών ενώσεων, οργανικών οξέων, φαινολικών ενώσεων και τέλος οργανοληπτικός έλεγχος στα δείγματα ρητινίτη οίνου από ποικιλία Σαββατιανό. Ο οργανοληπτικός έλεγχος που πραγματοποιήθηκε έδειξε διαφορές μεταξύ των δειγμάτων τόσο ως προς την οξύτητα, το άρωμα του ρετσινιού αλλά και το άρωμα της

δρυός όσο και ως προς το σώμα και την επίγευση του παραγόμενου οίνου. Συμπερασματικά, η εργασία καταλήγει ότι η ποιότητα του τελικού προϊόντος μπορεί να διαμορφωθεί από τρεις παράγοντες: την επιλογή του ζυμομύκητα, την προσθήκη δρυός και την ποσότητα της ρητίνης (Κουτσούρης Απόστολος, 2018).

Στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών έχει πραγματοποιηθεί επίσης μια αντίστοιχη μελέτη που έχει τίτλο «Συγκριτική μελέτη διαφορετικών τρόπων οινοποίησης της ρετσίνας από τη σκοπιά του καταναλωτή». Ο σκοπός της παραπάνω έρευνας είναι να διερευνηθούν οι στάσεις και οι προτιμήσεις των καταναλωτών αναφορικά με τον ρητινίτη οίνο. Βασίστηκε σε 6 διαφορετικά δείγματα ρετσίνας τα οποία παρουσίασαν διαφορές στις ποσότητες του ρετσινιού, στην παρουσία stick αλλά και στην προέλευση αυτών (Αμερικανικά και Γαλλικά). Η έρευνα πραγματοποιήθηκε σε δείγμα φοιτητών το 2018 με τη χρήση δομημένου ερωτηματολογίου το οποίο περιλάμβανε στοχευμένες ερωτήσεις τόσο για την προτίμηση κατανάλωσης και αγοράς όσο και για την ικανότητα διαχωρισμού των δειγμάτων. Αναφορικά με την προτίμηση του κοινού στο είδος της ρετσίνας στην αγορά (εμφιαλωμένη ή χύμα) το 65,91% του δείγματος απάντησε ότι προτιμάει εμφιαλωμένη ρετσίνα, ενώ μόλις το 11,36% τη χύμα. Στην ερώτηση για τη συχνότητα κατανάλωσης της ρετσίνας το 47,73% απάντησε ότι δεν την καταναλώνει, το 40,91% καταναλώνει μόνο μια φορά το εξάμηνο, ενώ το 11,36% καταναλώνει ρετσίνα δυο με τρεις φορές το μήνα. Όσον αφορά το μέρος κατανάλωσης του ρητινίτη οίνου το 15,91% δηλώνει ότι είναι το εστιατόριο, το 13,64% προτιμάει την κατανάλωση της ρετσίνας στις γιορτές ενώ το υπόλοιπο ποσοστό απάντησε ότι την καταναλώνει με παρέα (Γεωργακάς Γεώργιος, 2018).

Μία ακόμα έρευνα πραγματοποιήθηκε στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης με τίτλο «Επιλογή και βιοχημική (ισοενζυμική) ανάλυση υψηλοαποδοτικών για ρητίνη γενοτύπων χαλεπίου πεύκης (*Pinus halepensis* Mill.) - Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της ρητίνης». Σκοπός της παραπάνω εργασίας ήταν ο εντοπισμός ρητινευόμενων δέντρων που είναι υψηλοαποδοτικών σε ρητίνη στις περιοχές της Κασσάνδρας, Χαλκιδικής και Κιρύνθου Ευβοίας. Στην περιοχή της Χαλκιδικής εντοπίστηκαν 22 παραγωγικά άτομα με μέση ετήσια παραγωγή 18kg ενώ στην περιοχή της Εύβοιας εντοπίστηκαν 11 άτομα με ετήσια παραγωγή 24kg. Η ανάλυση της ρητίνης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου- φασματογράφου μάζας (GC-MS) και από την οποία προέκυψε η ποιοτική και ποσοτική σύσταση της ρητίνης κάθε ατόμου. Πιο αναλυτικά εντοπίστηκαν 40 συστατικά

εκ των οποίων τα 11 μονοτερπένια, τα 12 σεσκιτερπένια και τα υπόλοιπα 17 διτερπένια. Τα κυριότερα συστατικά είναι τα διτερπένια μεθυλική αβιετάτη και αβιετικό οξύ (39,06%), παλουστρικό οξύ (9,47%), ισοπιμαρικό οξύ (5,64%), νεοαβιετικό οξύ (5,14%) και το μονοτερπένιο α πινένιο (32,93%) (Καρανίκας, 2008).

Σκοπός Εργασίας

Η ρετσίνα αποτελεί γνωστό παραδοσιακό ελληνικό οίνο που παράγεται εδώ και χιλιάδες χρόνια όπως αποδεικνύουν πολλές αρχαιολογικές αναφορές τόσο για την παραγωγή όσο και για την κατανάλωση ρητινίτη οίνου, όπως αποκαλούνταν στην αρχαιότητα. Τα τελευταία χρόνια η ρετσίνα χαρακτηρίστηκε ως οίνος ονομασίας κατά παράδοση (Σουφλερός 2010). Αν και έχουν γίνει έρευνες για αρκετές ποικιλίες οίνων δεν υπάρχουν πολλές επιστημονικές εργασίες σχετικά με το ρητινίτη οίνο.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της εκχυλισματικής ικανότητας της ρητίνης Πεύκης Χαλεπίου και η μελέτη της αντιοξειδωτικής της ικανότητας. Για τον λόγο αυτό αρχικά παρασκευάστηκαν πέντε όμοια σακχαρούχα διαλύματα, παρόμοιας σύστασης με τον μούστο, στα οποία προστέθηκε ρητίνη σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις, με στόχο την μελέτη επίδρασης της ποσότητας της ρητίνης στα εκχυλιζόμενα συστατικά μετά το τέλος της ζύμωσης.

