



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

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

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Σύγκριση προϊόντων απόσταξης στεμφύλων Μοσχάτου Αμβούργου
με ή άνευ παρουσίας γιγάρτων

Κωνσταντίνος Α. Βαϊόπουλος

Επιβλέπων καθηγητής:
Γεώργιος Κοτσερίδης, Καθηγητής ΓΠΑ

**ΑΘΗΝΑ
2022**

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

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Σύγκριση προϊόντων απόσταξης στεμφύλων Μοσχάτου Αμβούργου
με ή άνευ παρουσίας γιγάρτων

Comparison of Hamburg Muscat grape marc distillation products
with or without seeds

Κωνσταντίνος Α. Βαϊόπουλος

Εξεταστική Επιτροπή:

Γεώργιος Κοτσερίδης, Καθηγητής ΓΠΑ (Επιβλέπων)

Πέτρος Ταραντίλης, Καθηγητής ΓΠΑ

Χρυσανγή Γαρδέλη, Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ

Σύγκριση προϊόντων απόσταξης στεμφύλων Μοσχάτου Αμβούργου με ή άνευ παρουσίας γιγάρτων

ΠΜΣ Σύγχρονη Τεχνολογία Τροφίμων Ι) Γαλακτοκομία ΙΙ) Οινολογία

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου

Εργαστήριο Οινολογίας & Αλκοολούχων Ποτών

Περίληψη

Η ποιότητα του αποστάγματος σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά, τα οποία βασίζονται στις πτητικές ενώσεις που απαντώνται στα στέμφυλα, τον οίνο και το απόσταγμα. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά διαμορφώνονται από παράγοντες όπως ο τύπος και η κατάσταση της πρώτης ύλης, η μέθοδος οινοποίησης, η τεχνική απόσταξης, η ενδεχόμενη ωρίμανση και οι συνθήκες συντήρησης από το αρχικό έως το τελικό στάδιο. Μία ακόμη παράμετρος που ενδέχεται να επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του αποστάγματος είναι η παρουσία ή απουσία γιγάρτων στα στέμφυλα πριν την απόσταξη, ενώ η μελέτη της επίδρασής τους είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της ποιότητας του αποστάγματος.

Η συγκεκριμένη μελέτη αφορά τη σύγκριση αποστάγματος στεμφύλων σταφυλής παρουσία ή απουσία γιγάρτων. Τα στέμφυλα της ποικιλίας «Μοσχάτο Αμβούργου» ζυμώθηκαν στην «Κ. ΤΣΙΛΙΑΗΣ Α.Ε.» και στάλθηκαν στο Εργαστήριο Οινολογίας & Αλκοολούχων Ποτών του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Εκεί πραγματοποιήθηκε η κατανομή της πρώτης ύλης σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τη συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα: στέμφυλα με 0% w/w γίγαρτα, στέμφυλα με 6% w/w γίγαρτα και στέμφυλα με 12% w/w γίγαρτα. Εφαρμόστηκε FTIR Analysis για τη διαπίστωση ομοιότητας των τριών κατηγοριών, με έλεγχο της ολοκλήρωσης της αλκοολικής και της μηλογαλακτικής ζύμωσης, και της πτητικής οξύτητας. Για κάθε συγκέντρωση των γιγάρτων/στεμφύλων έγινε απλή απόσταξη στον πειραματικό αποστακτήρα του εργαστηρίου σε τρεις επαναλήψεις. Κατά την απόσταξη ελήφθησαν κλάσματα που χωρίστηκαν σε κεφαλή, καρδιά και ουρά σύμφωνα με επί τόπου μέτρηση του αλκοολικού τίτλου με αραιομετρία.

Στα αποστάγματα εφαρμόστηκαν βασικές αναλύσεις, όπως ο προσδιορισμός αλκοολικού τίτλου, η μέτρηση ενεργής οξύτητας (pH) και η μέτρηση αγωγιμότητας, καθώς και ο προσδιορισμός ορισμένων πτητικών συστατικών (αλκοόλες, τερπενικές αλκοόλες, εστέρες, οξέα). Τα πτητικά συστατικά προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας - φασματομετρίας μάζας (GC-MS), μετά από εκχύλιση υγρού-υγρού. Επίσης πραγματοποιήθηκε Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA), η οποία βασίστηκε στα πτητικά συστατικά των αποσταγμάτων. Τα αναλυτικά δεδομένα που προέκυψαν τέθηκαν σε στατιστική επεξεργασία με One Way Anova – Tukey test. Τέλος, στα αποστάγματα εφαρμόστηκε οργανοληπτική αξιολόγηση με χρήση τριγωνικών τεστ.

Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι οι στατιστικά σημαντικές διαφορές που παρατηρούνται είναι λιγότερες και αφορούν κυρίως την παρουσία γιγάρτων στη μεγαλύτερη συγκέντρωση. Η ενδιάμεση συγκέντρωση γιγάρτων στα στέμφυλα φαίνεται να μην επηρεάζει στατιστικά το αποτέλεσμα. Οι διαφορές αφορούν το pH κι έναν μικρό αριθμό πτητικών συστατικών, ενώ ο αλκοολικός τίτλος και η αγωγιμότητα δεν παρουσιάζουν διαφορές. Επιπλέον, κατά την οργανοληπτική αξιολόγηση προέκυψε ότι τα αποστάγματα από στέμφυλα με γίγαρτα δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές από εκείνα χωρίς γίγαρτα.

Αναφορικά με τις αναλύσεις που διενεργήθηκαν, φαίνεται ότι η συγκέντρωση των γιγάρτων δεν επηρέασε σημαντικά το απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής.

Επιστημονική περιοχή: Μελέτη αποστάγματος στεμφύλων σταφυλής

Λέξεις κλειδιά: Απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής, Μοσχάτο Αμβούργου, απόσταξη, κλάσματα, γίγαρτα, αλκοολικός τίτλος, ενεργή οξύτητα, αγωγιμότητα, πτητικά συστατικά, Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών, οργανοληπτική αξιολόγηση.

Comparison of Hamburg Muscat grape marc distillation products with or without seeds

MSc Modern Food Technology I) Dairy Farming II) Oenology

Department of Food Science & Human Nutrition

Laboratory of Oenology & Alcoholic Drinks

Abstract

The quality of a distillate is closely related to its organoleptic characteristics, which are defined on the basis of volatile compounds found in grape marc, wine and the distillate itself. Specifically the quality characteristics of the distillate are determined by factors such as type and hygiene condition of the marc, vinification method, distillation technique, aging and storage conditions from initial to final stage. In addition, the presence or absence of seeds in the grape marc before distillation may affect the characteristics of a distillate. Measuring the seeds effect may prove important in improving the quality of the distillate.

This current study tries to compare grape marc distillates resulted from marc with or without seeds. Grape marc of the Hamburg Muscat variety was fermented in “K. TSILILIS S.A.” and was sent to the Laboratory of Oenology & Alcoholic Drinks in Agricultural University of Athens. The raw material was organized into three groups depending on the concentration of seeds in grape marc: one group 0% w/w seeds, second group 6% w/w seeds and third group 12% w/w seeds. FTIR Analysis was performed to check the resemblance of three groups, according to the completion of alcoholic fermentation and malolactic fermentation and also volatile acidity. Single distillation was applied, three times for each concentration of seeds in grape marc. The process was executed in the experimental distillation apparatus of the laboratory. During distillation, fractions were divided into head, heart and tail according to an on-site aerometric measurement of alcohol content.

Fundamental analysis was applied to the distillates, namely determination of alcohol content, measurement of active acidity (pH) and measurement of conductivity, and also analysis concerning the determination of certain volatile compounds (alcohols, terpene alcohols, esters, acids). Volatile compounds were extracted by liquid-liquid extraction and identified by gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS). Principal Component Analysis (PCA), concerning volatile compounds, was also applied. Results derived were statistically analyzed with One Way Anova - Tukey. Finally sensory evaluation was applied to the distillates, using triangle tests.

Results showed only a few statistically significant differences. In general, there were limited differences in grape marc distillate with seeds, which mainly seem to be due to the presence of seeds in higher concentration. Intermediate concentration of seeds in grape marc does not seem to statistically affect the result. Differences concern pH and a small number of volatile compounds, while alcoholic content and conductivity show no differences. In addition, sensory evaluation showed that grape marc distillates with or without seeds are not statistically different.

This work leads to the conclusion that the concentration of seeds did not significantly affect grape marc distillate, in terms of analysis applied.

Scientific area: Grape marc distillate study

Key words: Grape marc distillate, Hamburg Muscat, distillation, fractions, seeds, alcohol content, active acidity, conductivity, volatile compounds, Principal Component Analysis, sensory evaluation.

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του ΠΜΣ «Σύγχρονη Τεχνολογία Τροφίμων Ι) Γαλακτομία, ΙΙ) Οινολογία», υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Γεώργιου Κοτσερίδη, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022. Η μελέτη διεξήχθη στο Εργαστήριο Οινολογίας & Αλκοολούχων Ποτών του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών και η πρώτη ύλη για τη διενέργεια του πειράματος διατέθηκε από την «Κ.ΤΣΙΛΙΑΗΣ Α.Ε.».

Ευχαριστώ θερμά:

Τον Καθηγητή Οινολογίας κ. Γεώργιο Κοτσερίδη, για την ουσιώδη διδασκαλία του στο αντικείμενο της Οινολογίας και τη στήριξή του από την αρχή της γνωριμίας μας.

Τον Καθηγητή ΓΠΑ κ. Πέτρο Ταραντίλη και την Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ κ. Χρυσσαυγή Γαρδέλη, για την παρουσία τους στην Εξεταστική Επιτροπή.

Τον μεταδιδάκτορα Οινολογίας κ. Νικόλαο Κοντουδάκη, τον υποψήφιο διδάκτορα Οινολογίας κ. Σταύρο Ταμπούκο, την υποψήφια διδάκτορα Οινολογίας κ. Έλλη Γουλιώτη, το μέλος Ε.ΔΙ.Π. κ. Νίκη Προξενιά, τους υποψήφιους διδάκτορες οινολογίας και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές οινολογίας, για την καλή συνεργασία μας και τη συμπαράστασή τους.

Το Εργαστήριο Οινολογίας & Αλκοολούχων Ποτών, για την ευκαιρία συμμετοχής μου στη μελέτη που επέλεξα.

Την «Κ. ΤΣΙΛΙΑΗΣ Α.Ε.», για τη φιλοξενία της πρακτικής μου άσκησης κατά τον τρύγο του 2021, την εμπιστοσύνη τους και την ευκαιρία της ενεργούς συμμετοχής.

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

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	9
1.1. Ιστορικά στοιχεία	9
1.1.1. Απόσταξη	9
1.1.2. Ανακάλυψη του άμβυκα.....	10
1.1.3. Ονομασία του άμβυκα.....	10
1.2. Αποστακτική συσκευή	10
1.2.1. Άμβυκας και χαλκός ως υλικό κατασκευής	10
1.2.2. Βραστήρας.....	12
1.2.3. Κώδωνας.....	13
1.2.4. Ψυκτήρας.....	14
1.2.5. Αποστακτική στήλη.....	15
1.2.6. Σύγχρονες συσκευές.....	17
1.3. Διεργασία απόσταξης.....	20
1.4. Τεχνικές απόσταξης.....	20
1.4.1. Διαφορική απόσταξη.....	21
1.4.2. Απόσταξη με αναρροή.....	21
1.5. Αποστάγματα.....	23
1.5.1. Απόσταγμα οίνου	23
1.5.2. Μπράντι.....	23
1.5.3. Ούζο	24
1.5.4. Απόσταγμα σταφυλής.....	25
1.5.5. Απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής - Τσίπουρο	25
1.6. Πρώτη ύλη αποστάγματος στεμφύλων σταφυλής.....	27
1.6.1. Στέμφυλα.....	27
1.6.2. Γίγαρτα σταφυλής	28
1.7. Τεχνική απόσταξης τσίπουρου	29
1.8. Βασικές ομάδες πτητικών συστατικών στο τσίπουρο	31
1.8.1. Αιθυλική αλκοόλη	31
1.8.2. Ανώτερες αλκοόλες.....	31
1.8.3. Οξέα.....	32
1.8.4. Εστέρες.....	33
1.8.5. Αλδεΐδες.....	34
1.9. Αέρια χρωματογραφία.....	36
1.9.1. Αρχές μεθόδου αέριας χρωματογραφίας.....	36
1.9.2. Διαλύτης.....	37
1.9.3. Αναλυτικά πρότυπα.....	37

1.9.4. Ανιχνευτής φασματομετρίας μάζας, (MS)	37
1.9.5. Αέρια χρωματογραφία σε αποστάγματα	38
1.10. Οργανοληπτική αξιολόγηση.....	40
1.10.1. Τεστ διαφοροποίησης.....	40
1.10.2. Τεστ με χρήση διαβαθμίσεων και κατηγοριών (Scale and categories test).....	42
1.10.3 Περιγραφικό τεστ (Descriptive test).....	42
2. Μέθοδοι - Υλικά	44
2.1. Σκοπός της μελέτης.....	44
2.2. Προέλευση πρώτης ύλης.....	44
2.3. Προετοιμασία δειγμάτων - Κωδικοποίηση	44
2.4. Αναλύσεις πριν την απόσταξη.....	45
2.5. Απόσταξη	46
2.5.1. Αποστακτήρας.....	46
2.5.2. Διαδικασία απόσταξης.....	46
2.6. Αναλύσεις αποσταγμάτων.....	47
2.6.1. Αλκοολικός τίτλος.....	47
2.6.2. Ενεργή οξύτητα (pH).....	48
2.6.3. Αγωγιμότητα	48
2.6.4. Εκχύλιση πτητικών συστατικών.....	49
2.6.5. Αέρια χρωματογραφία – Φασματομετρία μάζας.....	50
2.7. Οργανοληπτική αξιολόγηση.....	51
2.8. Στατιστική επεξεργασία	52
3. Αποτελέσματα - Συζήτηση.....	53
3.1. Αναλύσεις πριν την απόσταξη.....	53
3.2. Απόσταξη	54
3.3. Βασικές αναλύσεις	55
3.3.1. Αλκοολικός τίτλος.....	56
3.3.2. Ενεργή οξύτητα (pH).....	58
3.3.3. Αγωγιμότητα	59
3.4. Ανάλυση πτητικών συστατικών	61
3.4.1. Αλκοόλες.....	62
3.4.2. Εστέρες.....	67
3.4.3. Οξέα.....	73
3.5. Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA)	77
3.5.1. PCA κεφαλής.....	77
3.5.2. PCA καρδιάς.....	79
3.5.3. PCA ουράς.....	80

3.6. Οργανοληπτική αξιολόγηση.....	82
4. Συμπεράσματα	84
5. Βιβλιογραφία.....	89
5.1. Διεθνής βιβλιογραφία.....	89
5.2. Ελληνική βιβλιογραφία	93
5.3. Διαδίκτυο.....	95
6. Παράρτημα.....	96

1. Εισαγωγή

Η κατηγορία των αποσταγμάτων παρουσιάζει ιδιαίτερο και αυξανόμενο ενδιαφέρον στον τομέα των τροφίμων και των αλκοολούχων ποτών. Τα αποστάγματα είναι συνδεδεμένα με την παράδοση αρκετών χωρών και δίδεται έμφαση στην παραγωγή τους και στην προώθησή τους, καθώς αποτελούν σήμα κατατεθέν για τον τόπο τον οποίο εκπροσωπούν. Αντίστοιχα στην Ελλάδα, το απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής κατέχει σημαντική θέση ως τοπικό προϊόν και κρίνεται σημαντική τόσο η τάση βελτίωσης της ποιότητάς του, όσο και η δυναμική διεύρυνσης των πωλήσεων στο εσωτερικό και στο εξωτερικό.

Η ποιότητα των αποσταγμάτων σχετίζεται με πλήθος διαφορετικών παραμέτρων όπως ο τύπος και η κατάσταση της πρώτης ύλης, η μέθοδος οινοποίησης, η τεχνική απόσταξης, η ενδεχόμενη ωρίμανση και η συνθήκες συντήρησης από το αρχικό έως το τελικό στάδιο. Μία επιπλέον παράμετρος θα μπορούσε να αποτελέσει η απουσία ή η παρουσία των γιγάρτων κατά τη διαδικασία της απόσταξης. Έτσι αποκτά ενδιαφέρον η σύγκριση αποσταγμάτων που προέκυψαν από απόσταξη στεμφύλων με ή χωρίς γίγαρτα.

Η ιδέα της συγκεκριμένης μελέτης προέκυψε από την αναζήτηση της επίδρασης που ενδέχεται να έχει στο απόσταγμα η απουσία ή η παρουσία γιγάρτων στα στέμφυλα ως πρώτη ύλη για απόσταξη. Η επίδραση των γιγάρτων θα μπορούσε να παρατηρηθεί με τη σύγκριση των προϊόντων απόσταξης από στέμφυλα με ή χωρίς γίγαρτα. Από την εν λόγω μελέτη μπορούν να προκύψουν ορισμένα δεδομένα που σχετίζονται με την ποιότητα των αποσταγμάτων, μεταβάλλοντας τη συνθήκη ύπαρξης γιγάρτων στα στέμφυλα. Τα δεδομένα μπορούν να αξιοποιηθούν για την βελτίωση της ποιότητας των προϊόντων στο πεδίο της αποσταγματοποιίας και τον σχεδιασμό νέων προϊόντων στην αγορά.

1.1. Ιστορικά στοιχεία

1.1.1. Απόσταξη

Η τεχνική της απόσταξης είναι πολύ παλιά και αξιοποιήθηκε από τον πρωτόγονο άνθρωπο ως μέθοδος διαχωρισμού και συμπύκνωσης. Οι πολιτισμοί των Κινέζων, των Αιγυπτίων, των Ελλήνων και των Ρωμαίων χρησιμοποίησαν την συγκεκριμένη τεχνική για την παραγωγή φαρμακευτικών και αρωματικών προϊόντων. Η απόσταξη έγινε γνωστή από τον 6^ο αιώνα π.Χ., όταν οι Άραβες εισέβαλαν στην Ευρώπη, και διαδόθηκε από τους αλχημιστές και τους μοναχούς, οι οποίοι πειραματίστηκαν με την απόσταξη ζυμωμένων υλών και έτσι βελτίωσαν την εν λόγω τεχνική καθώς και τις αποστακτικές συσκευές (Leaute, 1990). Η απόσταξη με άμβυκα λέγεται ότι διενεργήθηκε για ροδόνερο στην Μεσοποταμία περί το 4.000 π.Χ. Σε ανασκαφές στην Tere Gawra, κοντά στην Μοσούλη βρέθηκαν πήλινα δοχεία Νεολιθικής εποχής, χωρητικότητας 37 λίτρων, τα οποία μοιάζουν με άμβυκες (Χριστόπουλος, 2010).

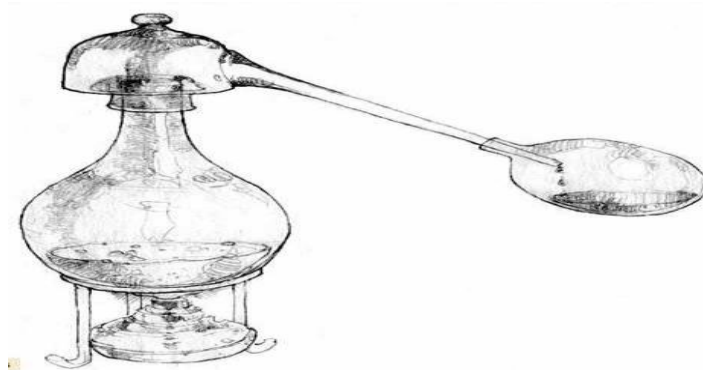
1.1.2. Ανακάλυψη του άμβυκα

Αν και, επί το πλείστον, θεωρείται πως η ανακάλυψη του άμβυκα οφείλεται στους Άραβες, είναι γνωστό ότι στην Αρχαία Αίγυπτο η χρήση του ήταν διαδεδομένη από τον 13^ο αιώνα π.Χ. Κατά τον Berthelot, οι χημικοί της Αλεξάνδρειας γνώριζαν τους άμβυκες πριν τους κατακτήσουν οι Άραβες. Εκείνη την περίοδο η αξιοποίηση του άμβυκα αφορούσε την παραγωγή καλλυντικών και φαρμακευτικών προϊόντων.

Στον Ελλαδικό χώρο, τον 7^ο αιώνα π.Χ. αναφέρθηκε από τον Ησίοδο ότι η χρήση του άμβυκα αφορά την απόσταξη υδραργύρου, ενώ τον 5^ο και τον 4^ο αιώνα π.Χ. αναφέρεται σε έργα του Αριστοτέλη και του Ιπποκράτη, ότι οι Έλληνες αξιοποιούσαν την τεχνική της απόσταξης για τη μετατροπή του θαλασσινού νερού σε πόσιμο, κατέχοντας έτσι τις αρχές λειτουργίας του άμβυκα (Τσακίρης, 2007).

1.1.3. Ονομασία του άμβυκα

Η αποστακτική συσκευή ονομάζεται alembic στην Αγγλία. Η ονομασία φαίνεται πως προκύπτει από την ελληνική λέξη άμβυξ, ύστερα από την προσθήκη του άρθρου al από τους Άραβες, και μετασχηματισμό στη λέξη alembic. Στην Αρχαία Ελλάδα ο όρος άμβυξ αφορούσε έναν περιέκτη με πεπλατυσμένη βάση σε σχήμα κύκλου, που στην άνοδο βρισκόταν ένας μακρύς και στενός λαιμός. Η λέξη περιγράφει την αποστακτική συσκευή στο σύνολό της, από το δοχείο στο οποίο βρίσκεται η προς απόσταξη ύλη, έως το καπάκι στο ανώτερο μέρος (Σουφλερός, Ροδοβίτης, 2004).



Εικόνα 1.1.: Τύπος αρχικού άμβυκα με αραβική προέλευση

1.2. Αποστακτική συσκευή

1.2.1. Άμβυκας και χαλκός ως υλικό κατασκευής

Κατά κανόνα ο άμβυκας είναι συσκευή απλής απόσταξης. Η παραγωγή υψηλής ποιότητας αποστάγματος απαιτεί περισσότερες από μία αποστάξεις, διαδικασία που με τη χρήση του παραδοσιακού άμβυκα απλής απόσταξης απαιτεί αρκετό χρόνο, ενέργεια και κατ' επέκταση

κόστος. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην εξέλιξη του άμβυκα με αποτέλεσμα να προκύψουν συσκευές που μπορούν να παράγουν προϊόν υψηλού αλκοολικού βαθμού. Τέτοιου τύπου άμβυκες διαθέτουν ψυκτήρες για συμπύκνωση σε σφαιροειδές ή δισκοειδές σχήμα, με ταυτόχρονη παρουσία προθερμαντήρα (Μπαλατσούρας, 2003). Επιπλέον η επίτευξη παραγωγής προϊόντος με υψηλότερο αλκοολικό βαθμό βασίζεται στην παράταση του χρόνου απόσταξης, γεγονός που μπορεί να προκύψει με τη χρήση διευρυμένου καλύμματος του άμβυκα (Τσακίρης, 2006).

Το επιλεγμένο υλικό για την κατασκευή του άμβυκα είναι ο χαλκός. Το συγκεκριμένο υλικό θεωρείται ως το πλέον κατάλληλο για αρκετούς λόγους οι οποίοι σχετίζονται τόσο με τη φύση του όσο και με τη συμπεριφορά του κατά την απόσταξη. Κατά την παραγωγή χαλκού σε βιομηχανική κλίμακα, πραγματοποιείται οξειδωση με χορήγηση οξυγόνου προς σχηματισμό του οξειδίου Cu_2O . Θετικό στοιχείο της διαδικασίας είναι η διαλυτοποίηση των προσμίξεων χαλκού με την ένωση αυτού με το οξυγόνο, γεγονός το οποίο οδηγεί στην αύξηση των θερμικών και ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του. Αντιθέτως, αρνητικό στοιχείο είναι η σύνδεση του οξυγόνου με το υδρογόνο, σε αναγωγικές συνθήκες, και η παραγωγή υδρατμών που προκαλούν τη διόγκωση του χαλκού και τον καθιστούν πιο χαλαρό, με συνέπεια την αποσύνθεση και την ευκολία θραύσης του μετάλλου εφάπαξ. Εκ των τριών κατηγοριών ποιότητας – a, b, c – που παράγονται βιομηχανικά, η b που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αποστακτών κονιάκ, θεωρείται ως η περισσότερο κατάλληλη για την κατασκευή της αποστακτικής συσκευής (Τσακίρης, 2007, Σουφλερός, 2004, Σουφλερός, 2006).

Ο χαλκός παρουσιάζει ενδεικτική θερμοαγωγική συμπεριφορά με αποτέλεσμα την εξασφάλιση της ταχείας και ομοιόμορφης θέρμανσης του προς απόσταξη υλικού στον βραστήρα, αλλά και την άμεση ψύξη της αέριας φάσης στον συμπυκνωτή. Η ομοιόμορφη θέρμανση ενισχύεται από τη δυνατότητα του χαλκού να διαμορφώνεται σε λείες επιφάνειες άνευ πόρων, οι οποίες απαιτούνται για τα σημεία επαφής με το υγρό. Επίσης, είναι ηλεκτρολυτικός και αντιδρά με ενώσεις του θείου και λιπαρά οξέα, τα οποία συσσωρεύονται στις οινολάσπες, καθιστώντας το τελικό προϊόν απαλλαγμένο από δυσάρεστες οσμές. Έτσι ευνοείται ο σχηματισμός αδιάλυτων ενώσεων, οι οποίες επικάθονται στο εσωτερικό της συσκευής. Ταυτόχρονα, ο χαλκός δεσμεύει και επιθυμητά συστατικά, λόγος για τον οποίο ορισμένοι παραγωγοί επιλέγουν να μην καθαρίσουν διεξοδικά τον άμβυκα πριν και μετά από κάθε απόσταξη. Αυτό συμβαίνει διότι ο χαλκός ακόμη κι αν δεν καθαριστεί παραμένει απαλλαγμένος από προσμίξεις, οι οποίες αντιδρούν με τα οξέα του οίνου και δημιουργούν αναγωγικές ενώσεις με δυσάρεστη οσμή. Επιπλέον των ανωτέρω, κρίνεται εύκολη η κατεργασία, η χύτευση κατά την κατασκευή των αποστακτικών συσκευών και η σφυρηλάτηση κατά την κατασκευή του χειροποίητου άμβυκα. Και βέβαια, μιας και πρόκειται για ένα ευγενές μέταλλο που επικαλύπτεται από οξείδια και υπεροξείδια, ο χαλκός εμφανίζει αυξημένη

ανθεκτικότητα στη διάβρωση αλλά και στην επαφή με πληθώρα οργανικών ουσιών και ειδικότερα αλκοολών.

Αξίζει να αναφερθεί ως μειονέκτημα, η προσβολή του χαλκού από ισχυρά οξειδωτικά σώματα, όπως τα υποθειώδη άλατα του νατρίου, το θειικό οξύ, το νιτρικό οξύ, τα υποχλωρίδια του χλωριωμένου νερού και άλλα. Επιπλέον, στα διαβρωμένα σημεία του χαλκού από άλατα του θείου σχηματίζονται εστίες βακτηρίων, με επακόλουθη την αναγωγή των αλάτων προς υδρόθειο, οδηγώντας σε επιπλέον διάβρωση του χαλκού (Μαλέσκος, 2011, Παπαδημητρίου, 2016).

Ο άμβυκας για την παραδοσιακή απόσταξη κατασκευάζεται δια χειρός, ενώ τα σύγχρονα αποστακτικά συγκροτήματα ή οι αποστακτικές στήλες κατασκευάζονται βιομηχανικά με χύτευση. Η δια χειρός κατασκευασμένοι άμβυκες διαμορφώνονται από φύλλα χαλκού, ύστερα από σφυρηλάτηση. Ο βραστήρας είναι κατασκευή ενός φύλλου χαλκού, ενώ το κάλυμμα του, κατασκευή δύο φύλλων, τα οποία ύστερα ενώνονται μεταξύ τους. Οι επιφάνειες που προκύπτουν έχουν ελλειπτική και όχι επίπεδη διαμόρφωση. Το πάχος του βραστήρα ενισχύεται στην κατώτερη επιφάνειά του, και προς την κορυφή του εμφανίζει μειούμενο πάχος των επιφανειών (Τσακίρης, 2007, Σουφλερός, 2004, Σουφλερός, 2006).

1.2.2. Βραστήρας

Ο βραστήρας είναι το κατώτατο τμήμα του άμβυκα στο οποίο εισάγεται το προς απόσταξη υλικό. Είναι συνήθως σφαιρικός και στο άνω τμήμα του υπάρχει σωληνοειδής βραχίονας με διάμετρο που μειώνεται όσο απομακρύνεται από τη βάση του. Ο πυθμένας του βραστήρα χρειάζεται να είναι αρκετά παχύς προκειμένου να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη θέρμανση του περιεχομένου, ειδικά όταν το θερμαντικό μέσο βασίζεται στην απευθείας χρήση φλόγας. Για βραστήρα χωρητικότητας 500L το πάχος του πυθμένα απαιτείται να είναι 5mm ενώ σημειώνεται αύξηση 1mm για κάθε 100L επιπλέον χωρητικότητας. Στην περίπτωση ανεπαρκούς πάχους ενδέχεται να δημιουργηθούν τοπικά κυρτώματα στον πυθμένα, ενώ προτιμάται η ύπαρξη προς τα πάνω καμπυλότητας με στόχο το ευκολότερο άδειασμα της συσκευής (Μπαλατσούρας, 2003).

Το μέγεθος του βραστήρα συνιστά τεχνολογικό παράγοντα ιδιαίτερης σημασίας με ενεργό ρόλο στην ύπαρξη ποιότητας του προϊόντος. Τα μεγάλα μεγέθη απαιτούν αυξημένο κόστος και παρουσιάζουν δυσκολία κατασκευής, δυσλειτουργίες στη θέρμανση και γενικότερα στην αποστακτική διαδικασία. Αποδεικνύεται εμπειρικά ότι στους μεγαλύτερους άμβυκες παράγεται απόσταγμα χαμηλής ποιότητας. Η αύξηση της χωρητικότητας του άμβυκα, δεν συνεπάγεται την αντίστοιχη αύξηση της επιφάνειάς του, με συνέπεια ο σταθερός ρυθμός βρασμού να επιζητά αυξημένη παροχή θερμικής ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας. Αυτό οδηγεί στην πυρόλυση του υγρού και την τελική υποβάθμιση του αποστάγματος. Επιπλέον, σε άμβυκα αυξημένου όγκου, το σχετικά μικρότερο ποσοστό επαφής ατμών και χαλκού, συνοδεύεται από

τη μείωση της επαναρροής και του ανακαθαρισμού, οδηγώντας στον περιορισμό των επιθυμητών συστατικών του αποστάγματος (Μαλέσκος, 2011).



Εικόνα 1.2.2.: Βραστήρας – κατώτατο τμήμα παραδοσιακής αποστακτικής συσκευής

1.2.3. Κώδωνας

Στο άνω τμήμα του βραστήρα συναντάται ο κώδωνας που μπορεί να αναφερθεί και ως καπέλο ή κάλυμμα. Το μέρος αυτό είναι υπεύθυνο για τη ρύθμιση των συνθηκών απόσταξης και την αποφυγή υπερχειλίσης. Στην προέκταση του βρίσκεται το σωληνοειδές τμήμα που καταλήγει στον συμπυκνωτή. Μία ιδιαίτερος σημαντική πτυχή της ύπαρξης του καλύμματος είναι η επαφή της επιφάνειάς του με τα λιγότερο πτητικά συστατικά του μίγματος και η συμπύκνωσή τους λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας του σε σχέση με το τμήμα του βραστήρα. Έτσι προκύπτει η επιστροφή τους στο αρχικό μίγμα, δημιουργώντας μια συνθήκη επαναρροής.

Στην περίπτωση που το μέγεθος του καλύμματος είναι σχετικά μειωμένο υπάρχει χαμηλό επίπεδο επαναρροής, επιστρέφοντας χαμηλό ποσοστό δευτερευόντων πτητικών συστατικών στον βραστήρα και προσδίδοντας στο τελικό προϊόν ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Αντιθέτως, όταν το μέγεθος του καλύμματος είναι σχετικά αυξημένο, υπάρχει υψηλό επίπεδο επαναρροής, επιστρέφοντας υψηλό ποσοστό δευτερευόντων πτητικών συστατικών στον βραστήρα, μην επιτρέποντάς τους να περάσουν στο τελικό προϊόν μέσω των ατμών αλκοόλης και νερού, οδηγώντας τελικά στην παραγωγή αποστάγματος με ουδέτερη γεύση. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του καλύμματος, τόσο μεγαλύτερη είναι και η κλασμάτωση του αποστάγματος, λαμβάνοντας όμως υπόψη ότι η υπέρβαση κάποιου μεγέθους μειώνει το επίπεδο επαναρροής (Μαλέσκος, 2011).



Εικόνα 1.2.3.: Κώδωνας ή καπέλο παραδοσιακής αποστακτικής συσκευής

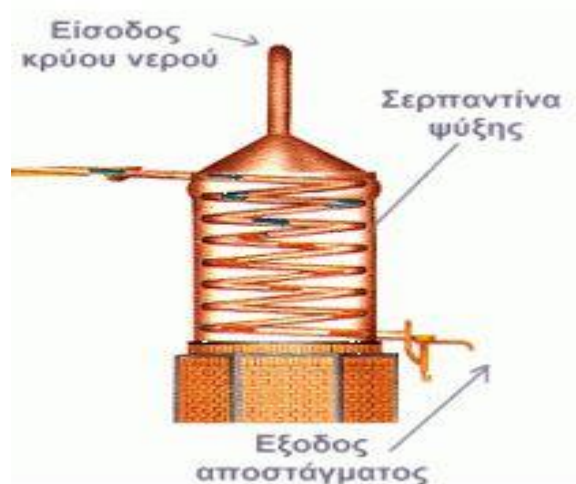
1.2.4. Ψυκτήρας

Ο ψυκτήρας είναι συνήθως ένας κύλινδρος με κατακόρυφο προσανατολισμό, συνολικής διαμέτρου μέχρι 40cm, στον οποίο με ροή νερού σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας επιτυγχάνεται υγροποίηση των ατμών. Οι ατμοί, που σχηματίζονται κατά την απόσταξη, εισέρχονται στο επάνω μέρος του ψυκτήρα και βγαίνουν υγροποιημένοι από το κάτω μέρος αυτού. Στο εσωτερικό του υπάρχει η ανάλογη δομή (ψήκτρες), που στοχεύει στην επιβράδυνση της διέλευσης των ατμών και ως εκ τούτου στην αύξηση της ψυκτικής επιφάνειας.

Αναφορικά με τα διαφορετικά είδη ψυκτήρα, ένα εξ αυτών διαθέτει έναν κατακόρυφο άξονα με όμοιους διάτρητους δίσκους (πιάτα) εντός του κυλίνδρου, παράλληλα τοποθετημένους μεταξύ τους και κάθετα προς τον άξονα. Οι δίσκοι είναι κοίλοι με τέτοια διάταξη ώστε κάθε δευτερος δίσκος να στρέφει το κοίλο του προς τα πάνω ενώ οι ενδιάμεσοι προς τα κάτω και η συνολική διάταξη βρίσκεται εντός υδατόλουτρου.

Ένα άλλο είδος είναι ο ψυκτήρας με σερπαντίνα, ο οποίος διαθέτει έναν σπειροειδή σωλήνα μειούμενης διαμέτρου κατά το μήκος του, που είναι εμβαπτισμένος σε δοχείο νερού περίπου διπλάσιου όγκου από αυτόν του βραστήρα. Ορισμένες φορές υπάρχει σερπαντίνα τετραγωνικού σχηματισμού αλλά πρόκειται γενικά για ένα είδος που πλέον δεν συναντάται. Η παροχή νερού στο δοχείο ρυθμίζεται ώστε το απόσταγμα να έχει θερμοκρασία κάτω από 20°C προκειμένου οι απώλειες να είναι περιορισμένες. Όταν η παροχή νερού είναι μειωμένη ή η θερμοκρασία του δεν είναι αρκετά χαμηλή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μηχανική ψύξη για την επίτευξη χαμηλότερης θερμοκρασίας του νερού. Προκειμένου να μην αποτίθενται άλατα στην εξωτερική επιφάνεια των κοιλοτήτων με τις οποίες έρχεται σε επαφή ο υπό συμπίκνωση ατμός, το νερό που χρησιμοποιείται χρειάζεται να έχει μειωμένη σκληρότητα. Ο σχηματισμός αλάτων μειώνει την απόδοση του ψυκτήρα, καθώς παρεμποδίζεται η ροή θερμότητας από την αέρια προς την υγρή φάση.

Το πιο σύγχρονο είδος ψυκτήρα είναι ο τύπος με κατακόρυφους σωλήνες. Σ αυτή την περίπτωση, στο εσωτερικό του ψυκτήρα υπάρχει μια συστοιχία κατακόρυφων σωλήνων κατασκευασμένων από χαλκό, όπου στο εσωτερικό τους κυκλοφορούν οι ατμοί, ενώ εξωτερικά ψύχονται από κρύο νερό που ρέει στα τμήματα ανάμεσά τους. Η παροχή νερού γίνεται κατ' αντιστροφή κατευθυνόμενη προς τους υγροποιημένους ατμούς και προσομοιάζεται με αυτή των γυάλινων εργαστηριακών ψυκτών. Το συγκεκριμένο είδος ψυκτήρα εξοικονομεί αρκετό χώρο λόγω απουσίας της εξωτερικής δεξαμενής νερού που απαιτεί η λειτουργία των υπόλοιπων τύπων (Σουφλερός κ.α., 2004, Χριστόπουλος, 2010).



Εικόνα 1.2.4.: Κάθετη τομή ψυκτήρα παραδοσιακής αποστακτικής συσκευής

1.2.5. Αποστακτική στήλη

Οι αποστακτικές στήλες συμβάλουν στην παραγωγή αποστάγματος με αυξημένο αλκοολικό βαθμό και χαμηλό επίπεδο ανεπιθύμητων πτητικών συστατικών. Οι στήλες εν γένει διαθέτουν διάτρητους δίσκους που κατανέμονται εσωτερικά σε θαλάμους και επιτελούν την κλασμάτωση. Στο κατώτατο σημείο της στήλης εισέρχονται οι ατμοί που προέρχονται από το αρχικό μίγμα που περιέχεται στον βραστήρα και στο ανώτατο σημείο εξέρχεται ο αλκοολικός πλούσιος ατμός συμπαρασύροντας πτητικά συστατικά, ενώ παράλληλα διαχωρίζεται το κύριο μέρος των ενώσεων αρνητικής συμμετοχής που συναποστάζουν (Μπαλατσούρας, 2003, Σουφλερός, 2004, Βασιλειάδη, 1991).

Αρχικά, οι συσκευές με κλασματική στήλη αποτελούνταν από μία ή δύο στήλες, ενώ πλέον διατίθενται συσκευές με επτά στήλες. Εντός της στήλης, από το πάνω μέρος κατέρχεται η αέρια φάση που έχει υγροποιηθεί, η οποία είναι φτωχότερη σε αλκοόλη, και από τη θερμή βάση, ανεβαίνουν προς το πάνω μέρος οι ατμοί που είναι πλουσιότεροι σε αλκοόλη. Οι ατμοί και το υγρό έρχονται σε επαφή στους δίσκους εντός της στήλης, γεγονός στο οποίο οφείλεται η κλασματική απόσταξη, καθώς σε κάθε δίσκο δεσμεύονται στο υγρό συστατικά του αποσταζόμενου υλικού. Σε κάθε δίσκο παγιδεύονται ουσίες διαφορετικής πτητικότητας

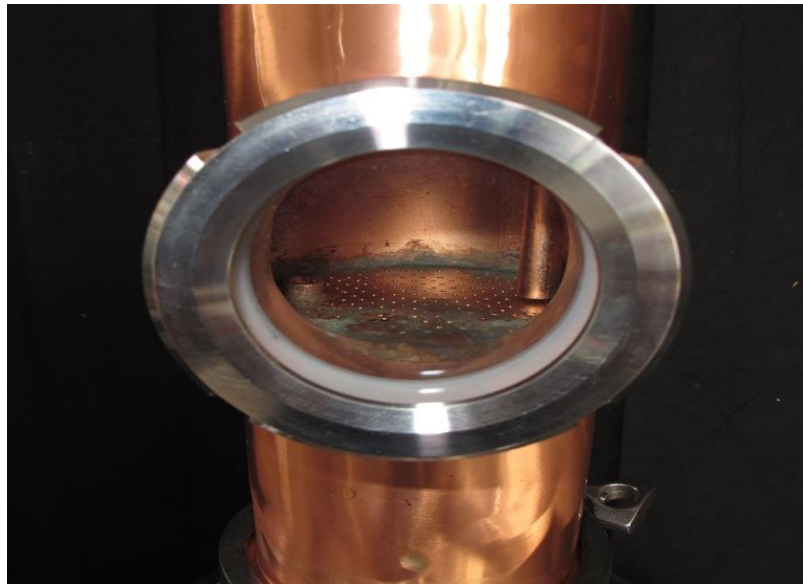
(κλάσματα). Η υψηλή καθαρότητα του προϊόντος επιτυγχάνεται με στήλη μεγάλου ύψους. Λόγω των λειτουργικών δυσκολιών στην ύπαρξη στήλης με το απαιτούμενο ύψος, αξιοποιούνται διαδοχικές στήλες. Την τελευταία εξέλιξη στην απόσταξη με στήλες αποτελούν οι αντλίες κενού με στόχο την επίτευξη χαμηλότερου σημείου βρασμού (Difford, 2021).

