



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης FTIR φασματοσκοπίας σε  
αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής**

**Όνοματεπώνυμο φοιτήτριας: Νίκη Παναγιώτα Μπούρα  
Αριθμός Μητρώου: 18685089**

**Όνοματεπώνυμο Επιβλέπουσας Καθηγήτριας: Μαριάνθη Μπασαλέκου**

**ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2023**



**UNIVERSITY OF WEST ATTICA  
SCHOOL OF FOOD SCIENCE  
DEPARTMENT OF WINE, VINE AND BEVERAGE SCIENCES**

**BACHELOR THESIS  
Feasibility of using FTIR for grape marc spirits analysis**

**Student name and surname: Niki Panagiota Boura  
Registration Number: 18685089**

**Supervisor name and surname: Marianthi Basalekou**

**ATHENS, JULY 2023**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΟΙΝΟΥ, ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ**

**ΔΗΛΩΣΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ**

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη διπλωματική εργασία με τίτλο:  
«Διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης FTIR φασματοσκοπίας σε αποστάγματα στεμφύλων  
σταφυλής» και επιβεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέπουσας Καθηγήτριας (1 <sup>ο</sup> Μέλους Επιτροπής)	
Ψηφιακή Υπογραφή Καθηγήτριας (2 <sup>ο</sup> Μέλους Επιτροπής)	
Ψηφιακή Υπογραφή Καθηγητή (3 <sup>ο</sup> Μέλους Επιτροπής)	


## ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογράφουσα Νίκη Παναγιώτα Μπούρα του Διονυσίου με αριθμό μητρώου 18685089 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών , δηλώνω υπεύθυνα ότι:

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

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

Η Δηλούσα



Νίκη Παναγιώτα Μπούρα

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής συνεισφέρουν σε σημαντικό βαθμό στον κρατικό προϋπολογισμό, αφενός λόγω της υψηλής φορολογίας τους και αφετέρου λόγω των εξαγωγών τους. Για να διατηρηθεί η ταυτότητα και ο παραδοσιακός χαρακτήρας τους, έχουν θεσπιστεί ορισμένες γεωγραφικές ενδείξεις. Για κάθε μία από αυτές υπάρχει το αντίστοιχο νομικό πλαίσιο που θέτει κανόνες σχετικά τα χαρακτηριστικά και τον τρόπο παραγωγής του αποστάγματος καθώς και οριοθετεί την αντίστοιχη γεωγραφική έκταση. Ακόμη, μία σημαντική παράμετρος των αποσταγμάτων σχετίζεται με την κατάστασή τους, δηλαδή αν είναι φρέσκα ή οξειδωμένα, και τι διαφορές παρουσιάζουν.

Δεδομένου πως η παρουσία ή η μεγάλη συγκέντρωση ορισμένων ενώσεων των αποσταγμάτων είναι επιβλαβής ή ακόμα και τοξική για τον ανθρώπινο οργανισμό, ο έλεγχος της σύστασής τους καθίσταται απαραίτητος. Ωστόσο, οι περισσότεροι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα για αυτό το σκοπό είναι κοστοβόρες, χρονοβόρες, απαιτούν διαλύτες και εξειδίκευση. Η μέθοδος φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier αποτελεί μία σχετικά καινούργια μέθοδο που κερδίζει ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της ταχύτητας και της ευκολίας χρήσης της.

Στην παρούσα εργασία, διερευνάται η δυνατότητα χρήσης της φασματοσκοπίας υπεράθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) σε αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής και αξιολογείται η δυνατότητα εξαγωγής αποτελεσμάτων ενδιαφέροντος για ερευνητικούς αλλά και βιομηχανικούς σκοπούς. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την υψηλή ευαισθησία της FT-IR στην ανίχνευση αιθανόλης και είναι ενθαρρυντικά για τη δημιουργία μοντέλων πρόβλεψης τόσο της γεωγραφικής ένδειξης όσο και της οξείδωσης των αποσταγμάτων.

**Λέξεις Κλειδιά:** αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής, FT-IR, φάσμα, κορυφές, διακύμανση, PCA, καμπύλη αναφοράς αιθανόλης

## ABSTRACT

Grape marc spirits contribute significantly to the state budget, on the one hand due to their high taxation and the other hand due to their exports. To preserve their identity and traditional character, certain geographical indications have been established. For each of them there is the corresponding legal framework that sets rules regarding the characteristics and the method of production of the spirit as well as delimits the corresponding geographical area. Also, an important parameter of spirits is related to their condition, i.e. whether they are fresh or oxidized and what differences they present.

Since the presence or high concentration of certain compounds in the distillates is harmful or even toxic to the human body, the control of their composition becomes necessary. However, most methods used to date for this purpose are costly, time-consuming, require solvents and expertise. The Fourier transform spectroscopy method is a relatively new method that is increasingly gaining the interest of the research community. This is because of its speed and ease of use.

In the present work, the possibility of using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) in grape marc spirits is investigated and the possibility of inferred results of interest for researches as well as industrial purposes is evaluated. The results confirm the high sensitivity of FT-IR in the detection of ethanol and are encouraging for the creation of models to predict the geographical indication as well as the oxidation of spirits.

**Keywords:** grape marc spirits, FT-IR, spectrum, peaks, variance, PCA, ethanol reference curve

## Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	20
ABSTRACT .....	21
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	31
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ .....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ ΣΤΑΦΥΛΗΣ .....	32
1.1. Ιστορική αναδρομή.....	32
1.2. Παραγωγική διαδικασία .....	32
1.3. Νομοθεσία.....	39
1.4. Ορισμός και τρόπος αρωματισμού.....	39
1.5. Ορισμός γεωγραφικής ένδειξης.....	40
1.5.1. Γεωγραφικές ενδείξεις Ελλάδας.....	40
1.5.2. Τσίπουρο και τσικουδιά.....	41
1.5.3. Γεωγραφικές ενδείξεις εξωτερικού.....	42
1.6. Κατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης .....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ ΣΤΑΦΥΛΗΣ.....	46
2.1. Αλκοόλες.....	46
2.1.1. Αιθανόλη:.....	46
2.1.2. Μεθανόλη: .....	46
2.2. Ανώτερες αλκοόλες.....	48
2.2.1. 1-προπανόλη: .....	49
2.2.2. 1-βουτανόλη: .....	49
2.2.3. 2-βουτανόλη: .....	49
2.2.4. Μέθυλο-1-προπανόλη ή ισοβουτανόλη: .....	49
2.2.5. Αμυλικές αλκοόλες: .....	50
2.2.6. 2-φαινυλ-αιθανόλη: .....	50
2.2.7. Βενζυλ-αλκοόλη ή βενζυλική αλκοόλη: .....	51
2.2.8. 2-μεθυλ-1-προπανόλη (ισοβουτυρική αλκοόλη):.....	51
2.2.9. Αλλυλική αλκοόλη:.....	51
2.3. Αλδεΐδες .....	51
2.3.1. Ακεταλδεΐδη (αιθανάλη):.....	52
2.3.2. Ακετάλη (1,1-διαθοξυαιθάνιο):.....	52
2.3.3. Φουρφουράλη ή φουρφουραλδεΐδη: .....	53
2.3.4. Βενζαλδεΐδη: .....	53