Επίσης, οίνος ποικιλίας Σαββατιανό που δεν περιείχε ρητίνη και αντίστοιχος ρητινίτης οίνος Σαββατιανό (Ρετσίνα), ίδιας προέλευσης, συγκρίθηκαν ως προς το φαιολικό δυναμικό τους με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu και ως προς την αντιοξειδωτική τους ικανότητα, με τη μέθοδος DPPH.

Να σημειωθεί ότι η εκπόνηση της παρούσας εργασίας έγινε κατά το δύσκολο διάστημα της πανδημίας του κορονοϊού SARS-COV2, με όλα τα απαγορευτικά μέτρα για δια ζώσης πραγματοποίηση εργαστηριακών πειραμάτων.

B. Πειραματικό Μέρος

Εκχύλιση Ρητίνης κατά τη ζύμωση αλκοολούχου διαλύματος

Παρασκευάστηκαν έξι όμοια σακχαρούχα διαλύματα, παρόμοιας σύστασης με αυτή του μούστου, στα οποία προστέθηκε ρητίνη σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Πιο αναλυτικά σε δεξαμενή 50L προστέθηκαν 30L εμφιαλωμένο νερό, 6,2kg κρυσταλλική ζάχαρη, 150g τρυγικό οξύ, 250mg μηλικό οξύ, 50g κιτρικό οξύ και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε έξι μικρότερες δεξαμενές χωρητικότητας 5L με ταυτόχρονη προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων ρητίνης όπως αναφέρεται ακολούθως 0 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L, 800 mg/L, 1000 mg/L. Η δεξαμενή με συγκέντρωση 0 mg/L χρησιμοποιήθηκε σαν μάρτυρας. Παράλληλα εμβολιάσαμε με ζύμες του εμπορίου με κατάλληλη θερμοκρασία ενεργοποίησης και τα αντίστοιχα θρεπτικά συστατικά. Οι παραπάνω δεξαμενές παρέμειναν για ζύμωση για 2-3 μήνες. Ανά διαστήματα γίνονταν μετρήσεις πυκνότητας, pH, οξύτητας, αλκοόλης.

Μελέτη οίνου Σαββατιανού παρουσία και απουσία ρητίνης

Προσδιορισμός φαινολικού δυναμικού δειγμάτων οίνων:

Μέθοδος Folin-Ciocalteu

Υλικά και αντιδραστήρια

- ✓ Αντιδραστήριο F-C
- ✓ Ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) 20%(w/v)
- ✓ Απιονισμένο νερό
- ✓ Δείγματα οίνων (αραιωμένα, 1/10 απιονισμένου H_2O)

Όργανα και εξοπλισμός

- ✓ Φασματοφωτόμετρο Uv-Vis
- ✓ Αναδευτήρας Vortex
- ✓ Διακριβωμένος αναλυτικός ζυγός (τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων)
- ✓ Διακριβωμένα γυάλινα σιφόνια (5ml και 20ml)
- ✓ Σταγονόμετρα και γυάλινα χωνιά
- ✓ Ογκομετρικές φιάλες με πώμα (25ml, 100ml και 250ml)

- ✓ Αυτόματες πιπέτες μεταβλητού όγκου (250μL και 100-1000μL)
- ✓ Κυψελίδες γυαλιού (b=1,00 cm)

Πειραματική διαδικασία

Σε ογκομετρική φιάλη των 25mL εισάγονται με την ακόλουθη σειρά:

- ✓ 0,25ml (250μL) από το περιεχόμενο του δείγματος (με αυτόματη πιπέτα των 100-1000μL).
- ✓ 12,5ml απιονισμένου νερού (με σιφόνιο των 20ml)
- ✓ 1,25ml (1.250μL) αντιδραστηρίου F-C. Ακολουθεί ανάδευση με Vortex και επώαση στο σκοτάδι για 3 min.

Κατόπιν προστίθενται,

- ✓ 5ml διαλύματος Na₂CO₃ 20% (w/v), με σιφόνιο των 5ml.

Γίνεται ανακίνηση και αραίωση με απεσταγμένο νερό ως τη χαραγή της ογκομετρικής φιάλης. Μετά το πέρας της επώασεως στο σκοτάδι για 30 min, ακολουθεί μέτρηση της απορρόφησης με τη χρήση γυάλινης κυψελίδας (b=1,00 cm) στα 750 nm. Παράλληλα εκτελείται τυφλό διάλυμα, τη θέση του δείγματος λαμβάνει ίσος όγκος απεσταγμένου νερού, έτσι ώστε να γίνεται αυτόματα η διόρθωση του φάσματος του δείγματος, ως προς την απορρόφηση του τυφλού διαλύματος. Η διαδικασία πραγματοποιείται 3 φορές για κάθε δείγμα και ως απορρόφηση (A), λαμβάνεται ο μέσος όρος των τριών τιμών.

Η συγκέντρωση σε ολικές πολυφαινόλες υπολογίζεται από την καμπύλη βαθμονομήσεως, χρησιμοποιώντας Γαλλικό οξύ (GA) σαν πρότυπο ενώ τα αποτελέσματα εκφράζονται ως **mg GA/L** οίνου.

Κατασκευή πρότυπης καμπύλης Γαλλικού οξέος, μεθόδου F-C

Αρχικά παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα Γαλλικού οξέος 0,125g/250mL H₂O και από αυτό, με διαδοχικές αραιώσεις παρασκευάζονται πρότυπα υδατικά διαλύματα Γαλλικού οξέος συγκεντρώσεων 5, 10, 20, 30, 40 και 50 mg/100ml.

Ακολουθώντας την παραπάνω πειραματική πορεία, λαμβάνονται οι αντίστοιχες απορροφήσεις τους, βάση των οποίων κατασκευάζεται και η πρότυπη καμπύλη. Όπως

προαναφέρθηκε, για το κάθε σημείο της καμπύλης πραγματοποιούνται τρεις (3) μετρήσεις, λαμβάνεται ο μέσος όρος και κατασκευάζεται η καμπύλη αναφοράς.