Η στήλη θεωρείται συνεχής όταν τροφοδοτείται κατ' εξακολούθηση με το προς απόσταξη μίγμα και παράγει απόσταγμα συνεχούς ροής, με τη συνεχή λειτουργία να μπορεί να θεωρηθεί ως διαδοχή απλών αποστάξεων. Κάθε δίσκος της στήλης τροφοδοτεί με τα συστατικά του τον ανώτερο και κατώτερό του. Η συνθήκη αυτή αφορά διατάξεις και διαδικασίες βιομηχανικής κλίμακας (Τίκας, 2017).

Αναλυτικά η διαδικασία μπορεί να περιγραφεί ως εξής: Το υγρό του αρχικού μίγματος λόγω της θέρμανσης προχωρά σε εξάτμιση. Η εν λόγω αέρια φάση είναι πλουσιότερη σε αιθανόλη λόγω αυξημένης πτητικότητας, σχετικά με το εναπομείναν υγρό. Ο ατμός εντός της στήλης κατευθύνεται ανοδικά και συναντά το κατερχόμενο ζέον υγρό που προέκυψε από την συμπύκνωση του λιγότερου πτητικού ατμού, που είχε καταλήξει στο ανώτερο τμήμα της στήλης και συνενώθηκε με νερό. Το υγρό κατά την κάθοδό του λέγεται επαναροή και απορροφά θερμότητα από την υγρή φάση έως του σημείου ζέσεως του. Η στήλη αποτελείται από μια διάταξη διάτρητων δίσκων σε οριζόντια επίπεδα. Στον εκάστοτε δίσκο συναντάται σωλήνας υπερχειλίσης, ο οποίος οδηγείται έως τον υποκείμενο δίσκο. Ορισμένες στήλες έχουν δίσκους οι οποίοι φέρουν μία μονόδρομη βαλβίδα για κάθε τρύπα, για να παρεμποδίζει την κάθοδο των υγρών. Άλλες στήλες διαθέτουν σωλήνες με «καμπανάκι», που οδηγούν τον ατμό εντός του επαναρρέοντος υγρού. Έτσι σε κάθε δίσκο εντοπίζεται αφρώδες υγρό που βράζει και στο ανώτερο τμήμα του διαρρηγνύονται οι φυσαλίδες. Ταυτόχρονα ατμοί περνούν στον επόμενο δίσκο, αλλά και ποσοστό φυσαλίδων καταλήγουν στο υγρό. Στο σύνολο του εσωτερικού της στήλης το υγρό αποκτά θερμοκρασία ζέσεως και η αέρια φάση αποκτά θερμοκρασία συμπύκνωσης με συνέπεια η αλκοόλη να μεταναστεύει από το υγρό στον ατμό, ενώ το νερό αντιστρόφως, με διατήρηση του ισοζυγίου ενέργειας ως προς την εξάτμιση της αλκοόλης και τη συμπύκνωση της αέριας φάσης. Σε όλους τους δίσκους, και όσο το υγρό κατευθύνεται καθοδικά ενώ οι ατμοί ανέρχονται, οι μεν ατμοί αυξάνουν τη σύσταση τους σε αλκοόλη - πιο πτητικό συστατικό -, το δε υγρό σε ενώσεις χαμηλότερης πτητικότητας (Μαλέσκος, 2011).



Εικόνα: 1.2.5.1.: Εξωτερική όψη στήλης παραδοσιακού αποστακτήρα



Εικόνα: 1.2.5.2.: Εσωτερική όψη στήλης παραδοσιακού αποστακτήρα

1.2.6. Σύγχρονες συσκευές

Γενικά, οι σύγχρονες συσκευές είναι κατάλληλες για απόσταξη αυξημένης ποσότητας στεμφύλων και παρέχουν την δυνατότητα ευκολότερου διαχωρισμού των κλασμάτων, μειωμένη απώλεια θερμότητας και υψηλότερη απόδοση. Οι αποστακτικές συσκευές

χωρίζονται στις ασυνεχείς και στις συνεχείς. Στην πρώτη κατηγορία, μετά από έναν ολοκληρωμένο κύκλο διεργασίας και την εξάντληση της αλκοόλης, παύει η λειτουργία τους και ακολουθεί προετοιμασία για ένα νέο κύκλο. Στη δεύτερη κατηγορία, η τροφοδοσία του προς απόσταξη υλικού και η παραγωγή του προϊόντος διέπονται από συνεχή ροή.

Στην Ελλάδα οι αποστακτικές συσκευές είναι ασυνεχούς λειτουργίας και απαρτίζονται από τον βραστήρα, την κλασματική στήλη και τον συμπυκνωτή. Ο βραστήρας στον οποίο εισάγεται η προς απόσταξη πρώτη ύλη είναι χωρητικότητας μέχρι 1000L και κατασκευάζεται από χαλκό. Κατά το γέμισμα και το άδειασμα του περιεχομένου του, φέρει ειδικές θυρίδες που κλείνουν στεγανά. Στο εσωτερικό του υπάρχει αναδευτήρας προκειμένου να αποτρέπεται η επικόλληση των στερεών σωμάτων στο τοίχωμα του βραστήρα και η υπερθέρμανσή τους. Ο βραστήρας θερμαίνεται με ατμό χαμηλής πίεσης (0,5atm), ο οποίος σχηματίζεται από μια πηγή θέρμανσης και κυκλοφορεί εντός διπλού τοιχώματος γύρω από αυτόν, ενώ η ρύθμιση των συνθηκών του ατμού είναι αυτοματοποιημένη.

Η κλασματική στήλη είναι κυλινδρική με 4 έως 10 δίσκους που επικοινωνούν μεταξύ τους. Για τον εμπλουτισμό της αέριας φάσης σε πτητικές ενώσεις, σε κάθε επίπεδο, διατάσσονται ανεστραμμένα ποτηράκια ή καμπανάκια. Αυτά βοηθούν το ρεύμα των ατμών να διανύσει την υγρή φάση που κινείται καθοδικά στη στήλη και έχει προκύψει από τους ατμούς που ψύχθηκαν. Δηλαδή, ο ανερχόμενος ατμός διαπερνά τόσο το ποτηράκι όσο και την υγρή φάση. Οι ιδιαίτερα πτητικές ενώσεις προχωρούν στον ανώτερο δίσκο, ενώ αυτές με το μεγαλύτερο σημείο ζέσεως υγροποιούνται, παραμένουν στο επίπεδο όπου βρίσκονται και όταν η ποσότητά τους φτάσει σε συγκεκριμένα επίπεδα, κατέρχονται στον αμέσως κατώτερο δίσκο σε υγρή μορφή (Σουφλερός, 2004, Βασιλειάδη, 1991).

Οι στήλες ανακαθαρισμού ή επαναπόσταξης για την παραγωγική διαδικασία αποστάγματος – αναλόγως με τον τρόπο που διατάσσονται στο αποστακτικό συγκρότημα – κατηγοριοποιούνται σε ελεύθερες, δηλαδή διαταγμένες παράλληλα με το λέβητα, ή σε ενσωματωμένες και επικαθήμενες στο τελείωμα αυτού. Στην πρώτη περίπτωση, στη βάση της στήλης, βρίσκεται σερπαντίνα θερμαινόμενη με ατμό προκειμένου να λαμβάνει χώρα η επαναπόσταξη των υγρών πτητικών ενώσεων που συσσωρεύονται σε αυτή. Γενικά, η χρήση της κλασματικής στήλης συμβάλλει στην παραγωγή αποστάγματος πολλαπλής απόσταξης.

Ύστερα ακολουθεί ο συμπυκνωτής. Έχει κυλινδρικό σχήμα και παροχή νερού ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ενώ έχει επίσης προσαρμοσμένη και μία συνδυαστική διάταξη ροής από σερπαντίνες και κατακόρυφους σωλήνες. Ο ατμός που προήλθε από την κλασματική στήλη οδηγείται στον ψυκτήρα από το ανώτερο τμήμα του, υγροποιείται και ακολούθως το απόσταγμα παραλαμβάνεται από το ενδιάμεσο τμήμα του. Από το κατώτερο τμήμα του ψυκτήρα εξέρχεται ένα μέρος των κεφαλών και ουρών, το οποίο επαναφέρεται στο ανώτερο μέρος της κλασματικής στήλης. Σε μερικές στήλες δεν παρέχεται η προηγούμενη δυνατότητα αλλά τα πρώτα και τελευταία κλάσματα συγκεντρώνονται σε διαφορετική δεξαμενή. Από

αυτή, είτε οδηγούνται στον άμβυκα και αναμιγνύονται με το προς απόσταξη υλικό στον επόμενο κάθε φορά κύκλο, είτε – μόλις συσσωρευθεί αρκετή ποσότητα τους – επαναποστάζονται συνολικά, δίχως την πρώτη ύλη. (Σουφλερός, 2004, Βασιλειάδη, 1991)

Η διαχείριση και η αξιοποίηση των κλασμάτων απόσταξης σχετίζεται επίσης με τις δυνατότητες που αποδίδουν οι διοικητικές υπηρεσίες ελέγχου. Οι συνδέσεις των μερών της αποστακτικής διάταξης είναι στεγανές, ενώ η λειτουργία της ελέγχεται με ηλεκτρονικό πίνακα. Οι εν λόγω συνδέσεις και οποιαδήποτε άλλη βάνα συνήθως σφραγίζονται από τις Ελεγκτικές Αρχές με σφραγίδες μολύβδου. Κατά τη λήξη της αυτοματοποιημένης απόσταξης ο βραστήρας αποσφραγίζεται, εκκενώνεται, καθαρίζεται και ξαναγεμίζει για την επόμενη απόσταξη. Το προϊόν συγκεντρώνεται σε κλειστές δεξαμενές, οι οποίες ελέγχονται κατά τη θεσμοθετημένη από τη νομοθεσία μέθοδο, και ακολουθούν οι διοικητικές ενέργειες. Κατόπιν, το απόσταγμα ωριμάζει για 4 – 6 μήνες, εντός των οποίων διαμορφώνεται και ο τελικός αλκοολικός τίτλος πριν την κατανάλωση. Η αραίωση της αλκοόλης επιτυγχάνεται με προσθήκη αποσκληρυμένου ή απιονισμένου νερού βάσει αναγκαίου περιορισμού σχηματισμού θολώματος και ιζήματος. Τελικά, το αλκοολούχο ποτό ψύχεται στους -4 έως -10°C για την κρυστάλλωση και απόρριψη τυχόν ιζήματος, διηθείται, εμφιαλώνεται και εξάγεται στην καταναλωτική αγορά (Κανονισμός ΕΟΚ αριθ. 1014/90).



Εικόνα 1.2.6.: Παράδειγμα σύνθεσης σύγχρονης αποστακτικής συσκευής

1.3. Διεργασία απόσταξης

Η απόσταξη είναι φυσική διεργασία διαχωρισμού συστατικών, χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των συστατικών υγρού μίγματος και βασίζεται στη διαφορετική πτητικότητα των συστατικών. Η εξάτμιση ενός συστατικού μέσω της διαδικασίας του βρασμού και η απομάκρυνση και συμπύκνωσή των ατμών οδηγεί στον διαχωρισμό και στην παραλαβή του συστατικού ως προϊόν απόσταξης.

Το συστατικό που πρόκειται να διαχωριστεί από το μίγμα είναι το πιο πτητικό συστατικό που υπάρχει στο υγρό. Για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός, απαιτείται θέρμανση μέχρι τη θερμοκρασία ζέσεως του πτητικού συστατικού, υπό σταθερή πίεση. Όταν η θερμοκρασία φτάσει το σημείο ζέσεως του συστατικού που θα διαχωριστεί, η τάση των ατμών του εξισώνεται με την εξωτερική πίεση.

Το σημείο ζέσεως ή η θερμοκρασία βρασμού εξαρτάται από τη φύση και τη σύσταση του αρχικού υγρού μίγματος. Σε αντίθεση με την καθαρή ουσία, σε ένα υγρό μίγμα δεν υπάρχει μία συγκεκριμένη θερμοκρασία που συνιστά το σημείο ζέσεως. Ο βρασμός συμβαίνει σε ένα εύρος θερμοκρασιακών βαθμών, ξεκινώντας από μια χαμηλότερη θερμοκρασία και σταματώντας σε μια υψηλότερη. Κατά την έναρξη του βρασμού οι ατμοί είναι πλούσιοι στο πιο πτητικό συστατικό και όσο προχωρά η απόσταξη γίνονται προοδευτικά πιο φτωχοί.

Οι ατμοί που προκύπτουν από τον βρασμό στη συνέχεια συμπυκνώνονται και παραλαμβάνονται. Η συμπύκνωσή τους οδηγεί στον σχηματισμό σταγόνων και τελικά ενός υγρού, που είναι πλουσιότερο στο πιο πτητικό συστατικό, σε σχέση με το αρχικό μίγμα. Έτσι, το επιθυμητό συστατικό έχει πλέον διαχωριστεί στο μεγάλο βαθμό και λαμβάνεται ως προϊόν σε υγρή φάση.

Η διαφορά της σύστασης του αρχικού μίγματος από το τελικό υγρό απόσταγμα είναι η βάση στην οποία στηρίζεται η απόσταξη ως διεργασία διαχωρισμού των πτητικών συστατικών ενός αρχικού μίγματος. Αυτός είναι ο λόγος της ευρείας εμπορικής εφαρμογής της απόσταξης σε μίγματα ζυμωμένων σακχάρων ή αμύλου, με στόχο την παραγωγή αιθυλικής αλκοόλης και αποσταγμάτων με χαρακτηριστικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Βασιλειάδη, 1991, Piggot and Lea, 1995)

1.4. Τεχνικές απόσταξης

Η απόσταξη μπορεί αρχικά να διακριθεί σε δύο βασικές κατηγορίες που διαφοροποιούνται ως προς την πορεία του ατμού κατά τη διαδικασία. Η πρώτη κατηγορία είναι η απόσταξη χωρίς αναρροή, κατά την οποία ο ατμός απομακρύνεται ως έχει από την αποστακτική συσκευή. Με τη σειρά της, διαχωρίζεται στη διαφορική απόσταξη και στην απόσταξη με εκτόνωση. Η δεύτερη κατηγορία είναι η απόσταξη με αναρροή, κατά την οποία ο παραγόμενος ατμός

κατέρχεται εκ νέου στον αποστακτήρα ως υγρό και συναντά τον παραγόμενο ατμό, που ανέρχεται ταυτόχρονα. Επιπλέον υπάρχουν κι άλλες τεχνικές απόσταξης, όπως η απόσταξη με υδρατμούς και η απόσταξη υπό κενό, οι οποίες όμως κυρίως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αρωμάτων και αιθέριων ελαίων αντί της παραγωγής οινοπνεύματος και αποσταγμάτων.

Ένα ακόμη κριτήριο διάκρισης των ειδών απόσταξης αποτελεί η τροφοδοσία των αποστακτικών συσκευών με την προς απόσταξη πρώτη ύλη. Στην παραγωγή οινοπνεύματος και στην ποτοποιία συναντάται συνήθως η συνεχής απόσταξη, λόγω του αυξημένου ρυθμού παραγωγής. Στην αποσταγματοποιία, όπου ο όγκος παραγωγής είναι σχετικά μειωμένος, συναντάται η ασυνεχής απόσταξη, με εξαίρεση ιδιαίτερες περιπτώσεις χωρών που θεωρούνται περισσότερο ανεπτυγμένες και παρουσιάζουν αυξημένο όγκο παραγωγής (Bertrand, 1990).

1.4.1. Διαφορική απόσταξη

Στη διαφορική απόσταξη, το δοχείο του άμβυκα αρχικά γεμίζει με το προς απόσταξη υλικό και παρέχεται θέρμανση σταθερού ρυθμού μέχρις ότου θερμανθεί και φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία το περιεχόμενο του δοχείου. Με την έναρξη της απόσταξης ο ατμός απομακρύνεται, συμπυκνώνεται και μετατρέπεται απευθείας σε απόσταγμα.

Το πτητικότερο συστατικό έχει αυξημένη συγκέντρωση στο μίγμα του ατμού που παράγεται ενώ στο υγρό που βρίσκεται στον άμβυκα παρουσιάζεται αυξανόμενη συγκέντρωση στο λιγότερο πτητικό συστατικό. Στην αρχή της απόσταξης το απόσταγμα είναι πολύ πλούσιο στο πτητικότερο συστατικό, ενώ με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση αυτή μειώνεται.

Καθώς η συγκέντρωση του πιο πτητικού συστατικού στην πρώτη ύλη μεταβάλλεται, χρειάζεται αυξανόμενη παροχή θέρμανσης προκειμένου να είναι εφικτή η απόσταξη του πτητικού συστατικού και η συλλογή αποστάγματος. Η διαδικασία αυτή διακόπτεται όταν η σύσταση του μίγματος στο δοχείο και του αποστάγματος έχουν μεταβληθεί αρκετά και φτάνουν σ ένα συγκεκριμένο σημείο, στο οποίο δε συμφέρει να συνεχιστεί η απόσταξη.

Αναφορικά με την ικανότητα διαχωρισμού, η διαφορική απόσταξη φαίνεται να έχει μειωμένη απόδοση. Η εφαρμογή της έχει επιτυχία όταν το προς απόσταξη υλικό εμφανίζει μεγάλη διαφορά πτητικότητας στα συστατικά του, περίπτωση κατά την οποία ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται ευκολότερα. Για βελτιωμένο διαχωρισμό συνιστάται μία δεύτερη απόσταξη (Βασιλειάδη, 1991, Segur, 1992).

1.4.2. Απόσταξη με αναρροή

Η απόσταξη με αναρροή έχει ως σκοπό τον βέλτιστο διαχωρισμό του πτητικού συστατικού από το μίγμα της προς απόσταξη πρώτης ύλης. Στην προηγούμενη περίπτωση θα μπορούσαν να εφαρμοστούν περισσότερες διαφορικές αποστάξεις διαδοχικά για να επιτευχθεί αυξημένος διαχωρισμός. Η διαδικασία της αναρροής μοιάζει με πολλές, σχεδόν ταυτόχρονες, διαφορικές

αποστάξεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην ίδια συσκευή και αποσκοπούν στην παραλαβή περισσότερο καθαρού προϊόντος. Η ιδιαιτερότητα της συγκεκριμένης απόσταξης, είναι η ίδια η αναρροή, μέσω της οποίας ο συμπυκνωμένος ατμός κατέρχεται εκ νέου στον αποστακτήρα, ενώ επίσης παρουσιάζουν ενδιαφέρον και οι διεργασίες που συμβαίνουν στην κλασματική στήλη η οποία αποτελεί το βασικό μέρος της συστοιχίας της συσκευής (Παυλίδη, 2010).

Οι αποστακτικές στήλες χωρίζονται σε δύο διαφορετικά είδη, τις συνεχείς και τις ασυνεχείς. Σε μία συνεχή αποστακτική στήλη, η διαδικασία εξελίσσεται δίχως να διακόπτεται, με εξακολουθητική τροφοδοσία του προς απόσταξη υλικού και με ασταμάτητη ροή του παραγόμενου αποστάγματος. Σε μία ασυνεχή αποστακτική στήλη, με το πέρας μιας πλήρους απόσταξης και της εξολοκλήρου παραλαβής της αλκοόλης, σταματά η λειτουργία και η στήλη προετοιμάζεται για τον επόμενο κύκλο εργασίας. Γενικά, στην παραγωγική διαδικασία των αποσταγμάτων συναντάται οργανολογία ασυνεχούς λειτουργίας και οι αποστακτικές συσκευές αποτελούνται από τον λέβητα, την κλασματική στήλη και τον συμπυκνωτή. (Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004)

Στην απόσταξη με αναρροή το προς απόσταξη υλικό εισάγεται στον άμβυκα και μέσω της θέρμανσης που εφαρμόζεται παράγονται οι ατμοί που είναι πλούσιοι στο πτητικό συστατικό. Οι ατμοί με ανοδική κατεύθυνση οδηγούνται στην κλασματική στήλη, η οποία έχει κυλινδρικό σχήμα και αποτελείται από χωρίσματα που επικοινωνούν μεταξύ τους και ονομάζονται βαθμίδες. Εντός των βαθμίδων ο ατμός συνιστά το ανοδικό ρεύμα που ανέρχεται μέσω των διατρήσεων και το υγρό, δηλαδή ο συμπυκνωμένος ατμός συνιστά το καθοδικό ρεύμα που κατέρχεται μέσω των σωλήνων υπερχείλισης. Κατά μήκος της στήλης τα δύο ρεύματα αναμιγνύονται μεταξύ τους και διαχωρίζονται με αποτέλεσμα τον καθαρισμό των ατμών. Η εν λόγω δυναμική ισορροπία συμπύκνωσης και εξάτμισης υπάρχει διαρκώς στη στήλη. Ο ατμός ανεβαίνοντας περνά από την υγρή φάση και συνεχίζει προς τα πάνω μόνο το περισσότερο πτητικό συστατικό, ενώ το λιγότερο πτητικό οδεύει προς τα κάτω με το ρεύμα του υγρού. Έτσι προκύπτουν τα δύο ρεύματα που κινούνται προς την άνω και κάτω κατεύθυνση, ενώ σε κάθε βαθμίδα της στήλης υπάρχει διαφορετική σύσταση ατμού και υγρού, δηλαδή κλασμάτωση. Στις υψηλότερες βαθμίδες της στήλης περιέχεται μίγμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης στο πιο πτητικό συστατικό ενώ στις χαμηλότερες βαθμίδες μίγμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης στο συστατικό μικρότερης πτητικότητας.

Ο πλέον καθαρός ατμός, που εξέρχεται από το ανώτερο μέρος της στήλης, οδηγείται στον συμπυκνωτή ή ψυκτήρα, μέσω του οποίου συμπυκνώνεται με ψύξη, μέσω της ροής ψυχρού νερού στο εξωτερικό τοίχωμά του. Μέρος του ατμού που έχει φτάσει στον συμπυκνωτή επιστρέφει στη στήλη ως αναρροή, ενώ το υπόλοιπο που είναι πλούσιο στο πτητικό συστατικό υγροποιείται και παραλαμβάνεται ως απόσταγμα (Τσακίρης, 2007, Τσάνταλης, 1999).

1.5. Αποστάγματα

1.5.1. Απόσταγμα οίνου

Ο όρος «απόσταγμα οίνου» αφορά το αλκοολούχο ποτό που παράγεται συγκεκριμένα με απόσταξη οίνου ή αλκοολομένου οίνου, σε χαμηλότερο αλκοολικό τίτλο από 86% vol. Μπορεί επίσης να παραχθεί από επαναπόσταξη προϊόντος απόσταξης οίνου, σε χαμηλότερο αλκοολικό τίτλο από 86% vol. Η συγκέντρωση των πτητικών συστατικών, εκτός αιθανόλης και μεθανόλης, είναι τουλάχιστον 125 g/hL αλκοόλης 100% vol., και η μέγιστη συγκέντρωση της μεθανόλης είναι 200 g/hL αλκοόλης 100% vol.

Ο αλκοολικός τίτλος του αποστάγματος οίνου είναι τουλάχιστον 37,5% vol. και δεν επιτρέπεται η προσθήκη αλκοόλης, αραιωμένης ή μη. Ο αρωματισμός του αποστάγματος οίνου δεν επιτρέπεται, χωρίς αυτό να επηρεάζει την παραδοσιακή μέθοδο παραγωγής. Αντίθετα υπάρχει η δυνατότητα προσθήκης καραμελοχρώματος για τη διόρθωση του χρώματος. Αν το απόσταγμα πρόκειται να παλαιώσει, εξακολουθεί να επιτρέπεται η διάθεσή του στο εμπόριο ως «απόσταγμα οίνου», υπό τον όρο ότι η παλαίωση διαρκεί για τουλάχιστον έξι έως δώδεκα μήνες (ΕΚ αριθ. 110/2008).

Στο απόσταγμα οίνου έχουν βρεθεί τουλάχιστον 546 πτητικά συστατικά. Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών σχηματίζεται κατά τη διαδικασία της ζύμωσης, ενώ ορισμένες προέρχονται από την ποικιλία της σταφυλής, από την οποία παράχθηκε το απόσταγμα (Gerogiannaki-Christopoulou, 2006, Versini 1992). Η αυξημένη διάρκεια ωρίμανσης του αποστάγματος σε βαρέλια προσδίδει υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων, λιγνινών, πρωτεϊνών, πηκτινών και μεταλλικών στοιχείων (Piggot, 1992)

Η ωρίμανση αποτελείται από δύο φάσεις. Αρχικά, για πέντε έτη υπάρχει αύξηση της οξύτητας, σχηματισμός ακετάλης, οξειδωση φαινολικών ενώσεων με σχηματισμό σκούρου χρώματος και υδρόλυση των ημικυτταρινών. Στο χρονικό διάστημα μεταξύ των δέκα και τριάντα χρόνων, εμπλουτίζεται το άρωμα εξαιτίας της μείωσης νερού και αιθανόλης λόγω εξάτμισης. Κατά κύριο λόγο στα δεκαπέντε έτη ωρίμανσης παρατηρείται μείωση της αιθανόλης κατά 6-8%. Σε ορισμένα αποστάγματα αυξάνεται η γλυκιά αίσθηση στο στόμα λόγω μείωσης της συγκέντρωσης της αιθανόλης και της υψηλότερης συγκέντρωσης σακχάρων, ενώ σε άλλα αυτό δεν είναι εξίσου έντονο διότι το αυξημένο ποσοστό ταννινών προσδίδει στυφή αίσθηση. Για την ωρίμανση έχει χαρακτηριστική σημασία η ποιότητα και η προέλευση των βαρελιών και οι συνθήκες του περιβάλλοντος που η πρώτη λαμβάνει χώρα (Silva and Malcata, 1998, Perez-Coello, 1998, Perez-Coello, 1999).

1.5.2. Μπράντι

Το μπράντι παράγεται από απόσταγμα οίνου με ή άνευ προσθήκης προϊόντος απόσταξης οίνου με αλκοολικό τίτλο κατώτερο του 94,8% vol. Για την προσθήκη του προϊόντος

απόσταξης οίνου υπάρχει η προϋπόθεση ότι το συγκεκριμένο προϊόν δεν υπερβαίνει το 50% της περιεκτικότητας σε καθαρή αλκοόλη του τελικού προϊόντος. Επίσης πρέπει να έχει ωριμάσει σε δρύινα δοχεία για ελάχιστο χρονικό διάστημα ενός έτους. Σε περίπτωση που ωριμάσει σε δρύινα βαρέλια μικρότερης χωρητικότητας από 1000L, ο χρόνος ωρίμανσης είναι τουλάχιστον έξι μήνες. Τα πτητικά συστατικά στο μπράντι βρίσκονται σε συγκέντρωση τουλάχιστον 125 g/hL αλκοόλης 100% vol., προερχόμενη εξ ολοκλήρου από απόσταξη ή επαναπόσταξη της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε. Επίσης, η συγκέντρωση της μεθανόλης πρέπει να είναι χαμηλότερη των 200 g/hL αλκοόλης 100% vol.

Ο αλκοολικός τίτλος του Μπράντι είναι τουλάχιστον 36% vol. και δεν επιτρέπεται η προσθήκη αραιωμένης ή μη αλκοόλης. Επίσης δεν επιτρέπεται ο αρωματισμός του, χωρίς αυτό να επηρεάζει την παραδοσιακή μέθοδο παραγωγής του. Αντιθέτως επιτρέπεται η προσθήκη καραμελοχρώματος για τη διόρθωση του χρώματος (ΕΚ αριθ. 110/2008).

Για την παραγωγή του Μπράντι, ο οίνος απόσταξης χρειάζεται να διαθέτει λεπτό άρωμα με σχετικά ουδέτερα πρωτογενή χαρακτηριστικά. Η διαδικασία της ζύμωσης και της απόσταξης γίνονται παρουσία της οινολάσπης και των στεμφύλων, αφού έχουν νωρίτερα αφαιρεθεί οι βόστρυχοι. Επιδιώκεται η χαμηλή θερμοκρασία ζύμωσης προκειμένου να ευνοείται ο σχηματισμός δευτερογενών αρωματικών συστατικών, όπως εστέρες, τα οποία στη συνέχεια θα απαντώνται και στο απόσταγμα (Lurton, 1995).

1.5.3. Ούζο

Ο όρος «Ούζο» αφορά το αποσταγμένο anis, που η παραδοσιακή του παραγωγή συνίσταται από σύμμιξη αρωματισμένων αλκοολών. Η αλκοόλη έχει αρωματιστεί με τη διαδικασία της απόσταξης ή της διαβροχής, με σπόρους ανίσου και ίσως μαράθου, μαστίχα από το ιθαγενές μαστιχόδενδρο της Χίου και άλλους αρωματικούς σπόρους, φυτά και καρπούς.

Η αλκοόλη που έχει αρωματισθεί με απόσταξη λαμβάνεται μετά από απόσταξη σε παραδοσιακούς άμβυκες από χαλκό, ασυνεχούς λειτουργίας και χωρητικότητας μέχρι και 1000L. Η αλκοόλη που λαμβάνεται από την απόσταξη έχει αλκοολικό τίτλο τουλάχιστον 55% vol και έως 80% vol. Επίσης καταλαμβάνει τουλάχιστον το 20% του αλκοολικού τίτλου του τελικού προϊόντος.

Στο μίγμα που λαμβάνεται από τις συνεμιγμένες αλκοόλες, μπορούν να προστεθούν βελτιωτικές ουσίες που προκύπτουν μετά από εκχύλιση και απόσταξη των αντίστοιχων αρωματικών σπόρων, φυτών και καρπών. Επίσης μπορούν να προστεθούν γλυκαντικές ύλες σε τέτοια ποσότητα ώστε το προς κατανάλωση «ούζο» να έχει στερεό υπόλειμμα έως 50 g/L. Υπάρχει δυνατότητα προσθήκης νερού μέχρι της διαμόρφωσης του τελικού αλκοολικού τίτλου του προϊόντος, ο οποίος θα είναι τουλάχιστον 37,5% vol (ΕΚ αριθ. 110/2008)

Τα αποστάγματα με άρωμα ανηθόλης, ανήκουν στη ευρύτερη ομάδα των anise. Η κύρια διαφορά του ούζου από τα υπόλοιπα ποτά της κατηγορίας είναι ο τρόπος αρωματισμού. Στο

ούζο ο εμπλουτισμός με τα αρωματικά συστατικά συμβαίνει μέσω απόσταξης των αιθέριων ελαίων των σπόρων σε υδραλκοολικό διάλυμα, ενώ στα υπόλοιπα αποστάγματα συχνότερα προηγείται η παραλαβή των αρωματικών συστατικών με νερό και κατόπιν προστίθεται στο υδραλκοολικό διάλυμα. Η διαδικασία παραγωγής γίνεται παρουσία σπόρων γλυκάνισου και μάραθου, στους οποίους η ανηθόλη είναι βασικό αρωματικό συστατικό. Στο τελικό προϊόν η ανηθόλη έχει συγκέντρωση περίπου 0,9 g/L, προκειμένου να υπάρχει το χαρακτηριστικό άρωμα (Piggot, 1992, Ακρίδα, 1998).

Η cis και η trans - ανηθόλη, η ανισαλδεΐδη η εστραγόλη και η ευγενόλη είναι τα πιο βασικά πτητικά συστατικά, που λαμβάνονται από τον γλυκάνισο, τα φυτά, τα φρούτα και σπόρους που συμμετέχουν στην παραγωγή του ούζου. Η trans-ανηθόλη αποτελεί το υψηλότερο σε αναλογία συστατικό του αρώματος του γλυκάνισου. Η cis-ανηθόλη χαρακτηρίζεται από 5 έως 20 φορές υψηλότερη τοξικότητα από εκείνη της trans-ανηθόλης και δεν συναντάται σε αυξημένη περιεκτικότητα (Ακρίδα και Δεμερτζής, 1999, Τσακίρης, 2007).

1.5.4. Απόσταγμα σταφυλής

Το απόσταγμα σταφυλής ανήκει στην κατηγορία των αποσταγμάτων φρούτων. Για την παραγωγή του λαμβάνει χώρα η αλκοολική ζύμωση και η απόσταξη του των ραγών της σταφυλής. Μετά την απόσταξη ο αλκοολικός τίτλος πρέπει να είναι χαμηλότερος από 86% vol. και το προϊόν της απόσταξης να διαθέτει αρωματικά και γευστικά χαρακτηριστικά που προέρχονται από την πρώτη ύλη. Η συγκέντρωση των πτητικών συστατικών είναι τουλάχιστον 200 g/hL αλκοόλης 100% vol. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση της μεθανόλης στο απόσταγμα είναι 1000 g/hL αλκοόλης 100% vol.

Ο αλκοολικός τίτλος του αποστάγματος σταφυλής είναι τουλάχιστον 37,5% vol. και δεν επιτρέπεται η προσθήκη αραιωμένης ή μη αλκοόλης, καθώς και ο αρωματισμός του. Η ονομασία του αποστάγματος στην αγορά είναι «απόσταγμα», με την προσθήκη του ονόματος του φρούτου (ΕΚ αριθ. 110/2008).

1.5.5. Απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής - Τσίπουρο

Τα απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής αποτελεί και το αντικείμενο αυτής της μελέτης.

Από άποψη νομοθεσίας, το ποτό που φέρει τη γεωγραφική ένδειξη «Τσίπουρο» ανήκει στην κατηγορία «Απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής» και πληροί τις αντίστοιχες προδιαγραφές που ορίζονται στο στοιχείο 6 του παραρτήματος II του καν. (ΕΚ) 110/2008 σε συνδυασμό με τις εν γένει προδιαγραφές του Τσίπουρου/Τσικουδιάς, όπως αυτές ορίζονται στις διατάξεις της εθνικής νομοθεσίας και ειδικότερα στο Μέρος Β του άρθρου 4 της υπ' αριθ. 30/077/2131/2011 απόφασης Αναπληρωτή Υπουργού Οικονομικών, διατηρώντας ωστόσο ορισμένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά.

Η παραγωγή του γίνεται αποκλειστικά με ζύμωση στεμφύλων σταφυλής και κατόπιν απόσταξη, είτε απευθείας με υδρατμούς, είτε αφού προηγηθεί προσθήκη νερού. Είναι δυνατή η προσθήκη οινολάσπης στα στέμφυλα σε ποσότητα έως 25kg σε 100kg στεμφύλων σταφυλής. Η αλκοόλη που προέρχεται από την οινολάσπη δεν επιτρέπεται να ξεπερνά το 35% της συνολικής αλκοόλης που βρίσκεται το τελικό προϊόν. Η απόσταξη λαμβάνει χώρα με τα στέμφυλα και ο αλκοολικός τίτλος του προϊόντος απόσταξης είναι χαμηλότερος από 86% vol. Μπορεί να γίνει η επαναπόσταξη στον ίδιο αλκοολικό τίτλο.

Η συγκέντρωση των πτητικών συστατικών είναι τουλάχιστον 140 g/hL αλκοόλης 100% vol. και η συγκέντρωση της μεθανόλης είναι έως 1000 g/hL άνυδρης αλκοόλης. Ο αλκοολικός τίτλος είναι τουλάχιστον 37,5% vol. και δεν επιτρέπεται η προσθήκη αραιωμένης ή μη αλκοόλης. Επίσης δεν επιτρέπεται ο αρωματισμός του, χωρίς αυτό να επηρεάζει την παραδοσιακή μέθοδο παραγωγής του. Αντιθέτως επιτρέπεται η προσθήκη καραμελοχρώματος για τη διόρθωση του χρώματος (ΕΚ αριθ. 110/2008).

Το απόσταγμα στεμφύλων είναι υδραλκοολικό διάλυμα το οποίο αποτελείται από αιθυλική αλκοόλη και μια σειρά άλλων πτητικών ενώσεων που συν-αποστάζουν με την αλκοόλη κατά τη διαδικασία της απόσταξης (Mac Namara, 1984). Οι εν λόγω ενώσεις είναι ανώτερες αλκοόλες, αιθυλεστέρες, πτητικά οξέα, αλδεΐδες και άλλες, πτητικές ή μη, οργανικές ενώσεις. Το σύνολό τους προέρχεται πρωτογενώς από τον καρπό της αμπέλου ή παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση των σακχάρων που υπάρχουν στο σταφύλι (Ledauphin, 2003, Da Porto, 1998). Όλες οι παραπάνω ενώσεις ονομάζονται συναποστάζουσες και διαδραματίζουν βασικό ρόλο στον ιδιαίτερο χαρακτήρα του αποστάγματος, έχοντας θετική ή αρνητική επίδραση (Baumes, 1986, Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004). Η επίδραση των πτητικών συστατικών στο άρωμα και τη γεύση του αποστάγματος συνδέεται άμεσα με το κατώφλι αντίληψης της κάθε μίας από αυτές. Έτσι προκύπτει ότι, παρά την υψηλότερη συγκέντρωση μιας πτητικής ένωσης από μία άλλη, η πρώτη μπορεί να συνεισφέρει λιγότερο στον οργανοληπτικό χαρακτήρα του αποστάγματος, αν διαθέτει χαμηλότερο κατώφλι αντίληψης (Falque, 2001). Η σύσταση του αποστάγματος ως προς την αλκοόλη, αλλά και τα υπόλοιπα πτητικά συστατικά, καθορίζεται από την τεχνική και τις συνθήκες που εφαρμόζονται κατά την απόσταξη (Onishi, 1977). Συνοψίζοντας, ο αρωματικός χαρακτήρας του τσίπουρου, που συνίσταται από τις υπάρχουσες πτητικές ενώσεις, επηρεάζεται από όλους εκείνους τους παράγοντες που διαμορφώνουν την πρώτη ύλη όπως το περιβάλλον, ο τύπος εδάφους της καλλιέργειας του σταφυλιού, οι κλιματικές συνθήκες, η ποικιλία της αμπέλου, η ωρίμανση του σταφυλιού, η τεχνολογία οίνου και οι τεχνικές ζύμωσης και απόσταξης (Gerogiannaki, 2004).

Η συγκέντρωση των πτητικών ενώσεων στο τσίπουρο παρουσιάζει μεγάλο εύρος. Ορισμένες από αυτές βρίσκονται σε συγκέντρωση 10^2 mg/L, ενώ οι περισσότερες βρίσκονται σε mg/L ή ακόμα και σε μ g/L (Ortega-Heras, 2002). Επιπλέον, είναι σημαντικό το γεγονός ότι η αλληλεπίδραση των πτητικών ενώσεων δύναται να διαφοροποιήσει τη σύσταση του

αποστάγματος και να μεταβάλλει τη συγκέντρωσή τους μέσω της διάσπασης, της εξάτμισης και της απορρόφησης που μπορεί να συμβεί (Lehtonen., 1999).

Οι ποικίλες ενώσεις του τσίπουρου αποστάζουν σε διακριτές χρονικές περιόδους και ο αργός ρυθμός της διαδικασίας επιτρέπει τον διαχωρισμό και την κατηγοριοποίηση του αποστάγματος στα κλάσματα της κεφαλής, της καρδιάς και της ουράς. Κατά την έναρξη της απόσταξης (κεφαλή) αποστάζουν οι πιο πτητικές ενώσεις όπως η ακεταλδεΐδη, ο οξικός αιθυλεστέρας που έχουν ανεπιθύμητη οσμή και κάποιο ποσοστό της αιθανόλης. Ύστερα αποστάζει το βασικό ποσοστό της αιθανόλης και των υπόλοιπων πτητικών ενώσεων που κρίνονται επιθυμητές για το τελικό προϊόν. Αυτό το κλάσμα ονομάζεται καρδιά ή κορμός του αποστάγματος. Στο τελικό στάδιο ξεκινά η απόσταξη μεγάλου ποσοστού της μεθανόλης και των ανώτερων αλκοολών, ενώσεων που έχουν αρνητικό οργανοληπτικό χαρακτήρα και κρίνονται ανθυγιεινές. Το τελευταίο κλάσμα, η ουρά, απορρίπτεται (Segur, 1992). Ενδιάμεσα της κεφαλής και της ουράς λαμβάνεται η καρδιά, το βέλτιστο από ποιοτικής άποψης μέρος. Συνηθίζεται να πραγματοποιείται και δεύτερη απόσταξη με πιο προσεκτικό τελικό διαχωρισμό των κεφαλών και των ουρών. Η εξασφάλιση χαμηλού ποσοστού μεθανόλης στο τελικό απόσταγμα αποτελεί σημαντικό παράγοντα στον οποίο δίδεται προσοχή (Μπαλατσούρας, 2003).

1.6. Πρώτη ύλη αποστάγματος στεμφύλων σταφυλής

1.6.1. Στέμφυλα

Η παραγωγή αποστάγματος από στέμφυλα συνδέεται ευθέως με την οινοποίηση και την καλλιέργεια της αμπέλου. Η ευρωπαϊκή άμπελος (*Vitis vinifera*), κρίνεται ως ιδιαίτερα ποιοτική πρώτη ύλη απόσταξης, με ιδανικές τις ποικιλίες που έχουν χαμηλή οξύτητα. Ένας βασικός παράγοντας που διαμορφώνει την ποιότητα της πρώτης ύλης είναι το κλίμα, καθώς είναι γνωστό πως σε ψυχρές περιοχές, η καθυστέρηση της ωρίμανσης του σταφυλιού οδηγεί σε υψηλές τιμές οξύτητας. Επίσης θεωρείται ότι η μεταβολή στο κλίμα και το έδαφος κατά την πάροδο των ετών διαφοροποιούν τη σύσταση της σταφυλής και επιδρούν στην οινοποίηση. Η κατάσταση υγιεινής του σταφυλιού αποτελεί μια επιπλέον συνθήκη που καθορίζει την πορεία της οινοποίησης και της απόσταξης, καθώς τα προσβεβλημένα και ασθενή σταφύλια δίδουν χαμηλής ποιότητας προϊόντα (Ακρίδα-Δεμερτζή, 2014).