2.3.5.	<i>Ισοβουτανάλη ή ισοβουτυραλδεϋδη ή μεθυλοπροπανάλη:</i> .....	53
2.3.6.	<i>2-προπενάλη ή ακρολεΐνη:</i> .....	54
2.4.	Εστέρες.....	54
2.4.1.	<i>Οξικός αιθυλεστέρας:</i> .....	54
2.4.2.	<i>Γαλακτικός αιθυλεστέρας:</i> .....	55
2.4.3.	<i>Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας:</i> .....	56
2.4.4.	<i>Οξικός μεθυλεστέρας:</i> .....	56
2.4.5.	<i>Μεθανικός αιθυλεστέρας ή μυρμηκικός αιθυλεστέρας:</i> .....	56
2.4.6.	<i>2-οξικός-φαινυλεστέρας:</i> .....	57
2.4.7.	<i>Εξανοϊκός αιθυλεστέρας, οκτανοϊκός αιθυλεστέρας, δεκανοϊκός αιθυλεστέρας, δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας, δεκατετρανοϊκός αιθυλεστέρας:</i> .....	57
2.4.8.	<i>Οξικός ισοαμυλεστέρας και οξικός εϋλεστέρας:</i> .....	57
2.4.9.	<i>Βουτυρικός αιθυλεστέρας:</i> .....	57
2.4.10	<i>2-υδροξυπροπανοϊκός αιθυλεστέρας:</i> .....	58
2.5	Οξέα .....	58
2.5.1.	<i>Οξικό οξύ:</i> .....	58
2.5.2.	<i>Βουτυρικό οξύ, ισοβουτυρικό οξύ, ισοβαλερικό οξύ:</i> .....	58
2.5.3.	<i>Εξανοϊκό οξύ, οκτανοϊκό οξύ, δεκανοϊκό οξύ, δωδεκανοϊκό οξύ:</i> .....	59
2.6.	Ενώσεις με C6.....	59
2.6.1.	<i>1-εξανόλη:</i> .....	59
2.6.2.	<i>Εξεν-1-όλη:</i> .....	60
2.6.3.	<i>Cis-3-εξανόλη, trans-2-εξανόλη:</i> .....	60
2.7.	Τερπένια .....	60
2.8.	C13-νορισοπρενοειδή.....	60
2.9.	Ενώσεις γλυκάνισου.....	61
2.10.	Ανόργανα στοιχεία .....	61
2.11.	Πολυόλες.....	62
2.12.	Μεταβολές στη σύσταση των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής μετά από κάποιο χρονικό διάστημα από το άνοιγμα του περιέκτη τους.....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ .....		64
3.1.	Παλαιότεροι και σύγχρονοι μέθοδοι ανάλυσης .....	64
3.2.	Γενικά για τη φασματοσκοπία.....	65
3.3.	Αρχή φασματοσκοπίας απορρόφησης υπέρυθρου .....	66
3.4.	Υποκατηγορίες φασματοσκοπίας υπέρυθρου .....	67
3.5.	Φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier.....	68



3.6.	Φασματοφωτόμετρο μέσου υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier .....	69
3.7.	Εξασθενημένη ολική ανάκλαση – ATR.....	70
3.8.	Απεικόνιση φασμάτων απορρόφησης μέσου υπερύθρου.....	72
3.9.	Εφαρμογές.....	72
3.10.	Πλεονεκτήματα φασματοσκοπίας μέσου υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier .....	73
3.11.	Μειονεκτήματα φασματοσκοπίας μέσου υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier .....	75
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....		76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....		76
4.1.	Δείγματα.....	76
4.2.	Μεθοδολογία.....	78
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ .....		80
Κεφάλαιο 5: Ερμηνεία βασικού φάσματος αποσταγμάτων και συγκρίσεις φασμάτων μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων .....		80
5.1.	Μελέτη και ερμηνεία λαμβανόμενου μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο .....	80
5.2.	Σύγκριση μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο .....	84
5.2.1.	<i>Φάσμα διακύμανσης μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο.....</i>	85
5.2.2.	<i>Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων αποσταγμάτων χωρίς γλυκάνισο .....</i>	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΛΕΓΧΟΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ ΣΤΑΦΥΛΗΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ.....		89
6.1.	Διακυμάνσεις μεταξύ μέσων φασμάτων φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο διαφορετικών περιοχών.....	89
6.2.	Διακύμανση μεταξύ των μέσων φασμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Τυρνάβου και Θεσσαλίας.....	89
6.3.	Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) μεταξύ δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής από τον Τύρναβο και από τη Θεσσαλία .....	91
6.4.	Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Μεσσηνίας.....	92
6.5.	Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης.....	93
6.6.	Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Μεσσηνίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης.....	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΕΙΣ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΚΑΘΑΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ .....		97
7.1.	Απεικόνιση φάσματος καθαρής αιθανόλης.....	97

7.2. Φάσμα διακύμανσης μεταξύ του φάσματος καθαρής αιθανόλης 99,8% v/v και του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο.....	99
7.3. Απεικόνιση φασμάτων διαλυμάτων αιθανόλης διαφορετικών περιεκτικότητας.....	100
7.4. Διακύμανση μεταξύ του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο και του μέσου φάσματος των τριών μετρήσεων του διαλύματος αιθανόλης 40% vol	102
7.5. Απεικόνιση φάσματος μεθανόλης.....	105
7.6. Φάσμα διακύμανσης μεταξύ του φάσματος μεθανόλης και του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο .....	106
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ .....	109
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	116
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	118
Διαδικτυακές πηγές - Ιστοσελίδες:.....	118
Επιστημονικά άρθρα: .....	119
Συνέδρια: .....	127
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	128
Παράρτημα Α: Μέσα φάσματα (averages) .....	128

## Κατάλογος Εικόνων:

Εικόνα 1: Οξείδωση Αλκοολών .....	63
Εικόνα 2: Απεικόνιση υπέρυθρης περιοχής και υποπεριοχών στο εύρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Fox, 2020).....	68
Εικόνα 3: Τυπική διάταξη ενός φασματοφωτόμετρου FTIR (Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009).....	70
Εικόνα 4: Απεικόνιση δειγματοληψίας ATR ( <a href="https://coatings.mst.edu/media/research/coatings/images/Schematic_multiple_reflection_ATR_system.JPG">https://coatings.mst.edu/media/research/coatings/images/Schematic_multiple_reflection_ATR_system.JPG</a> ).....	71
Εικόνα 5: Μέσο φάσμα (average) των φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο .....	80
Εικόνα 6: Εντοπισμός κορυφών στο μέσο φάσμα (average) των φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο .....	81
Εικόνα 7: Φάσμα διακύμανσης του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο με το αντίστοιχο μέσο φάσμα οξειδωμένων.....	85
Εικόνα 8: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο με το αντίστοιχο μέσο φάσμα οξειδωμένων .	86
Εικόνα 9: Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων αποσταγμάτων χωρίς γλυκάνισο .....	88
Εικόνα 10: Φάσμα διακύμανσης μεταξύ των μέσων φασμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Τυρνάβου και Θεσσαλίας.....	89
Εικόνα 11: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ των μέσων φασμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Τυρνάβου και Θεσσαλίας.....	90
Εικόνα 12: Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) μεταξύ δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής από τον Τύρναβο και τη Θεσσαλία .....	91
Εικόνα 13: Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Μεσσηνίας .....	92
Εικόνα 14: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Μεσσηνίας.....	92
Εικόνα 15: Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης ...	93
Εικόνα 16: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης.....	94
Εικόνα 17: Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Μεσσηνίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης...	95
Εικόνα 18: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Μεσσηνίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης .....	95
Εικόνα 19: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης αιθανόλης 99,8% v/v.....	97
Εικόνα 20: Εντοπισμός κορυφών μέσου φάσματος (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης αιθανόλης 99,8% v/v .....	98

Εικόνα 21: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ του φάσματος καθαρής αιθανόλης 99,8% vol και του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο .....	99
Εικόνα 22: Ταυτόχρονη προβολή φάσματος αιθανόλης 99,8% vol (μπλε φασματική γραμμή) και μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο (κόκκινη φασματική γραμμή).....	99
Εικόνα 23: Ταυτόχρονη προβολή φασμάτων διαλυμάτων αιθανόλης διαφορετικών περιεκτικοτήτων .....	101
Εικόνα 24: Φάσμα διακύμανσης μεταξύ του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο και του μέσου φάσματος των τριών μετρήσεων του διαλύματος αιθανόλης 40% vol .....	102
Εικόνα 25: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο και του μέσου φάσματος των τριών μετρήσεων του διαλύματος αιθανόλης 40% vol.....	102
Εικόνα 26: Ταυτόχρονη απεικόνιση του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο και του μέσου φάσματος των τριών μετρήσεων του διαλύματος αιθανόλης 40% vol .....	104
Εικόνα 27: Μέσο φάσμα μεθανόλης.....	105
Εικόνα 28: Εντοπισμός κορυφών στο μέσο φάσμα μεθανόλης .....	105
Εικόνα 29: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ του φάσματος της μεθανόλης και του μέσου φάσματος των φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο .....	106
Εικόνα 30: Ταυτόχρονη προβολή του φάσματος μεθανόλης (κόκκινη φασματική γραμμή) και του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής (μπλε φασματική γραμμή) .....	107
Εικόνα 31: Καμπύλη αναφοράς αιθανόλης, εξίσωση και συντελεστής συσχέτισης που έχουν προκύψει από τη χρήση όλων των επαναλήψεων και περιεκτικοτήτων αιθανόλης των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν εκτός από εκείνες των 10% vol .....	110
Εικόνα 32: Καμπύλη αναφοράς αιθανόλης, εξίσωση και συντελεστής συσχέτισης που έχουν προκύψει από τη χρήση όλων των επαναλήψεων και περιεκτικοτήτων αιθανόλης των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν εκτός από εκείνες των 10% vol και 99,8% vol.....	113
Εικόνα 33: Μέσο φάσμα (average) των φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATRBEL, ATRDAR, ATRDEK, ATRKOST, ATRTAPOS, ATRTBAM, ATRTHAR, ATRTMYPH, ATRTSTEF, ATRTTTHES, ATRTTTSIL και ATRTTTYR .....	128
Εικόνα 34: Μέσο φάσμα (average) των οξειδωμένων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATROARXVRIS, ATRODEK, ATROOINOT, ATROTROM, ATROTSIL και ATROTSIPXYMA.....	128
Εικόνα 35: Μέσο φάσμα (average) των φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Θεσσαλίας χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATRDEK, ATRTAPOS, ATRTTTHES, ATRTTTSIL και ATRTTTYR .....	129
Εικόνα 36: Μέσο φάσμα (average) των οξειδωμένων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Θεσσαλίας χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATROARXVRIS, ATRODEK και ATROTSIL .....	129
Εικόνα 37: Μέσο φάσμα (average) των φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Μεσσηνίας χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATRKOST, ATRTSTEF και ATRDAR.....	130
Εικόνα 38: Μέσο φάσμα (average) των φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Μεσσηνίας χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATRBEL και ATRTMYPH.....	130