Μετρήσεις φαινολικών ουσιών σε δείγματα με τη μέθοδο F-C

Στη συνέχεια πραγματοποιούνται οι μετρήσεις των δειγμάτων με τη μέθοδο F-C, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Κάθε δείγμα μετράται εις τριπλούν. Από το μέσο όρο των μετρήσεων, υπολογίστηκε ο δείκτης F-C, ενώ από την εξίσωση της ευθείας της πρότυπης καμπύλης αναφοράς του Γαλλικού οξέος ($A=a.C(g.a.) + b$) υπολογίζονται οι συνολικές πολυφαινόλες, εκφρασμένες σε mg Γαλλικού οξέος/L οίνου.

Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας με τη μέθοδο DPPH

Υλικά και Αντιδραστήρια

- ✓ Αντιδραστήριο Trolox (2,0 nM)
- ✓ Διάλυμα DPPH (60 μM)
- ✓ Μεθανόλη (CH₃OH)
- ✓ Δείγματα οίνων (αραιωμένα)

Όργανα και εξοπλισμός

- ✓ Φασματοφωτόμετρο (Uv-Vis)
- ✓ Αναδευτήρας Vortex
- ✓ Διακριβωμένος αναλυτικός ζυγός (τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων)
- ✓ Ποτήρια ζέσεως
- ✓ Γυάλινη ράβδος
- ✓ Ογκομετρικές φιάλες με πώμα (25ml, 100ml και 250ml)
- ✓ Αυτόματες πιπέτες μεταβλητού όγκου (10-100μL και 100-1000μL)
- ✓ Πλαστικά κωνικά φιαλίδια
- ✓ Κυψελίδες χαλαζία (οπτικής διαδρομής $b=1,00$ cm)

Παρασκευή διαλύματος DPPH / CH₃OH (60 μM)

Σε αναλυτικό ζυγό ζυγίζονται 0,0059g της ρίζας DPPH (παρασκεύασμα εμπορίου σε μορφή σκόνης), τα οποία μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως, όπου και διαλύονται σε μεθανόλη. Έπειτα το περιεχόμενο του ποτηριού ζέσεως, τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 250ml και πραγματοποιείται αραιώση αυτού ως τη χαραγή της φιάλης, με διαλύτη μεθανόλη.

Πειραματική διαδικασία

Σε πλαστικά κωνικά φιαλίδια προστίθενται κατά σειρά:

- ✓ 3000 μL του διαλύματος DPPH / CH₃OH (60 μM)
- ✓ 80 μL μεθανόλη (CH₃OH)
- ✓ 20 μL από το κάθε δείγμα οίνου (μετά το πέρας των 2 min)

Ακολουθεί ανάδευση με Vortex και τα δείγματα παραμένουν σε σκοτεινό χώρο, ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση για 30 min. Έπειτα τα δείγματα μεταφέρονται σε κυψελίδες γυάλινες (b=1,00 cm) και μετράται η απορρόφησή (A) τους με φασματοφωτόμετρο, στα 515 nm. Η διαδικασία πραγματοποιείται τρεις (3) φορές και ως τελική τιμή απορρόφησης, λαμβάνεται ο μέσος όρος των τιμών των απορροφήσεων. Το Control περιέχει 3000 μL του διαλύματος 60 μM DPPH/CH₃OH και 100 μL CH₃OH. Ο μηδενισμός (blank solution) του φασματοφωτόμετρου γίνεται με μεθανόλη, έτσι ώστε να γίνει αυτόματα διόρθωση του φάσματος του δείγματος, ως προς την απορρόφηση του τυφλού διαλύματος.

Πρότυπο διάλυμα Trolox (συγκέντρωσης 0,2 nM)

Σε αναλυτικό ζυγό ζυγίστηκαν 0,0125 g Trolox και έπειτα μεταφέρθηκαν σε ποτήρι ζέσεως, όπου και διαλύθηκαν σε μεθανόλη. Το περιεχόμενο του ποτηριού ζέσεως τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml, όπου πραγματοποιήθηκε αραιώση του με διαλύτη μεθανόλη, μέχρι τη χαραγή της ογκομετρικής φιάλης. Κατόπιν σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, προστέθηκαν 10 μL του διαλύματος αυτού (Trolox 2,0 nM), τα οποία εν συνεχεία αραιώθηκαν με διαλύτη μεθανόλη. Έτσι παραλήφθηκε τελικό διάλυμα Trolox 0,2 nM.

Σε 10 μικρά πλαστικά φιαλίδια (Eppendorf) τοποθετούνται οι ποσότητες από τα διαλύματα DPPH, CH₃OH και Trolox, όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα. Μετά την προσθήκη, γίνεται ανάδευση των μιγμάτων σε vortex, αφήνονται για 30 λεπτά και έπειτα μετράται η απορρόφησή τους στα 515nm.

Πίνακας 3. Ποσότητες αντιδραστηρίων προτύπων Trolox

α/α	ΟΓΚΟΣ DPPH	ΟΓΚΟΣ CH ₃ OH	ΟΓΚΟΣ TROLOX	MOLES TROLOX
1 (<i>Control</i>)	3ml	100μl	0μl	0nmol
2	3ml	90μl	10μl	2nmol
3	3ml	80μl	20μl	4nmol
4	3ml	70μl	30μl	6nmol
5	3ml	60μl	40μl	8nmol
6	3ml	50μl	50μl	10nmol
7	3ml	40μl	60μl	12nmol
8	3ml	30μl	70μl	14nmol
9	3ml	20μl	80μl	16nmol
10	3ml	10μl	90μl	18nmol

(Οι παραπάνω όγκοι του διαλύματος Trolox, επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο, που να αποτραπεί η μείωση της απορρόφησης του διαλύματος DPPH/CH₃OH περισσότερο του 50%, έτσι ώστε να ισχύει η γραμμικότητα της καμπύλης βάση του νόμου Lambert Beer).

Το χρώμα του διαλύματος DPPH/ CH₃OH επηρεάζεται όσο αυξάνεται η ποσότητα του διαλύματος Trolox σε κάθε δείγμα μέτρησης, παραμένοντας μωβ στην πιο εξασθενημένη του μορφή. Δε μετατρέπεται όμως σε κίτρινο, ένα στοιχείο που θα υποδήλωνε και την ολοκληρωτική κατανάλωση του δείγματος της DPPH/CH₃OH.