Το στάδιο έκθλιψης των σταφυλιών στην οινοποίηση θεωρείται καθοριστικό για την ποιότητα των στεμφύλων. Η ήπια κατεργασία των σταφυλιών για την εξαγωγή του γλεύκους είναι απαραίτητη και τόσο για την επιτυχημένη οινοποίηση, όσο και για την εξασφάλιση κατάλληλων στεμφύλων για απόσταξη. Στη λευκή οινοποίηση τα στέμφυλα ενδέχεται οδηγηθούν στο πιεστήριο, γεγονός το οποίο τους προσδίδει συμπαγή μορφή και τα καθιστά ακατάλληλα για απόσταξη. Στην ερυθρή οινοποίηση είναι πιθανή η ανάπτυξη οξικών

βακτηρίων στα στέμφυλα, κυρίως σε περίπτωση που η οινοποίηση λαμβάνει χώρα σε ανοιχτές δεξαμενές και η έκθεση στο οξυγόνο είναι ανεξέλεγκτη. Σε μια αντίστοιχη κατάσταση απαιτείται η τακτική εμβάπτιση των στεμφύλων στο γλεύκος και ο έγκαιρος διαχωρισμός τους από το γλεύκος, πριν τη μείωση της ταχύτητας ζύμωσης και τη μείωση του εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα που δρα προστατευτικά (Ακρίδα-Δεμερτζή, 2014).

Ένας τρόπος διάκρισης των στεμφύλων είναι σε αζύμωτα, ημιζυμωμένα και ζυμωμένα. Τα αζύμωτα εξάγονται από το πιεστήριο, αφού προηγηθεί η πίεση και η απομάκρυνση του κύριου όγκου γλεύκους από τους φλοιούς. Τα στέμφυλα σε αυτή τη φάση περιέχουν αζύμωτο γλεύκος και τοποθετούνται σε περιέκτες με ίσο όγκο νερού. Κατ' αυτόν τον τρόπο ενισχύεται η ανάπτυξη των ζυμών και επιτυγχάνεται η αλκοολική ζύμωση. Μετά το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης τα στέμφυλα είναι έτοιμα για απόσταξη. Τα ημιζυμωμένα στέμφυλα απομονώνονται πριν την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης και σε αυτά περιέχεται αιθανόλη ως προϊόν της ζύμωσης αλλά και σάκχαρα που δεν έχουν ζυμωθεί. Τέλος τα ζυμωμένα στέμφυλα παραλαμβάνονται με την ολοκλήρωση της ερυθρής οινοποίησης και περιέχουν οίνο. Η ποσότητα του οίνου που υπάρχει σε αυτά σχετίζεται με το επίπεδο της συμπίεσης που θα υποβληθούν (Τίκας, 2017).

1.6.2. Γίγαρτα σταφυλής

Ο ρόλος του γιγάρτου της ράγας σταφυλιού σχετίζεται με την αναπαραγωγή. Τα γίγαρτα είναι τα όργανα αναπαραγωγής τις αμπέλων. Το σχήμα τους μπορεί να ποικίλει αλλά συνήθως χωρίζονται σε δυο οπτικά διακριτά μέρη. Στη μία πλευρά βρίσκεται το οξύ μέρος του γιγάρτου, το οποίο ονομάζεται ράμφος, και το υπόλοιπο γίγαρτο με ωοειδές σχήμα, ονομάζεται σώμα.

Κάθε γίγαρτο περιλαμβάνει το κέλυφος και τη σάρκα του. Το κέλυφος αποτελείται από τρία διαφορετικά στρώματα. Στην εξωτερική πλευρά υπάρχει η επιδερμίδα του γιγάρτου σε μία λεπτή στρώση κυττάρων. Εσωτερικά της επιδερμίδας συναντάται το εξωτερικό κέλυφος του γιγάρτου, το οποίο είναι μαλακό και η δομή του είναι παχύτερη. Στη συνέχεια υπάρχει η στιβάδα του μεσαίου κελύφους, το οποίο είναι συνεκτικό, ιδιαίτερα σκληρό, πλούσιο σε ταννίνες και αδιαπέραστο από το νερό. Το τελευταίο τμήμα που αφορά το κέλυφος του γιγάρτου είναι το εσωτερικό, το οποίο είναι επίσης μαλακό και αποτελείται από μια λεπτή στρώση. Αμέσως μετά συναντάται η σάρκα του γιγάρτου.

Η σάρκα του γιγάρτου εμφανίζει σημαντική περιεκτικότητα σε έλαια. Είναι πλούσια σε λιπαρά οξέα με εκτεταμένη ανθρακική αλυσίδα, με συνηθέστερα αυτά των δεκαοχτώ ατόμων άνθρακα όπως το ελαϊκό οξύ, το λινολεϊκό οξύ και το λινολενικό οξύ. Επιπλέον στη σάρκα απαντώνται, σε σημαντικές συγκεντρώσεις, πτητικές ενώσεις που ευθύνονται για δυσάρεστα αρώματα και προσδίδουν αρνητικό οργανοληπτικό χαρακτήρα. Αυτές είναι κυρίως ορισμένες αλδεϋδες με έξι άτομα άνθρακα και απλούς ή διπλούς δεσμούς στην ανθρακική αλυσίδα.

Παραδείγματα αποτελούν η εξανάλη, η (Z)-εξ-3-ενάλη και η (E)-εξ-2-ενάλη (Κοτσερίδης, 2020).

Στο έλαιο που περιέχεται στα γιγάρτα σταφυλιών απαντώνται κυρίως πτητικά συστατικά όπως οκτανοϊκός αιθυλεστέρας (έως 27,5%), οξικός αιθυλεστέρας (25,0%), αιθανόλη (22,7%), οξικό οξύ (17,2%), εξανοϊκός αιθυλεστέρας (17,4%) και 3-μεθυλοβουτανόλη (11,0%) (Bail, 2008).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, κατά τις κατεργασίες της οινοποίησης, γενικά συνιστάται να αποφεύγεται η έκθλιψη των γιγάρτων προκειμένου να μην προσδίδονται στον οίνο αρνητικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Ιδιαίτερα μετά την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης, η αύξηση της αιθανόλης στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τη εισχώρηση της στο μεσαίο κέλυφος του γιγάρτου και την εκχύλιση συστατικών τα οποία καταλήγουν στα στέμφυλα και στον οίνο (Σουφλερός, 2000).

1.7. Τεχνική απόσταξης τσίπουρου

Ακριβώς πριν την απόσταξη των στεμφύλων που έχουν ζυμωθεί μπορεί να προστεθεί σε αυτά οινολάσπη ή νερό. Η ύπαρξη του υγρού στο μίγμα χρειάζεται προκειμένου να αποφευχθεί η υπερθέρμανση των στερεών κατά την απόσταξη και ταυτόχρονα να διασφαλίζεται ομοιόμορφη θέρμανση εντός του άμβυκα για το σύνολο της μάζας του προς απόσταξη υλικού. Ο ρυθμός της απόσταξης απαιτείται να είναι αργός, καθώς με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η υπερθέρμανση και το κάψιμο της πρώτης ύλης και η επακόλουθη μείωση του επιπέδου ποιότητας του αποστάγματος μέσω δυσάρεστων οσμών (Silva and Malcata, 1998).

Το απόσταγμα κατά την διαδικασία παραγωγής συλλέγεται σε κλάσματα τα οποία διακρίνονται σε κεφαλή (πρώτο κλάσμα), καρδιά (ενδιάμεσο κλάσμα) και ουρά (τελικό κλάσμα). Στα κλάσματα εντοπίζονται διαφορές στη συγκέντρωση αλκοόλης, με φθίνουσα πορεία κατά την εξέλιξη της απόσταξης, και στην περιεκτικότητά τους σε πτητικά συστατικά με συνέπεια την διαφορά στην ποιότητα. Τα κλάσματα της κεφαλής και της ουράς συλλέγονται ξεχωριστά καθώς κρίνονται ως λιγότερο ποιοτικά (Da Porto and Longo, 1997). Στο χρονικό εύρος της απόσταξης, η σειρά που αποστάζει το κάθε πτητικό συστατικό σχετίζεται με την τάση ατμών της ένωσης και την διαλυτότητα στο νερό και την αιθανόλη (Silva, 2000).

Η εμπειρία των αποσταγματοποιών εξακολουθεί να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην επιλογή του χρόνου διαχωρισμού της κεφαλής, της καρδιάς και της ουράς, λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα σε αλκοόλη και τον όγκο του παραλαμβανόμενου αποστάγματος. Πιο συγκεκριμένα, ο διαχωρισμός της κεφαλής από την καρδιά γίνεται περίπου στο 70-80% vol. αλκοόλης και της καρδιάς από την ουρά περίπου στο 35-40% vol. αλκοόλης (Silva and Malcata, 1999).

Υπάρχουν δύο συνήθεις τεχνικές απόσταξης για το τσίπουρο στην παραδοσιακή παραγωγή, αυτές της απλής και διπλής απόσταξης. Κατά τη διαδικασία της απλής απόσταξης ο ενδεχόμενος αρωματισμός του αποστάγματος γίνεται εξαρχής εντός άμβυκα με προσθήκη των αρωματικών υλών στο προς απόσταξη υλικό. Μέσω της θέρμανσης που εφαρμόζεται σχηματίζονται ατμοί πλούσιοι στα πτητικά συστατικά και ανέρχονται ως αέρια φάση προς τον συμπυκνωτή. Εκεί ψύχονται με τη βοήθεια της εξωτερικής ροής ψυχρού νερού, υγροποιούνται και ακολουθεί η παραλαβή του αποστάγματος. Τελικά μετριέται ο αλκοολικός βαθμός του αποστάγματος και ακολουθεί η κατάλληλη προσθήκη νερού προς αραίωση στο επιθυμητό ποσοστό. Ο χρόνος απόσταξης σχετίζεται με τη χωρητικότητα του άμβυκα, την ισχύ του θερμαντικού μέσου και την περιεκτικότητα αλκοόλης στα στέμφυλα (Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004).

Αντίθετα, στην διπλή απόσταξη, η προσθήκη αρωματικών συστατικών γίνεται μεταξύ των δύο αποστάξεων και ο αρωματισμός του προϊόντος προκύπτει με τη δεύτερη απόσταξη. Με την ολοκλήρωση της πρώτης απόσταξης, το απόσταγμα που θα οδηγηθεί για να αποστάξει δεύτερη φορά πρέπει να έχει αλκοολικό τίτλο μικρότερο από 30% vol. και ιδανικά να βρίσκεται μεταξύ 26 και 28% vol., συγκέντρωση που επιτυγχάνεται μέσω αραίωσης με προσθήκη απιονισμένου νερού. Ο έλεγχος και η τήρηση του χαμηλού ορίου περιεκτικότητας σε αλκοόλη είναι απαραίτητος καθώς σε συγκέντρωση αλκοόλης υψηλότερη από 45% vol. εμφανίζεται κίνδυνος εκτίναξης του κώδωνα της συσκευής. Ο χρόνος της δεύτερης απόσταξης είναι αναλογικά μεγαλύτερος από αυτόν της πρώτης κι εξαρτάται από τον αλκοολικό τίτλο του αποστάγματος της πρώτης απόσταξης και την ισχύ του θερμαντικού μέσου (Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004).

Συγκρίνοντας το απόσταγμα που προκύπτει από την απλή με αυτό της διπλής απόσταξης, προκύπτει πως η διπλή απόσταξη προσδίδει στο προϊόν υψηλότερη ποιότητα, καθώς με την αφαίρεση των κλασμάτων κεφαλής και ουράς εις διπλούν, συλλέγεται κλάσμα καρδιάς περισσότερο καθαρό και απαλλαγμένο από πτητικά συστατικά χαμηλής ποιότητας που προσδίδουν άσχημο χαρακτήρα. Έτσι, σε περιπτώσεις που η πρώτη ύλη χαρακτηρίζεται ως ποιοτικά κατώτερη, ενδείκνυται η δεύτερη απόσταξη μέσω της οποίας εξασφαλίζεται το κλάσμα της καρδιάς με ποιοτικά ανώτερη χημική σύσταση και βελτιωμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Cortes, 2002).

Στη σύγχρονη παραγωγή αποστάγματος χρησιμοποιούνται αποστακτικές συσκευές με κλασματική στήλη. Η απόσταξη που εφαρμόζεται είναι με αναρροή (αναπόσταξη), η δε επιλογή της γίνεται λόγω του βελτιωμένου διαχωρισμού των πτητικών συστατικών. Η απόσταξη με αναρροή «μεταφράζεται» ως σχεδόν ταυτόχρονες πολλαπλές αποστάξεις στην ίδια συσκευή. Τα βασικά πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου τύπου απόσταξης είναι η παραγωγή ενός προϊόντος πολλαπλής απόσταξης, η εν γένει δυνατότητα απόσταξης αυξημένης

ποσότητας στεμφύλων και η εξασφάλιση εύκολου διαχωρισμού της κεφαλής και της ουράς, με αυξημένη απόδοση και μειωμένη απώλεια (Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004).

1.8. Βασικές ομάδες πτητικών συστατικών στο τσίπουρο

1.8.1. Αιθυλική αλκοόλη

Η αιθυλική αλκοόλη είναι το κατά σειρά δεύτερο σε περιεκτικότητα συστατικό που βρίσκεται στο τσίπουρο, μετά το νερό, όπως και στο σύνολο των αποσταγμάτων. Η αιθανόλη είναι το κύριο προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων του γλεύκους από τους ζυμομύκητες, ενώ μικρή ποσότητα μπορεί να παραχθεί και από τα κύτταρα των σταφυλιών σε αναερόβιες συνθήκες. Βρίσκεται στα αποστάγματα σε αυξημένη συγκέντρωση. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωσή της κυμαίνεται από 47% έως 56% vol. στην κλασική απόσταξη και η έκφρασή της αποτελεί τον αλκοολικό βαθμό ή τίτλο (Silva, 1996, Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004).

Η συγκέντρωση της αιθανόλης στο απόσταγμα σχετίζεται με τον αλκοολικό βαθμό της υγρής φάσης των στεμφύλων, τη μέθοδο απόσταξης και το ποσοστό της τελικής αραίωσης του αποστάγματος με νερό.

Η αιθυλική αλκοόλη προσδίδει γεύση που χαρακτηρίζεται από γλυκύτητα και συνήθως δεν είναι έντονα αισθητή. Κατά την αλκοολική ζύμωση λειτουργεί επίσης και ως διαλύτης για πληθώρα ενώσεων που βρίσκονται στα στέμφυλα και μπορούν να συνεισφέρουν στο αρωματικό δυναμικό. Βέβαια, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των αποσταγμάτων διαμορφώνονται κυρίως από αυτή (Wencker, 1981, Ribereau-Gayon, 1999, Ribereau-Gayon, 2006).

1.8.2. Ανώτερες αλκοόλες

Πρόκειται για αλκοόλες με μία υδροξυλομάδα που έχουν περισσότερα των δύο ατόμων άνθρακα. Σχηματίζονται από τα κετονοξέα ως δευτερογενή προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης, εξαιρουμένης της 1-εξανόλης που εντοπίζεται και στο σταφύλι. Τα κετονοξέα αντίστοιχα προκύπτουν με άλλου είδους μηχανισμούς, με κύρια πηγή τους τα σάκχαρα και τα αμινοξέα.

Η περιεκτικότητα των ανώτερων αλκοολών στο τσίπουρο σχετίζεται με τις συνθήκες ζύμωσης και τη μέθοδο απόσταξης. Η σύνθεση τους ενισχύεται από την μειωμένη συγκέντρωση φωσφορικού αμμωνίου και άλλων ενώσεων που περιέχουν άζωτο στο γλεύκος. Οι αζωτούχες ενώσεις που δεν βρίσκονται στο γλεύκος αναπληρώνονται από την απαμίνωση των αμινοξέων με επακόλουθο τον σχηματισμό κετονοξέων και ύστερα των ανώτερων αλκοολών. Συμπληρωματικά, η αυξημένη συγκέντρωση ανώτερων αλκοολών συσχετίζεται με τα στελέχη ζυμομυκήτων που έχουν δυνατότητα ζύμωσης σε υψηλόβαθμα γλεύκη, το

αυξημένο pH, τη μειωμένη θερμοκρασία ζύμωσης και τον αερισμό του εν ζύμώσει γλεύκους (Siebert, 2005).

Ενδεικτικά, οι συγκεντρώσεις κατά μέσο όρο είναι 300 mg/L για την 1-προπανόλη, 800 mg/L για την ισοβουτανόλη και 2000 mg/L για τις αμυλικές αλκοόλες. Η αυξημένη αναλογία ισοαμυλικών αλκοολών θεωρείται ότι παρουσιάζει αρνητική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του αποστάγματος. Σε περιπτώσεις όπου οι ανώτερες αλκοόλες εντοπίζονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις υπάρχει η πιθανότητα βακτηριακής προσβολής στην πρώτη ύλη που αποστάζεται (Bertrand and Suzuta, 1976, Piggot and Lea, 1995, Postel, 1986).

Η β-φαινυλοαιθανόλη παράγεται κατά την ζύμωση των σακχάρων και στην καθαρή της μορφή έχει οσμή τριαντάφυλλου. Όταν αναμιγνύεται με νερό έχει βαριά χορτώδη οσμή και βρίσκεται κυρίως στα τελευταία κλάσματα του αποστάγματος. Η 1-εξανόλη έχει οσμή που παρομοιάζεται με αυτή του φρεσκοκομμένου γρασιδιού, σχηματίζεται όταν η συγκομιδή των σταφυλιών γίνεται στο άγουρο στάδιό τους και η μέση τιμή συγκέντρωσής της είναι 18 mg/L.

Οι ανώτερες αλκοόλες και οι εστέρες, κρίνονται ως οι βασικές ενώσεις που συμμετέχουν στο αρωματικό δυναμικό και την ανθοσμία του αποστάγματος. Βέβαια, αν και οι ανώτερες αλκοόλες σε αυξημένη συγκέντρωση είναι ανεπιθύμητες γιατί είναι συστατικά σχετικής τοξικότητας, το επίπεδο συγκέντρωσή τους στα αποστάγματα είναι χαμηλό και συνεπώς ακίνδυνο (Nykanen and Suomalainen, 1983, Di Stefano, 1991).

1.8.3. Οξέα

Τα οξέα στα αποστάγματα, σχηματίζονται κατά κύριο λόγο στην αλκοολική ζύμωση ως δευτερογενή προϊόντα, με ένα μικρό ποσοστό τους να βρίσκεται εξαρχής στο γλεύκος. Παρουσιάζουν ενδιαφέρον τα πτητικά οξέα που απαντώνται στον οίνο και τα στέμφυλα και μεταβαίνουν στο απόσταγμα με τη διαδικασία της απόσταξης. Παραδείγματα αντίστοιχων οξέων αποτελούν το οξικό, το μυρμηγκικό, το προπιονικό, το βουτυρικό, το ισοβουτυρικό, το βαλεριανικό, το ισοβαλερικό κλπ. Επίσης, πτητικά οξέα παράγονται από χημική οξείδωση και από ενζυμικές οδούς. Σε αυτό συνεισφέρουν τα οξικά και γαλακτικά βακτήρια έχοντας ως υπόστρωμα δράσης συστατικά που βρίσκονται στο σταφύλι και τον οίνο, όπως αιθανόλη, γλυκερίνη, οξέα κλπ. Κατά συνέπεια, η παρουσία και η περιεκτικότητα των οξέων στο απόσταγμα παρουσιάζουν σε πολλές περιπτώσεις αναλογία με την κατάσταση και την υγιεινή της πρώτης ύλης που προορίζεται για απόσταξη (Lafon, 1971).

Τα λιπαρά οξέα μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας, έως έξι άτομα άνθρακα, εντοπίζονται σε μειωμένη περιεκτικότητα. Βέβαια, η συνεισφορά τους στο άρωμα χαρακτηρίζεται ισχυρή και διαμορφώνουν σε μεγάλο βαθμό το άρωμα του αποστάγματος. Τα λιπαρά οξέα μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας, από έξι έως δεκαοχτώ άτομα άνθρακα, εντοπίζονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα από τα προηγούμενα, αλλά διαθέτουν φτωχότερο άρωμα και δεν συνεισφέρουν αντίστοιχα. Οι θερμοκρασίες ζέσεως των οξέων που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι

υψηλότερες από τις αντίστοιχες αλκοόλες, γεγονός το οποίο, σε συνδυασμό με την υδατοδιαλυτότητά τους, επιτρέπει την απόσταξη των οξέων καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας, με την τάση να απαντώνται κυρίως στα τελικά κλάσματα της απόσταξης (Bertrand, 1990).

Είναι προφανές ότι η παρουσία των οξέων επιδρά και στο pH του αποστάγματος. Η αύξηση της οξύτητας συνοδεύεται από μείωση του pH και αυτό ενισχύεται από την ωρίμανση, την αύξηση της πτητικής οξύτητας και τη συμμετοχή του θειώδη ανυδρίτη. Κατά την ωρίμανση, το απόσταγμα οξειδώνεται και η συσσώρευση πτητικής οξύτητας, συνδυαστικά με τη μείωση του αλκοολικού βαθμού, οδηγούν στη μείωση του pH. Επίσης, κατά την ωρίμανση σε δρύινα βαρέλια, η διαλυτοποίηση των ταννινών και ο σχηματισμός φαινολικών οξέων έχει ως επακόλουθο τη μείωση του pH. Επίσης σε περιπτώσεις που υπάρχει διοξείδιο του θείου στα στέμφυλα από την οινοποίηση, η συγκεκριμένη ένωση μεταβαίνει στο απόσταγμα και μέσω της μετατροπής της σε θειικό οξύ, μειώνει το pH (Boulton, 1996).

Γενικά, η συγκέντρωση των πτητικών οξέων στο απόσταγμα διαμορφώνεται από τις συνθήκες της οινοποιητικής διαδικασίας, την υγιεινή κατάσταση της πρώτης ύλης και τον τρόπο διενέργειας της απόσταξης. Η προσβολή από οξικά και γαλακτικά βακτήρια οδηγεί σε υψηλή πτητική οξύτητα, η οποία εμφανίζεται στο απόσταγμα σε περίπτωση που η απόσταξη δεν λάβει χώρα με σωστή μέθοδο ή δεν διαχωριστούν επιτυχώς τα κλάσματα (Nykanen and Suomalainen, 1983).

1.8.4. Εστέρες

Ως επί το πλείστον οι εστέρες σχηματίζονται στην πορεία της αλκοολικής ζύμωσης μέσω ενζυματικών διαδικασιών και κατά την ωρίμανση του αποστάγματος μέσω χημικών αντιδράσεων. Στη δεύτερη περίπτωση, πραγματοποιούνται αντιδράσεις μεταξύ οξέων και αλκοολών με συνέπεια των σχηματισμό των αντίστοιχων εστέρων. Αντιθέτως, οι εστέρες που προκύπτουν κατά την διαδικασία της απόσταξης θεωρείται ότι είναι ελάχιστοι.

Η πρώτη κατηγορία εστέρων που συνεισφέρουν στο αρωματικό δυναμικό είναι αυτή των ουδέτερων εστέρων των αλειφατικών μονοοξέων με έξι έως δώδεκα άτομα άνθρακα. Αυτοί μεταβαίνουν στο απόσταγμα και προσδίδουν άρωμα λουλουδιών και φρούτων. Τέτοιοι εστέρες είναι ο ισοαμυλικός εστέρας του οξικού οξέος με άρωμα μπανάνας και ο αιθυλικός εστέρας του καπροϊκού οξέος με άρωμα βιολέτας και ανανά.

Η δεύτερη κατηγορία είναι οι εστέρες των λιπαρών οξέων που διαθέτουν από δύο έως πέντε άτομα άνθρακα και συνεισφέρουν αρνητικά στον οργανοληπτικό χαρακτήρα του αρώματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο οξικός αιθυλεστέρας ο οποίος εντοπίζεται σε σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις και έχει μεγάλη συνεισφορά στο αρνητικό αποτέλεσμα (Conner, 1994).

Οι εστέρες στα στέμφυλα αυξάνονται κατά την αλκοολική ζύμωση, ιδιαίτερα παρουσία στελεχών ζυμομυκήτων υψηλής ζυμοτικής ικανότητας και ευνοούνται από τη μειωμένη θερμοκρασία ζύμωσης, την αύξηση pH και τη μειωμένη έκθεση στο οξυγόνο. Εν συνεχεία, η μέθοδος απόσταξης επηρεάζει τη συσσώρευσή τους. Από την άλλη πλευρά, η τεχνική οινοποίησης και η χρήση θειωδών στην αρχή της οινοποίησης παρουσιάζει μικρότερη επίδραση στην παρουσία εστέρων στο απόσταγμα.

Ο οξικός αιθυλεστέρας σχηματίζεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις κατά την αλκοολική ζύμωση και σε υψηλές συγκεντρώσεις κατά την προσβολή από οξικά βακτήρια. Σε χαμηλή συγκέντρωση συμβάλει θετικά στο άρωμα, αλλά σε υψηλότερη οδηγεί σε αρνητική εντύπωση και αίσθηση ξήρανσης στο στόμα. Όταν ξεπερνά τα 50 mg/L γίνεται αντιληπτή η αίσθηση της τραχύτητας. Το κατώφλι αντίληψης είναι τα 80 mg/L. Η μέση συγκέντρωση είναι τα 300 mg/L και έχει άρωμα κόλλας, είναι αντιληπτός σχετικά με τη σύσταση του αποστάγματος και ανιχνεύεται σε μεγάλη συγκέντρωση όταν η πρώτη ύλη είναι οξειδωμένη (Piggott, 1992, Ribereau-Gayon, 1999).

Ο γαλακτικός αιθυλεστέρας συμμετέχει ενεργά στον οργανοληπτικό χαρακτήρα. Σε μειωμένη περιεκτικότητα σταθεροποιεί και προσδίδει διάρκεια στο άρωμα. Παράλληλα, απαλύνει την τραχύτητα και τη δριμεία γεύση μερικών ενώσεων. Η υψηλή περιεκτικότητα του γαλακτικού αιθυλεστέρα στο απόσταγμα θεωρείται αρνητική, καθώς προκύπτει από γαλακτική προσβολή των στεμφύλων, με συνέπεια την αλλοίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του αποστάγματος. Η μέση συγκέντρωσή του είναι τα 180 mg/L και αυξάνεται σε αποστάγματα οίνων μηλογαλακτικής ζύμωσης (Piggot and Lea, 1995).

Οι αιθυλεστέρες του καπρονικού, καπρυλικού, καπρινικού και λαυρικού οξέος συνεισφέρουν θετικά προσδίδοντας φρουτώδες άρωμα και συμβάλλοντας συνολικά στη βελτίωση της ποιότητας του αποστάγματος. Γενικά, η ωρίμανση υποβοηθά την αύξηση της συγκέντρωσής τους. Η συμμετοχή των εν λόγω εστέρων συνδυάζεται με βελτίωση της ποιότητας του αποστάγματος. Η ποσότητα τους σχετίζεται με την ποικιλία του σταφυλιού, με την περιεκτικότητα στερεάς ύλης του σταφυλοχυμού, τη θερμοκρασία ζύμωσης, την ωρίμανση του κρασιού στην οινολάσπη και τη μέθοδο της αποστακτικής διαδικασίας (Versini, 1992, Nykanen and Suomalainen 1982).

Εξαιρουμένων του οξικού αιθυλεστέρα, που διαθέτει ανεπιθύμητο άρωμα και του γαλακτικού αιθυλεστέρα, που διαθέτει ουδέτερο οργανοληπτικό αποτύπωμα, οι εστέρες και οι ανώτερες αλκοόλες συμμετέχουν καθοριστικά στο δευτερεύον άρωμα του προϊόντος απόσταξης.

1.8.5. Αλδεΐδες

Οι αλδεΐδες παράγονται ως δευτερογενή προϊόντα στην αλκοολική ζύμωση και στην ωρίμανση του αποστάγματος. Θεωρούνται προϊόντα της απόσταξης και μεταβαίνουν στο

τελικό προϊόν παρουσιάζοντας μια σχετική συσσώρευση στα πρώτα κλάσματα του αποστάγματος.

Οι αλδεΐδες σχηματίζονται μέσω της αποδόμησης της εκτεταμένης ανθρακικής αλυσίδας ορισμένων κορεσμένων λιπαρών οξέων, παράλληλα με τα κετονικά οξέα και τις κετόνες. Συνήθως οι αλδεΐδες αποτελούν την οξειδωμένη μορφή κάποιας αλκοόλης (Carrilo and Tena, 2006).

Εκείνες που εντοπίζονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα είναι κυρίως η ακεταλδεΐδη και ύστερα η φουρφουράλη. Σημαντικές επίσης είναι οι αλειφατικές αλδεΐδες, ισοβουτυροαλδεΐδη, 2-μέθυλβουτυροαλδεΐδη, ισοβαλεραλδεΐδη, καθώς κι εκείνες με αρωματικούς δακτυλίους όπως η βενζαλδεΐδη και η βανιλίνη.

Από τις σημαντικότερες αλδεΐδες για τα αποστάγματα είναι η ακεταλδεΐδη, η οποία παράγεται είτε μέσω ενζυμικής οδού ως ενδιάμεσο προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης, είτε μέσω χημικής οδού ως προϊόν οξειδωσης της αλκοόλης κατά την απόσταξη ή τη ωρίμανση (Boulton, 1996, Nykanen and Suomalainen, 1983, Piggot and Lea, 1995). Η χρήση του θειώδη ανυδρίτη στην οινοποίηση ενισχύει την αυξημένη περιεκτικότητα της, γεγονός που είναι ανεπιθύμητο εξαιτίας της έντονης οσμής της. Γενικά, η ακεταλδεΐδη συνιστά το 90% των αλδεϊδών στα αποστάγματα και σε αυξημένη ποσότητα προσδίδει βαρύ άρωμα και αλδεϊδική γεύση. Παράλληλα, θεωρείται και πρόδρομη ένωση σχηματισμού ακετάλης, η οποία συνεισφέρει σημαντικά με το άρωμα λουλουδιών και με γεύση που προσομοιάζεται με αυτή των ξηρών καρπών (Puech and Jouret, 1982, Vichi, 2007)

Μια ακόμη αλδεΐδη που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι η φουρφουράλη. Αυτή παράγεται κυρίως κατά την απόσταξη μέσω της αφυδάτωσης σακχάρων σε όξινες συνθήκες έντονης θέρμανσης. Η φουρφουράλη σε μειωμένη συγκέντρωση συνεισφέρει θετικά στα χαρακτηριστικά του αποστάγματος με αρώματα ξηρών καρπών και μπαχαρικών, ενώ όταν η συγκέντρωσή της είναι αυξημένη προσδίδει έντονα αλδεϊδικό χαρακτήρα και καφέ απόχρωση μετά την έκθεσή της στο οξυγόνο. Το εύρος της συγκέντρωσής της είναι 6-60 mg/L με μέση συγκέντρωση τα 15 mg/L. Εντοπίζεται κατά κανόνα στα ενδιάμεσα κλάσματα και η παρουσία της θεωρείται ως δείκτης υπερθέρμανσης κατά την απόσταξη (Granados, 1995, Granados, 1996).

Γενικότερα, η περιεκτικότητα σε αλδεΐδες σχετίζεται με τη χρήση θειωδών στην οινοποίηση, με ενίσχυση της ακεταλδεΐδης, με τη μέθοδο της παραγωγικής διαδικασίας και με την έκθεση του κρασιού ή του αποστάγματος στο οξυγόνο. Επίσης, κατά την ωρίμανση, συσσωρεύονται λόγω οξείδωσης των αλκοολών. Τέλος, σημειώνεται ότι οι αλδεΐδες έχουν χαμηλότερο σημείο ζέσεως από τις αλκοόλες με αποτέλεσμα να συγκεντρώνονται στα αρχικά κλάσματα της απόσταξης. Έτσι, για την επιτυχή απομάκρυνση των αρχικών κλασμάτων, κατέχει καθοριστικό ρόλο η μέθοδος απόσταξης και ο τρόπος με τον οποίο διαχωρίζονται τα κλάσματα (Puech and Jouret 1982).

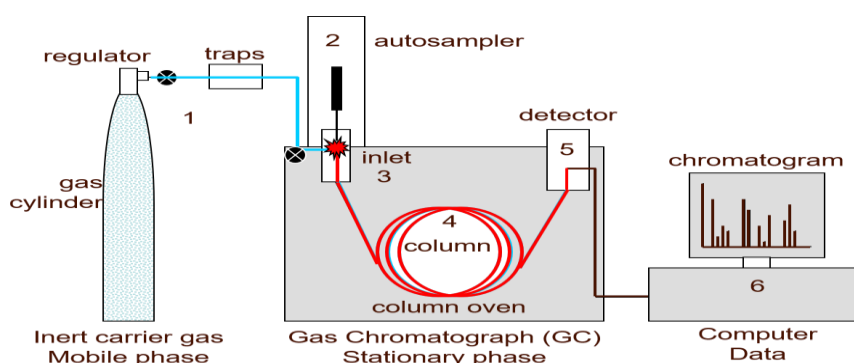
1.9. Αέρια χρωματογραφία

1.9.1. Αρχές μεθόδου αέριας χρωματογραφίας

Η ανάπτυξη της αέριας χρωματογραφίας ως αναλυτική τεχνική παρατηρείται τα τελευταία σαράντα χρόνια. Πρόκειται για μία απλή τεχνική που αξιοποιείται για την ανάλυση πτητικών ενώσεων, οι οποίες είναι σταθερές σε εύρος θερμοκρασιών 50-300°C.

Κατά την ανάλυση, ένα δείγμα μικρού όγκου εισάγεται με μικροσύριγγα στην ειδική θύρα ενός μικροθαλάμου εξάτμισης και με τη βοήθεια του φέροντος αερίου μεταφέρεται στη στήλη. Η θύρα έκχυσης, η στήλη και ο ανιχνευτής του οργάνου θερμαίνονται σε θερμοκρασία υψηλότερη αυτής του σημείου βρασμού του λιγότερο πτητικού συστατικού, με αποτέλεσμα τα συστατικά του μίγματος να διατηρούνται διαρκώς σε αέρια φάση. Οι ενώσεις διαχωρίζονται βάσει της διαφοράς τάσης ατμών, της διαφοράς δυνάμεων που συγκρατούν τις ενώσεις του δείγματος με το υλικό πλήρωσης της στήλης - δηλαδή την επιλεκτική αλληλεπίδραση με τη στατική φάση - και της ταχύτητας της κινητής φάσης (φέρον αέριο). Αφού τα πτητικά συστατικά διανύσουν τη στήλη, καταλήγουν στον ανιχνευτή, ο οποίος αποκρίνεται σε στοιχεία ή χημικές ομάδες που εντοπίζονται στην εκάστοτε ένωση. Κατ' αυτό τον τρόπο προκαλείται μια διαφοροποίηση του ηλεκτρικού σήματος, αναλόγως της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων και τελικά το εν λόγω σήμα ενισχύεται και καταγράφεται.

Η αλληλεπίδραση των πτητικών συστατικών του δείγματος συνδέεται με το χρόνο που απαιτείται για να διανύσουν μία συγκεκριμένη στήλη (χρόνος κατακράτησης) σε δεδομένη θερμοκρασία και ροή του φέροντος αερίου. Ο ποσοτικός προσδιορισμός βασίζεται στην απόκριση του ανιχνευτή. Ο χρόνος κατακράτησης (R_t) και απόκριση (Response) συγκρίνονται με τους ανάλογους χρόνους των προτύπων ουσιών, που έχουν εκχυθεί στο ίδιο όργανο (Σίσκου και Νικολέλη, 1991, Ταραντίλης 2020).



Εικόνα 1.9.1.1.: Γραφική απεικόνιση εσωτερικού συστήματος αέριας χρωματογραφίας



Εικόνα 1.9.1.2.: Απεικόνιση εξωτερικού συστήματος αέριας χρωματογραφίας

1.9.2. Διαλύτης

Ο κατάλληλος διαλύτης για το τελικό διάλυμα είναι εκείνος ο οποίος παρέχει συμβατότητα με τον ανιχνευτή. Ο διαλύτης απαιτείται να μην διαθέτει χημικά στοιχεία στα οποία ο ανιχνευτής παρουσιάζει ανταπόκριση. Η τάση ατμών του διαλύτη αποτελεί καθοριστικό παράγοντα, καθώς συνδέεται άμεσα με την δυνατότητα συμπύκνωσης, πριν τον τελικό προσδιορισμό (Hyver, 1989).

1.9.3. Αναλυτικά πρότυπα

Η ρύθμιση ποιότητας της ανάλυσης με αέρια χρωματογραφία έγκειται στην τακτική έγχυσης διαλυμάτων πρότυπων ουσιών, τα οποία συμβάλουν στον υπολογισμό του σχετικού χρόνου κατακράτησης, της απόκρισης του ανιχνευτή και διαφόρων ουσιών που θεωρούνται επίφοβες για προσρόφηση ή διάσπαση (Pescok, 1980).

1.9.4. Ανιχνευτής φασματομετρίας μάζας, (MS)

Πλέον, ο βασικός ανιχνευτής που συνδέεται με αέριο χρωματογράφο για τον προσδιορισμό πτητικών συστατικών σε αλκοολούχα ποτά, είναι ο φασματογράφος μάζας (MS). Η συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδος θεωρείται ως η πλέον έγκυρη για την ταυτοποίηση αγνώστων ουσιών. Αυτό βασίζεται στην άμεση ανάλυση των μορίων της εκάστοτε ουσίας, δηλαδή στην καταγραφή των ιδίων ή των θραυσμάτων τους, μετά τον διαχωρισμό τους σε ιόντα με προσθήκη ή αφαίρεση ηλεκτρονίου.

Τα συστατικά που εκλούνται από τον αέριο χρωματογράφο, κατευθύνονται προς το χώρο που συμβαίνει ο ιοντισμός στον φασματογράφο μάζας, στον οποίο εφαρμόζεται υψηλό κενό που εξασφαλίζεται από τις αντλίες εντός και εκτός του MS. Τα μόρια των πτητικών ενώσεων βομβαρδίζονται από ροή ηλεκτρονίων, η οποία παράγεται από ένα νήμα (οσμίου, ροδίου κλπ.) και προσανατολίζονται από τη διαφορά δυναμικού στο χώρο. Από τη σύγκρουση των ηλεκτρονίων με τα μόρια του πτητικού συστατικού προκύπτουν θετικά ιόντα μετά την

απόσπαση ενός ηλεκτρονίου (ιοντισμός με ηλεκτρόνια). Κατά κύριο λόγο, η ενέργεια των ηλεκτρονίων αντιστοιχεί στην πρόκληση διασπάσεων στα μόρια και όχι μόνο στην αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου. Εναλλακτικά εφαρμόζεται και η τεχνική χημικού ιοντισμού, όπου σαν μέσο ιοντισμού χρησιμοποιείται κάποιο αέριο (π.χ. αμμωνία, μεθάνιο). Ο χημικός ιοντισμός εμφανίζει το πλεονέκτημα ηπιότερου ιοντισμού με αποτέλεσμα την παραγωγή περισσότερων μοριακών ιόντων (λιγότερες διασπάσεις του μορίου), αλλά μειονεκτεί ως προς τη μειωμένη ευαισθησία έναντι του ιοντισμού με ηλεκτρόνια.

Στη συνέχεια τα μόρια ή θραύσματα των ιόντων, οδηγούνται στο φίλτρο μαζών (mass analyzer), το οποίο συνήθετα είναι συνδυασμός τεσσάρων ράβδων τοποθετημένων παράλληλα προς τη ροή των ιόντων, που βγαίνει από το χώρο ιοντισμού (τετράπολο) και το οποίο διαθέτει ένα συνδυασμό από σταθερά και μεταβλητά στο χρόνο δυναμικά. Η διαφορά δυναμικού επιτρέπει στα ιόντα συγκεκριμένης τιμής m/z να διαπερνούν το φίλτρο. Τα υπόλοιπα ιόντα αλλάζουν κατεύθυνση και απομακρύνονται από το MS μέσω της αντλίας κενού. Ο εν λόγω συνδυασμός δυναμικών στις ράβδους έχει διάρκεια ζωής μερικών msec, οπότε και διαφοροποιείται προκειμένου να διαπερνούν ακολούθως το φίλτρο ιόντα διαφορετικής τιμής m/z . Βάσει αυτής της μεταβολής καλύπτεται το συνολικό εύρος της επιθυμητής περιοχής μαζών και τα ιόντα που καταγράφονται αποσπασματικά, εμφανίζουν έναν συγκεκριμένο λόγο m/z . Τα τετράπολα φίλτρα αντιστοιχούν σε ένα εύρος μαζών από 10-1200 ατομικών μονάδων μάζας (amu).

Μόλις τα ιόντα διαπεράσουν το φίλτρο μαζών καταγράφονται από τη διάταξη του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (electron multiplier). Η διάταξη αποτελείται από μια πλάκα με ισχυρό αρνητικό δυναμικό προκειμένου να προσελκύει τα θετικά ιόντα, τα οποία συγκρούονται με αυτή κι έτσι δημιουργείται ένα ρεύμα ηλεκτρονίων, το οποίο ενισχύεται και καταγράφεται. Κατά συνέπεια, στο τέλος της διαδικασίας το ρεύμα των ιόντων λόγου m/z μεταβάλλεται και καταγράφεται ως ρεύμα ηλεκτρονίων, του οποίου η ένταση μεταβάλλεται σε αριθμό μέσω ενός αναλογικού ψηφιακού μετατροπέα [ADC (analog-to-digital converter)]. Τελικά προκύπτει ένα φάσμα μάζας, στο οποίο συναντάται το σύνολο του εύρους μαζών και το οποίο καταγράφηκε σε ένα χρονικά οροθετημένο διάστημα (Pescok, 1980, Bosch-Fuste, 2007, Brun, 1986).