Εικόνα 39: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 10% v/v .....	131
Εικόνα 40: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 20% v/v .....	131
Εικόνα 41: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 40% v/v .....	132
Εικόνα 42: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 50% v/v .....	132
Εικόνα 43: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 60% v/v .....	133
Εικόνα 44: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 80% v/v .....	133
Εικόνα 45: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 99,8% v/v .....	134

## Κατάλογος Πινάκων:

Πίνακας 1: Φασματικές περιοχές υπέρυθρης ακτινοβολίας (Abbas et al., 2020; Anjos et al., 2016; Arslan et al., 2021; Bauer et al., 2008; Franca and Oliveira, 2011; Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Gishen et al., 2010; Haas and Mizaikoff, 2008; Karoui, 2018; Lerma-García et al., 2018; Lin et al., 2009; Skoog et al., 2007; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009) .....	68
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής και ούζου .....	77
Πίνακας 3: Πίνακας προβλεπόμενης αλκοολικής περιεκτικότητας, πραγματικής αλκοολικής περιεκτικότητας, ποσοστιαίας τους διαφορά και ποσοστού επιτυχίας στα φρέσκα δείγματα αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής .....	111
Πίνακας 4: Πίνακας προβλεπόμενης αλκοολικής περιεκτικότητας, αρχικής αλκοολικής περιεκτικότητας, ποσοστιαίας τους διαφορά και ποσοστού επιτυχίας στα οξειδωμένα δείγματα αποσταγμάτων .....	112
Πίνακας 5: Πίνακας προβλεπόμενης αλκοολικής περιεκτικότητας, πραγματικής αλκοολικής περιεκτικότητας, ποσοστιαίας τους διαφορά και ποσοστού επιτυχίας στα φρέσκα δείγματα αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής .....	114
Πίνακας 6: Πίνακας προβλεπόμενης αλκοολικής περιεκτικότητας, αρχικής αλκοολικής περιεκτικότητας, ποσοστιαίας τους διαφορά και ποσοστού επιτυχίας στα οξειδωμένα δείγματα αποσταγμάτων .....	114



## **Συντμήσεις:**

ATR	Attenuated Total Reflectance
FIR	Far – Infrared
FTIR, FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC	Gas Chromatography
GC-FID	Gas Chromatography with Flame Ionization Detection
GC-MS	Gas Chromatography – Mass Spectroscopy
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
MIR	Mid – Infrared
NIR	Near – Infrared
PCA	Principal Component Analysis

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αυξανόμενο ενδιαφέρον από πλευράς καταναλωτών για τη σύσταση τροφίμων και ποτών. Γνωρίζοντας τη σύσταση ενός προϊόντος μπορεί να αποδειχθεί η τήρηση των απαραίτητων νομοθετικών παραμέτρων παραγωγής, η ύπαρξη νοθείας, η θρεπτική του αξία και η επίδρασή του στην υγεία του καταναλωτή.

Τα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής αποτελούν μία από τις κυριότερες κατηγορίες αλκοολούχων ποτών που παράγονται στην Ελλάδα. Δεδομένου, πως η παρουσία ή η μεγάλη συγκέντρωση ορισμένων ενώσεων σε αυτά, είναι επιβλαβείς ή ακόμα και τοξικές για τον ανθρώπινο οργανισμό, ο έλεγχος της σύστασή τους καθίσταται απαραίτητος.

Στις περισσότερες βιομηχανίες παραγωγής αποσταγμάτων ο έλεγχος αυτός πραγματοποιείται μέσω μεθόδων αναφοράς ή παλαιότερων μεθόδων. Ωστόσο, αυτές είναι χρονοβόρες, καταστρέφουν το δείγμα, απαιτούν διάφορους διαλύτες και μεγάλη προετοιμασία του δείγματος. Έτσι, δημιουργείται η ανάγκη ύπαρξης μιας καινούργιας μεθόδου απαλλαγμένη από αυτά τα μειονεκτήματα. Μία τέτοια μέθοδος φαίνεται να είναι η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier.

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται η εφαρμογή της μεθόδου FTIR σε αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής. Στόχος είναι να εξετασθεί αν μέσω αυτής της μεθόδου μπορούν να προσδιοριστούν όλες οι ουσίες που περιέχονται στα τσίπουρα, αν υπάρχουν διαφορές μεταξύ οξειδωμένων και φρέσκων δειγμάτων ή δειγμάτων ίδιας κατάστασης αλλά διαφορετικής προέλευσης και πού οφείλονται. Ακόμη, γίνεται προσπάθεια δημιουργίας ενός μοντέλου με στόχο τη πρόβλεψη της αλκοολικής περιεκτικότητας άγνωστων δειγμάτων.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε προκειμένου να δοθούν απαντήσεις στα παραπάνω ερωτήματα παρουσιάζεται ενδελεχώς στο κεφάλαιο 4 της εργασίας που αφορά το πειραματικό μέρος αυτής. Συνοπτικά, πραγματοποιήθηκαν με τη σειρά που αναφέρονται οι εξής διαδικασίες: συλλογή δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής διαφορετικής κατάστασης και γεωγραφικών διαμερισμάτων, μέτρηση αυτών σε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier στο μέσο υπέρυθρο και τέλος επεξεργασία των λαμβανόμενων φασμάτων μέσω κατάλληλου προγράμματος.

Σε συνέχεια της εισαγωγής, ακολουθεί η βιβλιογραφική ανασκόπηση με κεφάλαια που αναφέρονται στην ιστορία, την παραγωγική διαδικασία, την ισχύουσα νομοθεσία, τις γεωγραφικές ενδείξεις και την ενδελεχή ανάλυση της σύστασης των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής. Έπειτα, δίνεται ο ορισμός, η αρχή λειτουργίας, οι εφαρμογές, τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου FT-IR. Παρουσιάζεται η μεθοδολογία καθώς και τα αποτελέσματα του πειράματος που απαντούν στα ερωτήματα και τους στόχους που τέθηκαν αρχικά. Τέλος, παρατίθενται τα συμπεράσματα και δίνονται προτάσεις για περαιτέρω μελέτη.



# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ ΣΤΑΦΥΛΗΣ

### 1.1. Ιστορική αναδρομή

Η ιστορία παραγωγής αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής μετρά ολόκληρους αιώνες. Συγκεκριμένα, φαίνεται να ξεκίνησε το 14<sup>ο</sup> αιώνα από μοναχούς στο Άγιο Όρος. Για να παράγουν το εν λόγω αλκοολούχο ποτό, χρησιμοποίησαν ως πρώτη ύλη στέμφυλα, δηλαδή τα υπολείμματα της οινοποίησης. Τα άφηναν να κάνουν ζύμωση και έπειτα τα υπέβαλαν σε απόσταξη. Με την πάροδο του χρόνου, το απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής ή αλλιώς τσίπουρο γινόταν όλο και πιο γνωστό στο ευρύ κοινό. Έτσι, άρχισε να παράγεται και εκτός μοναστηριών, από ιδιώτες. Κύριες περιοχές παραγωγής του ήταν: η Μακεδονία, η Θράκη, η Ήπειρος, η Θεσσαλία, η Πελοπόννησος και η Κρήτη. Ωστόσο, έως το 1988 η παραγωγή του δεν ήταν μαζική και γινόταν μόνο από αμπελουργικές οικογένειες για δική τους χρήση ή χύμα διάθεση σε μικρή κλίμακα και μόνο στον ίδιο ή γειτονικούς νομούς παραγωγής. Αυτός ήταν και ο λόγος που πολλές φορές αποκαλούνταν «ποτό του αμπελουργού». Όμως, το έτος 1988 η παραγωγή τσίπουρου άλλαξε ριζικά. Με νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης ορίστηκε πως η παραγωγή και η εμφιάλωση τσίπουρου πρέπει να γίνεται σε οργανωμένες μονάδες, αποσταγματοποιείες και ποτοποιείες, που πληρούν όλες τις προδιαγραφές που προβλέπονται από εθνικές και κοινοτικές διατάξεις. Το τσίπουρο πλέον είναι συνυφασμένο με την ελληνική παράδοση, κουλτούρα, φιλοξενία και διασκέδαση (Tsakiris, 2007; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <https://www.greekgastronomyguide.gr/tsipouro-ethniko-proion/>; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>; [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)).