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Εκχύλιση Ρητίνης κατά τη ζύμωση αλκοολούχου διαλύματος

Παρατηρήθηκε όμως, με βάση τις ανά διαστήματα μετρήσεις, ότι η ζύμωση δεν εξελισσόταν καθώς πραγματοποιήθηκε χειμώνα σε περιβάλλον με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες γεγονός που δυσκόλευε την παραπάνω διαδικασία.

Έτσι, λόγω μεσολάβησης και του διαστήματος της πανδημίας όπου υπήρχε απαγόρευση δια ζώσης πραγματοποίησης εργαστηριακών πειραμάτων, και λόγω χρονικού περιορισμού, δεν μπόρεσε να επαναληφθεί η παραπάνω διαδικασία και αποφασίστηκε αργότερα η μελέτη της παρούσας εργασίας να προχωρήσει σε έτοιμο εμπορικά διαθέσιμο οίνο Σαββατιανό (χωρίς ρητίνη) και σε αντίστοιχη ρετσίνα από Σαββατιανό. Στόχος έτσι ήταν να ερευνηθεί κατά πόσο κατά την ζύμωση του Σαββατιανού η ρητίνη εκχυλίζει φαινολικές ουσίες που αποτυπώνονται στο τελικό προϊόν, την ρετσίνα.

Προσδιορισμός φαινολικών ουσιών σε δείγματα Σαββατιανού και Ρετσίνας

Ως δείγματα κρασιού χρησιμοποιήθηκαν δύο εμπορικά διαθέσιμοι οίνοι εκ των οποίων το ένα ήταν Σαββατιανό 100% και το άλλο Ρετσίνα από Σαββατιανό 100%.

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΓΑΛΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ FOLIN-CIOCALTEU

Για την κατασκευή πρότυπης καμπύλης γαλλικού οξέος, παρασκευάστηκαν πρότυπα υδατικά διαλύματα γαλλικού οξέος συγκεντρώσεων 5, 10, 20, 30,40,50 mg ανά 100 ml. Ακολουθήθηκε η πειραματική πορεία που περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος. Κάθε διάλυμα μετρήθηκε εις τριπλούν και στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η μέση τιμή απορρόφησης για κάθε πρότυπο διάλυμα.

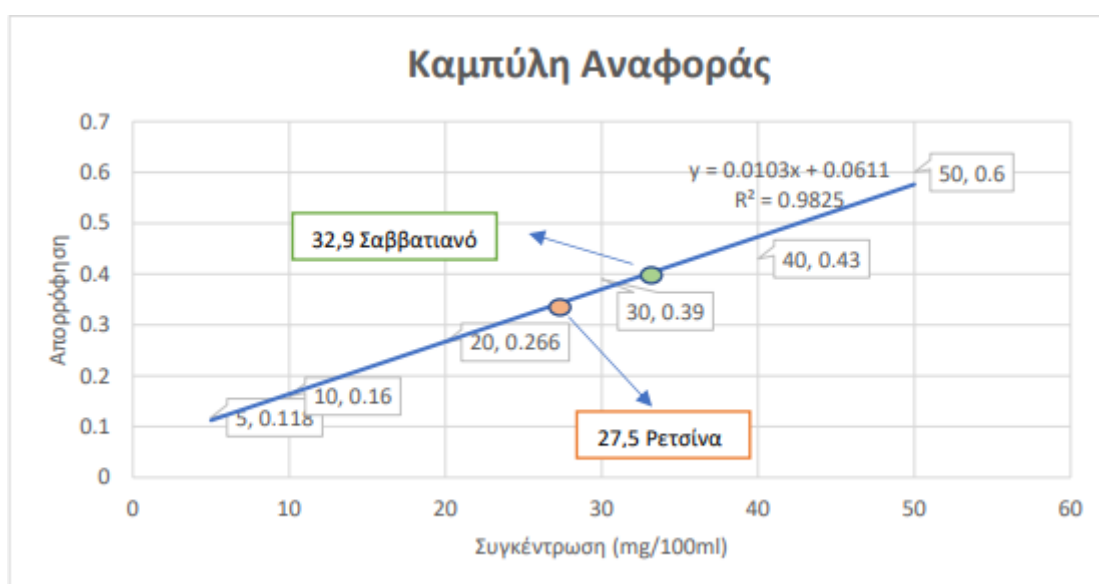
Πίνακας 4. Απορροφήσεις προτύπων διαλυμάτων γαλλικού οξέος, μεθόδου Folin-Ciocalteu.

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (mg Γαλλικού Οξέος/100ml)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ 750 nm
5	0,118
10	0,160
20	0,266
30	0,390
40	0,430

50	0,600
----	-------

Η πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος που προέκυψε φαίνεται στο Διάγραμμα 1. Έπειτα από τις μετρήσεις των προτύπων διαλυμάτων γαλλικού οξέος και την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς, ακολούθησε μέτρηση των δειγμάτων οίνου, Σαββατιανού και Ρετσίνας από Σαββατιανό.

Οι απορροφήσεις των δύο κρασιών αντίστοιχα βρέθηκαν 0,4000 και 0,3445. Από την εξίσωση της καμπύλης αναφοράς ($y=0.0103x + 0.0611$), υπολογίστηκε το ποσό των φαινολικών ουσιών στους οίνους, εκφρασμένο σε mg γαλλικού οξέος/L (Πίνακας 4).



Διάγραμμα 1. Καμπύλη αναφοράς πρότυπου διαλύματος γαλλικού οξέος. Στο διάγραμμα αναγράφονται και οι συγκεντρώσεις γαλλικού οξέος (mg/100mL οίνου) για τα δύο δείγματα οίνου, Σαββατιανού και ρετσίνας.

Πίνακας 5. Σύνολο φαινολικών ουσιών στα δείγματα οίνου που μελετήθηκαν.