1.9.5. Αέρια χρωματογραφία σε αποστάγματα

Η αναβάθμιση των χρωματογραφικών τεχνικών, και ειδικότερα της αέριας χρωματογραφίας τριχοειδούς στήλης συνδυαστικά με φασματομετρία μάζας, έχει οδηγήσει σε αξιοσημείωτη πρόοδο αναφορικά με το διαχωρισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό πτητικών συστατικών που απαντώνται στα αποστάγματα. Πληθώρα αναγνωρισμένων χημικών ενώσεων (Nykanen and Suomalainen, 1983), ταξινομούνται κατά κύριο λόγο στις εξής κατηγορίες:

- Συστατικά που προέρχονται από το πρωτογενές υλικό και την επεξεργασία του

- Συστατικά που προέρχονται από ζύμες και βακτήρια
- Συστατικά που προκύπτουν από την επαφή του αποστάγματος με το ξύλο των – κυρίως δρύινων – βαρελιών κατά την παλαίωση.

- Συστατικά ως προϊόντα χημικών αντιδράσεων των ενώσεων των προαναφερθέντων ομάδων.

Μεταξύ των πολυπληθών τύπων αποστάγματος, γίνεται λόγος για εκείνα που παράγονται από ζυμωμένα προϊόντα σταφυλής και κατηγοριοποιούνται αναλόγως του υλικού παρασκευής τους, δηλαδή το γλεύκος σταφυλής, ή τα στέμφυλα. Παρουσιάζει ενδιαφέρον η συγκέντρωση ορισμένων πτητικών συστατικών που εξαρτάται από τον εξοπλισμό και την τεχνική απόσταξης. Η παρουσία των συγκεκριμένων πτητικών συστατικών συνήθως συνδέεται με τις οργανοληπτικές ιδιότητες και με την ταξινόμηση των αποσταγμάτων (Versini, 1992).

Γενικά, τα αποστάγματα περιέχουν ενώσεις από τη ζύμωση, ακόμη κι αν η προέλευσή τους αφορά διαφορετικά τμήματα του σταφυλιού. Η έκφραση της περιεκτικότητάς τους γίνεται κυρίως σε mg/L. Ορισμένες αναλογίες των ουσιών, συνδέονται άμεσα με τον μεταβολισμό των ζυμών και των βακτηρίων υπό διάφορες συνθήκες pH, τη σύνθεση του θρεπτικού υποστρώματος και αρκετά συχνά από τις συνθήκες διεργασίας και απόσταξης.

Η πλειονότητα των ενώσεων που συμμετέχουν στο άρωμα του αποστάγματος, συνίσταται πρωτίτως από τις ανώτερες αλκοόλες, την ακεταλδεΐδη και τον οξικό αιθυλεστέρα, και δευτερευόντως από τα λιπαρά οξέα και τους εστέρες τους. Εξαιρουμένων της μεθανόλης, της 1-εξανόλης και ορισμένων εξενολών, οι υπόλοιπες ενώσεις που παράγονται κατά τη ζύμωση, κι εκείνες που προέρχονται από τον ποικιλιακό χαρακτήρα απαντώνται σε μειωμένες ποσότητες. Η απευθείας έγχυση του αποστάγματος στη στήλη της χρωματογραφίας, βοηθά τον προσδιορισμό των κύριων από τις ανωτέρω ενώσεις και των δύο ισοαμυλικών αλκοολών π.χ. με μια στήλη CW 1500 υγρής φάσης (Bertrand et al., 1978). Η απευθείας έγχυση σε τριχοειδή στήλη, επιστρωμένη με πολική σταθερή φάση, μπορεί να πετύχει λεπτομερή προσδιορισμό ενώσεων όπως των ελεύθερων λιπαρών οξέων και των αλδεϋδών. Αυτό επιτυγχάνεται σε αμελητέες ποσότητες των 0.1 mg/L περίπου, με τη χρήση μιας στήλης CP WAX 57 CB (Dieguez, 2005, Soufleros, 2005, Apostolopoulou, 2005, Mac Namara, 2005)

Τα πτητικά συστατικά που περιέχονται σε χαμηλότερα επίπεδα προσδιορίζονται μετά από εμπλουτισμό, και κατά κύριο λόγο μέσω εκχύλισης υγρού-υγρού με οργανικό διαλύτη όπως πεντάνιο, αιθυλαιθέρας - πεντάνιο (Da Porto, 2002) αιθέρας - εξάνιο (Dieguez, 2005, Silva ad Malcata, 1998, Soufleros et al., 2005, Apostolopoulou et al., 2005), ισοοκτάνιο (Lurton et al., 1995)], πεντάνιο - διχλωρομεθάνιο (Campeanu et al., 1998) Freon 11 (Madrera and Alonso, 2005), και διχλωρομεθάνιο (Majdak et al., 2002), αξιολογώντας τις επιμέρους εκχυλιστικές ιδιότητες του διαλύτη σχετικά με τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των εκάστοτε ενώσεων, που πρόκειται να προσδιοριστούν.

Κατόπιν της εκχύλισης, τα πτητικά συστατικά προσδιορίζονται βάσει του χρόνου που απαιτείται για να διανύσουν μια συγκεκριμένη στήλη (χρόνος κατακράτησης), σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και ροή του φέροντος αερίου. Ο ποσοτικός προσδιορισμός σχετίζεται με την απόκριση του ανιχνευτή. Ο χρόνος κατακράτησης (Rt) και η απόκριση (Response) συσχετίζονται με τα αντίστοιχα των προτύπων ουσιών, που έχουν εκχυθεί στο ίδιο σύστημα του ανιχνευτή.

Ο συνδυασμός της αέριας χρωματογραφίας και της φασματομετρίας μάζας αποδίδει ένα επιπλέον δεδομένο, εξασφαλίζοντας πληροφορίες τριών διαστάσεων. Αυτό το είδος πληροφοριών, το οποίο θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικό, είναι το φασματογράφημα μάζας (Σίσκου και Νικολέλη, 1991). Η φασματομετρία μάζας (MS) αξιολογείται ως η πλέον έγκυρη αναλυτική μέθοδος για την ταυτοποίηση αγνώστων συστατικών. Αυτό αποδίδεται στο ότι στη συγκεκριμένη μέθοδο, τα μόρια του συστατικού αναλύονται άμεσα και όχι έμμεσα, καθώς καταγράφονται τα ίδια τα μόρια ή θραύσματά τους, αφού νωρίτερα έχουν διασπαστεί σε ιόντα με την απομάκρυνση - ή σπανιότερα πρόσθεση - ενός ηλεκτρονίου (Dieguez, 2005, Savchuk, 2007, Savchuk and Kolesov, 2005, Perez-Coello, 1999).

1.10. Οργανοληπτική αξιολόγηση

Η οργανοληπτική αξιολόγηση στα είδη τροφίμων και ποτών θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική για την αναγνώριση της ποιότητάς τους και τη διάθεση τους στην αγορά. Για την επίτευξή της αναπτύχθηκαν ορισμένα εργαλεία, γνωστά ως μέθοδοι οργανοληπτικής αξιολόγησης. Οι μέθοδοι της οργανοληπτικής αξιολόγησης ρυθμίζονται και κατηγοριοποιούνται βάσει της φύσης του επιθυμητού αποτελέσματος, του προϊόντος που πρόκειται να αξιολογηθεί, των δοκιμαστών, του ευρύτερου περιβάλλοντος και της απαιτούμενης ακρίβειας.

Σύμφωνα με τον ISO (International Organization for Standardization) παρουσιάζονται οι παρακάτω κατηγορίες μεθόδων οργανοληπτικού ελέγχου.

1.10.1. Τεστ διαφοροποίησης

Έχει στόχο τον προσδιορισμό της ομοιότητας ή της διαφοράς μεταξύ ορισμένων δειγμάτων και κατηγοριοποιούνται σε υποομάδες.

A. Σύγκριση κατά ζεύγη (Paired comparison)

Τα δείγματα που εξετάζονται δίδονται προς έλεγχο σε ζεύγη, ακολουθεί η σύγκρισή τους και εντοπίζονται διαφορές ανάλογα με συγκεκριμένα κριτήρια. Το συγκεκριμένο τεστ επιλέγεται για τον καθορισμό αντιληπτής διαφοράς αναφορικά με ένα συγκεκριμένο χαρακτηριστικό. Αφορά αφενός την επιλογή, την εκπαίδευση και την μέτρηση απόδοσης των

δοκιμαστών και αφετέρου τη σύγκριση των δειγμάτων ως προς την προτίμηση των καταναλωτών.

Κατά τη διαδικασία δίδεται ζεύγος δειγμάτων στον δοκιμαστή και ο ίδιος χρειάζεται να υποδείξει το δείγμα που διαθέτει σε μεγαλύτερη ένταση το υπό εξέταση χαρακτηριστικό. Ενδεχομένως το ένα εκ των δύο δειγμάτων να χαρακτηρίζεται ως πρότυπο.

Τα πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου τεστ είναι η απλή εφαρμογή του και η απουσία «οργανοληπτικής κόπωσης» στους δοκιμαστές. Σημειώνεται ότι δεν θεωρείται ενδεικνυόμενη μέθοδος για περιπτώσεις που χρειάζεται αυξημένος αριθμός επαναλήψεων.

B. Τριγωνική δοκιμή (Triangle test)

Τα δείγματα που εξετάζονται δίδονται προς έλεγχο σε τριάδα με τα δύο να είναι απολύτως όμοια και το ένα εκ των τριών διαφορετικό. Ζητείται από τον δοκιμαστή να υποδείξει το διαφορετικό.

Το συγκεκριμένο τεστ απαιτεί υποχρεωτικά την υπόδειξη κάποιου δείγματος και αξιοποιείται για τον εντοπισμό μιας αισθητής οργανοληπτικής διαφοράς ή ομοιότητας μεταξύ δύο δειγμάτων. Η τριγωνική δοκιμή συναντάται σε περιπτώσεις εκπαίδευσης των δοκιμαστών ή ακόμα όταν η φύση της διαφοράς δεν είναι προκαθορισμένη.

Το μειονέκτημα της μεθόδου συνίσταται στην ενδεχόμενη εμφάνιση «οργανοληπτικής κόπωσης» εξαιτίας του πλήθους δειγμάτων και στο υψηλό κόστος.

Γ. Duo/Trio δοκιμή

Εξαρχής δίδεται στο δοκιμαστή το πρότυπο δείγμα και ακολουθούν τα δύο δείγματα. Ο δοκιμαστής καλείται να αναγνωρίσει το ένα εκ των δύο που είναι πανομοιότυπο με το πρότυπο.

Η συγκεκριμένη δοκιμή είναι κατάλληλη για τον καθορισμό ύπαρξης διαφοράς ή ομοιότητας μεταξύ του προτύπου δείγματος και των δύο ακόλουθων. Συναντάται σε περιπτώσεις που ο δοκιμαστής εμφανίζει εξοικείωση με το πρότυπο δείγμα.

Μειονέκτημα της δοκιμής είναι η δύσκολη χρησιμοποίησή της εφόσον τα δείγματα που εξετάζονται έχουν έντονη επίγευση. Τότε προτιμάται η σύγκριση κατά ζεύγη.

Δ. Δοκιμή - δύο από τα πέντε

Στην συγκεκριμένη δοκιμή δίδονται στο δοκιμαστή πέντε δείγματα, δύο εκ των οποίων είναι μεταξύ τους όμοια και τρία εκ των οποίων είναι μεταξύ τους όμοια. Ο δοκιμαστής χρειάζεται να τα ομαδοποιήσει στις δύο κατηγορίες.

Η μέθοδος εμφανίζει μεγάλη στατιστική σημαντικότητα και δεν είναι ιδιαίτερα κοστοβόρα. Αντιθέτως μειονεκτεί καθώς προκαλεί την «οργανοληπτική κόπωση» των δοκιμαστών.

E. A-Not-A τεστ

Στη συγκεκριμένη δοκιμή είναι απαραίτητη η εξαρχής εξοικείωση του δοκιμαστή με το δείγμα A. Ακολούθως δίδονται στο δοκιμαστή ορισμένα δείγματα που είναι «A» ή είναι «not A». Ο δοκιμαστής χρειάζεται να αναγνωρίσει ποια εκ των δειγμάτων είναι «A».

Η ανωτέρω δοκιμή ενδείκνυται για την αξιολόγηση δειγμάτων που έχουν έντονη επίγευση και παρουσιάζουν εμφανισιακές διαφορές.

1.10.2. Τεστ με χρήση διαβαθμίσεων και κατηγοριών (Scale and categories test)

Η χρησιμοποίησή του βασίζεται στον καθορισμό κατηγοριών, τάξεων και βαθμίδων στις οποίες τα δείγματα πρόκειται να κατανεμηθούν.

- Ομαδοποίηση ενός δείγματος στην ομάδα με τα περισσότερα κοινά χαρακτηριστικά (classification)
- Κατανομή σε βαθμίδες (grading)
- Ταξινόμηση αναλόγως της έντασης και του βαθμού μιας παραμέτρου (ranking)
- Τοποθέτηση δείγματος σε γνωστή κλίμακα (rating & scoring). Δίδεται η κλίμακα και τα πρότυπα δείγματα προκειμένου να αντιληφθεί ο δοκιμαστής που αντιστοιχεί η εκάστοτε διαβάθμιση και ακολούθως τοποθετεί το δείγμα του.

1.10.3 Περιγραφικό τεστ (Descriptive test)

Η εν λόγω δοκιμή δύναται να εφαρμοστεί σε ορισμένα δείγματα προκειμένου να επιτευχθεί ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός ενός ή περισσότερων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών. Κατηγοριοποιείται ως εξής:

- Απλό περιγραφικό (Simple distinctive test)

Το συγκεκριμένο τεστ προάγει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Επιλέγεται κυρίως για την ταυτοποίηση και την περιγραφή του χαρακτήρα των δειγμάτων και τη σειρά με την οποία αυτός ανιχνεύεται.

- Ποσοτική περιγραφή (Quantitative descriptive test)

Σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιείται καθορισμός του οργανοληπτικού προφίλ μέσω της αξιοποίησης ορολογίας που έχει οριστεί με απλό περιγραφικό τεστ. Τα μεμονωμένα χαρακτηριστικά που βοηθούν στον σχηματισμό της συνολικής αισθητηριακής εκτίμησης κατατάσσονται σε κλίμακα και τα αποτελέσματα αξιοποιούνται για τη στοιχειοθέτηση του οργανοληπτικού προφίλ. Το τεστ της ποσοτικής περιγραφής ενδείκνυται για τη διαδικασία σχεδιασμού νέων προϊόντων, στην αναζήτηση του είδους των διαφορών μεταξύ των δειγμάτων

και στον ποιοτικό έλεγχο. Επιπρόσθετα, το συγκεκριμένο τεστ μπορεί να εξασφαλίσει πληροφορίες οργανοληπτικού ενδιαφέροντος οι οποίες μπορούν να συνδεθούν με τα αποτελέσματα εργαστηριακών μετρήσεων και την εκτίμηση του καταναλωτή.

- Ελεύθερη επιλογή προφίλ (Free choice profiling test)

Το συγκεκριμένο τεστ ενδείκνυται για χρησιμοποίηση από σχετικά άπειρους δοκιμαστές για να αξιολογήσουν και να αναπτύξουν την περιγραφή προϊόντων με το δικό τους λεξιλόγιο. Το τεστ επιλέγεται για την ανάπτυξη νέου προϊόντος, πλεονεκτώντας σαφώς λόγω της απουσίας ανάγκης εκπαίδευσης της ομάδας των δοκιμαστών (ISO 6658,2005).

2. Μέθοδοι - Υλικά

2.1. Σκοπός της μελέτης

Η παραγωγή ποιοτικών προϊόντων απόσταξης παρουσιάζει ανοδική πορεία και διαφαίνεται αξιοσημείωτο ερευνητικό και εμπορικό ενδιαφέρον για καινοτόμες ιδέες στην αγορά. Η μελέτη λοιπόν αποσκοπεί στην αναζήτηση δεδομένων για τη βέλτιστη έκφραση της ποιότητας αποσταγμάτων μιας αρωματικής ποικιλίας.

Πιο συγκεκριμένα, ο σκοπός της συγκεκριμένη μελέτης είναι ο εντοπισμός των διαφορών σε αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής, με διαφορετική πρώτη ύλη απόσταξης. Η διαφορά της πρώτης ύλης έγκειται στην απουσία ή παρουσία γιγάρτων στα στέμφυλα, πριν αυτά οδηγηθούν προς απόσταξη. Ο εντοπισμός των διαφορών των αποσταγμάτων θεωρείται σημαντικός για να προσδιοριστεί η επίδραση των γιγάρτων στο τελικό απόσταγμα και μπορεί να επιτευχθεί με τη σύγκριση των προϊόντων απόσταξης στεμφύλων με ή χωρίς γίγαρτα. Οι διαφορές των αποσταγμάτων στεμφύλων μελετώνται με τη διεξαγωγή βασικών αναλύσεων, την ανάλυση πτητικών συστατικών με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας και με την οργανοληπτική αξιολόγηση των αποσταγμάτων από εκπαιδευμένο πάνελ δοκιμαστών.

2.2. Προέλευση πρώτης ύλης

Η πρώτη ύλη προέρχεται από στέμφυλα σταφυλής ποικιλίας «Μοσχάτο Αμβούργου», εσοδείας 2021, από την περιοχή της Θεσσαλίας. Η ζύμωση των στεμφύλων έγινε στην «Κ. ΤΣΙΛΙΑΛΗΣ Α.Ε.». Τα γίγαρτα διαχωρίστηκαν από τα στέμφυλα και αφαιρέθηκαν από τη σταφυλομάζα κατά τη διαδικασία της αλκοολικής ζύμωσης, με το σύστημα «Γανυμήδης». Τα ζυμωμένα στέμφυλα και τα γίγαρτα μεταφέρθηκαν στο Εργαστήριο Οινολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Σημειώνεται ότι τα στέμφυλα και τα γίγαρτα στάλθηκαν σε ξεχωριστά δοχεία προκειμένου να είναι ευκολότερη η ρύθμιση της συγκέντρωσής τους στα στέμφυλα πριν την απόσταξη, σύμφωνα με το πειραματικό σχέδιο.

2.3. Προετοιμασία δειγμάτων - Κωδικοποίηση

Στο εργαστήριο η πρώτη ύλη αναμίχθηκε για να εξασφαλιστεί η μέγιστη ομοιογένεια και δημιουργήθηκαν τα μίγματα προς απόσταξη σύμφωνα με τον πίνακα 2.3.1. Για κάθε συγκέντρωση γιγάρτων αναμίχθηκε κατάλληλη ποσότητα γιγάρτων και στεμφύλων καθώς και νερού για την αύξηση της υδατικής φάσης. Η κάθε συγκέντρωση προετοιμάστηκε εις τριπλούν για τις τρεις επαναλήψεις του πειράματος. Συνολικά προετοιμάστηκαν εννέα μίγματα: τρία δείγματα 0% περιεκτικότητας σε γίγαρτα, τρία δείγματα +6% w/w περιεκτικότητας σε γίγαρτα

και τρία δείγματα +12% w/w περιεκτικότητας σε γιγάρτα. Στον πίνακα φαίνεται επίσης η κωδικοποίηση των δειγμάτων, δηλαδή οι κωδικές ονομασίες που θα χρησιμοποιούνται στην μελέτη.

Πίνακας 2.3.1: Αναλογίες πρώτων υλών για την δημιουργία των μιγμάτων – κωδικοποίηση.

Δείγμα	Ποσότητες υλικών	Κωδικός
0% γιγάρτα	15kg στεμφύλων + 16kg υγρού	0
6% γιγάρτα	15kg στεμφύλων + 16kg υγρού + 1,8kg γιγάρτων	6
12% γιγάρτα	15kg στεμφύλων + 16kg υγρού + 3,2kg γιγάρτων	12

Αφού οργανώθηκαν, τα μίγματα αποθηκεύτηκαν στον ψυγείοθάλαμο, στους 5°C, μέχρι να τοποθετηθούν στον άμβυκα για απόσταξη.

2.4. Αναλύσεις πριν την απόσταξη

Για τον προσδιορισμό των βασικών παραμέτρων της πρώτης ύλης επιλέχθηκε η ανάλυση των δειγμάτων που προετοιμάστηκαν με αναλυτή FTIR (Winescan). Ο σκοπός της ανάλυσης ήταν να διαπιστωθεί αν τα δείγματα των στεμφύλων πριν την απόσταξη, ανεξαρτήτως της περιεκτικότητάς τους σε γιγάρτα, ήταν όμοια αναφορικά με τις παραμέτρους που αναλύθηκαν και αναφέρονται στη συνέχεια.

Προετοιμασία δειγμάτων

Για κάθε διαφορετική συγκέντρωση γιγάρτων/στεμφύλων παρασκευάστηκαν τρεις επαναλήψεις με την ίδια αναλογία στερεών/υγρών με τα αρχικά δείγματα. Μετά από καλή ανάμιξη, τα στέμφυλα πιάστηκαν με τα χέρια για τον διαχωρισμό της υγρής φάσης. Παραλήφθηκαν 50ml υγρού και ακολούθησε φυγοκέντριση στα 4000 rpm για 10 min σε φυγόκεντρο Rotofix 32A (Hettich Zentrifugen). Το υπερκείμενο συλλέχθηκε σε πλαστικούς περιέκτες των 50 mL (falcon).

FTIR ανάλυση

Μετά την φυγοκέντριση, τα δείγματα, απαλλαγμένα από αιωρούμενα σωματίδια, τοποθετήθηκαν στον υποδοχέα δείγματος του Winescan και αναλύθηκαν ως προς τις ακόλουθες παραμέτρους.

- Ανάγοντα (υπολειπόμενα) σάκχαρα (g/L) ως συνολική τιμή γλυκόζης + φρουκτόζης
- Ολικός αλκοολικός τίτλος (% vol)

- Ολική οξύτητα (g/L τρυγικό οξύ)
- Πτητική οξύτητα (g/L οξικό οξύ)
- Γαλακτικό οξύ (g/L γαλακτικό οξύ)
- Πυκνότητα (20 °C)

Η ανάλυση μέσω Winescan πραγματοποιήθηκε και ήταν ευγενική προσφορά του αναλυτικού εργαστηρίου «Innovino & Oenolysis».

2.5. Απόσταξη

2.5.1. Αποστακτήρας

Οι αποστάξεις πραγματοποιήθηκαν διαδοχικά με σειρά από τη μικρότερη προς τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα των δειγμάτων σε γίγαρτα. Χρησιμοποιήθηκε ο πειραματικός χάλκινος αποστακτήρας ασυνεχούς λειτουργίας του εργαστηρίου χωρητικότητας 38L. Ο άμβυκας κατασκευάστηκε από την ΕΛΕΧΑΛΚΟ ΧΑΛΚΟΥΡΓΙΑ ΔΗΜ. ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΔΗ και αποτελεί πιστό αντίγραφο, σε μικρογραφία, αποστακτήρα βιομηχανικής κλίμακας ενώ έχει ελεγχθεί για την κατασκευή και τα υλικά του από το αρμόδιο Τελωνείο.

Η θέρμανση της πρώτης ύλης γίνεται στο καζάνι του άμβυκα με ηλεκτρική αντίσταση. Το καζάνι φέρει διπλά τοιχώματα που διαρρέονται από απιονισμένο νερό που μεταφέρει θερμότητα για την θέρμανση του περιεχομένου του άμβυκα. Για την ομοιόμορφη θέρμανση της πρώτης ύλης υπάρχει σύστημα ανάδευσης με δυνατότητα ρύθμισης στροφών.

Για τη λειτουργία του συμπυκνωτή, δηλαδή την ψύξη των ατμών και την παραλαβή του συμπυκνώματος χρησιμοποιείται ψυχρό απιονισμένο νερό. Για την ψύξη του νερού χρησιμοποιείται ψυκτικό μηχάνημα που διαθέτει και κυκλοφορητή για την βεβαιωμένη κυκλοφορία του ψυχρού ύδατος, την απομάκρυνση των φορτίων θερμότητας και κατ' επέκταση την ψύξη των ατμών και την παραλαβή αποστάγματος.

2.5.2. Διαδικασία απόσταξης

Το προς απόσταξη μίγμα απομακρύνθηκε από τον ψυγιοθάλαμο και αφέθηκε να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν μεταφέρθηκε προσεκτικά στον βραστήρα του αποστακτήρα, η συσκευή σφραγίστηκε και ξεκίνησε η ανάδευση για την πλήρη ομογενοποίηση του μίγματος και την ομοιόμορφη μετάδοση της θερμότητας. Η θερμοκρασία του υδατόλουτρου ρυθμίστηκε από τον πίνακα ελέγχου της συσκευής στους 100°C. Ακολούθησε η προοδευτική θέρμανση της πρώτης ύλης. Στην έναρξη της απόσταξης ξεκίνησε η συλλογή του αποστάγματος σε κλάσματα. Τα πρώτα 100 ml που παραλήφθηκαν από τον συμπυκνωτή, θεωρήθηκαν προσμίξεις και συστατικά εναπόθεσης στον συμπυκνωτήρα από την προηγούμενη απόσταξη και απορρίφθηκαν. Κατόπιν, συλλέχθηκαν:

- δύο διαδοχικά κλάσματα των 250 ml ως κεφαλή,

- πέντε διαδοχικά κλάσματα των 700 ml ως καρδιά και
- τρία διαδοχικά κλάσματα των 700 ml ως ουρά.

Κατά τη λήψη κάθε κλάσματος πραγματοποιήθηκε καταγραφή των θερμοκρασιών από τον πίνακα ελέγχου της συσκευής, στο υδατόλουτρο, στον κώδωνα της συσκευής και στο αρχικό τμήμα του συμπυκνωτή όπου εισάγονται οι ατμοί. Ο χαρακτηρισμός των κλασμάτων βασίστηκε στην επί τόπου μέτρηση της αλκοόλης με αλκοολόμετρο Gay-Lusac με την εξής παραδοχή: 80% - 70% vol: κεφαλή, 70% - 45% vol: καρδιά και 45% - 25% vol: ουρά.

Μετά την παραλαβή όλων των κλασμάτων, διακόπηκε η θέρμανση, η συσκευή αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολούθησε ο καθαρισμός της. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε εννέα φορές, μία για κάθε δείγμα.

Εφαρμόστηκε απλή ασυνεχής απόσταξη για κάθε ένα από τα εννέα αρχικά δείγματα και πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός όπως προβλέπεται σε κεφαλή, καρδιά και ουρά. Για την εκάστοτε απόσταξη, συλλέχθηκαν τα κλάσματα σε φιάλες των 0,75L και κατά τη συλλογή τους καταγράφηκαν οι μετρήσεις θερμοκρασίας σε όλα τα τμήματα του αποστακτήρα, ο χρόνος συλλογής του εκάστοτε κλάσματος και ο κατά προσέγγιση αλκοολικός τίτλος.

2.6. Αναλύσεις αποσταγμάτων

Σύμφωνα με τα παραπάνω διενεργήθηκαν 3 αποστάξεις (επανάληψεις) για κάθε συγκέντρωση γιγάρτων στην πρώτη ύλη (0%, 6% και 12%) από τις οποίες προέκυψαν 10 κλάσματα. Συνεπώς από την ολοκλήρωση των αποστάξεων προέκυψαν 90 μεμονωμένα κλάσματα. Για την επιτυχή διαχείριση της πληροφορίας και του χρόνου, επιλέχθηκαν και αναλύθηκαν 3 συγκεκριμένα κλάσματα για την κάθε απόσταξη. Αυτά ήταν το 2^ο κλάσμα της κεφαλής, το 1^ο κλάσμα της καρδιάς και το 1^ο κλάσμα της ουράς. Από εδώ και στο εξής θα εκφράζονται ως κεφαλή, καρδιά και ουρά για την κάθε απόσταξη.

Στα κλάσματα που επιλέχθηκαν ακολούθησε ο προσδιορισμός των παραμέτρων μελέτης σύμφωνα με τις παρακάτω μεθόδους.

2.6.1. Αλκοολικός τίτλος

Ο αλκοολικός τίτλος προσδιορίζεται με τη χρήση αραιομέτρου βαθμονομημένου σε vol% (αλκοολόμετρο). Βασίζεται στην πυκνομετρία και ο προσδιορισμός επιτυγχάνεται με τη μέτρηση της περιεχόμενης αλκοόλης πριν ή μετά την απόσταξη του δείγματος αποστάγματος (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 2870/2000).

Σε ογκομετρικό κύλινδρο υπό γωνία 45°, μεταφέρθηκαν περίπου 200ml αποστάγματος. Στο αλκοολούχο υγρό εμβαπτίστηκε το αλκοολόμετρο και αφού ισορρόπησε, χωρίς να εφάπτεται στα τοιχώματα του κυλίνδρου, έγινε η ανάγνωση στη βάση του μηνίσκου που σχηματίζεται

γύρω από το αλκοολόμετρο. Ταυτόχρονα μετρήθηκε η θερμοκρασία του υγρού. Μέσω διορθωτικών πινάκων, πραγματοποιήθηκε αναγωγή του αλκοολικού βαθμού στους 20°C.

2.6.2. Ενεργή οξύτητα (pH)

Η ενεργή οξύτητα προσδιορίζεται με τον υπολογισμό της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που εμβαπτίζονται στο προς εξέταση υγρό. Το πρώτο ηλεκτρόδιο αποκτά δυναμικό που εξαρτάται από την ύπαρξη ελεύθερων H^+ στο διάλυμα, ενώ το δεύτερο διατηρεί σταθερό και δεδομένο δυναμικό, αποτελώντας το ηλεκτρόδιο αναφοράς (O.I.V., 1994).

Οι μετρήσεις έγιναν στο pHμετρο του εργαστηρίου (HI 8418N, Hanna) αφού προηγήθηκε βαθμονόμηση του οργάνου με τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων pH 4 και pH 7 στους 20°C. Ακολούθησε εμβάπτιση του ηλεκτροδίου σε ποσότητα δείγματος του οποίου η θερμοκρασία ήταν 20°C. Η ανάγνωση γίνεται απευθείας και το pH του δείγματος εκφράστηκε με δύο δεκαδικά ψηφία. Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις στο κάθε δείγμα και καταγράφηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων.

2.6.3. Αγωγιμότητα

Σε διαλύματα ηλεκτρολυτών, το ηλεκτρικό ρεύμα άγεται μέσω των ιόντων με την ισχύ του νόμου του Ohm ($I_{\text{ΕΝΤΑΣΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ}} = V_{\text{ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ}} / R_{\text{ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ}}$). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης. Η αγωγιμότητα μιας ομογενούς ουσίας είναι ανάλογη προς το εμβαδόν της κάθετης διατομής A και αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος του αγωγού l .

Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας ή της αντιστάσεως ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη απαιτείται κατάλληλη κυβελίδα με ηλεκτρόδια, μέσω των οποίων το ηλεκτρικό ρεύμα διαρρέει τον ηλεκτρολύτη. Για τη μέτρηση μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος της γέφυρας απευθείας αναγνώσεων, η οποία δίνει την αντίσταση σε Ω ή την αγωγιμότητα σε S ή υποπολλαπλάσιό τους (Κατσάνος, 1993).

Οι μονάδες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι είτε $ohm^{-1} m^{-1}$ είτε, επειδή οι αγωγιμότητες των διαλυτών είναι πολύ μικρές, picosiemens ανά μέτρο που ισοδυναμεί με $10^{-12} ohm^{-1} m^{-1}$. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των διαλυτών είναι πολύ χαμηλή (συνήθως μεταξύ $10^{-3} - 10^{-9} ohm^{-1} m^{-1}$). Η παρουσία οξέων, βάσεων, αλάτων και διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να συμβάλει στην αύξηση της αγωγιμότητας. Τα ελεύθερα ιόντα είναι αποκλειστικά υπεύθυνα για την ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος. Αυτό μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί μετρώντας την αγωγιμότητα του διαλύτη ή την αγωγιμότητα του υδατικού εκχυλίσματος των προσμίξεων του διαλύτη (Silla, 2019).

Για τις μετρήσεις αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε το πολύμετρο του εργαστηρίου HI5521 (Hanna) αφού συνδέθηκε κατάλληλο ηλεκτρόδιο και αισθητήριο θερμότητας.

Αρχικά ελέγχθηκε η βαθμονόμηση του οργάνου με μέτρηση της αγωγιμότητας στον αέρα (0 μS). Ακολούθησε εμβάπτιση του ηλεκτροδίου σε ποσότητα δείγματος και παράλληλη εμβάπτιση του θερμομέτρου του οργάνου για καταγραφή της θερμοκρασίας του δείγματος. Η ανάγνωση γίνεται απευθείας σε $\mu\text{S}/\text{cm}$. Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις στο κάθε δείγμα και καταγράφηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων. Στις τιμές έγινε αυτόματη αναγωγή στους 20°C . Η αγωγιμότητα του δείγματος εκφράστηκε με τρία δεκαδικά ψηφία.

2.6.4. Εκχύλιση πτητικών συστατικών

Για την εκχύλιση των πτητικών συστατικών εφαρμόστηκε εκχύλιση υγρού-υγρού με διχλωρομεθάνιο ως διαλύτη. Σε ογκομετρική φιάλη των 50ml προστέθηκαν τόσα ml αποστάγματος ώστε η τελική συγκέντρωση της αλκοόλης να είναι 10% vol. και τα διαλύματα εσωτερικών προτύπων (3-octanol, heptanoic acid και ethyl eptanoate σε άνυδρη αλκοόλη HPLC grade) ώστε η τελική τους συγκέντρωση να είναι 10 mg/L. Ο όγκος συμπληρώθηκε στα 50 ml με απιονισμένο νερό. Το περιεχόμενο της ογκομετρικής φιάλης μεταφέρθηκε σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη των 100 ml και προστέθηκαν 5 ml διχλωρομεθανίου. Η κωνική φιάλη τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα και αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση για 10 λεπτά.

Το περιεχόμενο της φιάλης μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη των 100 ml και παρέμεινε για 10 λεπτά ώστε να διαχωριστούν οι δύο φάσεις. Παραλήφθηκε η οργανική φάση (κατώτερη στιβάδα) σε γυάλινο φιαλίδιο φυγοκέντρου το οποίο καλύφθηκε. Η υδατική φάση επέστρεψε στην κωνική φιάλη και προστέθηκαν εκ νέου 5 ml διχλωρομεθανίου. Η φιάλη τοποθετήθηκε στον αναδευτήρα και αναδεύτηκε έντονα για 10 λεπτά. Το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης τοποθετήθηκε στη διαχωριστική χοάνη και παρέμεινε για 10 λεπτά για διαχωρισμό των δύο φάσεων. Παραλήφθηκε η οργανική φάση (κατώτερη στιβάδα) στο ίδιο γυάλινο φιαλίδιο φυγοκέντρου, το οποίο καλύφθηκε.

Ο γυάλινος σωλήνας με το σύνολο της οργανικής φάσης φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά στα 4000 rpm. Μετά τον διαχωρισμό των δύο φάσεων, συλλέχθηκε η οργανική φάση (κατώτερη στιβάδα) με πιπέτα Pasteur και τοποθετήθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο 25 ml με βιδωτό πάμα. Προστέθηκε ικανή ποσότητα άνυδρου θειικού νατρίου ώστε να επιτευχθεί αφύγρανση του δείγματος. Σε αυτό το στάδιο τα φιαλίδια μπορούν να αποθηκευτούν στους -20°C μέχρι την συμπύκνωσή τους.

Ακολούθησε μετάγγιση σε άλλο φιαλίδιο με απομάκρυνση του άλατος. Το εκχύλισμα συμπυκνώθηκε έως τα 500 μL με άζωτο υπό ροή και τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο δειγματολήπτη 1,5 mL μέχρι την ανάλυσή του.

Μέθοδος βαθμονόμησης

Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml προστέθηκε μικρή ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος και εν συνεχεία οι κατάλληλες συγκεντρώσεις των προτύπων ουσιών από τα αιθανολικά μητρικά διαλύματα. Υπολογίστηκε η συγκέντρωση αλκοόλης που προέκυψε από τα αιθανολικά πρότυπα διαλύματα, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα αιθανόλης ώστε να προκύψει διάλυμα 10% v/v και συμπληρώθηκε ο όγκος με ρυθμιστικό διάλυμα μέχρι τα 100 ml. Μετά από ήπια ανάδευση παραλήφθηκαν 50ml και ακολουθήθηκε όλη η διαδικασία εκχύλισης όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Για διαδοχικές αραιώσεις, στην ογκομετρική φιάλη των 100 ml διορθώθηκε η συγκέντρωση της αιθανόλης στο 10% v/v, συμπληρώθηκε ο όγκος με ρυθμιστικό διάλυμα κι επαναλήφθηκε η διαδικασία που προαναφέρθηκε ώστε να παρασκευαστούν όλα τα πρότυπα διαλύματα με διαφορετικές αραιώσεις.

2.6.5. Αέρια χρωματογραφία – Φασματομετρία μάζας

Για τη χρωματογραφική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος του εργαστηρίου Clarus 590 (Perkin Elmer) που φέρει αυτόματο δειγματολήπτη. Η ανίχνευση των ενώσεων έγινε με φασματογράφο μάζας Clarus SQ8S (Perkin Elmer).

Για την ανάλυση των εκχυλισμάτων πραγματοποιήθηκε έγχυση 1μL του τελικού εκχυλίσματος. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι Splitless και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα περιλαμβάνει την αρχική παραμονή στους 40°C για 4 λεπτά, την αύξηση με βήμα 5°C ανά λεπτό μέχρι τους 240°C, όπου παραμένει για 20 λεπτά. Η θερμοκρασία του θαλάμου έκχυσης και του ανιχνευτή ήταν στους 250°C. Η τριχοειδής στήλη του οργάνου είναι DB-WAX (Agilent) με διαστάσεις 50m x 0.2mm x 0.2μm.. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται ήλιο (He). Για τη φασματομετρία μάζας έγινε προσδιορισμός των θραυσμάτων των πτητικών ενώσεων με τη μέθοδο Full Scan και τη μέθοδο SIM (Selected Ion Monitoring) για την αύξηση της ευαισθησίας και της εκλεκτικότητας στις πτητικές ενώσεις μικρότερης συγκέντρωσης στο απόσταγμα.

Ποσοτικοποίηση πτητικών ενώσεων

Για την ποσοτικοποίηση των συστατικών χρησιμοποιήθηκαν οι πρότυπες καμπύλες που προέκυψαν από την βαθμονόμηση των αντίστοιχων ενώσεων. Στο τέλος κάθε χρωματογραφήματος εντοπίζονταν και ολοκληρώνονταν οι κορυφές που αντιστοιχούσαν στις ενώσεις για τις οποίες υπάρχουν πρότυπες καμπύλες και στα εσωτερικά πρότυπα. Τα δεδομένα (peak area) μεταφέρθηκαν σε αρχείο excel και υπολογίστηκαν οι λόγοι των ενώσεων με το αντίστοιχο εσωτερικό πρότυπο (οι ανώτερες αλκοόλες με 3-octanol, οι εστέρες με ethyl heptanoate και τα πτητικά λιπαρά οξέα με heptanoic acid). Ο λόγος χρησιμοποιήθηκε ως γ στις εξισώσεις των πρότυπων καμπυλών και λύθηκαν ως προς x , το οποίο αντιστοιχεί στη συγκέντρωση της πτητικής ένωσης σε mg/L. Για την ποσοτικοποίηση χρησιμοποιήθηκε το

αρχείο βαθμονόμησης – υπολογισμού στον υπολογιστή που συνδέεται με τον αέριο χρωματογράφο (Ivanova, 2012 / *Modified*).

2.7. Οργανοληπτική αξιολόγηση

Εκτός των αναλύσεων που προηγήθηκαν, κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθεί η οργανοληπτική αξιολόγηση προκειμένου να εξαχθεί ένα πιο ολοκληρωμένο συμπέρασμα για την ύπαρξη διαφορών. Η οργανοληπτική αξιολόγηση είχε ως σκοπό να οδηγήσει στην εκτίμηση του βαθμού που οι ενδεχόμενες διαφορές θα μπορούσαν να γίνουν αντιληπτές από εκπαιδευμένους δοκιμαστές. Επίσης μέσω αυτής προσεγγίζεται και εκτίμηση της αίσθησης των καταναλωτών αποστάγματος.

Τριγωνικά τεστ αποσταγμάτων

Τα τριγωνικά τεστ έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Οινολογίας του ΓΠΑ και τα δείγματα αξιολογήθηκαν από τους εκπαιδευμένους γευσιγνώστες του εργαστηρίου αλλά και πρόσωπα του πεδίου της αποσταγματοποιίας.

Από τα δείγματα επιλέχθηκε το κλάσμα της καρδιάς για κάθε συγκέντρωση γιγάρτων στα στέμφυλα και αραιώθηκε μέχρι η τελική του περιεκτικότητα σε αιθανόλη να είναι περίπου 40% vol.

Προέκυψαν τα δείγματα με τους εξής κωδικούς:

- 0A (0% γίγαρτα - 1^ο κλάσμα καρδιάς)
- 0B (0% γίγαρτα - 2^ο κλάσμα καρδιάς)
- 6A (6% γίγαρτα - 1^ο κλάσμα καρδιάς)
- 6B (6% γίγαρτα - 2^ο κλάσμα καρδιάς)
- 12A (12% γίγαρτα - 1^ο κλάσμα καρδιάς)
- 12B (12% γίγαρτα - 2^ο κλάσμα καρδιάς)

Διενεργήθηκαν τα εξής τριγωνικά τεστ:

- 0A - 6A
- 0B - 6B
- 0A - 12A
- 0B - 12B

2.8. Στατιστική επεξεργασία

Μετά την ολοκλήρωση των βασικών αναλύσεων και της ανάλυσης των πτητικών συστατικών, πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση. Η ανάλυση είχε ως σκοπό τον εντοπισμό των στατιστικά σημαντικών διαφορών στα αποτελέσματα των αναλύσεων στα αποστάγματα. Η στατιστική ανάλυση εφαρμόστηκε στα αποτελέσματα των βασικών αναλύσεων (αλκοολικός τίτλος, ενεργή οξύτητα, αγωγιμότητα) και στα αποτελέσματα της ανάλυσης πτητικών συστατικών.