### 1.2. Παραγωγική διαδικασία

Η παραγωγική διαδικασία αποστάγματος στεμφύλων σταφυλής μπορεί να συνοψιστεί σε τρία στάδια: α. επιλογή ποικιλίας σταφυλής, β. ζύμωση στεμφύλων σταφυλής και γ. απόσταξη των ζυμοσθέντων στεμφύλων σταφυλής (Andreou et al., 2018; Buglass, 2010; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; Kokkinakis et al., 2020; Lukić et al., 2012; Soufleros et al., 2005; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>).

Πριν αναλυθεί καθένα από αυτά τα στάδια, κρίνεται αναγκαίο να δοθεί ένας ορισμός για τα στέμφυλα. Σύμφωνα με τη νομοθεσία, ως στέμφυλα σταφυλής ορίζεται το υπόλειμμα από την πίεση νωπών σταφυλιών, είτε αυτό έχει υποστεί ζύμωση, είτε όχι (Κανονισμός (ΕΕ) 479/2008). Ουσιαστικά, προκύπτουν ως παραπροϊόντα ή υπολείμματα της οινοποίησης

(Apostolopoulou et al., 2005; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <https://www.greekgastronomyguide.gr/tsipouro-ethniko-proion/>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>) και σε αυτά οφείλεται το πρωτογενές άρωμα του αποστάγματος. Αποτελούνται από γίγαρτα, φλοιούς και γλεύκος σταφυλιών σε ποσοστά 3-6%, 6-9% και 75-85%, αντίστοιχα (Tsakiris, 2007; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>). Το γλεύκος είναι είτε αζύμωτο και περιέχει ανάγωγα σάκχαρα, είτε ζυμωμένο και περιέχει αιθανόλη (Flouros et al., 2003; Tsakiris, 2007).

Πρώτο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας αποτελεί η επιλογή ποικιλίας σταφυλιών. Η ποιότητα και τα πρωτογενή αρώματα του αποστάγματος είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με την ποικιλία, το βαθμό ωριμότητας και την κατάσταση υγείας των σταφυλιών (Botelho et al., 2020; Flouros et al., 2003; Muhlack et al., 2018; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>; [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)). Ακόμη, επηρεάζονται, σε μικρότερο βέβαια βαθμό, από τις καλλιεργητικές τεχνικές, τη σύσταση εδάφους, το κλίμα, την τοπογραφία του αμπελοτοπίου όπως κλίση, υψόμετρο και την επιλογή χρονικής στιγμής τρυγητού (Arslan et al., 2021; Szymczycha-Madeja et al., 2015; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>).

Τα στέμφυλα που θα χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή αποστάγματος δεν χρειάζεται να είναι συγκεκριμένου χρώματος ή να έχουν προκύψει με συγκεκριμένο τρόπο οινοποίησης. Δηλαδή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο λευκές όσο και ερυθρές ποικιλίες και τα στέμφυλα να έχουν προκύψει είτε από λευκή, είτε από ροζέ, είτε από ερυθρή οινοποίηση. Σε κάθε μία από τις προαναφερθείσες οινοποιήσεις, τα στέμφυλα περιέχουν αζύμωτα, ημιζυμωμένα και ζυμωμένα σάκχαρα αντίστοιχα. (Buglass, 2010; Lukić et al., 2012; Soufleros et al., 2005; Tsakiris, 2006; Tsakiris, 2007; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>). Οι μόνες προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούν είναι να μην συμπιέζονται εντελώς και η απόδοσή τους σε άνυδρη αιθυλική αλκοόλη να μην υπερβαίνει τα 7,5 λίτρα ανά 100 χιλιόγραμμα καθαρών στεμφύλων (Soufleros et al., 2005; [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)). Όσον αφορά την πίεση μπορεί να είναι κανονική ή μειωμένη επηρεάζοντας την αρχική σύσταση των στεμφύλων και την τελική ποιότητα του αποστάγματος (Porto et al., 1996). Το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την πίεση έως την έναρξη της ζύμωσης πρέπει να είναι όσο το δυνατό μικρότερο, προκειμένου να μην υπάρξει αλλοίωση λόγω επιμόλυνσης από βακτήρια ή μικροοργανισμούς (Tsakiris, 2007; Tsakiris et al., 2013) .

Ακολουθεί η διαδικασία της ζύμωσης, η οποία είναι σημαντική καθώς σε αυτή οφείλεται το δευτερογενές άρωμα του αποστάγματος (Apostolopoulou et al., 2005; Flouros et al., 2003; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Κύριος σκοπός της είναι η παραγωγή

αιθανόλης (Muhlack et al., 2018; Silva et al., 2000; Tsakiris, 2006; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>). Ωστόσο, επειδή πρόκειται για μια σύνθετη αντίδραση μεσολαβούν κάποια στάδια που είναι συνοπτικά τα εξής: μετατροπή σακχάρων σε πυροσταφυλικό οξύ μέσω της γλυκολυτικής οδού εξαιτίας της δράσης των ζυμομυκήτων, αποκαρβοξυλίωση αυτών σε ακεταλδεΐδη και διοξειδίο του άνθρακα και τέλος αναγωγή σε αιθανόλη. Όλα αυτά πραγματοποιούνται σε αναερόβιο περιβάλλον (Kokkinakis et al., 2020). Οι συνθήκες διεξαγωγής της, όπως η θερμοκρασία, το pH, η παρουσία οξυγόνου και η διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών επηρεάζουν τα παραπροϊόντα της, την ποιότητα του αποστάγματος καθώς και το χρονική της διάρκεια (Cortés et al., 2009; Muhlack et al., 2018; Soufleros et al., 2005; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Αν οι συνθήκες αυτές δεν είναι ελεγχόμενες, μπορούν να προκύψουν διάφορα προβλήματα. Για παράδειγμα, αν η θερμοκρασία δεν ρυθμίζεται για να παραμένει σταθερή υπάρχει πιθανότητα στο κέντρο της στεμφυλομάζας να αυξηθεί και να οδηγήσει σε σταμάτημα/ κόλλημα της ζύμωσης ή σε μικροβιακή αλλοίωση (Buglass, 2010; Muhlack et al., 2018). Ακόμη, αν δεν χρησιμοποιηθούν στελέχη ζυμών του εμπορίου, αλλά η ζύμωση πραγματοποιηθεί αυθόρμητα από αυτόχθονα άγρια στελέχη, τα παραπροϊόντα της ενδέχεται να παρουσιάζουν αρνητικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και επειδή κάποια από αυτά όπως οι ανώτερες αλκοόλες περνούν στο απόσταγμα θα φανεί και εκεί ο αρνητικός αντίκτυπος. (Muhlack et al., 2018). Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθούν ερυθρά στέμφυλα, το στάδιο της ζύμωσης παραλείπεται γιατί έχει ήδη συμβεί όσο ακόμα βρίσκονταν σε επαφή με το εν ζυμώνει γλεύκος (Buglass, 2010; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>). Σε κάθε περίπτωση μετά το πέρας της αλκοολικής ζύμωσης, το ζυμωμένο υγρό είναι εμπλουτισμένο με δεκάδες αρωματικές ενώσεις και η αλκοολοπεριεκτικότητά του ανέρχεται έως και 16% vol περίπου (Tsakiris, 2006).