Δείγμα Οίνου	A (750nm)	Σύνολο φαινολικών ουσιών (mg γαλλικού οξέος/L)
Σαββατιανό	0,4000	329,0

Ρετσίνα	0,3445	275,0
---------	--------	-------

Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας

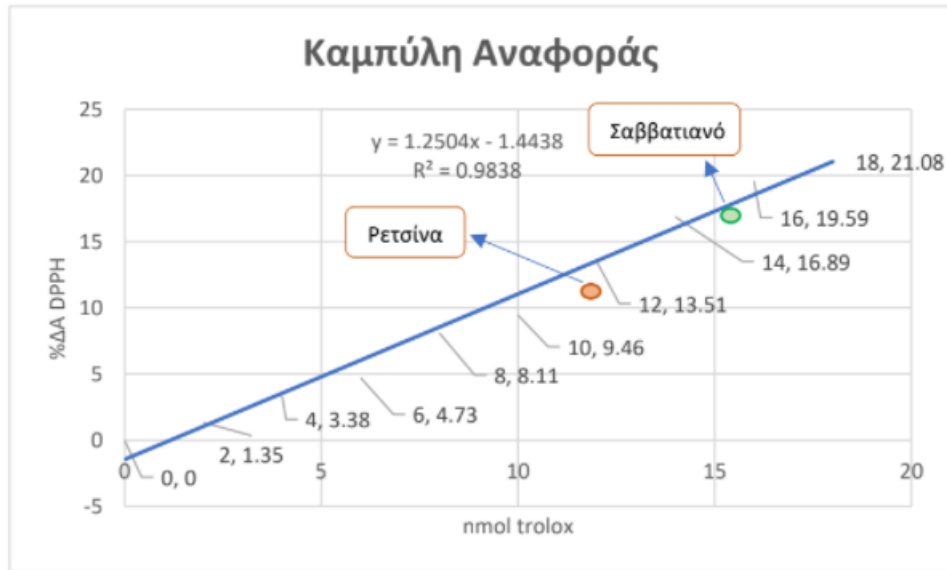
Αρχικά, παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα Trolox και έγινε μέτρηση με τη μέθοδο DPPH, για την κατασκευή καμπύλης αναφοράς. Οι μετρήσεις των προτύπων διαλυμάτων φαίνονται στον Πίνακα 5 και η καμπύλη αναφοράς στο Διάγραμμα 2.

Έπειτα, μετρήθηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων οίνου.

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν και στους πίνακες δίνεται ο μέσος όρος των τιμών.

Πίνακας 6. Ποσότητες αντιδραστηρίων προτύπων Trolox και απορροφήσεων

α/α	V(DPPH)	V(CH ₃ OH)	V(Trolox)	moles Trolox	A (515 nm)	% ΔA [$\frac{A_{control}-A_{trolox}}{A_{control}} \times 100$]
1	3ml	100μl	0μl	0 nmol	0,740	0
2	3ml	90μl	10μl	2 nmol	0,730	1,35
3	3ml	80μl	20μl	4 nmol	0,715	3,38
4	3ml	70μl	30μl	6 nmol	0,705	4,73
5	3ml	60μl	40μl	8 nmol	0,680	8,11
6	3ml	50μl	50μl	10 nmol	0,670	9,46
7	3ml	40μl	60μl	12 nmol	0,640	13,51
8	3ml	30μl	70μl	14 nmol	0,615	16,89
9	3ml	20μl	80μl	16 nmol	0,595	19,59
10	3ml	10μl	90μl	18 nmol	0,584	21,08



Διάγραμμα 2. Πρότυπη καμπύλη Trolox, μεθόδου DPPH και αντίστοιχα οι δύο ενδείξεις nmol Trolox για τα δύο δείγματα οίνου

Από την καμπύλη αναφοράς έχουμε την εξίσωση: $y = 1,2504x - 1,4438$, επομένως $\% \Delta A = 1,2504 \text{ nmol}(\text{trolox}) - 1,4438$. Από τις μετρήσεις απορρόφησης των δειγμάτων Σαββατιανού και Ρετσίνας, προκύπτει ότι:

- ✓ για το Σαββατιανό nmol trolox = 15,74
- ✓ για την Ρετσίνα nmol trolox = 13,17

Πίνακας 7. % ΔΑ DPPH και nmol Trolox των δύο δειγμάτων Σαββατιανού και ρετσίνας

Δείγματα		
Σαββατιανό	%ΔΑ DPPH	nmol trolox
Μέσος Όρος	14,59	15,74
Ρετσίνα	%ΔΑ DPPH	nmol trolox
Μέσος Όρος	12.02	13.17

Πίνακας 8. Φαινολικές ουσίες και αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων οίνου

Δείγμα Οίνου	Σύνολο φαινολικών ουσιών (mg γαλλικού οξέος/L)	Αντιοξειδωτική Ικανότητα (nmol trolox)
Σαββατιανό	329,0	15,74
Ρετσίνα	275,0	13,17

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα οίνου Σαββατιανού και Ρετσίνας, παρατηρήθηκε στην Ρετσίνα μικρότερη τιμή φαινολικών ουσιών και μικρότερη τιμή αντιοξειδωτικής ικανότητας σε σχέση με το Σαββατιανό.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, ασφαλώς και δεν μπορεί με βεβαιότητα να εξαχθεί συμπέρασμα για το αν κατά την ζύμωση εκχυλίζονται φαινολικά συστατικά της ρητίνης τα οποία ενισχύουν την αντιοξειδωτική ικανότητα του οίνου. Η δύσκολη περίοδος της πανδημίας και ο χρονικός περιορισμός δεν επέτρεψε δυστυχώς την επανάληψη πλήθους πειραμάτων.

Η περιεκτικότητα της ρητίνης Πεύκης Χαλεπίου σε φαινολικά και αντιοξειδωτικά συστατικά έχει αποδειχθεί από πλήθος μελετών. Πρόσφατη μάλιστα δημοσίευση των Salhi et al. (2021) αναφέρει την ανάλυση σε εκχυλίσματα της ρητίνης Πεύκης Χαλεπίου ως προς φαινολικά συστατικά, φλαβονοειδή και ταννίνες με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu, τον προσδιορισμό αντιοξειδωτικής δράσης με τη μέθοδο DPPH και τη μέθοδο ABTS καθώς και μελέτη της αντιδιαβητικής δράσης. Με βάση τη μελέτη αυτή βρέθηκε πλήθος φαινολικών συστατικών στα εκχυλίσματα της ρητίνης με αξιοσημείωτη αντιοξειδωτική και αντιδιαβητική δράση.