Για την στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό λογισμικό JMP της εταιρίας SAS Institute Inc. Οι στατιστικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων (τιμή επιπέδου σημαντικότητας $p < 0,05$ ή όριο εμπιστοσύνης 95%) αξιολογήθηκαν μέσω της εφαρμογής της ανάλυσης διακύμανσης με έναν παράγοντα (OneWay ANOVA) με χρήση του Tukey HSD τεστ για τη σύγκριση των μέσων και για τον εντοπισμό των συγκεκριμένων ζευγών που εμφανίζουν στατιστικές διαφορές.

Για την δημιουργία των πινάκων και των διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκε το Microsoft Excel. Όταν τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε γράφημα, παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των επαναλήψεων (ως μπάρες) και η τυπική απόκλιση των επαναλήψεων. Με a, b, c κ.ο.κ. χαρακτηρίζεται η στατιστική διαφορά των δειγμάτων (σε επίπεδο 0.05%). Δείγματα με ίδιο γράμμα δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ τους.

3. Αποτελέσματα - Συζήτηση

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρατίθενται οι πίνακες των αναλυτικών δεδομένων που αποτυπώνουν τις τιμές των αναλύσεων πριν την απόσταξη, οι πίνακες με τα χρονικά και θερμοκρασιακά δεδομένα των αποστάξεων και τα γραφήματα με τα αποτελέσματα των βασικών αναλύσεων και της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών. Για τις βασικές αναλύσεις και τα πτητικά συστατικά, η σύγκριση γίνεται μεταξύ των ίδιων κλασμάτων, δηλαδή εξετάζονται ξεχωριστά τα κλάσματα κεφαλής, καρδιάς και ουράς, με μεταβλητή παράμετρο τη συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα που εφαρμόστηκε η απόσταξη. Έτσι παρουσιάζεται μια τριάδα που αντιστοιχεί στα αποσταγμάτα με διαφορετική συγκέντρωση γιγάρτων στην πρώτη ύλη. Τα δείγματα των αποσταγμάτων αποτυπώνονται με τον κωδικό τους, ο οποίος περιέχει τον αριθμό που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των γιγάρτων στην πρώτη ύλη (0,6,12 %) και το κλάσμα της κεφαλής (ΚΕΦ), της καρδιάς (ΚΑΡ) και της ουράς (ΟΥΡ) αντίστοιχα.

3.1. Αναλύσεις πριν την απόσταξη

Στους πίνακες 3.1.1. έως 3.1.3. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων της πρώτης ύλης, πριν τις αποστάξεις. Από τα αποτελέσματα φαίνεται πως τα δείγματα που προετοιμάστηκαν για απόσταξη έχουν ολοκληρώσει την αλκοολική ζύμωση, καθώς δεν έχουν υπολειπόμενα σάκχαρα και η πυκνότητα λαμβάνει σχεδόν ίδιες τιμές. Ο ολικός αλκοολικός τίτλος των δειγμάτων είναι παρόμοιος, με τα στέμφυλα με 0% γίγαρτα να έχουν υψηλότερο αλκοολικό τίτλο, κατά περίπου ένα βαθμό, από εκείνα με 6% και 12% γίγαρτα. Επίσης η ολική οξύτητα, η πτητική οξύτητα και το γαλακτικό οξύ, είναι στο ίδιο επίπεδο για κάθε συγκέντρωση γιγάρτων. Γενικά τα δείγματα της πρώτης ύλης πριν την απόσταξη δεν παρουσιάζουν διαφορές.

Πίνακας 3.1.1.: Αποτελέσματα αναλύσεων πριν την απόσταξη για στέμφυλα με 0% γίγαρτα

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΜΟΝΑΔΕΣ
Ανάγοντα Σάκχαρα (GL,FR)	0,0000 ± 0,0000	g/L
P (20°C)	0,9923 ± 0,0002	P (20°C)
Ολικός Αλκοολικός Τίτλος	13,4000 ± 0,3559	%Vol (20°C)
Γαλακτικό Οξύ	0,9333 ± 0,0471	(g/L lactic acid)
Πτητική Οξύτητα	0,3167 ± 0,0047	(g/L acetic acid)
Ολική Οξύτητα	3,8267 ± 0,0492	(g/lL tartaric acid)

Πίνακας 3.1.2.: Αποτελέσματα αναλύσεων πριν την απόσταξη για στέμφυλα με 6% γίγαρτα

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΜΟΝΑΔΕΣ
Ανάγοντα Σάκχαρα (GL,FR)	0,0000 ± 0,0000	g/L
P (20°C)	0,9926 ± 0,0003	P (20°C)
Ολικός Αλκοολικός Τίτλος	12,7667 ± 0,3091	%Vol (20°C)
Γαλακτικό Οξύ	0,7667 ± 0,1247	(g/L lactic acid)
Πτητική Οξύτητα	0,3233 ± 0,0047	(g/L acetic acid)
Ολική Οξύτητα	3,8933 ± 0,0655	(g/L tartaric acid)

Πίνακας 3.1.3.: Αποτελέσματα αναλύσεων πριν την απόσταξη για στέμφυλα με 12% γίγαρτα

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΜΟΝΑΔΕΣ
Ανάγοντα Σάκχαρα (GL,FR)	0,0000 ± 0,0000	g/L
P (20°C)	0,9929 ± 0,0001	P (20°C)
Ολικός Αλκοολικός Τίτλος	12,4000 ± 0,0816	%Vol (20°C)
Γαλακτικό Οξύ	0,8333 ± 0,0471	(g/L lactic acid)
Πτητική Οξύτητα	0,3567 ± 0,0205	(g/L acetic acid)
Ολική Οξύτητα	4,0100 ± 0,0712	(g/L tartaric acid)

3.2. Απόσταξη

Κατά την διαδικασία της απόσταξης καταγράφηκαν τα δεδομένα του χρόνου και της θερμοκρασίας των μερών του αποστακτήρα για το κάθε κλάσμα που λήφθηκε. Ο σκοπός της καταγραφής των δεδομένων ήταν η διατήρηση των συνθηκών απόσταξης στο ίδιο επίπεδο για κάθε διαφορετικό δείγμα.

Ο μέσος όρος των δεδομένων των αποστάξεων παρατίθεται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 3.2.1.: Δεδομένα αποστάξεων για στέμφυλα με 0% γίγαρτα

0% Γίγαρτα	Χρόνος (min)	T Υδρ/τρου (C°)	T Κώδωνα (C°)	T Ψυκτήρα (C°)
-	0 ± 0,00	97,5 ± 0,0	87,0 ± 0,0	38,6 ± 0,9
100 AP	4,0 ± 0,00	98,0 ± 0,0	87,8 ± 0,6	63,3 ± 4,7
250 KA	12,3 ± 0,5	98,7 ± 0,2	89,0 ± 0,0	79,7 ± 0,47
250 KB	19,3 ± 0,5	99,7 ± 0,2	89,8 ± 0,2	81,0 ± 0,0
700 (1)	39,0 ± 0,8	100,0 ± 0,0	91,0 ± 0,0	82,0 ± 0,0
700 (2)	60,3 ± 0,5	101,5 ± 0,7	91,7 ± 0,5	82,7 ± 0,5
700 (3)	80,0 ± 0,0	101,7 ± 0,2	92,8 ± 0,2	84,5 ± 0,4
700 (4)	97,0 ± 0,5	102,3 ± 0,2	94,0 ± 0,0	88,0 ± 0,0
700 (5)	111,0 ± 0,9	103,0 ± 0,4	95,3 ± 0,2	89,0 ± 0,0
700 (6)	123,3 ± 0,5	103,3 ± 0,5	96,1 ± 0,2	90,7 ± 0,5
700 (7)	135,0 ± 0,0	103,6 ± 0,2	97,5 ± 0,0	92,0 ± 0,0
700 (8)	147, ± 0,5	103,6 ± 0,5	98,0 ± 0,0	92,5 ± 0,0

Πίνακας 3.2.2.: Δεδομένα αποστάξεων για στέμφυλα με 6% γίγαρτα

6% Γίγαρτα	Χρόνος (min)	T Υδρ/τρου (C°)	T Κώδωνα (C°)	T Ψυκτήρα (C°)
-	0,0 ± 0,0	98,0 ± 0,0	87,7 ± 0,2	40,0 ± 0,0
100 AP	3,3 ± 0,5	98,0 ± 0,0	88,3 ± 0,2	74,3 ± 0,5
250 KA	12,0 ± 1,7	99,3 ± 0,6	89,2 ± 0,2	80,2 ± 0,2
250 KB	17,3 ± 2,0	99,8 ± 1,2	89,8 ± 0,2	81,2 ± 0,2
700 (1)	38,0 ± 4,0	100,2 ± 0,6	90,7 ± 0,2	82,0 ± 0,0
700 (2)	57,3 ± 3,4	100,7 ± 0,9	91,7 ± 0,2	83,5 ± 1,1
700 (3)	76,3 ± 3,3	101,0 ± 0,7	92,3 ± 0,2	84,3 ± 0,2
700 (4)	94,0 ± 3,0	101,3 ± 0,9	93,5 ± 0,0	86,0 ± 0,8
700 (5)	112,0 ± 2,5	102,5 ± 0,7	95,2 ± 0,2	89,0 ± 0,0
700 (6)	127,3 ± 4,0	103,2 ± 0,6	96,2 ± 0,2	91,0 ± 0,0
700 (7)	141,0 ± 3,3	103,5 ± 0,4	97,3 ± 0,2	91,8 ± 0,2
700 (8)	153,3 ± 3,4	103,7 ± 0,2	98,0 ± 0,0	92,3 ± 0,2

Πίνακας 3.2.3.: Δεδομένα αποστάξεων για στέμφυλα με 12% γίγαρτα

12% Γίγαρτα	Χρόνος (min)	T Υδρ/τρου (C°)	T Κώδωνα (C°)	T Ψυκτήρα (C°)
-	0,0 ± 0,0	97,5 ± 0,0	87,7 ± 0,5	40,0 ± 0,0
100 AP	4,0 ± 0,0	98,3 ± 0,2	88,3 ± 0,2	75,7 ± 0,5
250 KA	12,0 ± 1,2	99,2 ± 0,5	89,5 ± 0,4	80,3 ± 0,5
250 KB	19,1 ± 2,3	100,0 ± 0,4	90,2 ± 0,2	82,0 ± 0,0
700 (1)	39,1 ± 4,2	99,7 ± 0,2	90,7 ± 0,2	82,3 ± 0,2
700 (2)	59,0 ± 4,1	100,7 ± 0,9	92,0 ± 0,4	83,7 ± 0,5
700 (3)	78,3 ± 6,0	101,5 ± 0,7	92,8 ± 0,2	85,7 ± 0,5
700 (4)	96,1 ± 8,2	102,2 ± 0,6	94,0 ± 0,0	87,3 ± 0,2
700 (5)	111,3 ± 7,3	102,2 ± 0,2	94,8 ± 0,2	88,0 ± 0,0
700 (6)	128,0 ± 6,3	102,5 ± 0,4	95,8 ± 0,6	90,3 ± 0,5
700 (7)	142,0 ± 4,3	103,6 ± 0,6	97,2 ± 0,5	91,7 ± 0,5
700 (8)	155,0 ± 4,5	104,2 ± 0,5	97,8 ± 0,2	92,5 ± 0,4

Η καταγραφή των δεδομένων συνέβαλλε στην τήρηση της σταθερότητας των παραμέτρων που επηρεάζουν το απόσταγμα, στο πλαίσιο της τεχνικής απόσταξης. Με αυτό τον τρόπο υπήρξε επαναληψιμότητα τόσο στον χρόνο λήψης του κάθε κλάσματος, όσο και στη θερμοκρασία στα μέρη της συσκευής σε όλη τη διάρκεια της απόσταξης. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι σε όλες τις αποστάξεις εφαρμόστηκε η ίδια τεχνική απόσταξης, διατηρώντας σταθερό τον ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας και τον τρόπο συλλογής των κλασμάτων.

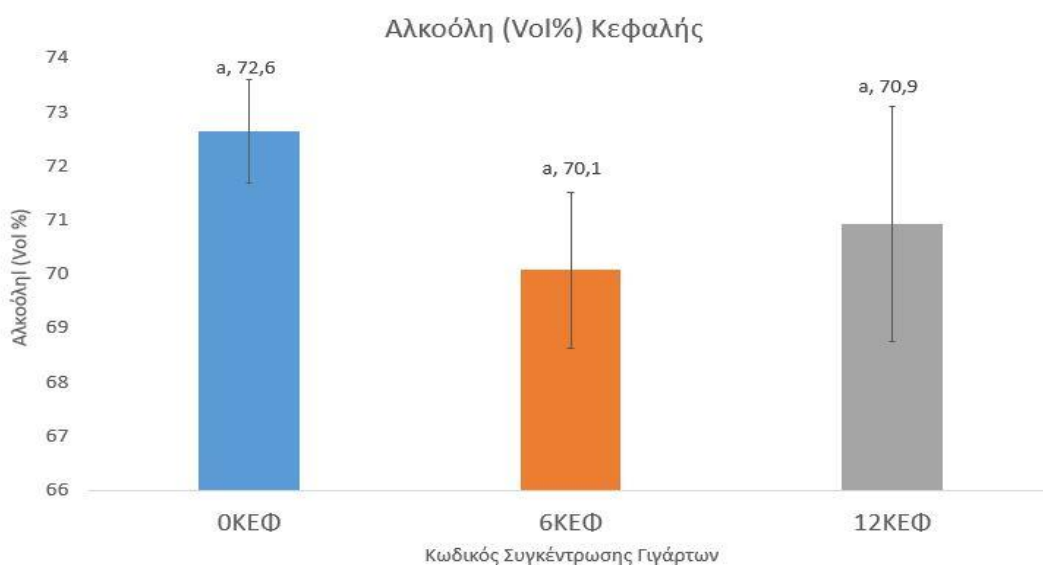
3.3. Βασικές αναλύσεις

Τα γραφήματα αποτυπώνουν τη σύγκριση των τιμών από τις βασικές αναλύσεις που διενεργήθηκαν στα αποστάγματα. Η σύγκριση γίνεται μεταξύ των ίδιων κλασμάτων, δηλαδή εξετάζονται ξεχωριστά τα κλάσματα κεφαλής, καρδιάς και ουράς με μεταβλητή παράμετρο τη συγκέντρωση των γιγάρτων στην πρώτη ύλη που εφαρμόστηκε η απόσταξη. Έτσι παρουσιάζονται σε τριάδα που αντιστοιχεί στα αποστάγματα με διαφορετική συγκέντρωση γιγάρτων στην πρώτη ύλη.

Μετά την εξαγωγή των αποτελεσμάτων ακολούθησε στατιστική ανάλυση για την αξιολόγηση, τη σύγκριση και την ερμηνεία τους. Εφαρμόστηκε One Way Anova - Tukey με χρήση του προγράμματος JMP της SAS Institute Inc. Στο κάθε γράφημα παρουσιάζεται η τιμή της μέτρησης που διενεργήθηκε, η στατιστική διαφορά με λατινικούς χαρακτήρες (a, b, ab) δίπλα στην τιμή και ο κωδικός του δείγματος. Ο κωδικός περιέχει τον αριθμό που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των γιγάρτων στην πρώτη ύλη (0, 6, 12 %) και το κλάσμα της κεφαλής (ΚΕΦ), της καρδιάς (ΚΑΡ) και της ουράς αντίστοιχα (ΟΥΡ).

3.3.1. Αλκοολικός τίτλος

Στα γραφήματα 3.3.1.1-3 φαίνεται ο αλκοολικός τίτλος των κλασμάτων που επιλέχθηκαν για ανάλυση.

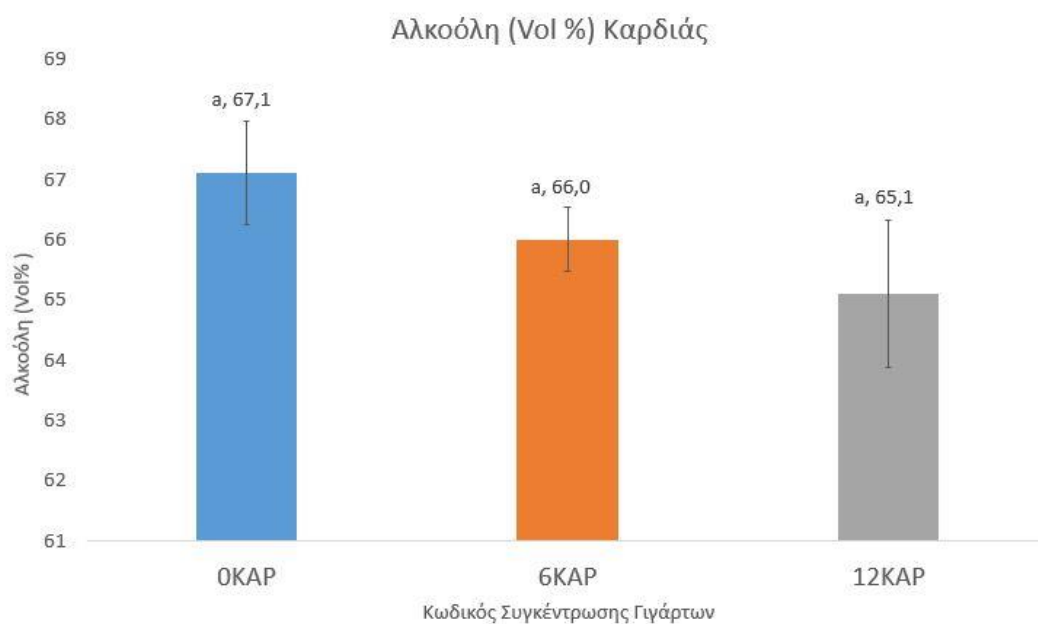


Γράφημα 3.3.1.1.: Αλκοολικός τίτλος (vol%) κεφαλής

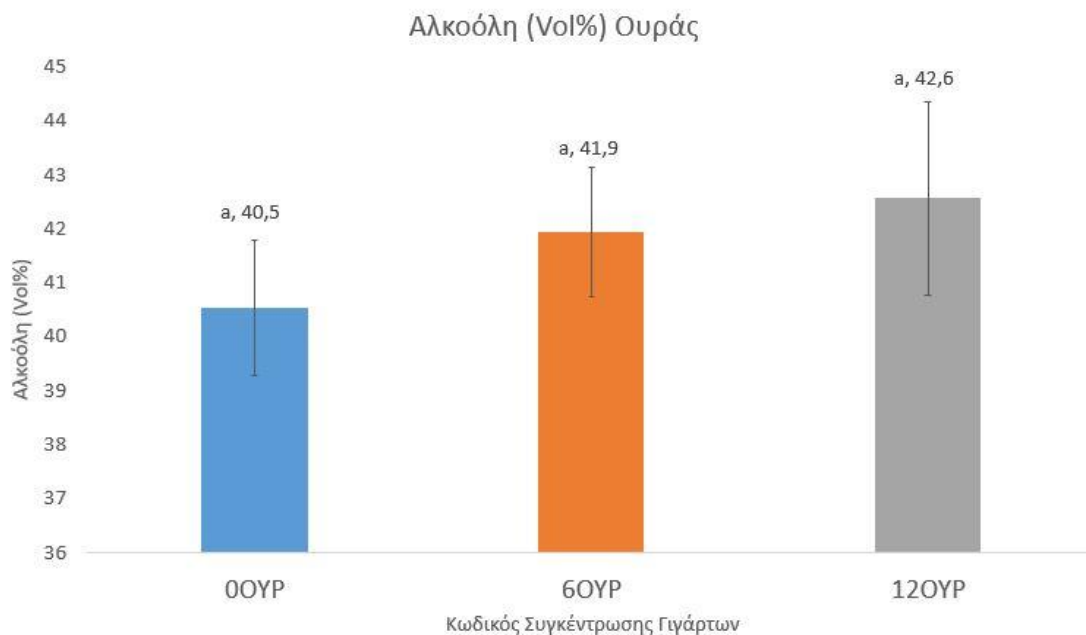
Στο κλάσμα της κεφαλής ο αλκοολικός τίτλος κυμαίνεται από 70% vol έως και 72,6% vol. Το απόσταγμα στεμφύλων χωρίς γίγαρτα έχει σχετικά υψηλότερο αλκοολικό τίτλο και παρουσιάζει μικρότερη τυπική απόκλιση, ενώ τα αποστάγματα στεμφύλων με γίγαρτα έχουν μικρότερο αλκοολικό τίτλο και παρουσιάζουν μεγαλύτερη τυπική απόκλιση. Παρά τις μικρές διαφορές, ο αλκοολικός τίτλος είναι στο ίδιο επίπεδο και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ.

Στο κλάσμα της καρδιάς ο αλκοολικός τίτλος κυμαίνεται από 65,1% vol έως και 67,1% vol. Το απόσταγμα στεμφύλων χωρίς γίγαρτα έχει σχετικά υψηλότερο αλκοολικό τίτλο, ενώ τα αποστάγματα στεμφύλων με γίγαρτα έχουν χαμηλότερο αλκοολικό τίτλο. Φαίνεται μια τάση για μείωση του αλκοολικού τίτλου όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα, με το 12ΚΑΡ να εμφανίζει μεγαλύτερη τυπική απόκλιση από τα άλλα δύο. Παρά τις μικρές

διαφορές, ο αλκοολικός τίτλος είναι στο ίδιο επίπεδο και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΑΡ, 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ.



Γράφημα 3.3.1.2.: Αλκοολικός τίτλος (vol%) καρδιάς



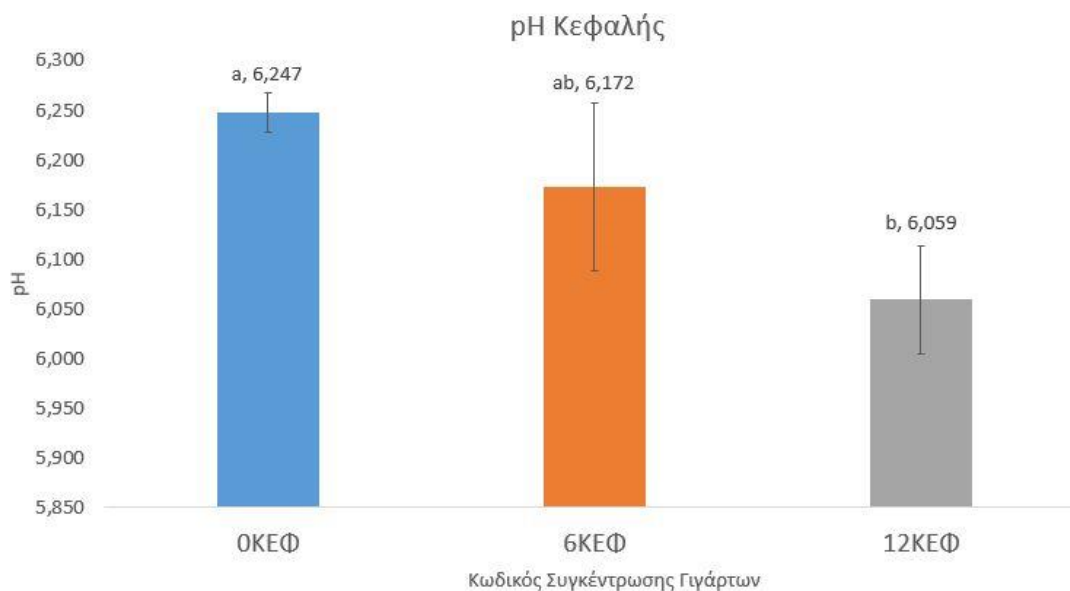
Γράφημα 3.3.1.3.: Αλκοολικός τίτλος (vol%) ουράς

Στο κλάσμα της ουράς ο αλκοολικός τίτλος κυμαίνεται από 40,5% vol έως και 42,6% vol. Αντίθετα από τον αλκοολικό τίτλο της κεφαλής και της καρδιάς, στην ουρά φαίνεται μια τάση για αύξηση του αλκοολικού τίτλου όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα.. Παρά τις διαφορές και την αυξητική τάση του αλκοολικού τίτλου στο απόσταγμα

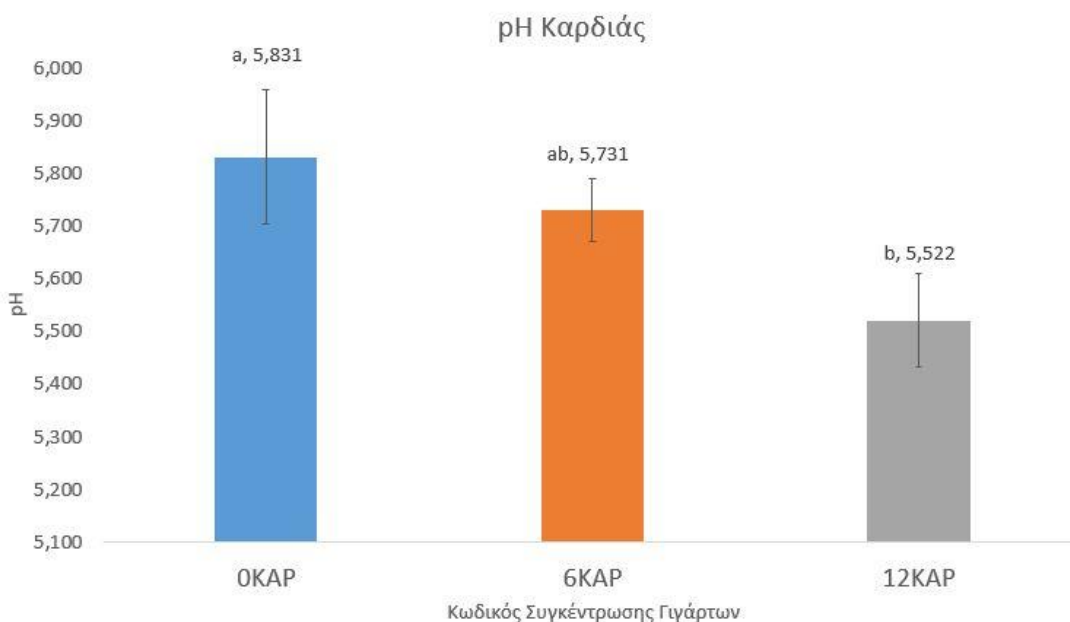
από στέμφυλα με γιγάρτα, εκείνος βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΟΥΡ, 6ΟΥΡ και 12ΟΥΡ.

3.3.2. Ενεργή οξύτητα (pH)

Στα γραφήματα 3.3.2.1-3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης ενεργούς οξύτητας (pH).



Γράφημα 3.3.2.1.: pH κεφαλής

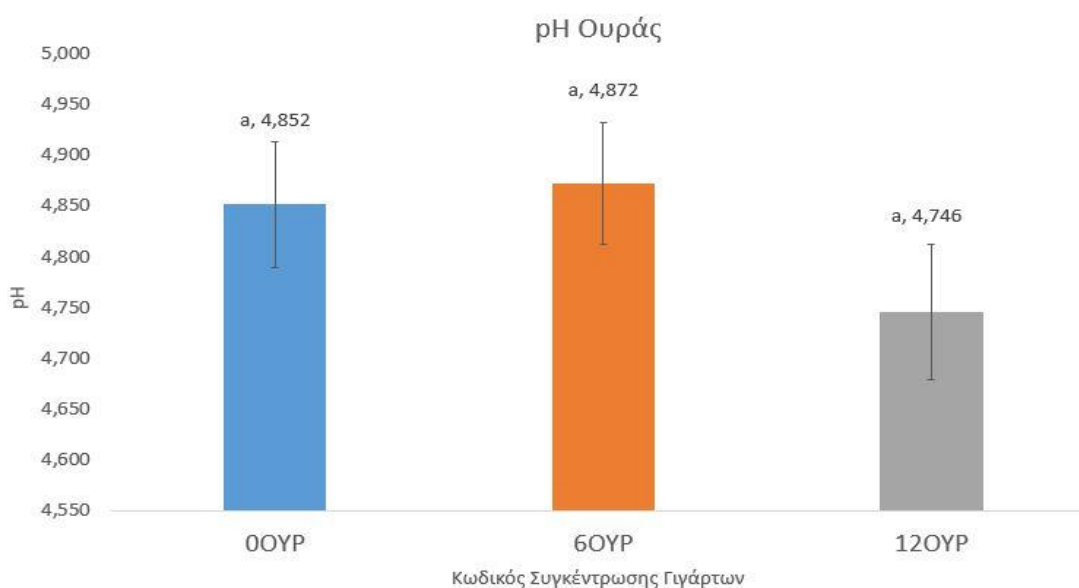


Γράφημα 3.3.2.2.: pH καρδιάς

Στο κλάσμα της κεφαλής το pH των αποσταγμάτων κυμαίνεται από 6,059 έως 6,247, με τα 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ να εμφανίζουν μεγαλύτερη τυπική απόκλιση. Παρουσιάζεται τάση μείωσης του pH με την αύξηση της συγκέντρωσης των γιγάρτων στα στέμφυλα. Μεταξύ των 0ΚΕΦ και

6ΚΕΦ δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά. Επίσης μεταξύ των 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά. Η μόνη στατιστικά σημαντική διαφορά που υπάρχει είναι μεταξύ των 0ΚΕΦ και 12ΚΕΦ, με διαφορά περίπου 0,2 βαθμών της κλίμακας pH.

Στο κλάσμα της καρδιάς το pH των αποσταγμάτων κυμαίνεται από 5,522 έως 5,831, με τα 0ΚΑΡ και 12ΚΑΡ να εμφανίζουν μεγαλύτερη τυπική απόκλιση. Παρουσιάζεται τάση μείωσης του pH με την αύξηση της συγκέντρωσης των γιγάρτων στα στέμφυλα. Μεταξύ των 0ΚΑΡ και 6ΚΑΡ δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά. Επίσης μεταξύ των 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά. Η μόνη στατιστικά σημαντική διαφορά που υπάρχει είναι μεταξύ των 0ΚΑΡ και 12ΚΑΡ με διαφορά περίπου 0,3 βαθμών της κλίμακας pH.

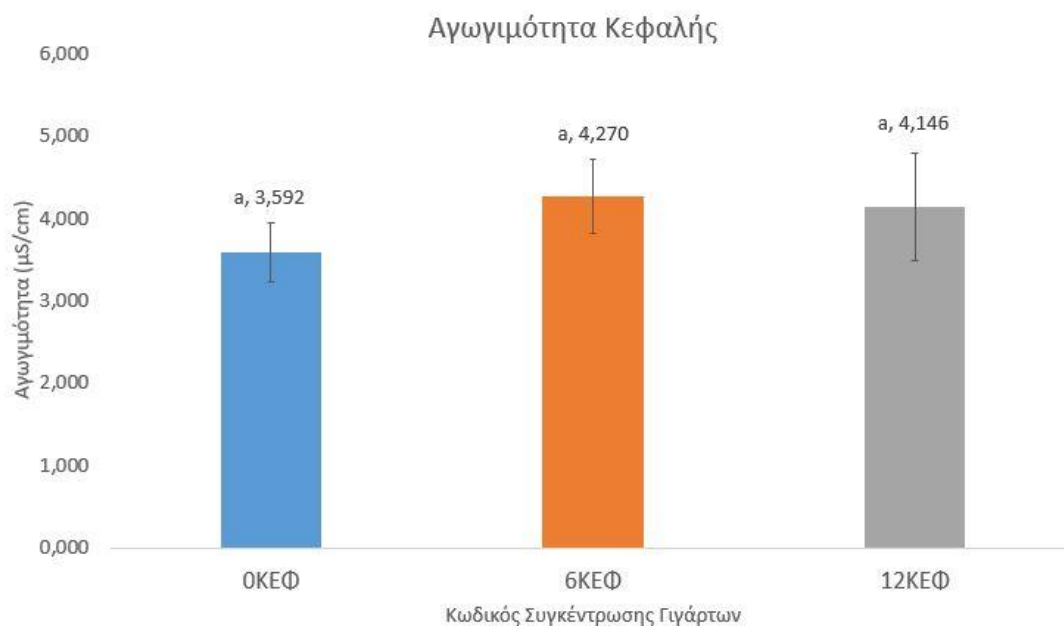


Γράφημα 3.3.2.3.: pH ουράς

Στο κλάσμα της ουράς το pH των αποσταγμάτων κυμαίνεται από 4,746 έως 4,872, με όλα τα αποστάγματα να εμφανίζουν μεγάλη τυπική απόκλιση. Τα 0OYP και 6OYP έχουν υψηλότερο pH και δεν φαίνεται να υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ τους, ενώ το 12OYP έχει χαμηλότερο pH. Όπως και στα κλάσματα της κεφαλής και της καρδιάς, έτσι και στην ουρά φαίνεται πως η παρουσία γιγάρτων συσχετίζεται με την μείωση του pH, αλλά εδώ δεν είναι ξεκάθαρο λόγω της σύγκρισης των 0OYP και 6OYP. Παρά τις μικρές διαφορές, στο pH των αποσταγμάτων δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

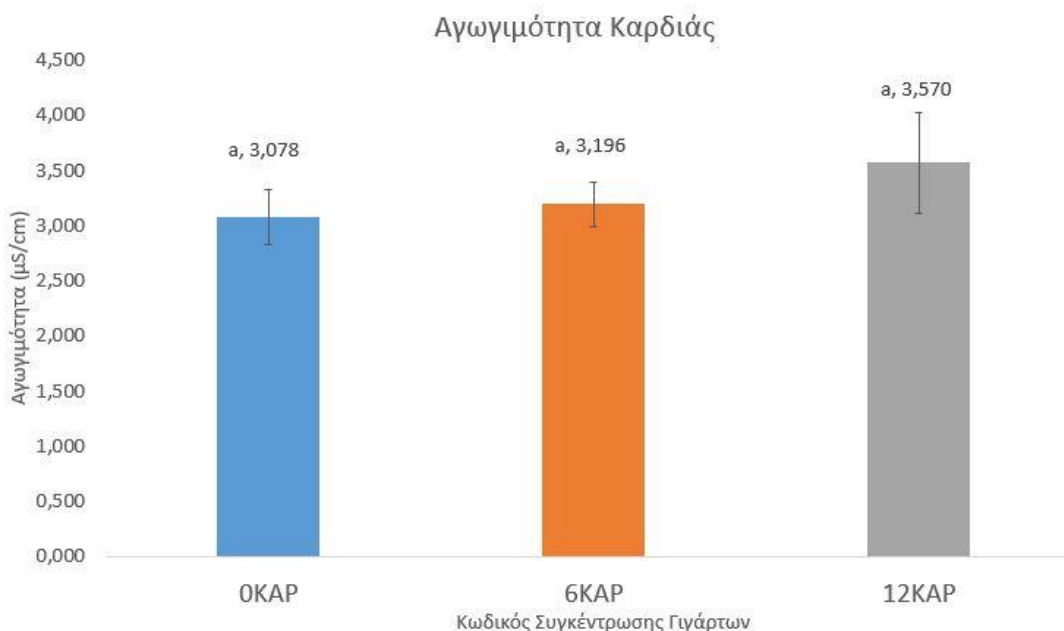
3.3.3. Αγωγιμότητα

Αντίστοιχα, στα γραφήματα 3.3.3.1-3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις αγωγιμότητας.



Γράφημα 3.3.3.1.: Αγωγιμότητα κεφαλής

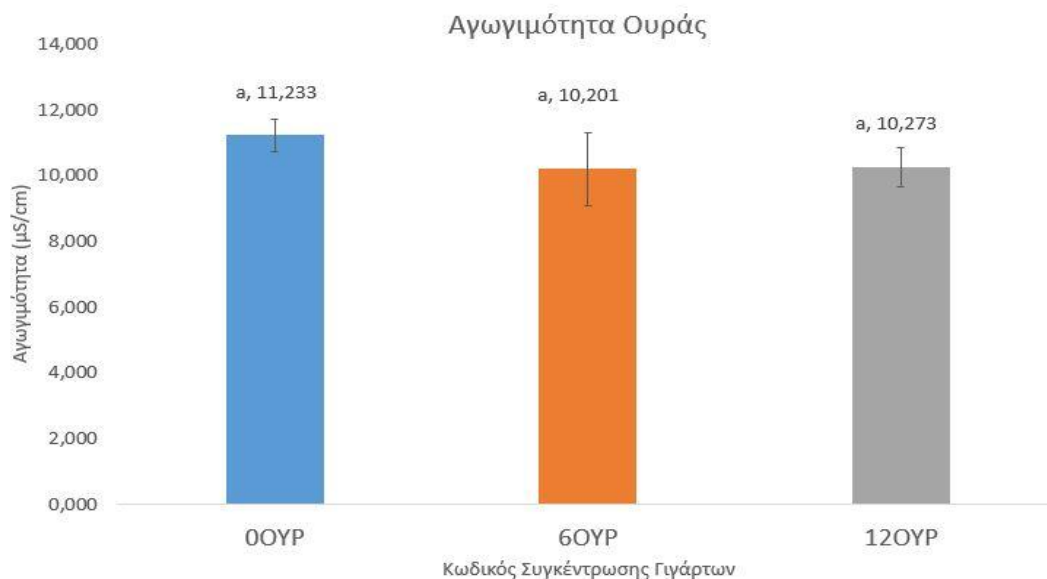
Στο κλάσμα της κεφαλής η αγωγιμότητα των αποσταγμάτων κυμαίνεται από 3,592 έως 4,270. Το 0KEΦ έχει χαμηλότερη αγωγιμότητα ενώ παρουσιάζεται αύξηση της αγωγιμότητας στα 6KEΦ και 12KEΦ. Τα 6KEΦ και 12KEΦ λαμβάνουν πολύ κοντινές τιμές και η τυπική τους απόκλιση είναι επίσης παρόμοια. Παρά την μικρή μεταβολή των τιμών αγωγιμότητας, δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KEΦ, 6KEΦ και 12KEΦ.



Γράφημα 3.3.3.2.: Αγωγιμότητα καρδιάς

Στο κλάσμα της καρδιάς η αγωγιμότητα των αποσταγμάτων κυμαίνεται από 3,078 έως 3,570. Παρουσιάζεται τάση αύξησης της αγωγιμότητας με την αύξηση της περιεκτικότητας των γιγάρτων στα στέμφυλα. Το 0KAP έχει χαμηλότερη αγωγιμότητα ενώ παρουσιάζεται

αύξηση της αγωγιμότητας στα 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ, με το 12ΚΑΡ να εμφανίζει μεγαλύτερη τυπική απόκλιση. Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΑΡ, 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ.



Γράφημα 3.3.3.3.: Αγωγιμότητα ουράς

Στο κλάσμα της ουράς η αγωγιμότητα των αποσταγμάτων κυμαίνεται από 10,273 έως 11,233. Παρουσιάζεται μικρή μείωση της αγωγιμότητας με την αύξηση της περιεκτικότητας των γιγάρτων στα στέμφυλα. Το 0OYP έχει υψηλότερη αγωγιμότητα ενώ παρουσιάζεται μείωση της αγωγιμότητας στα 6OYP και 12OYP, τα οποία έχουν παρόμοιες τιμές, με το 6OYP να εμφανίζει μεγαλύτερη τυπική απόκλιση. Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

3.4. Ανάλυση πτητικών συστατικών

Τα γραφήματα που ακολουθούν αποτυπώνουν τη σύγκριση της συγκέντρωσης των πτητικών συστατικών στα κλάσματα μελέτης όπως προέκυψε από την αέρια χρωματογραφία με ανίχνευση φασματομετρίας μάζας. Η σύγκριση γίνεται μεταξύ των ίδιων κλασμάτων, δηλαδή εξετάζονται ξεχωριστά τα κλάσματα κεφαλής, καρδιάς και ουράς, με μεταβλητή παράμετρο τη συγκέντρωση των γιγάρτων στην πρώτη ύλη που εφαρμόστηκε η απόσταξη. Έτσι παρουσιάζεται μια τριάδα που αντιστοιχεί στα αποστάγματα με διαφορετική συγκέντρωση γιγάρτων στην πρώτη ύλη.

Μετά την εξαγωγή των αποτελεσμάτων ακολούθησε στατιστική ανάλυση για την αξιολόγηση, τη σύγκριση και την ερμηνεία τους. Εφαρμόστηκε One Way Anova - Tukey με χρήση του προγράμματος JMP της SAS Institute Inc. Στο κάθε γράφημα παρουσιάζεται η πτητική ένωση και η συγκέντρωσή της (mg/L), η στατιστική διαφορά με λατινικούς

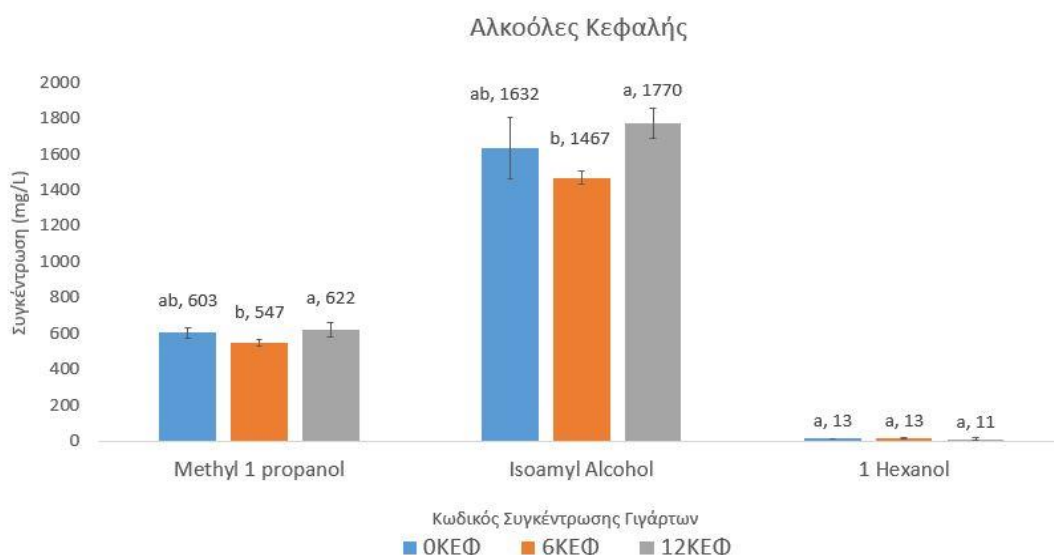
χαρακτήρες (a, b, ab) δίπλα στην τιμή και ο κωδικός του δείγματος. Ο κωδικός περιέχει τον αριθμό που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των γιγάρτων στην πρώτη ύλη (0, 6, 12 %) και το κλάσμα της κεφαλής (ΚΕΦ), της καρδιάς (ΚΑΡ) και της ουράς αντίστοιχα (ΟΥΡ).