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή της ενότητας μετά τη ζύμωση σειρά έχει η απόσταξη (Buglass, 2010; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; Kokkinakis et al., 2020; Soufleros et al., 2005; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Ωστόσο, είναι σύνηθες μεταξύ αυτών των διαδικασιών να υπάρχει ένα μεσοδιάστημα στο οποίο τα ζυμωθέντα στέμφυλα αποθηκεύονται υπό κατάλληλες συνθήκες προκειμένου να συντηρηθούν. Αυτό δεν αποτελεί στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας, αλλά τις περισσότερες φορές συμβαίνει λόγω λειτουργικών ή υλικοτεχνικών ελλείψεων των αποσταγματοποιείων (Muhlack et al., 2018). Εάν οι συνθήκες αποθήκευσης δεν είναι κατάλληλες, μπορεί να συμβεί είτε περαιτέρω ζύμωση είτε μικροβιακές αλλοιώσεις και να υποβαθμιστεί η ποιότητα του προϊόντος (Buglass, 2010; Cortés et al., 2009). Ακόμη, εάν αυξηθεί η διάρκειά του, η αλκοόλη θα αρχίσει να μετατρέπεται σε οξικό οξύ και οξικό αιθυλεστέρα και θα υδρολυθούν περισσότερες πηκτίνες με αποτέλεσμα μεγαλύτερη παραγωγή μεθανόλης. Η παραγωγή αυτών των ουσιών δημιουργεί αρνητικό αντίκτυπο στο

οργανοληπτικό προφίλ του προϊόντος για αυτό προτιμάται η διάρκεια του διαστήματος αυτού να είναι σύντομη (Cortés Diéguez et al., 2001; [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1\\_a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1_a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)). Σημειώνεται πως από το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης έως και την απόσταξη αποφεύγεται η χρήση θειώδους επειδή είναι πτητικό, περνά στο απόσταγμα και υποβαθμίζει το αρωματικό προφίλ του αποστάγματος (Tsakiris et al., 2013; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>).

Η απόσταξη πραγματοποιείται προκειμένου να αυξηθεί η αλκοολοπεριεκτικότητα του προϊόντος (Tsakiris, 2006). Αποτελεί μία σύνθετη διαδικασία και βασίζεται στα διαφορετικά σημεία βρασμού, τη διαφορετική διαλυτότητα σε νερό και αιθανόλη, τη συγκέντρωση και την πτητικότητα των περιεχόμενων ουσιών (Cortés et al., 2009; Lukić et al., 2011; <https://www.diffordsguide.com/el-gr/encyclopedia/198/bws/distillation-the-science-of-distillation>). Πρέπει να συντελείται σε λιγότερο από 86% vol και επηρεάζει την ποιότητα και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος (Apostolopoulou et al., 2005; Porto et al., 1996; Soufleros et al., 2005; Tsakiris, 2006; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>; [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1\\_a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1_a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)).

Μέσω αυτής δεν παράγεται αλκοόλη από το μηδέν, αλλά συμπυκνώνεται η αλκοόλη που παράχθηκε από τη διαδικασία της ζύμωσης (Tsakiris, 2006; <https://www.diffordsguide.com/el-gr/encyclopedia/198/bws/distillation-the-science-of-distillation>). Συγκεκριμένα, συμβάλει στην οργανοληπτική βελτίωση ενός αποστάγματος που προέρχεται από ποιοτική πρώτη ύλη, ενώ δεν μπορεί να μετατρέψει ένα απόσταγμα προερχόμενο από μη ποιοτική πρώτη ύλη σε ποιοτικό απόσταγμα (Tsakiris et al., 2013; Zocca et al., 2008). Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο αριθμός των αποστάξεων, η τεχνική απόσταξης, ο διαχωρισμός των κλασμάτων της και η σύνθεσή τους (Apostolopoulou et al., 2005; Buglass, 2010; Botelho et al., 2020; Porto et al., 1996; Silva and Malcata, 1999; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>).

Όσον αφορά τον αριθμό των αποστάξεων κυμαίνεται από μία έως δύο. Κάθε παραγωγός επιλέγει πόσες αποστάξεις θα κάνει βάσει της επιδιωκόμενης ποιότητας που θέλει να πετύχει στο απόσταγμα, της περιοχής που βρίσκεται και της προθυμίας ή απροθυμίας του να χρησιμοποιήσει αρωματικά φυτά και σπόρους όπως γλυκάνισο, γαρύφαλλο, μοσχοκάρυδο, μάραθο, κρόκο, φύλλα καρυδιάς και μαστίχα (Fotakis et al., 2013; Soufleros et al., 2005; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Για την πραγματοποίηση της απόσταξης χρησιμοποιούνται χάλκινοι άμβυκες ασυνεχούς λειτουργίας, διότι ο χαλκός

επεξεργάζεται εύκολα, είναι καλός αγωγός θερμότητας και ανθεκτικός στη φθορά (Apostolopoulou et al., 2005; Flouros et al., 2003; Soufleros et al., 2005; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>; [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)).

Ακόμα, μία σημαντική ιδιότητά του είναι η ικανότητα δέσμησης πολλών δύσσομων πτητικών ενώσεων, όπως για παράδειγμα του θειώδους. Έτσι, αποτρέπει την ύπαρξη πολλών τέτοιων ενώσεων στο απόσταγμα, βελτιώνοντας την ποιότητα και το αρωματικό του προφίλ (Soufleros et al., 2005).

Στην περίπτωση της πρώτης απόσταξης, είτε αυτή ακολουθείται από δεύτερη, είτε όχι, η παρουσία των στεμφύλων είναι απαραίτητη καθώς υπάρχει και η δυνατότητα προσθήκης νερού, κρασιού ή οινολασπών σε ποσότητα τέτοια ώστε να μην υπερβαίνει το ¼ της αρχικής μάζας των στεμφύλων (Botelho et al., 2020; Soufleros et al., 2005; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>; [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)). Η προσθήκη αυτή γίνεται συνήθως για να καταμετρηθούν τα στέμφυλα καλύτερα σε όλη τη μάζα του υγρού. Έτσι, επιτυγχάνεται ομοιόμορφη θέρμανση και αποφεύγονται δυσάρεστες οσμές που θα αναπτύσσονταν σε περίπτωση που τα στέμφυλα βρίσκονταν στον πυθμένα (<http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>). Ο άμβυκας γεμίζεται έως τα ¾ της χωρητικότητάς του, γίνεται έλεγχος της αποστακτικής προκειμένου να επιβεβαιωθεί πως δεν θα υπάρξουν απώλειες αλκοόλης, και όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 80-90°C, η απόσταξη ξεκινά. Οι ουσίες που περιέχονται στο προς απόσταξη μείγμα ανάλογα των σημείων βρασμών τους ατμοποιούνται, περνούν στον ψυκτήρα όπου ψύχονται και στη συνέχεια υγροποιούνται και συλλέγονται ως απόσταγμα (Tsakiris, 2006; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>). Το απόσταγμα αυτό ονομάζεται «σούμα», αποτελεί το 15-20% του αρχικού όγκου, έχει περίπου 25-30% vol και μπορεί να καταναλωθεί και έτσι ως προϊόν μονής απόσταξης, είτε να επαναποσταχθεί προκειμένου το τελικό προϊόν να είναι διπλής απόσταξης (Tsakiris, 2006; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>). Το υπόλειμμα που παραμένει μετά το τέλος της απόσταξης στον άμβυκα απορρίπτεται (Tsakiris, 2006; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>).

Στην περίπτωση που συμβεί και δεύτερη απόσταξη, το τελικό προϊόν αναβαθμίζεται ποιοτικά και έχει λεπτότερο, καθαρότερο άρωμα. Σε αυτή την απόσταξη συνηθίζεται να γίνεται η προσθήκη των προαναφερθέντων αρωματικών φυτών και σπόρων για να κάνουν πιο απαλή τη γεύση και πιο αρωματικό το προφίλ του προϊόντος, αν αυτό αποτελεί σκοπό του αποσταγματοποιού (Soufleros et al., 2005; Tsakiris, 2006; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>). Σπανιότερα, όταν ο

παραγωγός έχει αποφασίσει μονή απόσταξη μπορεί αν επιθυμεί να κάνει σε αυτή την προσθήκη αρωματικών (Soufleros et al., 2005). Αν δεν γίνει προσθήκη αρωματικών, τότε το απόσταγμα διατηρεί τα τυπικά, πρωτογενή αρώματα της ποικιλίας από την οποία προέρχεται (Soufleros et al., 2005). Στην περίπτωση που επιλέγονται να πραγματοποιηθούν δύο αποστάξεις, το υργό που συλλέγεται από την πρώτη απόσταξη ονομάζεται «σούμα» γιατί σε αυτό δεν πραγματοποιείται διαχωρισμός κλασμάτων και στη συνέχεια τίθεται προς απόσταξη (Tsakiris, 2006). Επομένως, γεμίζεται ο άμβυκας με 80-90% σούμα, γίνεται έλεγχος της αποστακτικής προκειμένου να επιβεβαιωθεί πως δεν θα υπάρξουν απώλειες αλκοόλης, ξεκινά η θέρμανση και η απόσταξη (<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>).