Γεννάται το ερώτημα επομένως κατά πόσο κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης είναι δυνατή η εκχύλιση των φαινολικών αυτών συστατικών της ρητίνης Πεύκης Χαλεπίου και κατά πόσο έτσι αυξάνεται η αντιοξειδωτική ικανότητα του παραγόμενου οίνου. Μελέτη που έγινε στο Τμήμα Χημείας του ΑΠΘ (Sotiroglou, Nenadis, Chatzidimitriou, Blekas, 2017) εστίασε την επίδραση του διοξειδίου του θείου και του ασκορβικού οξέος στην αντιοξειδωτική δράση ρητινωμένων μοντέλων οίνων που περιέχουν (+)-κατεχίνη και γλωρογενικό οξύ σε διάφορες συγκεντρώσεις καθώς και συστατικά που εκχυλίστηκαν από την ρητίνη Πεύκης Χαλεπίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα συστατικά της ρητίνης δεν συμβάλουν στην αντιοξειδωτική δράση των μοντέλων και ότι υπάρχουν ανταγωνιστικά φαινόμενα μεταξύ των συστατικών κυρίως όταν μελετήθηκε η αντιοξειδωτική δράση με τη μέθοδο DPPH.

Ίσως κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης όπου η ρητίνη βρίσκεται μαζί με πλήθος συστατικών, να εμφανίζονται ανταγωνιστικά φαινόμενα όπου δεν συμβάλλουν στην εκχύλιση των φαινολικών συστατικών της ρητίνης και στην αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας. Πιο συγκεκριμένα, είναι πιθανό η συγκέντρωση της ρητίνης που θα προστεθεί στο γλεύκος να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο καθώς εάν δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική θα δεσμευτεί από άλλες ενώσεις του κρασιού και δεν θα δράσει καταλλήλως. Ακόμα, ένας κρίσιμος παράγοντας για την δράση της ρητίνης είναι οι παρουσία των οινολασπών στην οينوποίηση, οι οποίες μοιάζουν να δρουν αντιοξειδωτικά με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα τελικό προϊόν με μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην οξείδωση. Παράλληλα, οι ίδιες οι ποικιλίες σταφυλιών που θα επιλέξουμε να χρησιμοποιήσουμε στην οينوποίηση αποτελούν έναν επιπλέον παράγοντα για την έκφραση της αντιοξειδωτικής ικανότητας της ρητίνης καθώς, το χαμηλό φαινολικό τους δυναμικό μπορούν να ευνοήσουν την δράση της. Τέτοιες ποικιλίες είναι το Σαββατιανό και ο Ροδίτης. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι ο αντιοξειδωτικός χαρακτήρας της ρητίνης εξαρτάται από την περίοδο παραμονής της στο γλεύκος καθώς και το ποσοστό της ρητίνης που θα εκχυλιστεί σε αυτό το διάστημα.

Στην παρούσα εργασία και τα δύο είδη οίνου που εξετάστηκαν είχαν την ίδια αρχική προέλευση ποικιλίας Σαββατιανού. Στην μία περίπτωση ο παραγόμενος οίνος δεν περιείχε ρητίνη, ενώ στην άλλη περίπτωση η προσθήκη ρητίνης οδήγησε στην παραγωγή Ρετσίνας και, όπως προαναφέρθηκε, η Ρετσίνα δεν βρέθηκε να εμφανίζει μεγαλύτερο ποσοστό φαινολικών ουσιών, ούτε να έχει μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι η ποσότητα της ρητίνης που προστέθηκε για την παραγωγή της

συγκεκριμένης Ρετσίνας που μελετήθηκε ήταν μικρή (1kg/ 6 τόνους Σαββατιανού), γεγονός που πιθανόν επίσης να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο.

Περαιτέρω μελέτες και περισσότερες αναλύσεις θα πρέπει να πραγματοποιηθούν για την διερεύνηση και κατανόηση της εκχυλισματικής ικανότητας της ρητίνης Πεύκης Χαλεπίου κατά την ζύμωση. Οι μελέτες αυτές μπορούν να γίνουν τόσο σε διαλύματα-μοντέλα ανάλογης σύστασης με τον μούστο, όσο και σε πραγματικές συνθήκες οινοποίησης παρουσία ρητίνης.

Δ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη:

- 1) Azaz, D. A., Kürkcüoglu, M., Satil, F., Hüsnü Can Baser, K. & Tümen, G. (2005). In vitro antimicrobial activity and chemical composition of some *Satureja* essential oils, *Flavour and Fragrance Journal*. 20, 587–591.
- 2) Botham, P. A., Lees, D., Illing, H. P. Malmfors, T. ,Regul. (2008), *Toxicol. Pharmacol.* 52, 257-263
- 3) Boutin J. Audinot V, Ferry G, Delagrange P (2005). “Molecular tools to study melatonin pathways and actions”. *Trends pharmacol Sci* 26 (8): 412-9.
- 4) Brooker M.I.H., Kleinig D.A. (2006). *Field guide to eucalyptis*, Vol. 1, South-eastern Australia.
- 5) Caniato R. Filippini R. Piovan A. Puricelli L. Borsarini A. Cappelletti E. (2003). “Melatonin in plants”. *Adv Exp Med Biol* 527:593-7.
- 6) Chorianopoulos, N., Evergetis, E., Mallouchos, A., Kalpoutzakis, E., Nychas, G.-J. & Haroutounian, A.S. (2006). Characterization of the Essential Oil Volatiles of *Satureja thymbra* and *Satureja parnassica*: Influence of Harvesting Time and Antimicrobial Activity. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 3139-3145.
- 7) De Vera M, Rahman MM, Rankin J, Kopec J, Gao X, Choi H. Gout and the risk of Parkinson’s disease: a cohort study. *Arthritis and Rheumatism* 2008 Nov 15;59(11):1549-54.
- 8) 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.
- 9) Estreher, S. K. (2006). *Wine: from Neolithic times to the 21st century*. Algora Publishing, USA.
- 10) Haber, F. and Weiss, J. (1932). “Über die Katalyse des Hydroperoxydes” *naturewissenschaften*.
- 11) Haikur Nora, Samia Mezaache-Aichour, Elkhamisa Soltani, Sousen Kada, José Rodríguez Martínez, Maria Angel Esteban, Jane Nicklin and Mohamed Mihoub Zerroug (2017), Lyophilized aqueous extract of *pinus halepensis* (mill.) resin: chemical composition, antioxidant and antidermatophytic activities, *J Microbiol Biotech Food Sci*