3.4.1. Αλκοόλες

Η συμμετοχή των αλκοολών στον οργανοληπτικό χαρακτήρα σχετίζεται κυρίως με την ένταση και δευτερευόντως με την ποιότητα του. Η επίδραση των συγκεκριμένων πτητικών συστατικών εξαρτάται από την ποσότητα τους στο απόσταγμα κι έτσι καθορίζεται ο θετικός ή αρνητικός αντίκτυπος τους. Γενικά, οι αμυλικές αλκοόλες θεωρείται πως δεν έχουν ευνοϊκή επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Η 1-Hexanol που προέρχεται από το σταφύλι, ευθύνεται για τη χαρακτηριστική χορτώδη οσμή και γεύση.

Όταν η συγκέντρωση των αλκοολών λαμβάνει σχετικά χαμηλές τιμές, έως 300mg/L, υπάρχει θετική συνεισφορά στο άρωμα. Αντιθέτως όταν περιέχονται σε ποσότητες μεγαλύτερες από 500-600 mg/L η επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά θεωρείται αρνητική. Αποτελεί εξαίρεση η Phenylethanol που συναντάται σε χαμηλότερη συγκέντρωση, και φαίνεται πως έχει σαφή θετική επίδραση στο αρωματικό δυναμικό, με οσμή λουλουδιών (Σουφλερός, 2000, Παλιογιάννη, 2007).

Αναφορικά με τα ανωτέρω, η ανίχνευση των κύριων αλκοολών στα εκχυλίσματα των κλασμάτων κεφαλής που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στο γράφημα 3.4.1.1.



Γράφημα 3.4.1.1.: Αλκοόλες κεφαλής

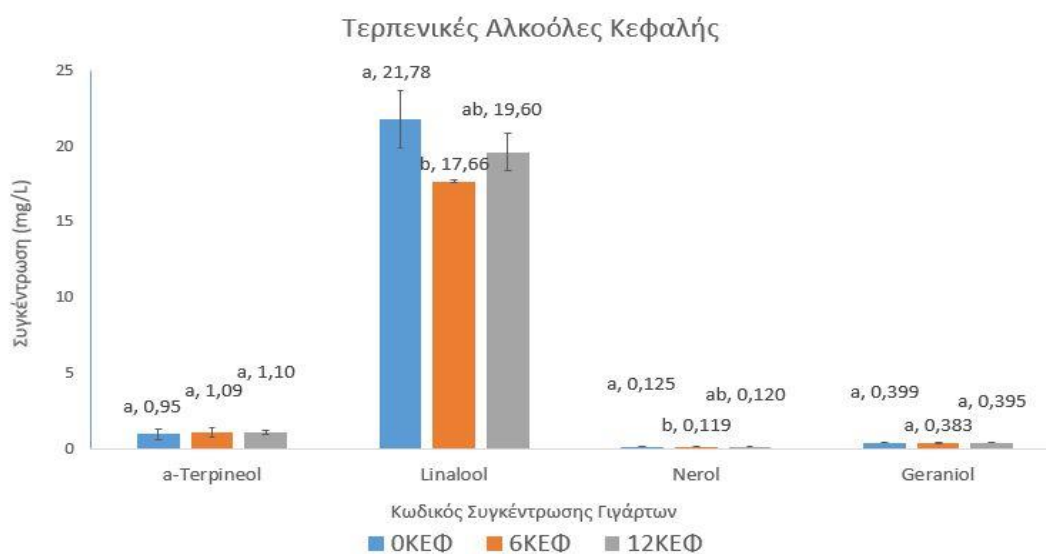
Στο κλάσμα της κεφαλής ανιχνεύθηκαν οι 2-Methyl-1-Propanol, Isoamyl Alcohol και 1-Hexanol. Η συγκέντρωση της 2-Methyl-1-propanol είναι υψηλότερη στο 0ΚΕΦ, μειώνεται στο 6ΚΕΦ, αλλά τελικά στο 12ΚΕΦ είναι υψηλότερη ακόμη κι από εκείνη του 0ΚΕΦ. Φαίνεται

ότι το 0ΚΕΦ δεν διαφέρει στατιστικά από τα 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ, ενώ υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ.

Η συγκέντρωση της Isoamyl alcohol εμφανίζει την ίδια τάση, καθώς είναι υψηλότερη στο 0ΚΕΦ, μειώνεται στο 6ΚΕΦ και αυξάνεται στο 12ΚΕΦ ξεπερνώντας τη συγκέντρωση στα άλλα δύο αποστάγματα. Η στατιστική διαφορά και πάλι υπάρχει μεταξύ των 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ, με το 0ΚΕΦ να μην διαφέρει στατιστικά από τα άλλα δύο αποστάγματα.

Η συγκέντρωση της 1-Hexanol στα 0ΚΕΦ και 6ΚΕΦ είναι ακριβώς η ίδια, ενώ φαίνεται να μειώνεται στο 12ΚΕΦ. Παρά τη μεταβολή της, δεν παρουσιάζεται καμία στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ.

Μία επιπλέον κατηγορία που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι αυτή των τερπενικών αλκοολών. Σε αυτή ανήκουν συστατικά όπως Geraniol, Nerol, Linalool και η Terpineol. Πρόκειται για χαρακτηριστικές ποικιλιακές ενώσεις, που εντοπίζονται σε μοσχάτες ποικιλίες και σχετίζονται με θετικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Η παρουσία τους προσδίδει άρωμα φρούτων, λουλουδιών και βοτάνων (Williams, 1981). Η παρουσία αυτών των συστατικών στα κλάσματα της κεφαλής παρουσιάζεται στο γράφημα 3.4.1.2.



Γράφημα 3.4.1.2.: Τερπενικές αλκοόλες κεφαλής

Στο κλάσμα της κεφαλής ανιχνεύθηκαν οι a-Terpineol, Linalool, Nerol και Geraniol.

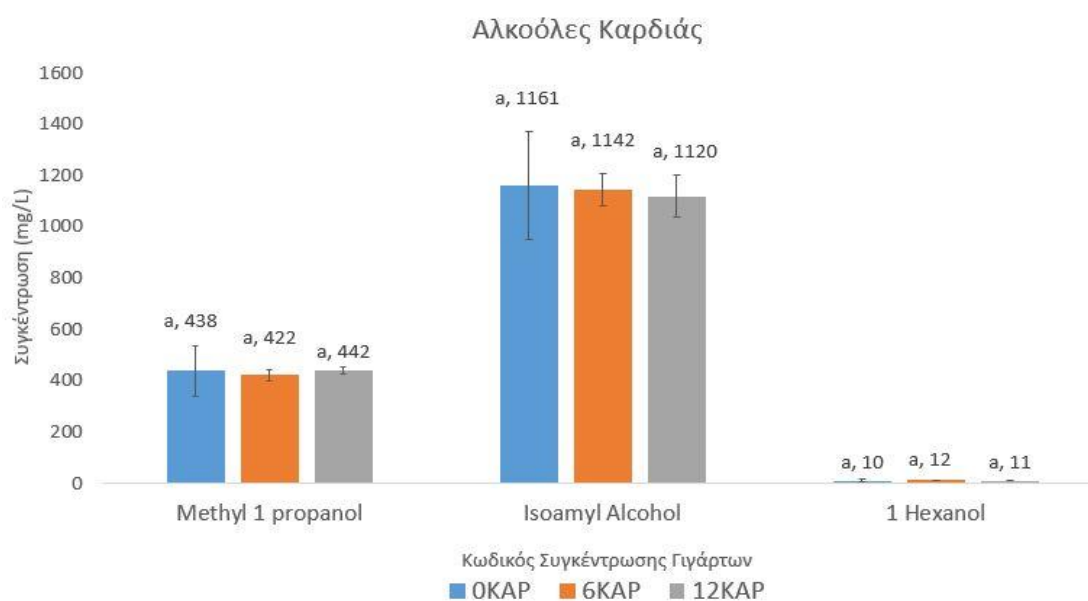
Η συγκέντρωση της a-Terpineol παρουσιάζει αριθμητικά μια μικρή αυξητική τάση ανάλογη με τη συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Η συγκέντρωσή της στα 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ είναι σχεδόν ίδια. Παρά την αυξητική της τάση, δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ.

Η συγκέντρωση της Linalool είναι υψηλότερη στο 0ΚΕΦ, μειώνεται στο 6ΚΕΦ και αυξάνεται ξανά στο 12ΚΕΦ. Τα 0ΚΕΦ και 12ΚΕΦ εμφανίζουν μεγαλύτερη τοπική απόκλιση,

αλλά η διαφορά της συγκέντρωσης μεταξύ των αποσταγμάτων είναι εμφανής στο διάγραμμα. Το 0ΚΕΦ διαφέρει στατιστικά από το 6ΚΕΦ ενώ το 12ΚΕΦ δεν διαφέρει από τα άλλα δύο αποστάγματα.

Η συγκέντρωση της Nerol είναι πολύ μικρότερη αναλογικά, αλλά από τις τιμές της φαίνεται πως κυμαίνεται στο ίδιο επίπεδο μεταξύ των αποσταγμάτων. επίσης, είναι υψηλότερη στο 0ΚΕΦ, μειώνεται στο 6ΚΕΦ και αυξάνεται στο 12ΚΕΦ. Στατιστική διαφορά υπάρχει μόνο μεταξύ του 0ΚΕΦ και 6ΚΕΦ.

Η συγκέντρωση της Geraniol λαμβάνει αντίστοιχες τιμές μεταξύ των τριών αποσταγμάτων και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ.



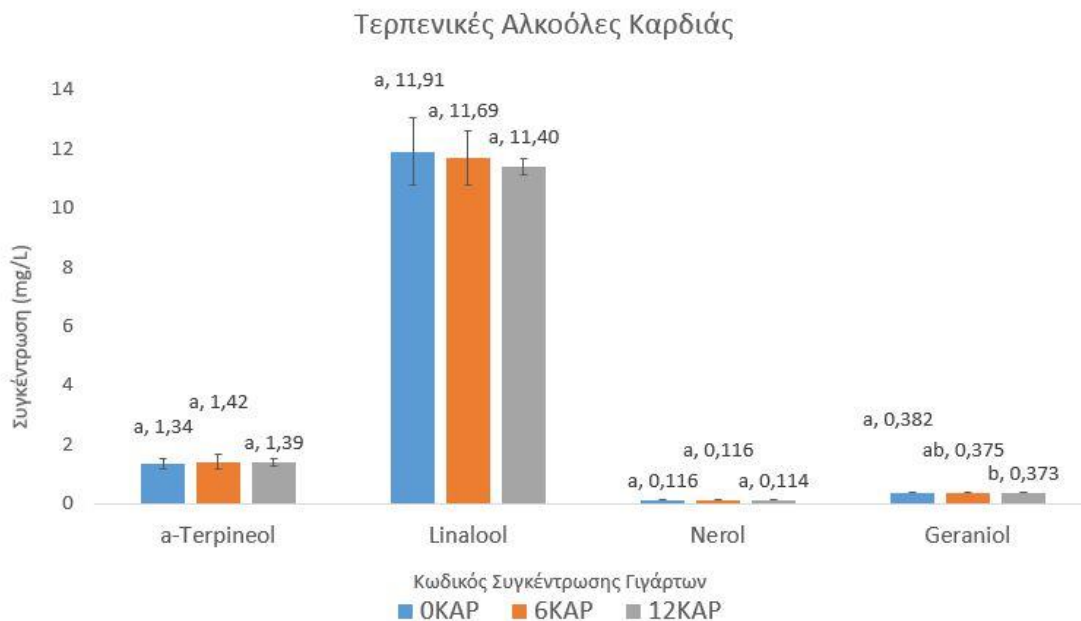
Γράφημα 3.4.1.3.: Αλκοόλες καρδιάς

Στα γραφήματα 3.4.1.3 και 4 παρουσιάζονται αντίστοιχα οι αλκοόλες και οι τερπενικές αλκοόλες των κλασμάτων της καρδιάς.

Ως προς τις αλκοόλες ανιχνεύθηκαν οι 2-Methyl-1-Propanol, Isoamyl Alcohol και 1-Hexanol. Η συγκέντρωση της 2-Methyl-1-propanol είναι υψηλότερη στο 0ΚΑΡ, μειώνεται στο 6ΚΑΡ και αυξάνεται στο 12ΚΑΡ. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί η μεγαλύτερη τυπική απόκλιση που παρουσιάζει η συγκέντρωση της ένωσης στο 0ΚΑΡ. Παρά την αυξομείωση η συγκέντρωση της αλκοόλης είναι σταθερή μεταξύ των αποσταγμάτων και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΑΡ, 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ.

Η συγκέντρωση της Isoamyl Alcohol παρουσιάζει μικρή πτωτική τάση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Η τυπική απόκλιση στο 0ΚΑΡ είναι μεγαλύτερη και φαίνεται ότι η συγκέντρωση σε όλα τα αποστάγματα είναι στο ίδιο επίπεδο. Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΑΡ, 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ.

Η συγκέντρωση της 1-Hexanol είναι σχεδόν ίδια και στα τρία αποστάγματα, χωρίς να εμφανίζεται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΑΡ, 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ.



Γράφημα 3.4.1.4.: Τερπενικές αλκοόλες καρδιάς

Ως προς τις τερπενικές αλκοόλες, στο κλάσμα της καρδιάς ανιχνεύθηκαν οι a-Terpineol, Linalool, Nerol και Geraniol.

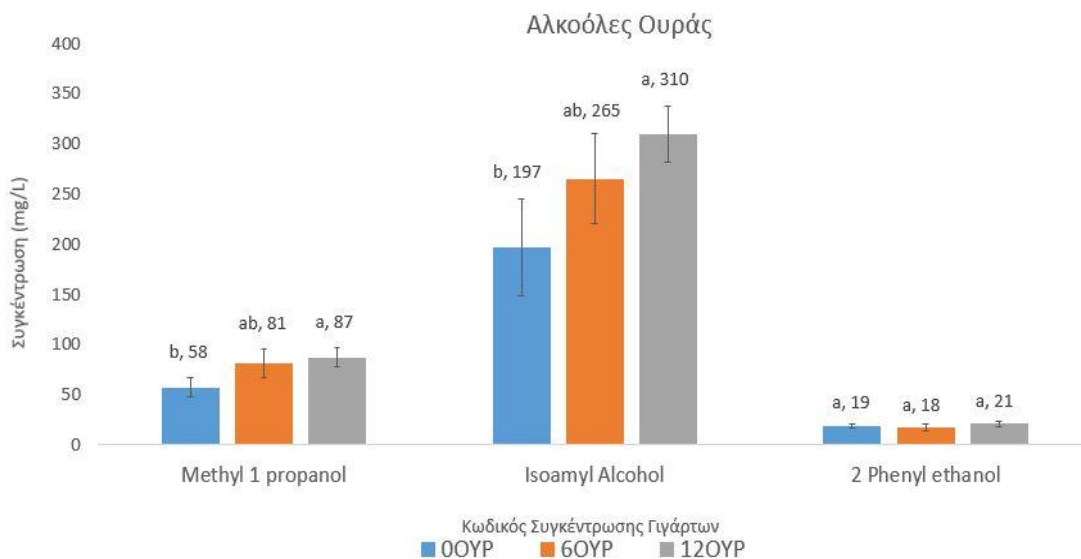
Η συγκέντρωση της a-Terpineol φαίνεται σταθερή και στα τρία αποστάγματα καθώς η διαφορά μεταξύ τους είναι ιδιαίτερα μικρή. Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KAP, 6KAP και 12KAP.

Η συγκέντρωση της Linalool παρουσιάζει μια μικρή πτωτική τάση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα, με τα 0KAP και 6KAP να έχουν μεγαλύτερη τυπική απόκλιση στη συγκέντρωση του συστατικού. Η συγκέντρωση της αλκοόλης στα αποστάγματα φαίνεται σταθερή και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KAP, 6KAP και 12KAP.

Η συγκέντρωση της Nerol φαίνεται σταθερή και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KAP, 6KAP και 12KAP.

Η συγκέντρωση της Geraniol παρουσιάζει αριθμητικά μια μικρή πτωτική τάση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Μεταξύ του 0KAP και του 6KAP δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά, όπως επίσης και μεταξύ των 6KAP και 12KAP. Η μόνη στατιστικά σημαντική διαφορά εντοπίζεται μεταξύ του 0KAP και 12KAP.

Τέλος, στα κλάσματα της ουράς ανιχνεύθηκαν οι αντίστοιχες ενώσεις και οι συγκεντρώσεις τους φαίνονται στα γραφήματα 3.4.1.5 για τις αλκοόλες και 3.4.1.6 για τις τερπενικές αλκοόλες.



Γράφημα 3.4.1.5.: Αλκοόλες ουράς

Στο κλάσμα της ουράς ανιχνεύθηκαν οι 2-Methyl-1-Propanol, Isoamyl Alcohol και η 2-Phenyl ethanol.

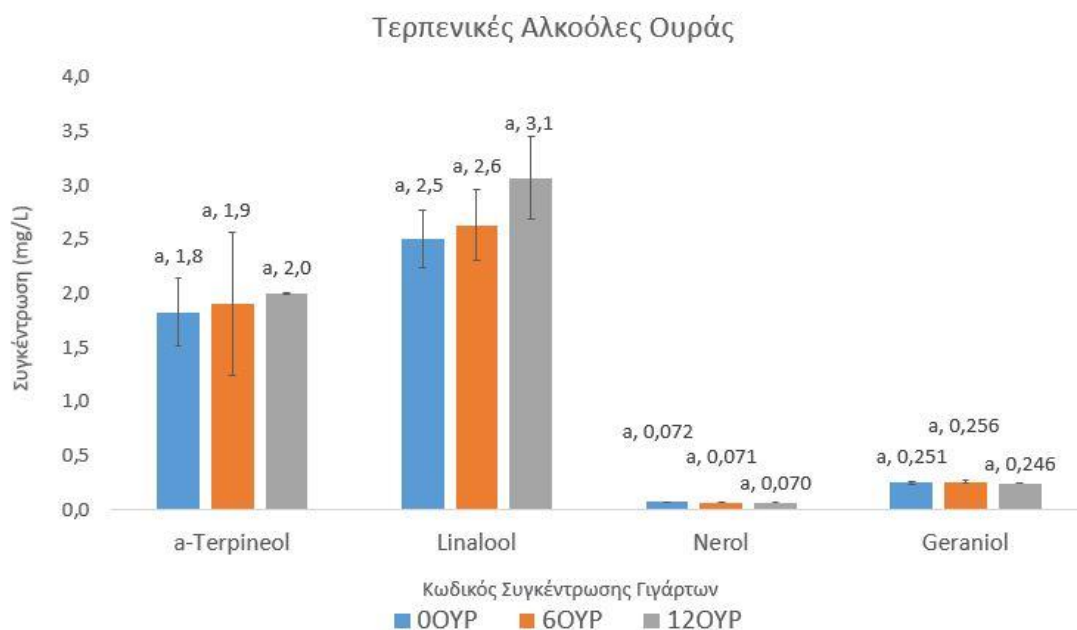
Η συγκέντρωση της 2-Methyl-1-propanol παρουσιάζει αύξηση ανάλογη με την αύξηση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP και 6OYP, όπως και μεταξύ των 6OYP και 12OYP. Αυτό ίσως επηρεάζεται κι από την μεγαλύτερη αναλογικά τυπική απόκλιση του 6OYP. Υπάρχει όμως στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP και 12OYP.

Η συγκέντρωση της Isoamyl Alcohol παρουσιάζει αυξητική τάση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Φαίνεται να υπάρχει σχετικά μεγάλη τυπική απόκλιση αλλά η διαφορά της συγκέντρωσης στο απόσταγμα είναι εμφανής. Το 0OYP δεν διαφέρει στατιστικά από το 6OYP, και το 6OYP δεν διαφέρει στατιστικά από το 12OYP. Υπάρχει όμως στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ του 0OYP και 12OYP.

Η συγκέντρωση της 2-Phenyl ethanol είναι σταθερή για τα τρία αποστάγματα, χωρίς να φαίνονται ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους. Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

Όσο αφορά στις τερπενικές αλκοόλες, στο κλάσμα της ουράς ανιχνεύθηκαν οι a-Terpineol, Linalool, Nerol και Geraniol.

Η συγκέντρωση της a-Terpineol παρουσιάζει μικρή αυξητική τάση κατά την αύξηση της συγκέντρωσης των γιγάρτων στα στέμφυλα. Παρατηρείται ότι υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη τυπική απόκλιση στο 6OYP, η οποία ενδέχεται να επηρεάζει τη σύγκριση. Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.



Γράφημα 3.4.1.6.: Τερπενικές αλκοόλες ουράς

Η συγκέντρωση της Linalool παρουσιάζει αυξητική τάση ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης των γιγάρτων στα στέμφυλα. Παρά την αύξηση της συγκέντρωσης στο 6OYP και κυρίως στο 12OYP, η τυπική απόκλιση είναι αυξημένη και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

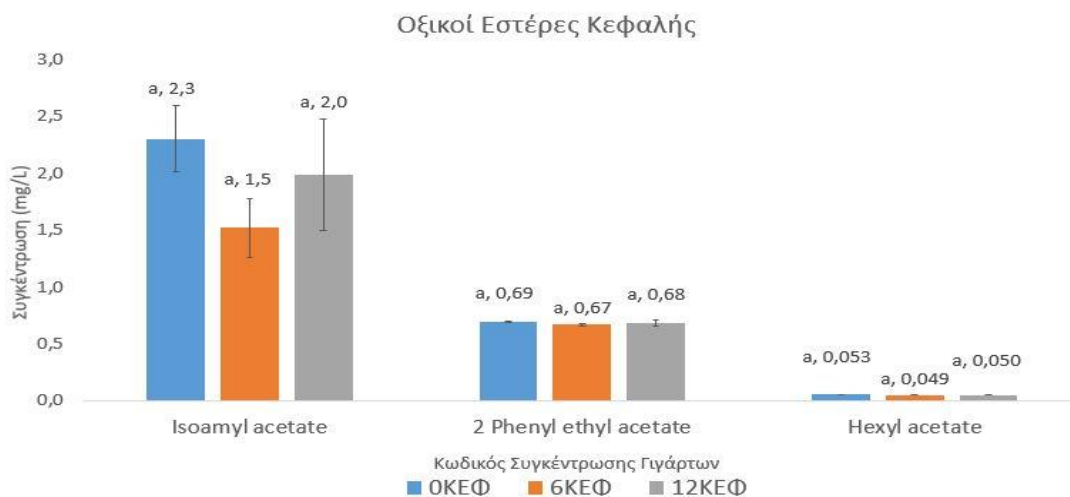
Η συγκέντρωση της Nerol φαίνεται σταθερή και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

Η συγκέντρωση της Geraniol φαίνεται επίσης σταθερή με μία μικρή αριθμητική μείωση στο 12OYP. Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

3.4.2. Εστέρες

Η κατηγορία των εστέρων συμμετέχει σημαντικά στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων και οι οξικοί εστέρες παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς προσδίδουν ευχάριστο άρωμα φρούτων και λουλουδιών. Πιο συγκεκριμένα οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων διαθέτουν οσμή μελιού και λευκών ανθών, ενώ οι οξικοί εστέρες των ανώτερων αλκοολών διαθέτουν οσμή μήλου και μπανάνας (Ribereau-Gayon, 2006).

Οι εστέρες που ανιχνεύθηκαν στα εκχυλίσματα των κλασμάτων κεφαλής φαίνονται στα γραφήματα 3.4.2.1 (οξικοί), 3.4.2.2 (βουτυρικοί) και 3.4.2.3 (αιθυλικοί).



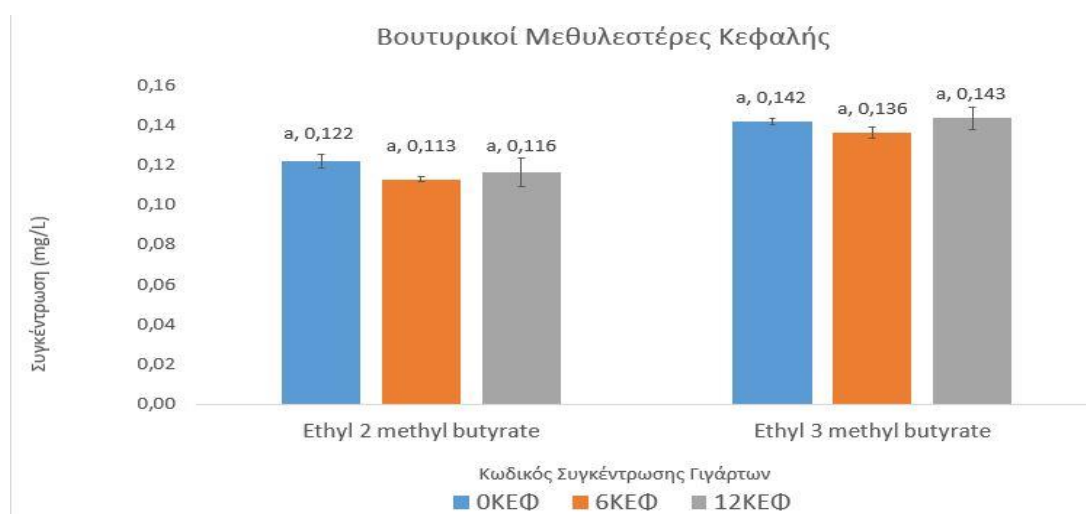
Γράφημα 3.4.2.1.: Οξικοί εστέρες κεφαλής

Από άποψη οξικών εστέρων, στο κλάσμα της κεφαλής ανιχνεύθηκαν οι Isoamyl acetate, 2-Phenyl ethyl acetate και Hexyl acetate.

Η συγκέντρωση του Isoamyl acetate φαίνεται να είναι υψηλότερη στο 0ΚΕΦ, να μειώνεται στο 6ΚΕΦ και να αυξάνεται ξανά στο 12ΚΕΦ. Παρά την αυξομείωση, η τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης είναι σχετικά μεγάλη σε όλα τα αποσταγμάτα και φαίνεται ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ.

Η συγκέντρωση του 2-Phenyl ethyl acetate φαίνεται σταθερή μεταξύ των τριών αποσταγμάτων και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ.

Η συγκέντρωση του Hexyl acetate φαίνεται σταθερή μεταξύ των τριών αποσταγμάτων και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ.

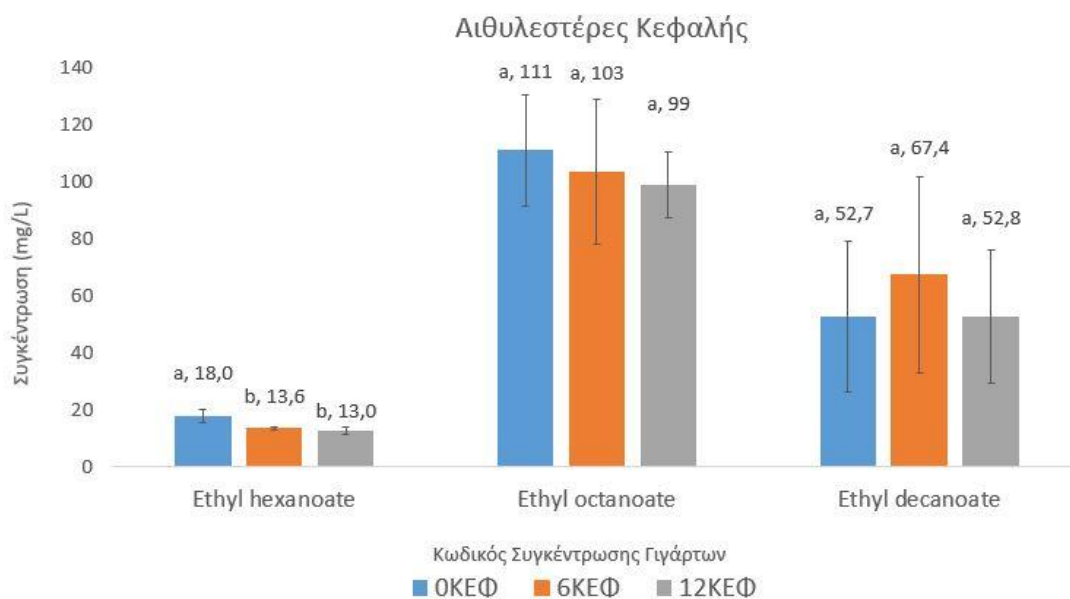


Γράφημα 3.4.2.2.: Βουτυρικοί μεθυλεστέρες κεφαλής

Αντίστοιχα, στο κλάσμα της κεφαλής ανιχνεύθηκαν οι βουτυρικοί Ethyl-2-methyl butyrate και Ethyl-3-methyl butyrate.

Η συγκέντρωση του Ethyl-2-methyl butyrate είναι σταθερή και στα τρία αποστάγματα και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ.

Η συγκέντρωση του Ethyl-3-methyl butyrate είναι σταθερή και στα τρία αποστάγματα και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ.



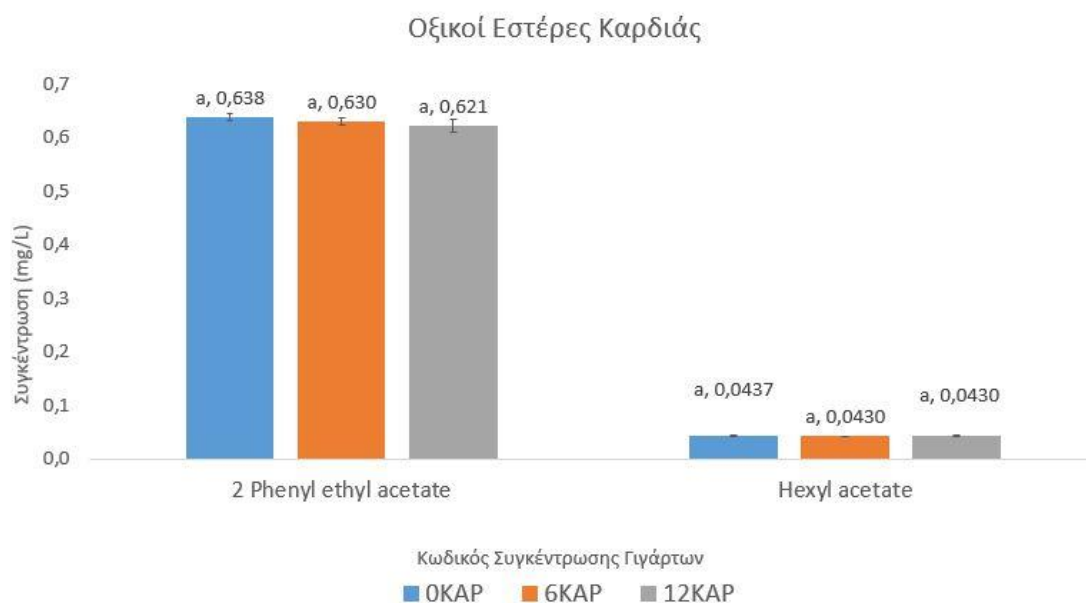
Γράφημα 3.4.2.3.: Αιθυλεστέρες κεφαλής

Οι αιθυλεστέρες που ανιχνεύθηκαν στο κλάσμα της κεφαλής ήταν οι Ethyl hexanoate, Ethyl octanoate και Ethyl decanoate.

Η συγκέντρωση του Ethyl hexanoate παρουσιάζει μείωση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Το 0ΚΕΦ έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση του εστέρα και διαφέρει στατιστικά από το 6ΚΕΦ και το 12ΚΕΦ. Τα 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ δεν διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Η συγκέντρωση του Ethyl octanoate παρουσιάζει μικρή μείωση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων. Βέβαια φαίνεται ότι η τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης στα αποστάγματα είναι αυξημένη και μεταξύ των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά.

Η συγκέντρωση του Ethyl decanoate φαίνεται σταθερή για τα 0ΚΕΦ και 12ΚΕΦ, ενώ είναι αυξημένη στο 6ΚΕΦ. Η τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του εστέρα είναι πολύ μεγάλη και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ.



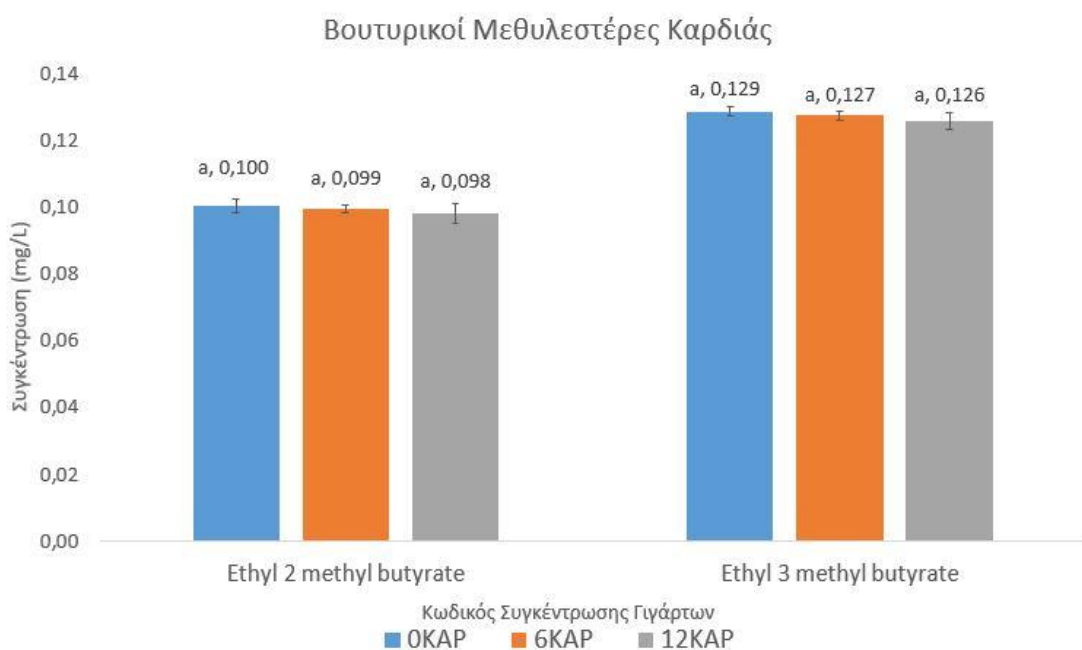
Γράφημα 3.4.2.4.: Οξικοί εστέρες καρδιάς

Οι εστέρες στα κλάσματα της καρδιάς παρουσιάζονται στα γραφήματα 3.4.2.4-6.

Στο κλάσμα της καρδιάς ανιχνεύτηκαν οι οξικοί εστέρες 2-Phenyl ethyl acetate και Hexyl acetate.

Η συγκέντρωση του 2-Phenyl ethyl acetate φαίνεται να είναι σταθερή και στα τρία αποστάγματα και δεν υπάρχει καμία στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KAP, 6KAP και 12KAP.

Η συγκέντρωση του Hexyl acetate φαίνεται να είναι σταθερή και στα τρία αποστάγματα και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KAP, 6KAP και 12KAP.

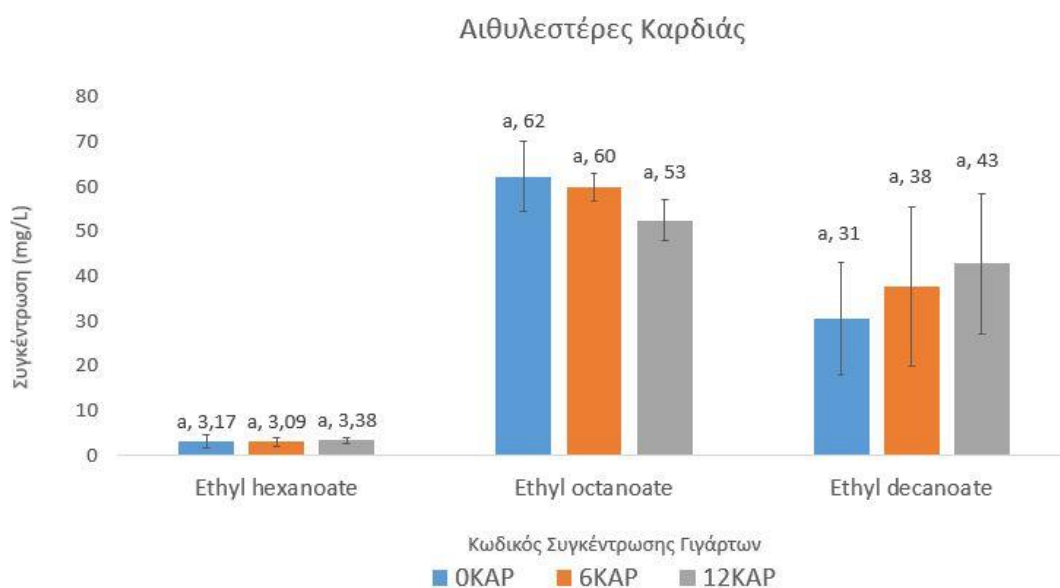


Γράφημα 3.4.2.5.: Βουτυρικοί μεθυλεστέρες καρδιάς

Επίσης, στο κλάσμα της καρδιάς ανιχνεύθηκαν οι βουτυρικοί εστέρες Ethyl-2-methyl butyrate και Ethyl-3-methyl butyrate.

Η συγκέντρωση του Ethyl-2-methyl butyrate είναι σταθερή και στα τρία αποστάγματα και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΑΡ, 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ.

Η συγκέντρωση του Ethyl-3-methyl butyrate είναι σταθερή και στα τρία αποστάγματα και δεν υπάρχει καμία στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΑΡ, 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ.



Γράφημα 3.4.2.6...: Αιθυλεστέρες καρδιάς

Αντίστοιχα, στο κλάσμα της καρδιάς, ανιχνεύθηκαν οι αιθυλικοί εστέρες Ethyl hexanoate, Ethyl octanoate και Ethyl decanoate.

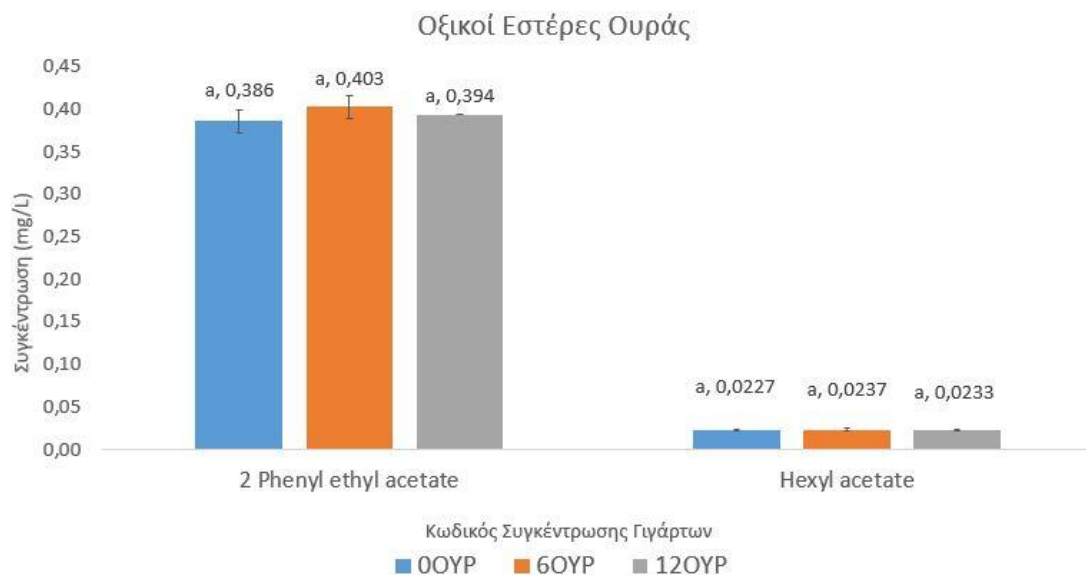
Η συγκέντρωση του Ethyl hexanoate είναι σταθερή και στα τρία αποστάγματα και δεν υπάρχει καμία στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0ΚΑΡ, 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ.

Η συγκέντρωση του Ethyl octanoate φαίνεται έχει μικρή μείωση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα χωρίς όμως να παρατηρείται στατιστική διαφορά μεταξύ των 0ΚΑΡ, 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ.