Το απόσταγμα που προκύπτει από τη δεύτερη απόσταξη χωρίζεται σε τρία κλάσματα: τις κεφαλές, την καρδιά και τις ουρές (Anli and Bayram, 2010; Flouros et al., 2003; Porto et al., 1996; Silva and Malcata, 1999; Soufleros et al., 2005; Tsakiris, 2006; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Ο προσδιορισμός των σημείων διαχωρισμού των κλασμάτων γίνεται είτε εμπειρικά είτε με μέτρηση αλκοολικού βαθμού και είναι υψίστης σημασίας για την ποιότητα του προϊόντος (Flouros et al., 2003; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>).

Το πρώτο κλάσμα που λαμβάνεται ονομάζεται «κεφαλή» είναι μικρό σε ποσότητα, έχει υψηλό αλκοολικό βαθμό που κυμαίνεται στα 70-80% vol, περιλαμβάνει ανεπιθύμητες ενώσεις με δριμεία γεύση και επιθετικό άρωμα και για αυτό απομακρύνεται ή επαναποσπάται μαζί με την επόμενη παρτίδα (Botelho et al., 2020; Lukić et al., 2011; Porto et al., 1996; Silva and Malcata, 1999; Soufleros et al., 2005; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Από χημικής άποψης, οι ενώσεις που περιέχονται στις κεφαλές είναι κυρίως διαλυτές στην αλκοόλη, είναι πτητικές και έχουν χαμηλά σημεία βρασμού. Οι κυριότερες από αυτές είναι η ακεταλδεΐδη, η 2-προπενάλη/ ακρολεΐνη, ο οξικός αιθυλεστέρας, εξανοϊκός αιθυλεστέρας και μερικές ανώτερες αλκοόλες. Ακόμη, περιέχουν μεθανόλη που είναι τοξική (Botelho et al., 2020; Flouros et al., 2003; Silva et al., 2000; Tsakiris, 2006).

Το δεύτερο κλάσμα ονομάζεται «καρδιά» και αποτελεί το 50% του όγκου που υποβλήθηκε σε απόσταξη. Από την καρδιά προκύπτει το τελικό προϊόν, αφού παρουσιάζει επιθυμητά χαρακτηριστικά και είναι το ποιοτικότερο κλάσμα της απόσταξης (Botelho et al., 2020; Lukić et al., 2012; Silva and Malcata, 1999; Silva et al., 2000; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Χαρακτηρίζεται από υψηλό αλκοολικό τίτλο που κυμαίνεται στα 50-70% vol και από ευχάριστα, φρουτώδη αρώματα (Botelho et al.,

2020; Buglass, 2010; Flouros et al., 2003; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005). Η επεξεργασία που υφίσταται έως ότου διατεθεί στην αγορά είναι η εξής: αραίωση με απιονισμένο νερό προκειμένου ο αλκοολικός βαθμός να φτάσει στα 38-45% vol, προαιρετική ωρίμανση/ παλαίωση, φιλτράρισμα και εμφιάλωση (Anli and Bayram, 2010; Flouros et al., 2003; Soufleros et al., 2005; Tsakiris, 2006; Tsakiris, 2007; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Στα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής η ωρίμανση είναι προαιρετική αφού μετά τη μείωση του αλκοολικού βαθμού είναι έτοιμα προς κατανάλωση. Τα βασικότερα συστατικά αυτού του κλάσματος είναι η αιθανόλη και ανώτερες αλκοόλες όπως προπανόλη, βουτανόλη και εξανόλη (Botelho et al., 2020; Flouros et al., 2003; Silva et al., 2000).

Το τρίτο κλάσμα που λαμβάνεται είναι οι «ουρές» και είναι ποιοτικά υποδεέστερες συγκρινόμενες με την καρδιά (<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Ο αλκοολικός του τίτλος είναι 35-50% vol και αποτελεί το πιο φτωχό κλάσμα της απόσταξης σε πτητικά (Botelho et al., 2020; Flouros et al., 2003; Porto et al., 1996; Silva and Malcata, 1999; Soufleros et al., 2005). Συγκριτικά με τα προηγούμενα κλάσματα, στις ουρές βρίσκεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση νερού καθώς και μακρομορίων και λιπαρών ενώσεων που συνήθως προσδίδουν αρνητικά αρώματα (Botelho et al., 2020; Tsakiris, 2006). Δηλαδή, περιέχει ενώσεις όπως τη 2-φαινυλαιθανόλη, τον γαλακτικό αιθυλεστέρα, το οκτανοϊκό οξύ, το δεκανοϊκό οξύ και το ισοβουτυρικό οξύ (Flouros et al., 2003; Silva et al., 2000).

Αρκετές φορές κεφαλές και ουρές ενώνονται λόγω της υποδεέστερης ποιότητά τους και είτε απορρίπτονται είτε επαναποστάζονται μαζί με την επόμενη παρτίδα (Botelho et al., 2020; Lukic et al., 2011; Tsakiris, 2006; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Η δυνατότητα επαναπόσταξης υπάρχει προκειμένου να ανακτηθεί μέρος της αλκοόλης και ορισμένων ενώσεων με θετικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά για το απόσταγμα. Γενικά, η σύστασή τους περιλαμβάνει υψηλά επίπεδα αλκοόλης, ορισμένες ενώσεις με θετικά αρώματα, πολλές ενώσεις με δυσάρεστη οσμή και γεύση, καθώς και ενώσεις με τοξική δράση όπως είναι η μεθανόλη (Botelho et al., 2020; Tsakiris, 2006; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>). Η μεθανόλη αποστάζει καθ' όλη τη διάρκεια απόσταξης, ωστόσο οι μεγαλύτερες ποσότητές της βρίσκονται κυρίως στις κεφαλές και στις ουρές (Flouros et al., 2003). Για αυτό, συχνό φαινόμενο αποτελεί η ξεχωριστή απόσταξη του μείγματος κεφαλών και ουρών για μη διατροφικούς σκοπούς (Silva and Malcata, 1999).

Αναφορικά με το προαιρετικό στάδιο της ωρίμανσης/ παλαίωσης, κάθε αποσταγματοποιός επιλέγει την πραγματοποίηση ή όχι αυτού στο απόσταγμα, βάσει των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που επιθυμεί να έχει (Anjos et al., 2016; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Ένα φρέσκο απόσταγμα διακρίνεται για το φρουτώδη και ανθικό του

χαρακτήρα, ενώ ένα παλαιωμένο για οσμή και γεύση αποξηραμένων φρούτων, βαρελιού, βανίλιας, μπαχαρικών, καπνού, σοκολάτας και δέρματος (Tsakiris, 2007; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>).

### 1.3. Νομοθεσία

Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, ως απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής ορίζεται το αλκοολούχο ποτό το οποίο πληροί τις ακόλουθες προϋποθέσεις. Αρχικά, παρασκευάζεται αποκλειστικά από ζύμωση στεμφύλων σταφυλής και στη συνέχεια τίθεται σε απόσταξη. Η απόσταξη μπορεί να πραγματοποιηθεί κατευθείαν με υδρατμούς ή ύστερα από προσθήκη νερού. Ακόμη, όλες οι αποστάξεις πρέπει να συντελούνται σε μικρότερο αλκοολικό βαθμό από 86%vol και στην πρώτη απόσταξη καθίσταται αναγκαία η ύπαρξη των ίδιων των στεμφύλων (Κανονισμός (E.E.) 787/2019). Η απόδοση των στεμφύλων σε άνυδρη αιθυλική αλκοόλη δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 7,5 λίτρα ανά 100 χιλιόγραμμα καθαρών στεμφύλων ([https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)). Το προς απόσταξη μείγμα εκτός από στέμφυλα μπορεί να περιέχει και οινολάσπη. Ωστόσο, η προσθήκη οινολάσπης δεν πρέπει να ξεπερνά την αναλογία των 25 χιλιόγραμμων οινολάσπης ανά 100 χιλιόγραμμα χρησιμοποιηθέντων στεμφύλων σταφυλής καθώς και η αλκοόλη που προέρχεται από αυτή δεν πρέπει να υπερβαίνει το 35% της συνολικής ποσότητας αλκοόλης του τελικού αποστάγματος. Όσον αφορά τις πτητικές ουσίες, η περιεκτικότητά του σε αυτές πρέπει να είναι τουλάχιστον 140 γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100%vol και συγκεκριμένα για τη μεθανόλη να μην υπερβαίνει το όριο των 1000 γραμμαρίων ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100% vol. Το τελικό προϊόν οφείλει να έχει αλκοολικό βαθμό τουλάχιστον 37,5% vol, ενώ απαγορεύεται η όποια προσθήκη αλκοόλης, αραιωμένης ή μη, σε αυτό. Επίσης, απαγορεύεται ο αρωματισμός του, με εξαίρεση τις παραδοσιακές μεθόδους παραγωγής. Το μόνο πρόσθετο που μπορεί να περιέχεται σε αυτό είναι το καραμελόχρωμα, ως μέσο προσαρμογής του χρώματος. Τέλος, το απόσταγμα μπορεί να υφίσταται γλύκανση για βελτιστοποίηση γεύσης. Η προσθήκη γλυκαντικών υλών δεν μπορεί να υπερβαίνει τα 20 γραμμάρια ιμβερτοσάκχαρου ανά λίτρο αποστάγματος (Κανονισμός (E.E.) 787/2019).