- 12) Horney, I. (2007). Resinated wine, p. 42. In: *Chemistry and Biology of Winemaking*, RSC Publishing.
- 13) Huang, D, Ou, B. & Prior, R. L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1841-1856.
- 14) Ikonomou, N., Valkanas, G. And Büchi, J., (1964). Composition of gum turpentine of *Pinus halepensis* and *Pinus Brutia* grown in Greece. *Journal of Chromatography*, 16, 29-33.
- 15) Ikonomou, N., Valkanas, G., (1966). Über die Zusammensetzung des Harzbalsams einiger *Pinus*-Arten Griechenlands. *Pharm. Acta Helv.*, 41-59.
- 16) Jacob R (1996). “*Three eras of vitamin C discovery*”. *Subcell Biochem* 25: 1-16.
- 17) 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).
- 18) Kaundun, S., Lebreton, P., Bruno, F. (1998). Geographical variability of *Pinus halepensis* Mill. as revealed by foliar flavonoids. *Biochemical Systematics and Ecology*, 26, 83- 96.
- 19) Matill HA (1947). Antioxidants. *Annu Rev Biochem* 16: 177-192.
- 20) McGovern, P. E., Voigt, M. M., Glusker, D. L., Exner, L. J. (1996). Neolithic resonated wine. *Nature*, 381, 480–481.
- 21) Messner KR, Imlay JA (November 2002). “Mechanism of superoxide and hydrogen formation by fumarate reductase, succinate dehydrogenase, and aspartate oxidase”. *J. Biol. Chem.* 277 (45): 42563-71.
- 22) Miles Lambert- Gocs (1993). Τα Ελληνικά κρασιά: Οδοιπορικό στη χώρα του Διονύσου. Τρίαινα Εκδοτική, Αθήνα, 155-165.
- 23) Mirov, N. T., Iloff, P. M. (1955). Chemical composition of gum turpentine. XXIII, A Report on Three Mediterranean Species: *Pinus pinea* (cultivated in California), *P. halepensis* (from Israel) and *P. brutia* (from Cyprus). *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 44, 186-189.
- 24) Nemeth, E. (2005). Essential Oil Composition of Species in the Genus *Achillea* J. *Essent. Oil Res.* 17, 501–512.
- 25) N. J. Miller, C.A. Rice-Evans, M. J. Davies, V. Gopinathan and A. A. Milner, *Clinical Science*, 84, 407, 1993.

- 26) Olivares-Pérez, A., Ibarra-Torres, J. C., Ortiz-Gutiérrez, M., Pérez- Cortés, M. Fuentes-Tapia, (2005) *I. ,Opt. Mater. 2005, 27, 1825-1831.*
- 27) Panetsos, K. P. (1999). *Pinus halepensis* (Mill.) *Enzyklopädie der Holzgewächse*. 18 (III- 1), 10.
- 28) Panizzi, L., Flamini, G., Cioni, P.L & Morelli, I. (1993). Composition and antimicrobial properties of essential oils of four Mediterranean Lamiaceae. *Journal of Ethnopharmacology*. 39, 167- 170.
- 29) Pichersky, E. & Gershenzon, J. (2002). The formation and function of plant volatiles: perfumes for pollinator attraction and defense. *Current Opinion in Plant Biology*, 5, 237-243.
- 30) Politeo, O., Jukić, M. & Miloš, M. (2006). Chemical Composition and Antioxidant Activity of Essential Oils of Twelve Spice Plants. *Croatica Chemica Acta CCACAA* 79 (4) 545-552 .
- 31) Ruberto, G., Baratta, T.M. (2000). Antioxidant activity of selected essential oil components in two lipid model systems. *Food Chemistry*, 69, 167-74.
- 32) Sadhra, S., Gray, C. N. Foulds, I. S. ,J. *Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* (1997), 700, 101-110
- 33) Salhi Najoua, Bouyahya Abdelhakim, Otman El Guourrami, Meryem El Jemli, Ilhame Bourais, Amina Zellou, Yahia Cherrah, My El Abbes Faouzi (2021). Investigation of in vitro and in vivo antioxidant and antidiabetic activities of *Pinus halepensis* extracts, *J Herbmед Pharmacol*. 2021; 10(1): 123-131.
- 34) 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.
- 35) Seigler, D.S. (1998). *Plant secondary metabolism*, Kluwer Academic Publishers: Norwell
- 36) Shahidi, F. (Ed). (1997). In: *Natural antioxidants, Chemistry, Health effects and Applications*, American Oil Chemists Society.
- 37) Sies H (1997). Oxydative stress : oxidants and antioxidants. *Exp Physiol* 82(2) : 291-5.
- 38) Taiz, L. and Zeiger, E. (1998). *Plant Physiology*. Sunderland: Sinauer Associates
- 39) Venturi S & Venturi M. (2007) Evolution of Dietary Antioxidant Defences. *European EPI-Marker*. 11, 3:1-12.

- 40) Yadegarinia , D., Gachkar, L., Rezaei, B.M., Taghizadeh, M., Astaneh, Sh. A., Rasooli, I. (2006). Biochemical activities of Irania *Mentha piperita* L. and *Myrtus communis* L. essential oils. *Phytochemistry*, 67, 1249–1255.