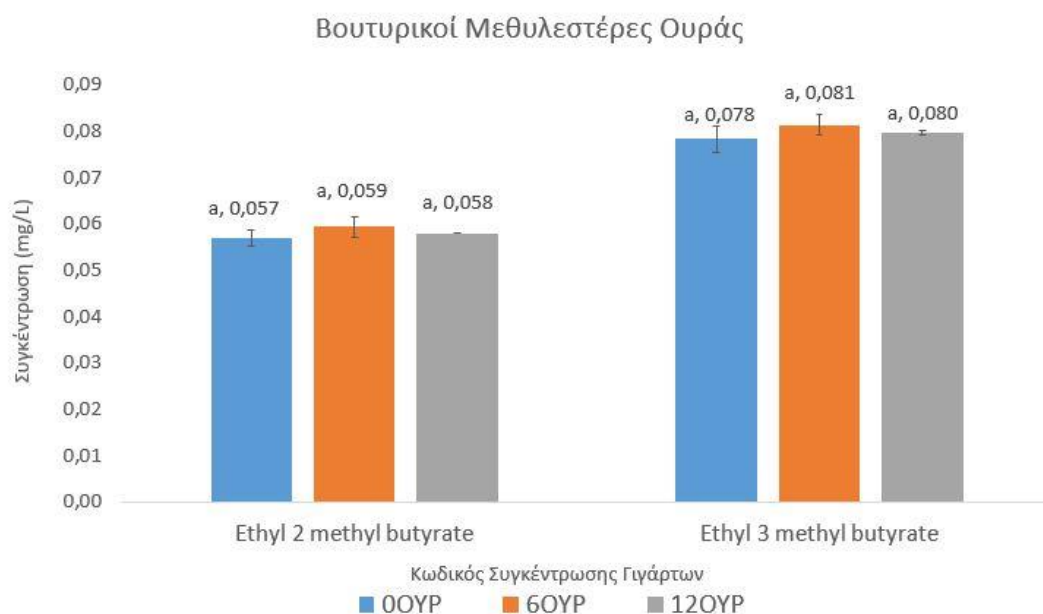
Η συγκέντρωση του Ethyl decanoate παρουσιάζει αύξηση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Βέβαια, φαίνεται ότι η συγκέντρωση του εστέρα παρουσιάζει μεγάλη τυπική απόκλιση και έτσι δεν παρουσιάζεται στατιστική διαφορά μεταξύ των 0ΚΑΡ, 6ΚΑΡ και 12ΚΑΡ.

Στα κλάσματα της ουράς προσδιορίστηκαν οι αντίστοιχες ομάδες εστέρων και, κατ' αναλογία με τα προηγούμενα, φαίνονται στα γραφήματα 3.4.2.7-9. Οι οξικοί εστέρες που ανιχνεύθηκαν ήταν οι 2-Phenyl ethyl acetate και Hexyl acetate.

Η συγκέντρωση του 2-Phenyl ethyl acetate, όπως επίσης και του Hexyl acetate, φαίνεται να είναι σταθερή και στα τρία αποστάγματα και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 00ΥΡ, 60ΥΡ και 120ΥΡ.



Γράφημα 3.4.2.7.: Οξικοί εστέρες ουράς

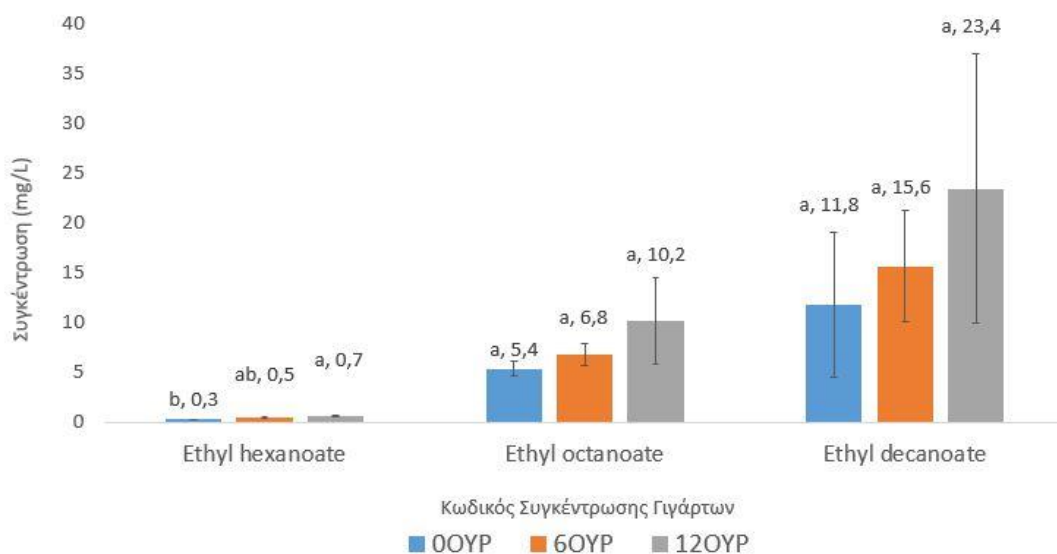


Γράφημα 3.4.2.8.: Βουτυρικοί μεθυλεστέρες ουράς

Οι βουτυρικοί εστέρες που ανιχνεύθηκαν στο κλάσμα της ουράς ήταν οι Ethyl-2-methyl butyrate και Ethyl-3-methyl butyrate.

Οι συγκεντρώσεις και των δύο ενώσεων ήταν σταθερές και στα τρία αποστάγματα χωρίς στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 00ΥΡ, 60ΥΡ και 120ΥΡ.

Αιθυλεστέρες Ουράς



Γράφημα 3.4.2.9.: Αιθυλεστέρες ουράς

Στο κλάσμα της ουράς ανιχνεύθηκαν και οι αιθυλικοί εστέρες Ethyl hexanoate, Ethyl octanoate και Ethyl decanoate.

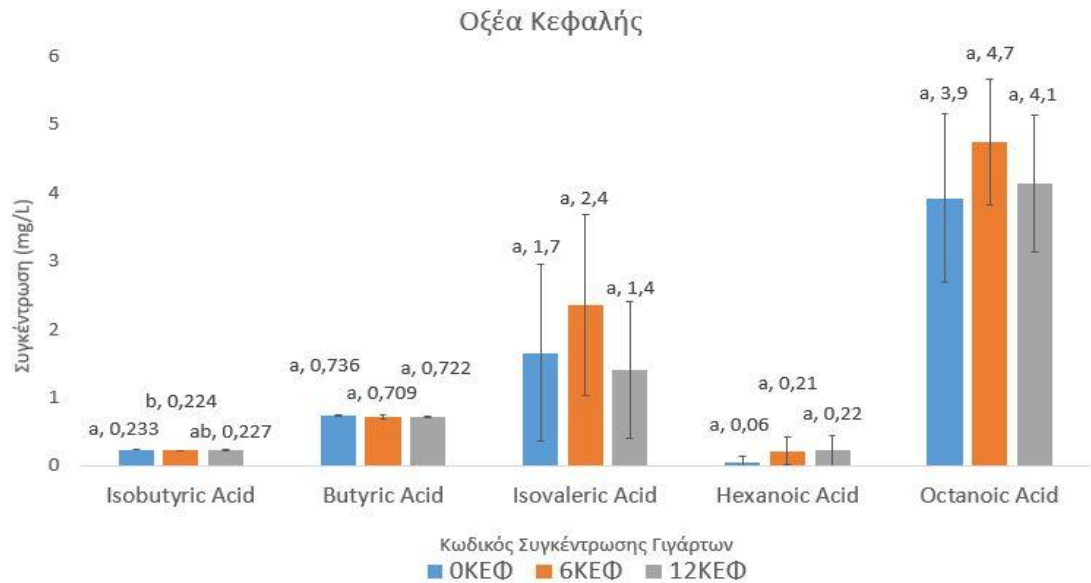
Η συγκέντρωση του Ethyl hexanoate παρουσιάζει αύξηση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Το 0OYP δεν διαφέρει στατιστικά από το 6OYP. Επίσης το 6OYP δεν διαφέρει στατιστικά από το 12OYP. Η μόνη στατιστικά σημαντική διαφορά στην αύξηση της συγκέντρωσης του εστέρα, παρατηρείται μεταξύ του 0OYP και του 12OYP.

Η συγκέντρωση του Ethyl octanoate φαίνεται να έχει μικρή αύξηση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα, χωρίς όμως να παρατηρείται στατιστική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

Η συγκέντρωση του Ethyl decanoate παρουσιάζει αύξηση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Βέβαια, φαίνεται ότι η συγκέντρωση του εστέρα παρουσιάζει μεγάλη τυπική απόκλιση, ειδικά στο 12OYP και έτσι δεν καταλήγει σε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

3.4.3. Οξέα

Ορισμένα λιπαρά οξέα βραχείας αλυσίδας που σχετίζονται με το άρωμα είναι τα Isobutyric acid, Butyric acid και Isovaleric acid. Επιπλέον συμβάλουν στο άρωμα τα λιπαρά οξέα μέσης αλυσίδας, Hexanoic acid, Octanoic acid και Decanoic acid. Σχετικά με την οργανοληπτική εκτίμηση, διαπιστώνεται από αρκετές μελέτες ότι η παρουσία των λιπαρών οξέων μέσης αλυσίδας συνδέεται με οσμές τυριού και βουτύρου και με βελούδινη και απαλή αίσθηση (Francis and Newton, 2005, Τσακίρης, 2014). Η παρουσία αυτών των ενώσεων στα κλάσματα φαίνεται στα γραφήματα 3.4.3.1-3.



Γράφημα 3.4.3.1.: Οξέα κεφαλής

Στο κλάσμα της κεφαλής ανιχνεύθηκαν τα οξέα Isobutyric, Butyric, Isovaleric, Hexanoic και Octanoic.

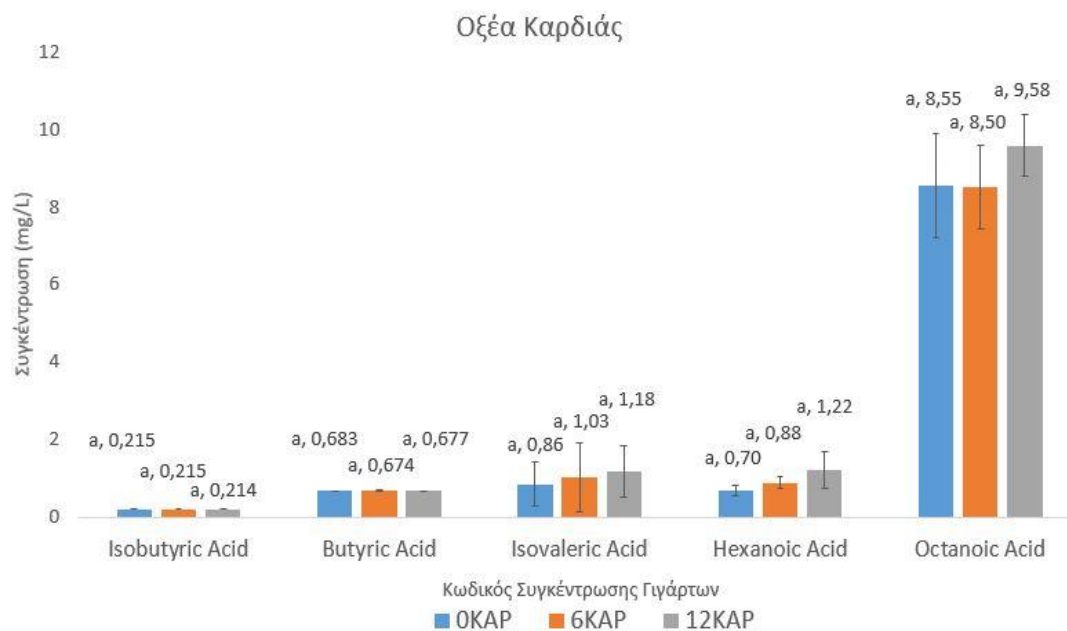
Η συγκέντρωση του Isobutyric acid είναι σταθερή για τα τρία διαφορετικά αποστάγματα. Φαίνεται ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ του 0KEΦ και του 6KEΦ, ενώ το 12KEΦ δεν διαφοροποιείται στατιστικά από τα άλλα δύο. Αυτό παρατηρείται λόγω της πολύ μικρής τυπικής απόκλισης της συγκέντρωσης του οξέος στα 0KEΦ και 6KEΦ και της μεγαλύτερης τυπικής απόκλισης στη συγκέντρωση του οξέος στο 12KEΦ.

Η συγκέντρωση του Butyric acid φαίνεται σταθερή και στα τρία αποστάγματα και δεν παρουσιάζεται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KEΦ, 6KEΦ και 12KEΦ.

Η συγκέντρωση του Isovaleric acid είναι υψηλότερη στο 6KEΦ και είναι χαμηλότερη και σχεδόν παρόμοια στα 0KEΦ και 12KEΦ. Παρά την διαφορά που παρουσιάζει το 6KEΦ από τα άλλα δύο αποστάγματα, η τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του οξέος είναι αρκετά μεγάλη και έτσι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KEΦ, 6KEΦ και 12KEΦ.

Η συγκέντρωση του Hexanoic acid είναι χαμηλότερη στο 0KEΦ και αυξάνεται στα 6KEΦ και 12KEΦ, χωρίς να υπάρχει αριθμητική διαφορά στα 6KEΦ και 12KEΦ. Η μεγάλη τυπική απόκλιση στη συγκέντρωση του οξέος και πάλι έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KEΦ, 6KEΦ και 12KEΦ.

Η συγκέντρωση του Octanoic acid είναι υψηλότερη στο 6KEΦ και είναι χαμηλότερη και παρόμοια στα 0KEΦ και 12KEΦ. Παρά την διαφορά που παρουσιάζει το 6KEΦ από τα άλλα δύο αποστάγματα, η τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του οξέος είναι αρκετά μεγάλη και έτσι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KEΦ, 6KEΦ και 12KEΦ.



Γράφημα 3.4.3.2.: Οξέα καρδιάς

Στο κλάσμα της καρδιάς ανιχνεύθηκαν τα οξέα Isobutyric, Butyric, Isovaleric, Hexanoic και Octanoic.

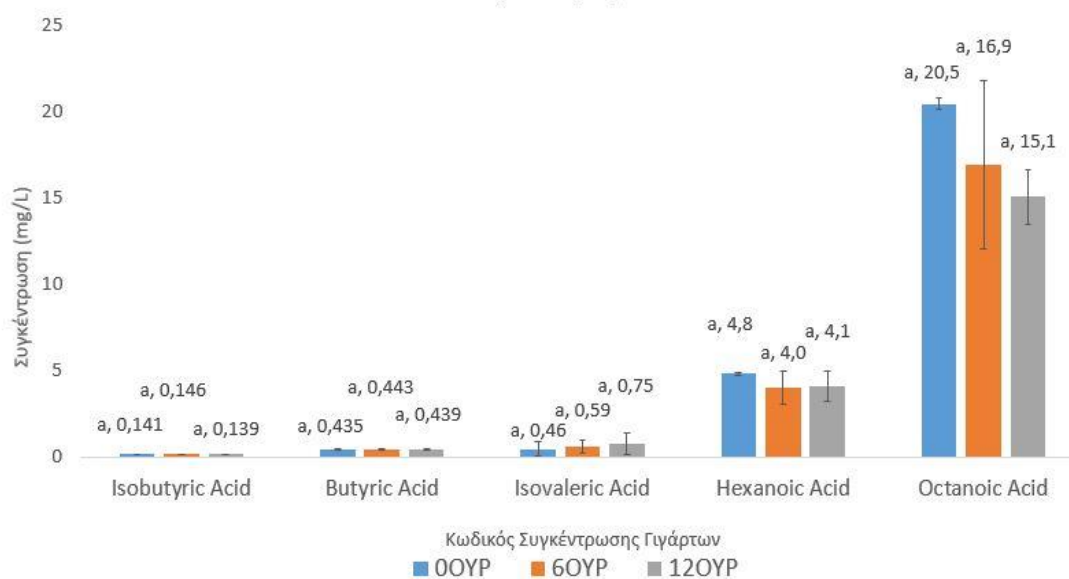
Η συγκέντρωση του Isobutyric acid αλλά και του Butyric acid, είναι σταθερή στα τρία διαφορετικά αποστάγματα και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KAP, 6KAP και 12KAP.

Η συγκέντρωση του Isovaleric acid φαίνεται ότι παρουσιάζει αύξηση, ανάλογη με την αύξηση της συγκέντρωσης των γιγάρτων στα στέμφυλα. Βέβαια η τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του οξέος είναι αρκετά μεγάλη και έτσι δεν επιτρέπει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KAP, 6KAP και 12KAP.

Η συγκέντρωση του Hexanoic acid φαίνεται ότι παρουσιάζει αύξηση, ανάλογη με την αύξηση της συγκέντρωσης των γιγάρτων στα στέμφυλα. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του οξέος είναι μικρή και η μεγάλη τυπική απόκλιση έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KAP, 6KAP και 12KAP.

Η συγκέντρωση του Octanoic acid είναι παρόμοια στα 0KAP και 6KAP και είναι υψηλότερη στο 12KAP. Παρά την διαφορά που παρουσιάζει το 12KAP από τα άλλα δύο αποστάγματα, δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0KAP, 6KAP και 12KAP.

Οξέα Ουράς



Γράφημα 3.4.3.3.: Οξέα ουράς

Στο κλάσμα της ουράς ανιχνεύθηκαν τα οξέα Isobutyric, Butyric, Isovaleric, Hexanoic και Octanoic.

Η συγκέντρωση του Isobutyric και του Butyric acid φαίνεται σταθερή στα τρία διαφορετικά αποστάγματα και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

Η συγκέντρωση του Isovaleric acid φαίνεται ότι παρουσιάζει μικρή αύξηση, ανάλογη με την αύξηση της συγκέντρωσης των γιγάρτων στα στέμφυλα. Η τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του οξέος είναι αρκετά μεγάλη και έτσι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

Η συγκέντρωση του Hexanoic acid είναι υψηλότερη στο 0OYP και μειώνεται στα 6OYP και 12OYP, στα οποία και είναι παρόμοια. Παρά τη μικρή μεταβολή που παρουσιάζεται στη συγκέντρωση των αποσταγμάτων από στέμφυλα με γίγαρτα, φαίνεται ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

Η συγκέντρωση του Octanoic acid φαίνεται ότι μειώνεται όσο μειώνεται και η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Η μείωση της συγκέντρωσης του οξέος είναι εμφανής στο γράφημα, αλλά δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των 0OYP, 6OYP και 12OYP.

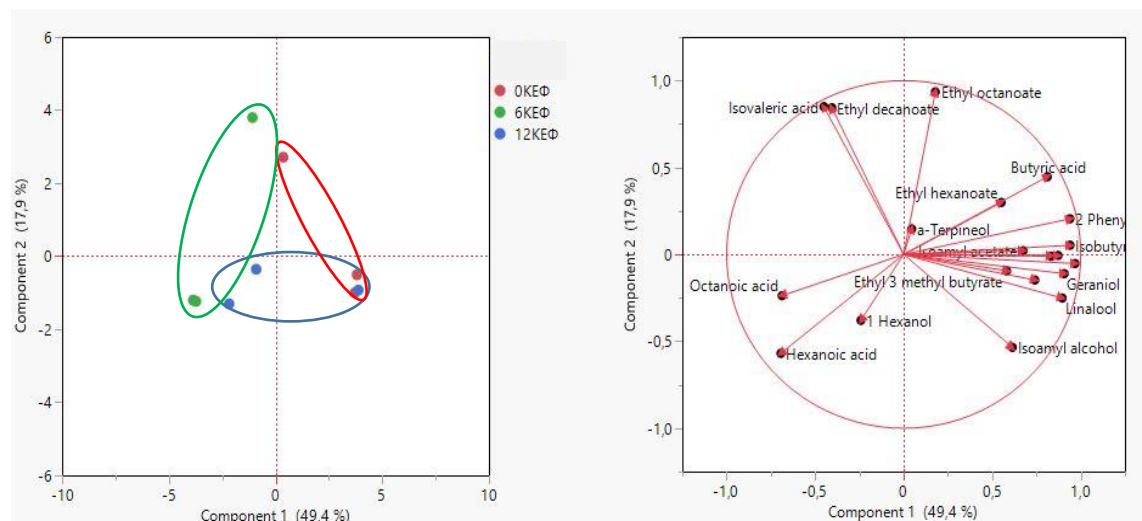
3.5. Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA)

Η Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA) θεωρείται ως ένα από τα πιο πολύτιμα εργαλεία στην εφαρμοσμένη γραμμική άλγεβρα. Χρησιμοποιείται αρκετά σε όλες τις μορφές ανάλυσης επειδή είναι μια απλή, μη παραμετρική μέθοδος εξαγωγής σχετικών πληροφοριών από συγκεχυμένα σύνολα δεδομένων. Με ελάχιστη πρόσθετη προσπάθεια, η PCA παρέχει τη δυνατότητα για την τροποποίηση ενός σύνθετου συνόλου δεδομένων σε μικρότερη διάσταση για να αποκαλυφθεί μια περισσότερο απλοποιημένη δομή συσχέτισης (Shlens, 2005).

Η κεντρική ιδέα της Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών είναι η μείωση της διάστασης ενός συνόλου δεδομένων που αποτελείται από μεγάλο αριθμό αλληλένδετων μεταβλητών, διατηρώντας παράλληλα όσο το δυνατόν περισσότερο τη διακύμανση που υπάρχει στο σύνολο δεδομένων. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μετατροπή σε ένα νέο σύνολο μεταβλητών, τις κύριες συνιστώσες (PCs), οι οποίες δεν είναι συσχετισμένες και ταξινομούνται έτσι ώστε οι πρώτες συνιστώσες να διατηρούν το μεγαλύτερο μέρος της παραλλαγής που υπάρχει σε όλες τις αρχικές μεταβλητές (Jolliffe, 1990).

Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων εφαρμόστηκε PCA με χρήση του προγράμματος JMP της SAS Institute Inc. Χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των παραμέτρων παρουσίας των πτητικών συστατικών που μελετήθηκαν, αναφορικά με τις διαφορές στο απόσταγμα που προέρχεται από στέμφυλα με ή χωρίς γίγαρτα. Η PCA εφαρμόστηκε στα κλάσματα της κεφαλής, της καρδιάς και της ουράς ξεχωριστά, όπως ακριβώς έγινε και η επιμέρους αξιολόγηση της ανάλυσης GC-MS. Οι κύριες συνιστώσες, Component 1 (άξονας x) και Component 2 (άξονας y), αντιπροσωπεύουν το μέγιστο ποσοστό της διακύμανσης όπως φαίνεται και στις εικόνες παρακάτω.

3.5.1. PCA κεφαλής



Γράφημα 3.5.1.: Απεικόνιση PCA για το κλάσμα της κεφαλής

Στο γράφημα 3.5.1 παρατηρείται σχετικός διαχωρισμός των 0ΚΕΦ, 6ΚΕΦ και 12ΚΕΦ. Φαίνεται ότι το 0ΚΕΦ συσσωρεύεται κεντρικά και δεξιά και σύμφωνα με τη θετική και την αρνητική συσχέτιση που παρουσιάζει με τα πτητικά συστατικά ταυτίζεται κυρίως με περισσότερο φρουτώδη και ανθικό χαρακτήρα. Το 6ΚΕΦ συσσωρεύεται κεντρικά και αριστερά και σύμφωνα με τη θετική και την αρνητική συσχέτιση που παρουσιάζει με τα πτητικά συστατικά έχει περισσότερο χορτώδη και λιπαρό χαρακτήρα. Το 12ΚΕΦ συσσωρεύεται κεντρικά και κάτω και σύμφωνα με τη θετική και την αρνητική συσχέτιση που παρουσιάζει με τα πτητικά συστατικά έχει περισσότερο φρουτώδη και χορτώδη χαρακτήρα. Γενικά η κατανομή στο κλάσμα της κεφαλής των αποσταγμάτων, είναι σχετικά ξεκάθαρη στους άξονες, χωρίς όμως να παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές.

Πιο συγκεκριμένα, για τα κλάσματα της κεφαλής και για τις 3 αναλογίες γιγάρτων/στεμφύλων παρατηρούνται τα εξής:

0ΚΕΦ

Σχετικά με τον άξονα x, παρατηρείται η συσσώρευση των επαναλήψεων στα δεξιά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετικές τιμές. Σχετικά με τον άξονα y, παρατηρείται μία επανάληψη στα άνω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετικές τιμές και δύο επαναλήψεις στα κάτω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Παρατηρώντας τα πτητικά συστατικά που σχετίζονται με το 0ΚΕΦ, φαίνεται ότι υπάρχει θετική συσχέτιση με τα *a*-Terpineol, Geraniol, Linalool, Isoamyl acetate, Ethyl hexanoate, Isobutyric acid και Butyric acid. Ταυτόχρονα υπάρχει αρνητική συσχέτιση με τα Hexanoic acid, Octanoic acid, Isovaleric acid και 1-Hexanol.

6ΚΕΦ

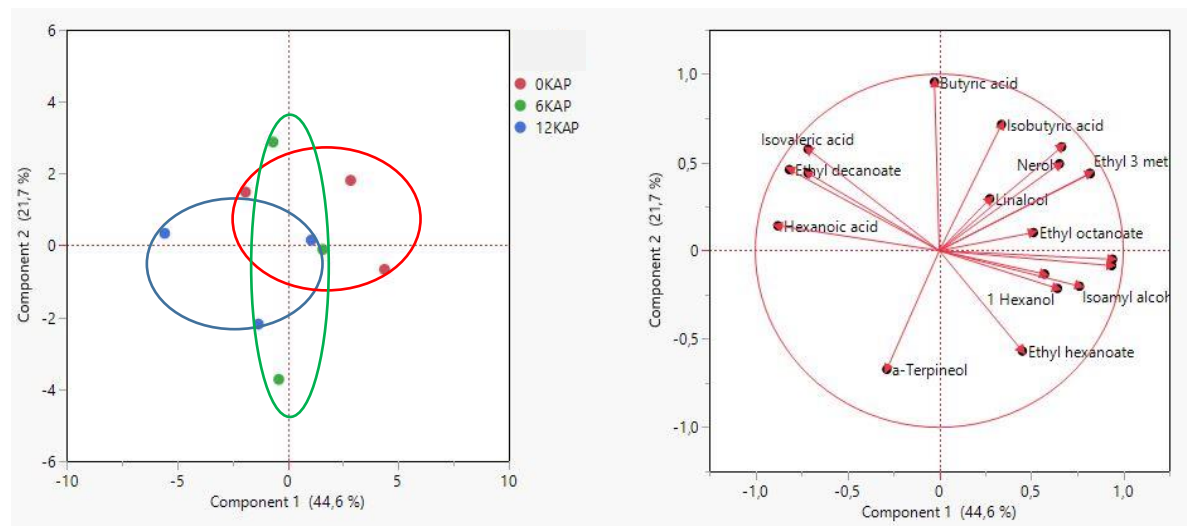
Σχετικά με τον άξονα x, παρατηρείται η συσσώρευση των επαναλήψεων στα αριστερά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Σχετικά με τον άξονα y, παρατηρείται μία επανάληψη στα άνω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετική τιμή και δύο επαναλήψεις στα κάτω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Παρατηρώντας τα πτητικά συστατικά που σχετίζονται με το 6ΚΕΦ, φαίνεται ότι υπάρχει θετική συσχέτιση με τα Hexanoic acid, Octanoic acid, Isovaleric acid και 1-Hexanol. Ταυτόχρονα υπάρχει αρνητική συσχέτιση με τα *a*-Terpineol, Geraniol, Linalool, Isoamyl acetate, Ethyl hexanoate, Isobutyric acid και Butyric acid.

12ΚΕΦ

Σχετικά με τον άξονα x, παρατηρείται μία επανάληψη στα δεξιά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετική τιμή και δύο επαναλήψεις στα αριστερά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Σχετικά με τον άξονα y, παρατηρείται η συσσώρευση των επαναλήψεων στα κάτω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Παρατηρώντας τα πτητικά συστατικά που σχετίζονται με το 12ΚΕΦ, φαίνεται ότι υπάρχει θετική συσχέτιση με τα Hexanoic acid, Octanoic acid, 1Hexanol, Isoamyl alcohol και Ethyl-3-methyl butyrate. Ταυτόχρονα υπάρχει

αρνητική συσχέτιση με τα Butyric acid, Isovaleric acid, Ethyl hexanoate, Ethyl octanoate και Ethyl decanoate.

3.5.2. PCA καρδιάς



Γράφημα 3.5.2.: Απεικόνιση PCA για το κλάσμα της καρδιάς

Στο γράφημα 3.5.2 παρατηρείται περιορισμένος διαχωρισμός των 0KAP, 6KAP και 12KAP. Φαίνεται ότι το 0KAP συσσωρεύεται κεντρικά και δεξιά προς τα πάνω και σύμφωνα με τη θετική και την αρνητική συσχέτιση που παρουσιάζει με τα πτητικά συστατικά, έχει περισσότερο φρουτώδη και χορτώδη χαρακτήρα. Το 6KAP συσσωρεύεται κεντρικά και δεξιά προς τα κάτω και σύμφωνα με τη θετική και την αρνητική συσχέτιση που παρουσιάζει με τα πτητικά συστατικά, έχει περισσότερο ανθικό και λιπαρό χαρακτήρα. Το 12KAP συσσωρεύεται κεντρικά πάνω και κάτω και σύμφωνα με τη θετική και την αρνητική συσχέτιση που παρουσιάζει με τα πτητικά συστατικά, έχει περισσότερο ανθικό και λιπαρό χαρακτήρα. Γενικά η κατανομή στο κλάσμα της καρδιάς των αποσταγμάτων δεν είναι ιδιαίτερα ξεκάθαρη στους άξονες, παρατηρώντας τα 0KAP, 6KAP και 12KAP να βρίσκονται σε κοινές θέσεις στο χώρο και με αλληλοεπικάλυψη.

Πιο συγκεκριμένα, για τα κλάσματα της καρδιάς και για τις 3 αναλογίες γιγάρτων/στεμφύλων παρατηρούνται τα εξής:

0KAP

Σχετικά με τον άξονα x, παρατηρούνται δύο επαναλήψεις στα δεξιά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετικές τιμές και μία επανάληψη στα αριστερά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητική τιμή. Σχετικά με τον άξονα y, παρατηρούνται δύο επαναλήψεις στα άνω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετικές τιμές και μία επανάληψη στα κάτω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητική τιμή. Παρατηρώντας τα πτητικά συστατικά που σχετίζονται με το

0ΚΑΡ φαίνεται ότι υπάρχει θετική συσχέτιση με τα Linalool, Nerol, 1-Hexanol, Isoamyl alcohol και Ethyl octanoate. Ταυτόχρονα υπάρχει αρνητική συσχέτιση με τα α -Terpineol, Hexanoic acid και Ethyl hexanoate.

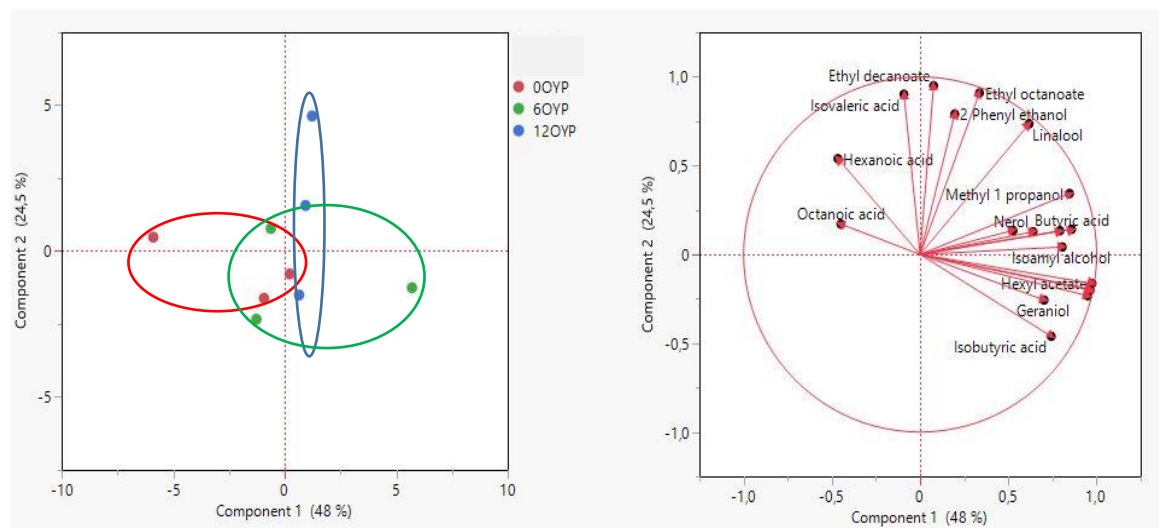
6ΚΑΡ

Σχετικά με τον άξονα x, παρατηρείται μία επανάληψη στα δεξιά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετική τιμή και δύο επαναλήψεις στα αριστερά τεταρτημόρια λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Σχετικά με τον άξονα y, παρατηρείται μία επανάληψη στα άνω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετική τιμή και δύο επαναλήψεις στα κάτω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Παρατηρώντας τα πτητικά συστατικά που σχετίζονται με το 6ΚΑΡ φαίνεται ότι υπάρχει θετική συσχέτιση με τα α -Terpineol, Linalool και Butyric acid. Ταυτόχρονα υπάρχει αρνητική συσχέτιση με τα Ethyl hexanoate και Hexanoic acid.

12ΚΑΡ

Σχετικά με τον άξονα x, παρατηρείται μία επανάληψη στα δεξιά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετική τιμή και δύο επαναλήψεις στα αριστερά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Σχετικά με τον άξονα y, παρατηρούνται δύο επαναλήψεις στα άνω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετικές τιμές και μία επανάληψη στα κάτω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητική τιμή. Παρατηρώντας τα πτητικά συστατικά που σχετίζονται με το 12ΚΑΡ φαίνεται ότι υπάρχει θετική συσχέτιση με τα α -Terpineol, Linalool και Hexanoic acid. Ταυτόχρονα υπάρχει αρνητική συσχέτιση με τα Butyric acid, Isobutyric acid και Ethyl-3-methyl butyrate.

3.5.3. PCA ουράς



Γράφημα 3.5.3.:Απεικόνιση PCA για το κλάσμα της ουράς

Στο γράφημα 3.5.3 παρατηρείται περιορισμένος διαχωρισμός των 0OYP, 6OYP και 12OYP. Φαίνεται ότι το 0OYP συσσωρεύεται κεντρικά με μικρή τάση προς τα αριστερά και σύμφωνα με τη θετική και την αρνητική συσχέτιση που παρουσιάζει με τα πτητικά συστατικά,

έχει λιπαρό χαρακτήρα . Το 6OYP συσσωρεύεται κεντρικά με μικρή τάση προς τα δεξιά προς τα κάτω και σύμφωνα με τη θετική και την αρνητική συσχέτιση που παρουσιάζει με τα πτητικά συστατικά, έχει περισσότερο λιπαρό και φρουτώδη χαρακτήρα Το 12OYP συσσωρεύεται κεντρικά με τάση προς τα πάνω και σύμφωνα με τη θετική και την αρνητική συσχέτιση που παρουσιάζει με τα πτητικά συστατικά, έχει περισσότερο ανθικό και φρουτώδη χαρακτήρα. Γενικά στο κλάσμα της ουράς των αποσταγμάτων, η κατανομή των αποσταγμάτων είναι δεν είναι ιδιαίτερα ξεκάθαρη στους άξονες, παρατηρώντας τα 0OYP, 6OYP και 12OYP να βρίσκονται σε κοινές θέσεις στο χώρο και με αλληλοεπικάλυψη.

Πιο συγκεκριμένα, για τις 3 αναλογίες γιγάρτων/στεμφύλων των κλασμάτων της ουράς παρατηρούνται τα εξής:

0OYP

Σχετικά με τον άξονα x, παρατηρείται μία επανάληψη στα δεξιά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετική τιμή και δύο επαναλήψεις στα αριστερά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Σχετικά με τον άξονα y, παρατηρείται μία επανάληψη άνω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετική τιμή και δύο επαναλήψεις στα κάτω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Παρατηρώντας τα πτητικά συστατικά που σχετίζονται με το 0OYP φαίνεται ότι υπάρχει θετική συσχέτιση με τα Octanoic acid και Hexanoic acid. Ταυτόχρονα έχει αρνητική συσχέτιση με τα Linalool, Ethyl octanoate, 2-Phenyl ethanol, 2-Methyl-1-propanol και Butyric acid.

6OYP

Σχετικά με τον άξονα x, παρατηρείται μία επανάληψη στα δεξιά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετική τιμή και δύο επαναλήψεις στα αριστερά τεταρτημόρια λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Σχετικά με τον άξονα y, παρατηρείται μία επανάληψη στα άνω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετική τιμή και δύο επαναλήψεις στα κάτω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητικές τιμές. Παρατηρώντας τα πτητικά συστατικά που σχετίζονται με το 6OYP φαίνεται ότι υπάρχει θετική συσχέτιση με τα Geraniol, Hexyl acetate, Octanoic acid και Isobutyric acid. Ταυτόχρονα έχει αρνητική συσχέτιση με τα Ethyl octanoate, Ethyl decanoate, 2-Phenyl ethanol, Linalool και Isovaleric acid.

12OYP

Σχετικά με τον άξονα x, παρατηρείται συσσώρευση των επαναλήψεων στα δεξιά τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετικές τιμές. Σχετικά με τον άξονα y, παρατηρούνται δύο επαναλήψεις στα άνω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας θετικές τιμές και μία επανάληψη στα κάτω τεταρτημόρια, λαμβάνοντας αρνητική τιμή. Παρατηρώντας τα πτητικά συστατικά που σχετίζονται με το 12OYP φαίνεται ότι υπάρχει θετική συσχέτιση με τα Ethyl octanoate, Ethyl decanoate, 2-Phenyl ethanol, Nerol και Geraniol. Ταυτόχρονα έχει αρνητική συσχέτιση με τα Hexanoic acid, Octanoic acid και Isovaleric acid.

3.6. Οργανοληπτική αξιολόγηση

Μετά την οργανοληπτική αξιολόγηση που πραγματοποιήθηκε στο κλάσμα της καρδιάς προέκυψαν τα δεδομένα που δίδονται στον πίνακα 3.6.

Πίνακας 3.6.: Αποτελέσματα οργανοληπτικής αξιολόγησης με τριγωνικά τεστ στα αποστάγματα

Τριγωνικό Τεστ	Αριθμός Δοκιμών	Σωστές Απαντήσεις	Λανθασμένες Απαντήσεις	Στατιστική Διαφορά*
0 _A - 6 _A	27	8	19	OXI
0 _B - 6 _B	27	12	15	OXI
0 _A - 12 _A	27	12	15	OXI
0 _B - 12 _B	27	12	15	OXI

*Για να υπάρξει στατιστική διαφορά στις 27 δοκιμές χρειάζεται να υπάρξουν:

14 σωστές απαντήσεις για επίπεδο ακρίβειας με πιθανότητα σφάλματος 5%

16 σωστές απαντήσεις για επίπεδο ακρίβειας με πιθανότητα σφάλματος 1%

18 σωστές απαντήσεις για επίπεδο ακρίβειας με πιθανότητα σφάλματος 0,1%

(Carpenter, 2000)

Στα τέσσερα τριγωνικά τεστ που έλαβαν χώρα φάνηκε δύσκολο στους δοκιμαστές να υποδείξουν το διαφορετικό από τα τρία δείγματα. Γενικά υπήρξε αυξημένη δυσκολία στη διάκριση των αποσταγμάτων και στην προσπάθεια των δοκιμαστών να εντοπίσουν έστω και μικρές διαφορές στα δείγματα.

Στο πρώτο τριγωνικό τεστ οι δοκιμαστές κλήθηκαν να εντοπίσουν το διαφορετικό δείγμα ανάμεσα στο απόσταγμα στεμφύλων με 0% γίγαρτα και στο απόσταγμα στεμφύλων με 6% γίγαρτα, στο A κλάσμα της καρδιάς. Από τους 27 δοκιμαστές, οι 8 απάντησαν σωστά και οι 19 απάντησαν λανθασμένα, με τις σωστές απαντήσεις να αποτελούν το 29,6%. Για το συγκεκριμένο τριγωνικό τεστ προέκυψε ότι τα αποστάγματα δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά.

Στο δεύτερο τριγωνικό τεστ οι δοκιμαστές κλήθηκαν να εντοπίσουν το διαφορετικό δείγμα ανάμεσα στο απόσταγμα στεμφύλων με 0% γίγαρτα και στο απόσταγμα στεμφύλων με 6% γίγαρτα, στο B κλάσμα της καρδιάς. Από τους 27 δοκιμαστές, οι 12 απάντησαν σωστά και οι 15 απάντησαν λανθασμένα, με τις σωστές απαντήσεις να αποτελούν το 44,4%. Για το συγκεκριμένο τριγωνικό τεστ προέκυψε ότι τα αποστάγματα δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά.

Στο τρίτο τριγωνικό τεστ οι δοκιμαστές κλήθηκαν να εντοπίσουν το διαφορετικό δείγμα ανάμεσα στο απόσταγμα στεμφύλων με 0% γίγαρτα και στο απόσταγμα στεμφύλων με 12% γίγαρτα, στο A κλάσμα της καρδιάς. Από τους 27 δοκιμαστές, οι 12 απάντησαν σωστά και οι 15 απάντησαν λανθασμένα, με τις σωστές απαντήσεις να αποτελούν το 44,4%. Για το συγκεκριμένο τριγωνικό τεστ προέκυψε ότι τα αποστάγματα δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά.

Στο τέταρτο τριγωνικό τεστ οι δοκιμαστές κλήθηκαν να εντοπίσουν το διαφορετικό δείγμα ανάμεσα στο απόσταγμα στεμφύλων με 0% γίγαρτα και στο απόσταγμα στεμφύλων με 12% γίγαρτα, στο Β κλάσμα της καρδιάς. Από τους 27 δοκιμαστές, οι 12 απάντησαν σωστά και οι 15 απάντησαν λανθασμένα, με τις σωστές απαντήσεις να αποτελούν το 44,4%. Για το συγκεκριμένο τριγωνικό τεστ προέκυψε ότι τα αποστάγματα δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά.