### 1.4. Ορισμός και τρόπος αρωματισμού

Ο όρος «αρωματισμός» αναφέρεται στην προσθήκη αρωματικών υλών κατά την παραγωγή αλκοολούχου ποτού με μία ή περισσότερες από τις ακόλουθες διαδικασίες: διαβροχή, έγχυση, προσθήκη, αλκοολική ζύμωση ή απόσταξη αλκοόλης παρουσία αρωματικών υλών (Κανονισμός (E.E.) 787/2019). Οι «αρωματικές ύλες» αποτελούν προϊόντα που προστίθεται σε τρόφιμα ή ποτά προκειμένου να αλλάξουν έως ένα όριο το άρωμα ή/και τη γεύση τους. Όταν χρησιμοποιούνται σε ένα τρόφιμο ή ποτό πρέπει να μην θέτουν σε κίνδυνο την υγεία του καταναλωτή, να μην τον παραπλανούν και τέλος να αναγράφονται ως συστατικά στην ετικέτα του (Κανονισμός (E.E.) 1334/2008).

Στην παραγωγή αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής επιτρέπεται ο αρωματισμός μόνο με την παραδοσιακή μέθοδο, δηλαδή κατά το στάδιο της απόσταξης ή της επαναπόσταξης (<https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1>



[a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF)). Ως αρωματικές ύλες χρησιμοποιούνται αρωματικοί σπόροι γλυκάνισου, μάραθου, γαρυφάλλου, μοσχοκάρυδου και κρόκου και αρωματικά φυτά όπως μαστίχα και καρυδιά (Fotakis et al., 2013; Soufleros et al., 2005; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; [http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tropfoldtsipmac\\_2\\_12\\_16\\_1.pdf](http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tropfoldtsipmac_2_12_16_1.pdf); [http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro\\_thessalias\\_27-1-2017.pdf](http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro_thessalias_27-1-2017.pdf); [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)). Στην πλειονότητα των περιπτώσεων αρωματισμού χρησιμοποιούνται σπόροι γλυκάνισου και για αυτό το λόγο έχει επικρατήσει ο διαχωρισμός με ή χωρίς γλυκάνισο ([https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)). Ωστόσο, κάθε παραγωγός επιλέγει ποια ή ποιες αρωματικές ύλες θα χρησιμοποιήσει και σε τι ποσοστό προκειμένου να πετύχει το επιθυμητό επίπεδο ανηθόλης στο απόσταγμα ([http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro\\_thessalias\\_27-1-2017.pdf](http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro_thessalias_27-1-2017.pdf)).

## **1.5. Ορισμός γεωγραφικής ένδειξης**

Σύμφωνα με το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο, ως «γεωγραφική ένδειξη» ορίζεται η ένδειξη που δηλώνει πως ένα αλκοολούχο ποτό προέρχεται από μία συγκεκριμένη περιοχή, τοποθεσία ή σε σπανιότερες περιπτώσεις ακόμη και ολόκληρη χώρα. Για να μπορέσει ένα αλκοολούχο ποτό να φέρει την ένδειξη, αυτή, πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις. Αρχικά, πρέπει να υπάρχει ιστορική σύνδεση της παραγωγής αλκοολούχου ποτού με την εκάστοτε περιοχή. Τουλάχιστον το 85% της πρώτης ύλης καθώς και τα μετέπειτα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας πρέπει να πραγματοποιούνται εντός των ορίων της περιοχής. Τέλος, η ποιότητα, η φήμη, τα κύρια φυσικά, χημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος πρέπει να διακρίνουν το προϊόν από άλλα παρόμοιων κατηγοριών και να οφείλονται στην περιοχή παραγωγής (Κανονισμός (Ε.Ε.) 787/2019; Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 491/2009, όπως έχει τροποποιηθεί από τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1308/2013).

### **1.5.1. Γεωγραφικές ενδείξεις Ελλάδας**

Η παραγωγή αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής λαμβάνει χώρα σε όλη την ελληνική επικράτεια. Ωστόσο, κάθε περιοχή έχει διαφορετική μορφολογία, μικρόκλιμα, καλλιεργούμενες ποικιλίες σταφυλιών και τρόπο παραγωγής. Αυτό οδηγεί στην παραγωγή αποσταγμάτων με διαφορετική ποιότητα, φήμη και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Έτσι, για την Ελλάδα σε ευρωπαϊκό επίπεδο έχουν κατοχυρωθεί οι εξής γεωγραφικές ενδείξεις: τσίπουρο, τσικουδιά, τσίπουρο Μακεδονίας, τσίπουρο Τυρνάβου, τσίπουρο Θεσσαλίας και τσικουδιά Κρήτης (Κανονισμός (Ε.Ε.) 110/2008; Soufleros et al., 2005). Το τσίπουρο και η τσικουδιά αποτελούν τις πιο διαδεδομένες ενδείξεις της χώρας. Τα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής που παράγονται οπουδήποτε στην Ελλάδα ονομάζονται

τσίπουρα, στην Κρήτη τσικουδιά και στις Κυκλάδες είτε τσίπουρο είτε τσικουδιά ([https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos texnikos fakelos tsipouro-tsikoudia 10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)). Οι υπόλοιπες γεωγραφικές ενδείξεις αναφέρονται σε μικρότερου εύρους περιοχές με συγκεκριμένα όρια. Το τσίπουρο Μακεδονίας παράγεται εντός περιφερειών Δυτικής και Κεντρικής Μακεδονίας και των περιφερειακών ενοτήτων Δράμας και Καβάλας της περιφέρειας Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης, το τσίπουρο Τυρνάβου εντός του δήμου Τυρνάβου και δημοτικής ενότητας Γιάννουλης του δήμου Λαρισαίων, το τσίπουρο Θεσσαλίας εντός της περιφέρειας Θεσσαλίας και η τσικουδιά Κρήτης εντός νήσου Κρήτης. Για κάθε μία γεωγραφική ένδειξη υπάρχει η αντίστοιχη νομοθεσία που εκτός από τα γεωγραφικά όρια παραγωγής, ορίζει λεπτομερώς τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας, τον αρωματισμό και άλλα ειδικά χαρακτηριστικά τους ([http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tropfoldtsipmac\\_2\\_12\\_16\\_1.pdf](http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tropfoldtsipmac_2_12_16_1.pdf); [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos texnikos fakelos tsipouro tyrnabou 2-2-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro_tyrnabou_2-2-2017.pdf); [http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos texnikos fakelos tsipouro thessalias 27-1-2017.pdf](http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro_thessalias_27-1-2017.pdf); [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tsikoudia%20kritis\\_1.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tsikoudia%20kritis_1.pdf))

Εκτός από τις αναγνωρισμένες σε ευρωπαϊκό επίπεδο ενδείξεις, υπάρχουν και κάποιες άλλες αναγνωρισμένες μόνο σε εθνικό επίπεδο. Αυτές είναι: τσίπουρο Νάουσας ή Ναούσης, τσίπουρο Μουζακίου και Ηπειρώτικο ή Ηπείρου τσίπουρο (<https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/fek%20ouzo%20Limnou%20tsipouro%20Naoussa.pdf>; [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/fek%20ouzo%20Samou%20\\_tsipouro%20Hpeirou%20\\_tentoura.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/fek%20ouzo%20Samou%20_tsipouro%20Hpeirou%20_tentoura.pdf); <https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/fek%20tripouro%20mouzaki.pdf>).