Ελληνική:

- 1) Αναστασιάδη, Μ. Ι. 2007. Μελέτη προϊόντων της Ελληνικής Αμπελουργίας και Οινοποίησης- Προσδιορισμός βιοδραστικών συστατικών και Αξιολόγηση της Αντιοξειδωτικής δράσης. Διδακτορική διατριβή.
- 2) Βάρβογλης, Γ., Αλεξάνδρου, Ν. (1970). Οργανική Χημεία.
- 3) Iakovidou Magda, Koutidou Maria, Blekas Georgios, Chatzidimitriou Effimia (2015) (School of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Greece), Unesco International Conference on the Heritage and development of Vine and Wine territories, Santorini - Greece, 05/11/2015-07/11/2015
- 4) http://unesco-santorini.conferences.gr/wp-content/uploads/Modified-Secondcircularandprogram4Santorine_EN.docx-1.pdf
- 5) Koutidou Maria, Chatzidimitriou Effimia, Blekas Georgios (2012), Preliminary study on the evolution of resinated wine volatiles during vinification. MACROWINE 2012 Conference, Macrovision of viticulture, wine making and markets, Bordeaux - France,
- 6) Λαζαράκης, Κ. (2005). Τα ελληνικά κρασιά, Εκδόσεις Ψυχάλου.
- 7) Μπέτζιος, Β., (1978). Συμβολή εις την μελέτην του ρητινίτη οίνου. Διατριβή επί διδακτορία, Ανωτ. Γεωπ. Σχολή Αθηνών.
- 8) Οικονόμου Ι. Ανδρομάχη, *Φύση, τεχνολογία και κοινωνία στις ορεινές κοινότητες του κιθαιρώνα*, 2007, σελ.62,68.
- 9) Παπαγιανόπουλος, Α. (2002). Εγχειρίδιο ρητίneuσης, Αθήνα
- 10) Πετειναράκης, Ι.Χ., Κάββουρας, Π.Κ. και Σάμιος, Γ. (2002) Ποιότητα ρητίνης χαλεπίου πεύκης προέλευσης Βόρειας Εύβοιας και προϊόντων πρώτης επεξεργασίας αυτής. *Δασική Έρευνα*, 15: 61-70.
- 11) Στεφανόπουλος, Ο. (1976). Ο ρητινίτης οίνος. *Επιστημονική επετηρίδα*, Τόμος 5, Τεύχος 1, Ανωτ. Βιομηχ. Σχολή Θεσσαλονίκης.

- 12) Sotiropoulou M, Nenadis N, Chatzidimitriou E, Blekas G (2017) Influence of sulphur dioxide and/or ascorbic acid on the antioxidant activity of resinated wine models and their oxidative stability under accelerated conditions. 3rd IMEKOFOODS - Metrology promoting Standardization and Harmonization in Food and Nutrition, Thessaloniki - Greece, 01/10/2017-04/10/2017, Σελίδα συνεδρίου: <https://www.imeko.org/index.php/tc23-homepage/tc23-events/425-tc23-2017-ikee.lib.auth.gr>
- 13) Τσακίρης, Α. (2005) Οινολογία: Έρευνα και εφαρμογές, Εκδόσεις Ψίχαλου
- 14) Τσακίρης, Α. (2014). Οινολογία: από το σταφύλι στο κρασί. Εκδόσεις Ψίχαλου.
- 15) ΦΕΚ 157/12.0.1979, Π.Δ.514
- 16) ΦΕΚ 179/19.02.2002, Απόφαση 235309, Έγκριση Παραδοσιακών Ενδείξεων Οίνων.

Διπλωματικές Εργασίες:

- 1) Κουτίδου Μαρία – Διπλωματική εργασία Μεταπτυχιακού «Επίδραση της θερμοκρασίας κατά την αλκοολική ζύμωση στη σύσταση του πτητικού κλάσματος του ρητινίτη οίνου» , Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ, 2012
- 2) Καρανίκας Λ. Χριστόφορος – Διδακτορική εργασία «Επιλογή και βιοχημική (ισοενζυμική) ανάλυση υψηλοαποδοτικών για ρητινή γενοτύπων χαλεπίου πεύκης (*Pinus halepensis* Mill.) - Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της ρητινής / ΑΠΘ 2008 Τμήμα Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος
- 3) Γεωργακάς Γεώργιος, Μεταπτυχιακή μελέτη «Συγκριτική μελέτη διαφορετικών τρόπων οινοποίησης ρετσίνας από τη σκοπιά του καταναλωτή», Γεωπονικό 2018 Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου
- 4) Κουτσούρης Απόστολος, Μεταπτυχιακή μελέτη «Βελτίωση ποιότητας ρητινίτη οίνου από ποικιλία Σαββατιανό με χρήση διαφορετικών ζυμομυκήτων και προσθήκη chips δρυός», Γεωπονικό 2018 Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων.

Ηλεκτρονική:

- 1) www.biotecharticles.com
- 2) www.dasarxeio.com
- 3) <http://encyclopedia.thefreedictionary.com/chemotype,Definition> *from Encyclopedia Dictionaries & Glossaries, Wikipedia*
- 4) www.euforgen.org
- 5) https://gastronomos.kathimerini.com.cy/gr/%CF%80%CE%BF%CF%84%CE%AC/%CE%BF%CE%AF%CE%BD%CE%BF%CF%82/%CE%B7%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%AD%CE%BD%CE%BD%CE%B7%CF%83%CE%B7-%CF%84%CE%B7%CF%82-%CF%81%CE%B5%CF%84%CF%83%CE%AF%CE%BD%CE%B1%CF%82?fbclid=IwAR0AdN3XmQEiw-1qA0ZAD8YE4G8Po_nJYwUsSaGar6zZvtO24uma6lRk2fQ
- 6) https://hellenicwinery.gr/index.php/retsina-anthis-omilia?fbclid=IwAR1jpEooalIEmkxhp-_djwQpx3FgWwGyx2hY5XYDOUcDMPRZ8970XK6t7pU
- 7) www.huffingtonpost.gr
- 8) www.nist.gov
- 9) www.quench.me
- 10) www.researchgate.net
- 11) <https://twominutesangie.com/ola-gia-ti-retsina/?fbclid=IwAR1Ao-dznm69KEjSFOItzOSsJoEPHc2Z8OvZav8ySLcwTleKZCooJDK0yBg>
- 12) <https://www.wikipedia.org>