4. Συμπεράσματα

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρατίθενται τα συμπεράσματα της μελέτης, με την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις αναλύσεις. Τα συμπεράσματα αφορούν κάθε πεδίο αναλύσεων ξεχωριστά, καταλήγοντας σε μια γενική εικόνα για τα αποστάγματα στεμφύλων που παράχθηκαν από διαφορετική πρώτη ύλη, ως προς την συγκέντρωση των γιγάρτων.

Από το σύνολο των αναλύσεων που εφαρμόστηκαν και των παραμέτρων που μελετήθηκαν στα αποστάγματα με περιεκτικότητα γιγάρτων στα στέμφυλα 0%, 6% και 12% αντίστοιχα, προκύπτει ότι οι διαφορές είναι περιορισμένες. Τόσο η σύγκριση των τιμών των βασικών αναλύσεων, όσο και των πτητικών συστατικών που αναλύθηκαν οδηγούν στο δεδομένο ότι τα αποστάγματα παρουσιάζουν λίγες στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Ο αλκοολικός τίτλος παρουσιάζει πολύ μικρές διαφορές στα αποστάγματα που προέχονται από στέμφυλα με 0%, 6% και 12% γίγαρτα. Οι διαφορές που εντοπίζονται μεταξύ των αποσταγμάτων δεν φαίνεται να είναι καθοριστικές και μέσω της στατιστικής ανάλυσης δεν παρουσιάζεται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των αποσταγμάτων. Η σταθερή τιμή του αλκοολικού τίτλου στα αποστάγματα στεμφύλων με ή άνευ γιγάρτων εξηγείται και βάσει τήρησης συγκεκριμένων συνθηκών στη διαδικασία της απόσταξης. Αναφέρθηκε ότι για κάθε απόσταξη παρακολουθούνταν σταθερά η θερμοκρασία σε όλα τα μέρη του αποστακτήρα, τηρήθηκαν συγκεκριμένα όρια αλκοολικού τίτλου για τη λήψη κλασμάτων και ο χρόνος της απόσταξης είχε σταθερή χρονική ροή για κάθε δείγμα. Εφόσον λοιπόν ελαχιστοποιείται η εξάρτηση του αλκοολικού τίτλου από την τεχνική απόσταξης, φαίνεται ότι και η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα δεν επηρέασε τον αλκοολικό τίτλο.

Αναφορικά με το pH, σε όλα τα κλάσματα των αποσταγμάτων φαίνεται ότι υπάρχει τάση μείωσης της τιμής του όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Η μείωση της τιμής υπάρχει σε μεγαλύτερο βαθμό στα κλάσματα της κεφαλής και της καρδιάς, ενώ στην ουρά η μείωση δεν παρουσιάζεται τόσο έντονα. Αυτό είναι περισσότερο ξεκάθαρο λαμβάνοντας υπόψη τη στατιστική διαφορά που υπάρχει στο κλάσμα της κεφαλής και της καρδιάς, μεταξύ των αποσταγμάτων από στέμφυλα με 0% γίγαρτα και των αποσταγμάτων από στέμφυλα με 12% τα γίγαρτα. Η μείωση της τιμής του pH και η μικρή αύξηση της οξύτητας του αποσταγματος μπορεί να θεωρηθεί λογική καθώς τα γίγαρτα είναι πλούσια σε λιπαρά οξέα. Η παρουσία αλκοόλης στην πρώτη ύλη βοηθά την εκχύλιση συστατικών από το εσωτερικό των γιγάρτων με αποτέλεσμα αυτά να απελευθερώνονται στο μίγμα της απόσταξης. Τα σημεία ζέσεως των οξέων είναι αρκετά υψηλότερα από τη θερμοκρασία που εφαρμόζεται στο μίγμα της απόσταξης αλλά ποσοστό των ατμών τους που υπάρχουν στη θερμαινόμενη ύλη μπορεί να περνά στο απόσταγμα.

Η τιμή της αγωγιμότητας φαίνεται ότι παραμένει σταθερή σε όλα τα αποστάγματα, ανεξαρτήτως της περιεκτικότητας των γιγάρτων στα στέμφυλα που οδηγήθηκαν για απόσταξη. Σε κάθε κλάσμα του αποστάγματος η αγωγιμότητα δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή μεταξύ των αποσταγμάτων στεμφύλων από 0%, 6% και 12% γίγαρτα και φαίνεται ότι η αγωγιμότητα δεν σχετίζεται γενικά με την παρουσία γιγάρτων στην πρώτη ύλη. Σημειώνοντας ότι η αγωγιμότητα εξαρτάται κυρίως από την παρουσία αλάτων και ισχυρότερων οξέων στο διάλυμα, θεωρείται λογική η απουσία μεταβολής των τιμών της μεταξύ των αποσταγμάτων.

Από την ανάλυση των πτητικών ενώσεων με την μέθοδο αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας προέκυψε ότι τα αποστάγματα δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Υπάρχουν μικρές μεταβολές της συγκέντρωσης ορισμένων πτητικών ενώσεων ανάλογα με την απουσία ή την παρουσία γιγάρτων στα στέμφυλα αλλά η συγκέντρωση των πτητικών συστατικών βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο ανεξαρτήτως περιεκτικότητας γιγάρτων στα στέμφυλα. Προκειμένου λοιπόν να αξιολογηθούν οι μεταβολές, χρειάζεται να εκτιμηθούν οι στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Στο κλάσμα της κεφαλής, ανάμεσα στα αποστάγματα από στέμφυλα με 0%, 6% και 12% γίγαρτα υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στις ενώσεις 2-Methyl-1-propanol, Isoamyl alcohol, Linalool, Nerol, Ethyl hexanoate και Isobutyric acid.

Ο Ethyl hexanoate, ως εστέρας συμμετέχει στο φρουτώδες άρωμα και εμφανίζεται μείωση της συγκέντρωσης όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Τα αποστάγματα από στέμφυλα με 6% και 12% γίγαρτα δεν διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους. Συνεπώς σε αυτή την περιεκτικότητα γιγάρτων φαίνεται ότι η διαφορά της συγκέντρωσης του Ethyl hexanoate έγκειται στην απουσία ή παρουσία γιγάρτων με το απόσταγμα στεμφύλων με 0% να εμφανίζει υψηλότερη συγκέντρωση του εστέρα.

Στις υπόλοιπες πτητικές ενώσεις η στατιστικά σημαντική διαφορά δεν έχει σταθερή σύνδεση με την απουσία ή παρουσία γιγάρτων. Η μικρή αυξομείωση που υπάρχει δεν είναι ανάλογη της αύξησης ή της μείωσης των γιγάρτων στα γίγαρτα. Γενικά στο κλάσμα της κεφαλής, παρά τις μικρές διαφορές και τη στατιστικά σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση του Ethyl hexanoate, όλα τα πτητικά συστατικά είναι στο ίδιο επίπεδο συγκέντρωσης μεταξύ των διαφορετικών αποσταγμάτων. Έτσι δεν φαίνεται να υπάρχουν διαφορές που οφείλονται στη συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα.

Στο κλάσμα της καρδιάς, ανάμεσα στα αποστάγματα από στέμφυλα με 0%, 6% και 12% γίγαρτα υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην ένωση Geraniol. Η Geraniol συμμετέχει στο άρωμα λουλουδιών και εμφανίζει μείωση της συγκέντρωσης της όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Η στατιστικά σημαντική διαφορά εμφανίζεται μεταξύ του αποστάγματος από στέμφυλα με 0% γίγαρτα κι εκείνου από στέμφυλα με 12% γίγαρτα. Το ενδιάμεσο απόσταγμα από στέμφυλα με 6% γίγαρτα δεν διαφέρει στατιστικά από τα άλλα δύο. Συνεπώς σε αυτή την περιεκτικότητα γιγάρτων στην πρώτη ύλη η διαφορά της

συγκέντρωσης της τερπενικής αλκοόλης εντοπίζεται στα αποστάγματα στεμφύλων με 0% και 12% γίγαρτα αντίστοιχα.

Για τις υπόλοιπες πτητικές ενώσεις που μελετήθηκαν, δεν παρουσιάζεται καμία στατιστικά σημαντική διαφορά στο κλάσμα της καρδιάς. Η τιμή της συγκέντρωσης των πτητικών συστατικών μπορεί να παρουσιάζει μικρές διαφορές αλλά παραμένει στο ίδιο επίπεδο. Έτσι προκύπτει ότι η συγκέντρωσή τους είναι ανεξάρτητη από την παρουσία γιγάρτων στα στέμφυλα προς απόσταξη. Γενικά στο κλάσμα της καρδιάς, παρά τις μικρές διαφορές και τη στατιστικά σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση της Geraniol, όλα τα πτητικά συστατικά είναι στο ίδιο επίπεδο συγκέντρωσης μεταξύ των διαφορετικών αποσταγμάτων. Έτσι δεν φαίνεται να υπάρχουν διαφορές που οφείλονται στη συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα.

Στο κλάσμα της ουράς, ανάμεσα στα αποστάγματα στεμφύλων με 0%, 6% και 12% γίγαρτα υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στις ενώσεις 2-Methyl-1-propanol, Isoamyl alcohol και Ethyl hexanoate.

Σχετικά με τις 2-Methyl-1-propanol, Isoamyl alcohol και Ethyl hexanoate εμφανίζεται αύξηση της συγκέντρωσης τους όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Οι δύο αλκοόλες προσδίδουν θετικά στο άρωμα, διότι βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση στο κλάσμα της ουράς και ο εστέρας επίσης προσδίδει φρουτώδες άρωμα. Η στατιστικά σημαντική διαφορά εμφανίζεται μεταξύ του αποστάγματος στεμφύλων με 0% γίγαρτα κι εκείνου με 12% γίγαρτα. Το απόσταγμα στεμφύλων με 6% γίγαρτα δεν διαφέρει στατιστικά από τα άλλα δύο. Συνεπώς σε αυτή την περιεκτικότητα γιγάρτων στα στέμφυλα, η διαφορά εντοπίζεται στα αποστάγματα στεμφύλων με 0% και 12% γίγαρτα αντίστοιχα.

Για τις υπόλοιπες πτητικές ενώσεις που μελετήθηκαν, δεν παρουσιάζεται καμία στατιστικά σημαντική διαφορά στο κλάσμα της ουράς. Η τιμή της συγκέντρωσης των πτητικών συστατικών μπορεί να παρουσιάζει μικρές διαφορές αλλά παραμένει στο ίδιο επίπεδο. Έτσι προκύπτει ότι η συγκέντρωσή τους είναι ανεξάρτητη από την παρουσία γιγάρτων στα στέμφυλα προς απόσταξη. Γενικά στο κλάσμα της ουράς, παρά τις μικρές διαφορές και τη στατιστικά σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των 2-Methyl-1-propanol, Isoamyl alcohol και Ethyl hexanoate., όλα τα πτητικά συστατικά είναι στο ίδιο επίπεδο συγκέντρωσης μεταξύ των διαφορετικών αποσταγμάτων. Έτσι δεν φαίνεται να υπάρχουν διαφορές που οφείλονται στη συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα.

Συνεχίζοντας με την Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών που εφαρμόστηκε για μια πιο απλουστευμένη συσχέτιση των αποσταγμάτων αναφορικά με τα πτητικά συστατικά, δεν αποδόθηκε σαφής διαχωρισμός στην κατανομή των αποσταγμάτων. Από την PCA εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα αποστάγματα δεν διαχωρίζονται με σαφήνεια βάσει της συγκέντρωσης γιγάρτων στα στέμφυλα.

Φαίνεται ότι υπάρχει ένας πιο ξεκάθαρος διαχωρισμός στο κλάσμα της κεφαλής για τα αποστάγματα στεμφύλων με 0%, 6% και 12% γιγάρτα. Ο διαχωρισμός δείχνει ότι το απόσταγμα στεμφύλων με 0% έχει περισσότερο ανθικό χαρακτήρα σε αντίθεση με τα αποστάγματα στεμφύλων με 6% και 12% γιγάρτα, που εμφανίζουν πιο χορτώδη χαρακτήρα. Αντίθετα στο κλάσμα της καρδιάς και της ουράς δεν είναι σαφής ο διαχωρισμός των αποσταγμάτων στεμφύλων και υπάρχει έντονη αλληλοεπικάλυψη. Ο οργανοληπτικός χαρακτήρας του αποστάγματος είναι ανθικός, φρουτώδης, χορτώδης, και λιπαρός ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση των γιγάρτων στα στέμφυλα. Αυτό δηλώνει πως, λαμβάνοντας ως πολυμεταβλητή τα πτητικά συστατικά, τα αποστάγματα δεν έχουν καθοριστικές διαφορές.

Έτσι απλοποιώντας τις παραμέτρους πτητικών ενώσεων που αναλύθηκαν σε κύριες συνιστώσες, τελικά τα αποστάγματα δεν διαχωρίζονται στατιστικά και το συμπέρασμα που προκύπτει είναι πως τα αποστάγματα δεν είναι διακριτά ανάλογα με την περιεκτικότητα των γιγάρτων στα στέμφυλα.

Οι περιορισμένες διαφορές που υπάρχουν μεταξύ των αποσταγμάτων στεμφύλων με 0%, 6% και 12% γιγάρτα επιβεβαιώνονται και από την οργανοληπτική αξιολόγηση που διενεργήθηκε στα αποστάγματα από πάνελ 27 εκπαιδευμένων δοκιμαστών. Κατά τις συγκρίσεις που έγιναν με τη μέθοδο των τριγωνικών τεστ στα κλάσματα της καρδιάς για τον εντοπισμό του διαφορετικού αποστάγματος, υπήρξε μικρός αριθμός δοκιμαστών που εντόπισαν περιορισμένες διαφορές, που σπάνια ήταν ξεκάθαρες. Γενικά από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι κατά την οργανοληπτική αξιολόγηση αρώματος, δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των αποσταγμάτων στεμφύλων με 0%, 6% και 12% γιγάρτα αντίστοιχα.

Το συμπέρασμα της συγκεκριμένης μελέτης δεν δηλώνει τη γενική ομοιότητα των αποσταγμάτων στεμφύλων απουσία ή παρουσία γιγάρτων. Η μελέτη αφορά βασικές αναλύσεις και την ανάλυση συγκεκριμένων κατηγοριών πτητικών συστατικών που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Οινολογίας και Αλκοολούχων Ποτών, στο πλαίσιο της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας.

Θα αποτελούσε σημαντική προέκταση της εργασίας η ανάλυση μεγαλύτερου εύρους πτητικών συστατικών με ιδιαίτερη έμφαση στην κατηγορία των λιπαρών οξέων και των αλδευδών. Το έλαιο που εντοπίζεται στη σάρκα του γιγάρτου είναι πλούσιο σε λιπαρά οξέα εκτεταμένης αλυσίδας όπως το ελαϊκό οξύ, το λινολεϊκό οξύ και το λινολενικό οξύ. Μέσω οξειδωσης των λιπαρών οξέων σχηματίζονται trans αλδεύδες, οι οποίες φαίνεται πως σχετίζονται με την ανεπιθύμητη οσμή του αποστάγματος στεμφύλων. Επίσης, στη σάρκα του γιγάρτου εντοπίζονται απευθείας αλδεύδες με αρνητικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Williams and Strauss, 1978).

Καταλήγοντας, βάσει του ενδιαφέροντος που παρουσιάζει η καινοτόμα μελέτη της επίδρασης των γιγάρτων στο απόσταγμα στεμφύλων, κρίνεται εύστοχη η διεύρυνση του πεδίου

και η δυνατότητα να εξεταστεί περισσότερο ο ρόλος των γιγάρτων στην απόσταξη. Αυτό θα συντελούσε στην παραγωγή και την ανάπτυξη νέων προϊόντων ανώτερης ποιότητας, τα οποία ενδεχομένως να κατείχαν τη δική τους θέση στην αγορά ως αποστάγματα με λεπτό οργανοληπτικό χαρακτήρα.

5. Βιβλιογραφία

5.1. Διεθνής βιβλιογραφία

Apostolopoulou A.A., Flouros A.L., Demertis P.G., Akrida-Demertzi K., (2005), Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates. *Food Control*. 16, 157-164.

Bail S., Stuebiger G., Krist S., Unterweger H., Buchbauer G., (2008), Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity, *Food Chemistry*, 108, 1122-1132.

Baumes R., Cordonnier R., Nitz S., Drawert F., (1986), Identification and determination of volatile constituents of wine from different vine cultivars. *Journal of Science and Food Agriculture*, 37, 927-943.

Bertrand A., Suzuta K., (1976), Formation du butanol-2 par les bacteries lactiques isolees du vin. *Connaissance. Vigne Vin*. (10), 4, 409-426.

Bertrand A., Marly-Brugerolle C., Sarre C., (1978), Influence du debourbage des mouts et du sulfitage sur les teneurs en substances volatiles des vins et des eaux-de-vie. *Connaissance. Vigne Vin*. (12), 1, 49-56.

Bertrand A., (1990), I symposium international sur lew eaux-de-vie d' origine viticole. Bordeaux 26-30. Ed. Lavoisier TEC. & DOC. Paris.

Bosch-Fuste J., Riu-Aumatell M., Guadayol J.M., Caixach J., Lopez-Tamames E., Buxaderas S., (2007), Volatile profile of sparkling wines obtained by three extraction methods and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis. *Food Chemistry*. 99, 217-230.

Boulton R.B., Singleton V.L., Bisson L.F., Kunkee R.E., (1996) Principles and Practices of Winemaking. Chapman & Hall. 150-153, 178-181, 220-221.

Brun S., Cabanis J.C, Mestres J.P., (1986), Analytical chemistry. *Experientia*. 42, 893-904.

Campeanou G., Burcea M., Doneanu C., Namolosanu I., Visan L., (1998), GS/MS characterization of the volatiles isolated from the wines obtained from the indigenous cultivar feteasca regala. *Analisis*. 26, 93-97.

Carpenter R., Lyon D., Hasdell T., (2000), Guidelines for Sensory Analysis in Food Product Development and Quality Control, 2nd Edition, An Aspen Publication.

Carrilo J.D., Tena M.T., (2006) Determination of volatile oak compound in aged wines by multiple headspace solid-phase microextraction and gas chromatography- mass spectrometry (MHSSPME-GC-MS). *Anal. Bioanal. Chem*. 385, 937-943.

Conner J.M., Paterson A., Piggot J.R., (1994) Interactions between Ethyl Esters and Aroma Compounds in Model Spirit Solutions. *J. Agric. Food Chem*. 42, 2231-2234.

Cortes S.M., Gil M.L., Fernandez E., (2002), The influence of redistillation in the distribution of volatile components of marc spirit (Aguardiente and its repercussion in the aromatic quality. *Science des Aliments*, 22, 265-275.

Da Porto C., (1998), Grappa and grape-spirit Production. *Critical Reviews in Biotechnology*, 18 (1), 13-24.

Da Porto C., Longo M., (1997), Evaluation of the reflux process on the partitioning of some volatile compounds in grappa obtained by a batch still. *Wein-Wissenschaft*, 52 (1), 6-9.

Da Porto C., (2002), Volatile composition of 'grappa low wines' using different method and conditions of storage on an industrial scale. *International Journal of Food science and Technology*. 37, 395-402.

Di Stefano R., (1991), De l' echantillon pour la determination des terpenes libres et glycosides des raisins et des vins. *Bull. O.I.V.* 64, 219-223.

Dieguez S.C., Luisa G. De La Pena M., Gomez E.F., (2005) Volatile Composition and Sensory Characters of Commercial Galician Orujo Spirits. *J. Agric. Food Chem.* 53, 6759-6765.

Falque E., Fernandez E., Dubourdiou D., (2001), Differentiation of white wines by their aromatic index, *Talanta*, 274-281.

Francis, I.L., Newton J.L., (2005), Determining wine aroma from compositional data. *Aust. J. Grape Wine Res.* 11:114-126.

Gerogiannaki-Christopoulou M., Kyriakidis N.V., Athanasopoulos P.E., (2004) Effect of grape variety (*Vitis Vinifera* L.), and grape pomace fermentation conditions on some volatile compounds of the produced grape pomace distillate, *J. Int. Sci. Vigne Vin* 38 (3), 155-162.

Gerogiannaki – Christopoulou M., Kyriakidis N.V., Athanasopoulos P.E., (2006), The evaluation of grape pomace distillates from selected red grape varieties. *International Journal of Food and Technology*. 41, 854-860.

Granados J.Q., Mir M.V., Lopez-Serrana H., Lopez Martinez M.C., (1995), Comparison of spectrophotometric and chromatographic methods of determination of furanic aldehydes in wine distillates. *Food Chemistry*. 52, 203-208.

Granados J.Q., Mir M.V., Lopez-Serrana H., Lopez Martinez M.C., (1996), The influence of added caramel on furanic aldehyde content of matured brandies. *Food Chemistry*. 56, 415-419.

Hyver K.L., (1989), *High Resolution Gas Chromatography*. Hewlett- Packard Co.

ISO 6658,2005

Ivanova V., Stefova M., Stafilov T., Vojnoski B., Bíró I., Bufa A., Kilár F., (2012), Validation of a Method for Analysis of Aroma Compounds in Red Wine using Liquid–Liquid Extraction and GC–MS, *Food Anal. Methods*, 5:1427–1434 / Modified.

Jolliffe I.T., (1990, *Principal Component Analysis: A Beginner's Guide- I. Introduction and application.*

Lafon J., (1971), *Problemes actuels de tehnologie et de vieillissement des eaux-de-vie de vin et de marc de raisin.* Bull. O.I.V. 44, 339-359.

Leaute R., (1990), *Distillation in alembic,* American Journal of Enology and Viticulture 41 (1), 90-103.

Ledauphin J., Guichard H., Saint Clair J.F., Piroche B., Barillier D., (2003), *Chemical and sensorial aroma characterization of freshly distilled valvados. Identification of volatile compounds and key odorants.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 433-442.

Lehtonen P.J., Keller LaDena A., Ali-Matela E.T., (1999), *Multy-method analysis of matured distilled alcoholic beverages for brand identification,* Zeitschrift fur Lebensmittel Untersuchung und Forschung, A, 208, 413-417.

Lurton L., Snackers G., Roulland C., Galy B., (1995), *Influence of the Fermentation Yeast Strain on the Composition of Wine Spirits.* J. Sci. Food Agric. 67, 485-491.

Mac Namara K., (1984), *Rapid determination of major congeners in distilled spirits by direct analysis on bonded capillary columns.* Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications, 7, 641-643.

Mac Namara K., Leardi R., Sabuneti A., (2005), *Fast GC analysis of major volatile compounds in distilled alcoholic beverages. Optimization of injection and chromatographic conditions.* Analytica Chimica Acta. 542, 260-267.

Madrera R., Alonso J.M., (2005), *Typification of Cider Brandy on the Basis of Cider Used in its Manufacture.* J. Agric. Food Chem. 53, 3071-3075.

Majdak A., Herjavec S., Orlic S., Redzepovic S., Mirosevic N., (2002), *Comparision of wine aroma compounds produced by saccharomyces paradoxus and saccharomyces cereviasie strains.* Food Technol. Biotechnol. 40, (2), 103-109.

Nykanen L., Suomalainen H., (1983), *Aroma of Beer, Wine and Distilled Alcoholic Beverages.* D. Reidel Publishing Company.

Office International de la Vinge et de Vin. *Recueil des methodes internationales d' analyse des Boissons spiritueuses, des alcohols et de la fraction aromatique des boisson.* Bull O.I.V. Paris. 1994.

Onishi M., Guymon J.F., Crowel E.A., (1977), *Changes in some volatile constituents of brandy during ageing.* American Journal of Enology and Viticulture, 28 (3), 152-158.

Ortega-Heras M., Gonzales-Sanjose M. L., Beltran S., (2002), *Aroma composition of wine studied by different extraction methods.* Anal. Chim. Acta 458, 85-93.

Ribereau-Gayon P., Dubourdieu D., Doneche B., Lonvaud A., (1999), Handbook of Enology vol. 1 John Wiley & Sons.

Ribereau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D., (2006), Handbook of Enology, Vol. 2, The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments, England John Wiley & Sons Ltd.

Savchuk A., Kolesov G.M., (2005) Chromatographic Techniques in the Quality Control of Cognac and Cognac Spirits. Journal of Analytical Chemistry. 60, (8), 752-771.

Savchuk S.A., Kolesov G.M., Nuzhnyi V.P., (2007), Chromatographic Study of the Chemical Composition and Potentil Toxicity of Spirits and Alcoholic Beverages. Journal of Analytical Chemistry. 62, (6), 575-582.

Segur, M.C., Bertrand, A., 1992. La distillation continue armagnacais (continuous Armagnac distillation), in: Cantagrel, R. (Ed.), Elaboration et connaissances des Spiritueux (Elaboration and knowledge of spirit beverages). Lavoisier Tec et Doc, Paris, 257-266.

Shlens J., (2005), A Tutorial on Principal Component Analysis. 2nd Version.

Siebert T., Smyth H.E., Capone D.L, Neuwohner C., Pardon K.H, Skouroumounis G.K., Herderich M.J., Sefton M.A., Pollnitz A.P., (2005), Stable isotope dilution analysis of wine fermentation products by HS-SPME-GC-MS. Anal. Bioanal. Chem. 381, 937-947.

Silla E., Arnau A., Tuñón I., (2019) Fundamental Principles Governing Solvents Use, Handbook of Solvents (3rd Edition).

Silva M.L., Malcata F.X, Revel de G, (1996), Volatile Contents of Grappe Marcs in Portugal, Journal of Food and Comparative Analysis, 9, 72-80.

Silva M.L., Malcata F.X., (1998), Relationships between storage conditions of grape pomace and volatile composition of spirits obtained therefrom. American Journal of Enology and Viticulture, 49 (1), 56-64.

Silva M.L., Malcata F.X., (1999), Effects of time of grape pomace fermentation and distillation cuts on the chemical composition of grape marcs. Zeitschrift fur Lebensmittel Untersuchung und Forschung A 208, 134-143.

Silva M.L., Macedo A.C., Malcata F.X., (2000), Review: Steemed distilled spirits from fermented grape pomace. Food Science and Technology International, 6, 285-300.

Soufleros E.H. , Mygdalia A.S., Naskoylis P., (2005), Production process and characterization of the traditional Greek fruit distillate 'Koumaro' by aromatic and mineral composition. Journal of Food Composition and Analysis. 18, 699-716.

Perez-Coello M.S., Sanz J., Cabezudo M.D., (1998), Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Volatile Compounds in Oak Wood Used for Ageing of Wines and Spirits. Chromatographia. 47, 7/8 , 427-432.

Perez-Coello M.S., Sanz J., Cabezudo M.D., (1999), Determination of Volatile Compounds in Hydroalcoholic Extracts of French and American Oak Wood. *Am. J. Enol. And Vitic.* 50 (2) 162-165.

Pescok, Shields, Cairns, Mc William, (1980) Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση. Β' έκδοση Εκδόσεις Πνευματικός, 13, 274-299.

Piggott J.R., Conner J.M., Clyne J., Paterson A., (1992) The Influence of Non-Volatile Constituents on the Extraction of Ethyl Esters from Brandies. *J. Sci. Food Agric.* 59, 477-482.

Piggot J.R., Lea A.G.H., (1995), Fermented Beverage production. Blackie Academic & Professional.

Postel W., (1986), Butanol-(2) als Beurteilungskriterium bei Wein, Brennwein und Weindstillaten. *Deutsche Lebensmittel Rundschau.* 78, 211-215.

Puech J.L., Jouret C., (1982), Dosage des aldehydes des eaux-de vie conserves. *Ann. Fals. Exp. Chim.* 75, 805, 81-90.

Versini G., (1992) Volatile compounds of spirits. Cours Europeen de Formation Continue, Programme COMMET, Commission des Communates Europeennes. Porto 31 Mars, 1, 2 et 3 April. Ed. Lavoisier TEC.&DOC. Paris.

Vichi S., Santini C., Natali N., Riponi C., Lopez-Tamames E., Buxaderas S., (2007), Volatile and semivolatile components of oak wood chips analysed by Accelerated Solvent Extraction (ASE) coupled to gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Food Chemistry.* 102, 1260- 1269.

Wencker D., Louis M., Nomura G., Laugel P., Hasselmann M., (1981). Etude de la fraction 'alcools superieus' 'methanol' de diverses eaux-de-vie. *Ann. Fals. Exp. Chim.* 74, 800, 487-499.

Williams P. J., Strauss C. R., (1978), Spirit recovered from heap-fermented grape marc: Nature, origin and removal of the off-odour, *Journal of the Science of Food and Agriculture.*, 29, (6), 527-533.

Williams P. J., Strauss C. R., Wilson B., (1981), Classification of the monoterpenoid composition of Muscat grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, 32, 230-235.

5.2. Ελληνική βιβλιογραφία

ΑΦΟΙ Παυλίδη, Εργοστάσιο χαλκούργιας –αποστακτήρες. Νεοχωρούδα, Θεσσαλονίκη.

Ακρίδα-Δεμερτζή Κ., Δεμερτζής Π., Κοντομηνάς Μ., Ρούσσης Ι., Τασιούλα-Μαργαρή Μ., (1998), Βιομηχανίες Τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Ακρίδα-Δεμερτζή Κ., Δεμερτζής Π. (1999), Οινολογική. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Βασιλειάδη Α., (1991), Στοιχεία Βιομηχανικής Χημικής Τεχνικής. Πανεπιστημιακές εκδόσεις, Αθήνα 193-212.

Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 1014/90 του Συμβουλίου περί λεπτομερών κανόνων εφαρμογής για τον ορισμό, το χαρακτηρισμό και την παρουσίαση των αλκοολούχων ποτών.

Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 2870/2000 της επιτροπής της 19ης Δεκεμβρίου 2000 για καθορισμό των κοινοτικών μεθόδων αναφοράς που εφαρμόζονται στις αναλύσεις στον τομέα των αλκοολούχων ποτών.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 110/2008

Κατσάνος Ν., (1993), Ηλεκτροχημεία, Βασική Θεώρηση, 3^η Έκδοση, Εκδόσεις Παπαζήση.

Κοτσερίδης Γ., (2021), Τεχνολογία Οίνου, Π.Μ.Σ. Σύγχρονη Τεχνολογία Τροφίμων-Οινολογία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

Μαλέσκος Χ., (2011), Αποστάγματα σταφυλιών, διαδικασία παραγωγής, τύποι προϊόντων, νομοθεσία. Τ.Ε.Ι. Καλαμάτας, Καλαμάτα.

Μπαλατσούρας Γ., Αθανασόπουλος Π., Μασούρας Θ., Τάσος Γ. (2003). Μεταποίηση φυτικών προϊόντων. Αθήνα: Οργανισμός εκδόσεως διδακτικών βιβλίων.

Παληγογιάννη Α., (2007), Μελέτη πτητικών συστατικών ελληνικών οίνων και αποσταγμάτων- Παραγωγή βιολειτουργικών οίνων με βάση φυτά του γένους *Sideritis*. Διδακτορική διατριβή. Γενικό τμήμα, Γεωπονικό πανεπιστήμιο Αθηνών.

Παπαδημητρίου Π., (2016), Μελέτη αποσταγμάτων στεμφύλων και προσδιορισμός καλίου και νατρίου σε δείγματα τους. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

Σίσκου Π., Νικολέλη Δ., (1991), Αναλυτικές Μέθοδοι διαχωρισμού. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, 227-238.

Σουφλερός Ε., (2000), Οινολογία - Επιστήμη και τεχνολογία, Θεσσαλονίκη.

Σουφλερός Ε., Νατσκούλης Π., Μυγδαλά Α., (2006), Τσίπουρο και Τσικουδιά- Μία πρωτότυπη μελέτη των δύο ελληνικών αποσταγμάτων. Οινολογία τεύχος 31 42-58.

Σουφλερός Ε., Ροδοβίτης Β., (2004), Το τσίπουρο και η τσικουδιά – το ελληνικό απόσταγμα στεμφύλων, Θεσσαλονίκη.

Ταραντίλης Π., (2020), Χημεία Γλεύκους και Οίνου, Π.Μ.Σ. Σύγχρονη Τεχνολογία Τροφίμων-Οινολογία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

Τίκας Α., (2017). Χημειομετρική διάκριση δειγμάτων τσίπουρου με χρήση φασμάτων FT-IR, SNIF-NMR, IR-MS (Μεταπτυχιακή εργασία). Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

Τσακίρης Α., (2006), Κάνω το δικό μου τσίπουρο και άλλα αλκοολούχα ποτά. Αθήνα: Εκδόσεις Ψύχαλου.

Τσακίρης Α., (2007), Ποτογραφία, Αθήνα: Εκδόσεις Ψύχαλου.

Τσάνταλης Ε. Α.Ε., (1999), Διερεύνηση των παραμέτρων που καθορίζουν την ποιότητα των αποσταγμάτων α) τσίπουρο β) σταφύλης. Πρόγραμμα ΠΑΒΕ 1996.16-23.

Υπουργική Απόφαση 30/077/2131/2011 - ΦΕΚ 1946/Β/31-8-2011.

Χριστόπουλος Κ. (2010), Διεργασία απόσταξης παραδοσιακή απόσταξη στεμφύλων (Μεταπτυχιακή εργασία). Τ.Ε.Ι. Σερρών, Σέρρες.

5.3. Διαδίκτυο

Ακρίδα-Δεμερτζή, Κ. (2014). Οινολογία ΙΙ. Μηχανήματα κατεργασίας σταφυλιών. <http://ecourse.uoi.gr/course/view.php?id=1068>.

Difford, S., Pot vs Column Distillation., (2022) Difford's Guide., (<https://www.diffordsguide.com/el-gr/encyclopedia/209/bws/distillation-pot-v-columndistillation>).

6. Παράρτημα

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα βασικών αναλύσεων στο κλάσμα της κεφαλής

	Περιεκτικότητα Γυάρτων		
	0ΚΕΦ	6ΚΕΦ	12ΚΕΦ
Αλκοόλη (%vol)	72,6 ± 1,0	70,1 ± 2,4	70,9 ± 2,2
pH	6,247 ± 0,020	6,172 ± 0,084	6,059 ± 0,055
Αγωγιμότητα (μS/cm)	3,592 ± 0,356	4,270 ± 0,458	4,146 ± 0,650

Πίνακας 6.2.: Αποτελέσματα βασικών αναλύσεων στο κλάσμα της καρδιάς

	Περιεκτικότητα Γυάρτων		
	0ΚΑΡ	6ΚΑΡ	12ΚΑΡ
Αλκοόλη (%vol)	67,1 ± 0,9	66,0 ± 0,5	65,1 ± 1,2
pH	5,831 ± 0,128	5,731 ± 0,060	5,522 ± 0,089
Αγωγιμότητα (μS/cm)	3,078 ± 0,251	3,196 ± 0,199	3,570 ± 0,457

Πίνακας 6.3.: Αποτελέσματα βασικών αναλύσεων στο κλάσμα της ουράς

	Περιεκτικότητα Γυάρτων		
	0ΟΥΡ	6ΟΥΡ	12ΟΥΡ
Αλκοόλη (%vol)	40,5 ± 1,3	41,9 ± 1,2	42,6 ± 1,8
pH	4,852 ± 0,062	4,872 ± 0,060	4,746 ± 0,067
Αγωγιμότητα (μS/cm)	11,233 ± 0,483	10,201 ± 1,098	10,273 ± 0,594

Πίνακας 6.4.: Συγκέντρωση πτητικών συστατικών στο κλάσμα της κεφαλής

Volatile aroma compound (mg/L)	Περιεκτικότητα σε γίγαρτα		
	0ΚΕΦ	6ΚΕΦ	12ΚΕΦ
Alcohols			
2-Methyl-1-propanol	602,88 ± 27,44	446,66 ± 16,74	621,97 ± 39,39
Isoamyl alcohol	1631,83 ± 169,91	1467,45 ± 38,73	1769,99 ± 86,16
1-Hexanol	12,62 ± 2,64	12,61 ± 3,22	10,73 ± 5,18
2-Phenyl ethanol	0	0	0
Terpenols			
a-Terpineol	0,95 ± 0,33	1,09 ± 0,32	1,10 ± 0,13
Linalool	21,78 ± 1,89	17,66 ± 0,12	19,60 ± 1,20
Nerol	0,12 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,12 ± 0,00
Geraniol	0,40 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,40 ± 0,00
Acetates			
Isoamyl acetate	2,30 ± 0,29	1,52 ± 0,26	1,99 ± 0,49
2 Phenyl ethyl acetate	0,69 ± 0,00	0,67 ± 0,01	0,68 ± 0,03
Hexyl acetate	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00
Ethyl butyrates			
Ethyl-2-methyl butyrate	0,12 ± 0,00	0,11 ± 0,00	0,12 ± 0,01

Ethyl-3-methyl butyrate	0,14 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,14 ± 0,00
Ethyl esters			
Ethyl hexanoate	17,96 ± 2,41	13,62 ± 0,32	13,00 ± 1,32
Ethyl octanoate	111,01 ± 19,46	103,49 ± 25,15	98,77 ± 11,52
Ethyl decanoate	52,66 ± 26,27	67,43 ± 34,25	52,76 ± 23,22
Acids			
Isobutyric acid	0,23 ± 0,00	0,22 ± 0,00	0,23 ± 0,00
Butyric acid	0,74 ± 0,01	0,71 ± 0,03	0,72 ± 0,01
Isovaleric acid	1,66 ± 1,30	2,35 ± 1,33	1,40 ± 1,00
Hexanoic acid	0,06 ± 0,08	0,21 ± 0,20	0,22 ± 0,23
Octanoic acid	3,92 ± 1,23	4,74 ± 0,92	4,14 ± 1,00

Πίνακας 6.5.: Συγκέντρωση πτητικών συστατικών στο κλάσμα της καρδιάς

Περιεκτικότητα σε γίγαρτα

Volatile aroma compound (mg/L)	0KAP	6KAP	12KAP
Alcohols			
2-Methyl-1-propanol	437,75 ± 98,80	421,52 ± 19,74	441,84 ± 14,54
Isoamyl alcohol	1161,12 ± 210,62	1142,06 ± 63,20	1119,55 ± 80,90
1-Hexanol	9,99 ± 5,04	11,70 ± 0,97	10,62 ± 1,71
2-Phenyl ethanol	0	0	0
Terpenols			
a-Terpineol	1,34 ± 0,18	1,42 ± 0,25	1,39 ± 0,11
Linalool	11,91 ± 1,12	11,69 ± 0,91	11,40 ± 0,28
Nerol	0,12 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,11 ± 0,00
Geraniol	0,38 ± 0,00	0,38 ± 0,00	0,37 ± 0,00
Acetates			
Isoamyl acetate	0	0	0
2-Phenyl ethyl acetate	0,64 ± 0,01	0,63 ± 0,01	0,62 ± 0,01
Hexyl acetate	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00
Ethyl butyrates			
Ethyl-2-methyl butyrate	0,10 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,10 ± 0,00
Ethyl-3-methyl butyrate	0,13 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,13 ± 0,00
Ethyl esters			
Ethyl hexanoate	3,17 ± 1,49	3,09 ± 1,06	3,38 ± 0,73
Ethyl octanoate	62,21 ± 7,82	53,84 ± 3,12	52,51 ± 4,47
Ethyl decanoate	30,61 ± 12,44	37,75 ± 17,64	42,82 ± 15,56
Acids			
Isobutyric acid	0,22 ± 0,00	0,21 ± 0,00	0,21 ± 0,00
Butyric acid	0,68 ± 0,00	0,67 ± 0,02	0,68 ± 0,01
Isovaleric acid	0,86 ± 0,55	1,03 ± 0,89	1,18 ± 0,67
Hexanoic acid	0,70 ± 0,14	0,88 ± 0,15	1,22 ± 0,48
Octanoic acid	8,55 ± 1,34	8,50 ± 1,06	9,58 ± 0,79

Πίνακας 6.6.: Συγκέντρωση πτητικών συστατικών στο κλάσμα της ουράς

Volatile aroma compound (mg/L)	Περιεκτικότητα σε γίγαρτα		
	00YP	60YP	120YP
Alcools			
2-Methyl-1-propanol	57,51 ± 9,75	81,12 ± 14,13	87,05 ± 9,32
Isoamyl alcohol	196,92 ± 48,05	265,47 ± 45,38	309,88 ± 20,06
1-Hexanol	0	0	0
2-Phenyl ethanol	19,03 ± 2,20	17,63 ± 3,10	21,02 ± 2,88
Terpenols			
a-Terpineol	1,82 ± 0,31	1,91 ± 0,66	2,00 ± 0,01
Linalool	2,51 ± 0,26	2,63 ± 0,33	3,07 ± 0,39
Nerol	0,07 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,07 ± 0,00
Geraniol	0,25 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,25 ± 0,00
Acetates			
Isoamyl acetate	0	0	0
2-Phenyl ethyl acetate	0,39 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,39 ± 0,00
Hexyl acetate	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00
Ethyl butyrates			
Ethyl-2-methyl butyrate	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00
Ethyl-3-methyl butyrate	0,08 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,08 ± 0,00
Ethyl esters			
Ethyl hexanoate	0,32 ± 0,03	0,49 ± 0,05	0,66 ± 0,12
Ethyl octanoate	5,40 ± 0,68	6,84 ± 1,08	10,17 ± 4,28
Ethyl decanoate	11,82 ± 7,23	15,65 ± 5,59	23,43 ± 13,47
Acids			
Isobutyric acid	0,14 ± 0,00	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,00
Butyric acid	0,44 ± 0,01	0,44 ± 0,02	0,44 ± 0,01
Isovaleric acid	0,46 ± 0,41	0,59 ± 0,36	0,75 ± 0,60
Hexanoic acid	4,82 ± 0,06	3,98 ± 0,96	4,11 ± 0,86
Octanoic acid	20,46 ± 0,30	16,89 ± 4,88	15,06 ± 1,60