### **1.5.2. Τσίπουρο και τσικουδιά**

Γενικά, στην Ελλάδα οι κυριότερες γεωγραφικές ενδείξεις για τα απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής είναι οι εξής: «τσίπουρο» και «τσικουδιά» (Soufleros et al., 2005). Η ένδειξη τσίπουρο χαρακτηρίζει τα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής που παράγονται στην ηπειρωτική Ελλάδα, ενώ η ένδειξη τσικουδιά αυτά που παράγονται στην Κρήτη (Diamantidou et al., 2019; Fotakis et al., 2013; <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Η ετυμολογική τους διαφορά έγκειται στο γεγονός πως οι κάτοικοι της ηπειρωτικής Ελλάδας συνήθιζαν να αποκαλούν τα στέμφυλα τσίπουρα, ενώ αυτοί της Κρήτης τσίκουδα (Tsakiris, 2007; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>). Ωστόσο, εντοπίζονται και διαφορές όσον αφορά την παραγωγική

διαδικασία τους. Πρώτον, οι περισσότεροι παραγωγοί τσικουδιάς στην Κρήτη χρησιμοποιούν άγριες ζύμες για την έναρξη της διαδικασίας ζύμωσης. Κάτι αντίστοιχο δεν φαίνεται να συμβαίνει στην παραγωγή τσίπουρου (Fotakis et al., 2013). Δεύτερον, στην τσικουδιά δεν πραγματοποιείται αρωματισμός ([https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tsikoudia%20kritis\\_1.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tsikoudia%20kritis_1.pdf)), ενώ στα τσίπουρα υπάρχει η δυνατότητα αρωματισμού με σπόρους αρωματικών φυτών όπως γλυκάνισου και μάραθου. Η τελευταία διαφορά μεταξύ τους οφείλεται στα διαφορετικά σημεία διαχωρισμού των κλασμάτων της απόσταξης. Στην παραγωγή τσικουδιάς ο διαχωρισμός μεταξύ κεφαλών και καρδιάς συμβαίνει στα 32%vol και μεταξύ καρδιάς και ουρών στα 11%vol. Όμως, στην παραγωγή τσίπουρου οι διαχωρισμοί αυτοί συμβαίνουν σε υψηλότερους αλκοολικούς βαθμούς. Συγκεκριμένα, ο πρώτος διαχωρισμός γίνεται στα 45,5%vol, ενώ ο δεύτερος στα 32%vol. Τα σημεία διαχωρισμού δεν είναι δεσμευτικά, απλώς δίνουν μία γενική εικόνα σχετικά με το πρότυπο παραγωγής που ακολουθείται από την πλειονότητα των παραγωγών σε ηπειρωτική Ελλάδα και Κρήτη. Μπορούν να μεταβληθούν από παραγωγό σε παραγωγό ανάλογα του διαθέσιμου χρόνου και χρημάτων, δεδομένου πως η απόσταξη είναι μία χρονοβόρος και κοστοβόρος διαδικασία. Ανάλογα με τα σημεία διαχωρισμού αυτών των κλασμάτων, τα παραγόμενα αποστάγματα έχουν διαφορετική ποιότητα και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Soufleros et al., 2005).

### ***1.5.3. Γεωγραφικές ενδείξεις εξωτερικού***

Στις μεσογειακές χώρες η παραγωγή αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής αποτελεί αναπόσπαστο στοιχείο της πολιτισμικής τους ταυτότητας καθώς και της ιστορίας τους (Buglass, 2010; Flouros et al., 2003; Lukic et al., 2011; Silva et al., 2000; Zocca et al., 2008). Σύμφωνα με επίσημο κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης καθεμία από τις χώρες αυτές έχει ξεχωριστές γεωγραφικές ενδείξεις για την παραγωγή αποσταγμάτων σταφυλής. Η γεωγραφική ένδειξη αναφέρεται στον τόπο και τρόπο παραγωγής τους. Για την Ελλάδα έχουν καταχωρηθεί οι ενδείξεις «τσίπουρο» και «τσικουδιά», για την Πορτογαλία «aguardente bagaceira», για την Ιταλία «grappa», για την Ισπανία «orujo», για τη Γαλλία «marc» και για την Κύπρο «Ζιβανία /Ζιβάνα/ Τζιβάνα/ Zivana». Ανάλογα με τη νομοθεσία είναι δυνατό οι γεωγραφικές ενδείξεις να ακολουθούνται από το όνομα μίας συγκεκριμένης περιοχής, όπως για παράδειγμα «Τσικουδιά Κρήτης» (Κανονισμός (Ε.Ε.) 110/2008; Andreou et al., 2018; Apostolopoulou et al., 2005; Ballabio et al., 2007; Buglass, 2010; Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2009; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Diamantidou et al., 2019; Flouros et al., 2003; Fontana et al., 2018; Fotakis et al., 2013; García-Martín et al., 2010; Geroyiannaki et al., 2007; López-Vázquez et al., 2010; López-Vázquez et al., 2010; Schiavone et al., 2020; Silva et al., 1996; Silva et al., 2000; Tsakiris, 2007; Zocca et al., 2008). Τέτοιου είδους αποστάγματα παράγονται τόσο εντός, όσο και εκτός της Ε.Ε.. Στην Τουρκία η αντίστοιχη γεωγραφική ένδειξη είναι «raki», στη Γεωργία «tshiatshia» και στις σλάβικες χώρες «rakija» (Andreou et al., 2018; Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Yucesoy and Ozen, 2013). Τα ονόματα των ενδείξεων προκύπτουν από την ορολογία που χρησιμοποιούσαν οι άνθρωποι διαφορετικών περιοχών για να προσδιορίσουν τα στέμφυλα (Ballabio et al., 2007;

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>; <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>).

Ανεξαρτήτως χώρας ή περιοχής προέλευσης, τα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής παρουσιάζουν κάποια κοινά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και χάρη σε αυτά μπορούν να διακριθούν από αλκοολούχα ποτά άλλων κατηγοριών (Buglass, 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Silva et al., 2000). Τα κοινά αυτά χαρακτηριστικά οφείλονται στη χρήση στεμφύλων ως πρώτη ύλη, την ακολουθούμενη ζύμωση και απόσταξη, που συμβαίνουν σε όλα (Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Ballabio et al., 2007; Buglass, 2010; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2009; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; García-Martín et al., 2010; López-Vázquez et al., 2010; Lukić et al., 2011; Silva et al., 2000; Yucesoy and Ozen, 2013; Zocca et al., 2008). Πέρα από την ομοιότητα αυτή, τα αποστάγματα διαφορετικών ή ακόμα και ίδιων γεωγραφικών ενδείξεων παρουσιάζουν ορισμένες διαφοροποιήσεις μικρότερης κλίμακας όσον αφορά την ποιότητα και την σύστασή τους. Οι διαφοροποιήσεις αυτές σχετίζονται με την ποιότητα, την ποικιλία και τον τόπο παραγωγής της πρώτης ύλης, τις συνθήκες διεξαγωγής της αλκοολικής ζύμωσης, την ύπαρξη ή όχι του σταδίου της αποθήκευσης των στεμφύλων είτε αυτά είναι ζυμωμένα είτε ημιζυμωμένα είτε αζύμωτα καθώς και τις συνθήκες του και τέλος το διαχωρισμό των κλασμάτων της απόσταξης (Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2009; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Lukić et al., 2011). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως σε όλες τις χώρες υπάρχουν κανονισμοί εθνικοί ή ευρωπαϊκοί που ορίζουν τις ζώνες των γεωγραφικών ενδείξεων και τις μέγιστες συγκεντρώσεις ουσιών που έχουν επιβλαβή ή και τοξική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό (Κανονισμός (E.E.) 110/2008; Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Cortés Diéguez et al., 2001; Yucesoy and Ozen, 2013; Zocca et al., 2008).

## **1.6. Κατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης**

Αφού ολοκληρωθεί η παραγωγική διαδικασία, τα εμφιαλωμένα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής παραμένουν έως ότου καταναλωθούν σε αποθήκες αποσταγματοποιείων, κάβες, εστιατόρια, ράφια καταστημάτων ή στο σπίτι. Οι συνθήκες αποθήκευσής τους είναι μεγάλης σημασίας. Αν αυτές είναι κατάλληλες το απόσταγμα θα διατηρήσει τα αρχικά οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά, ενώ σε αντίθετη περίπτωση αυτά θα αλλοιωθούν, υποβαθμίζοντάς το ποιοτικά, χωρίς όμως να υπάρχει κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία. Με τον όρο συνθήκες αποθήκευσης εννοούνται: η θερμοκρασία, η έκθεση σε ηλιακό φως, η κατάσταση του ποτού και η θέση φύλαξης.

Για να επιτευχθούν οι καλύτερες συνθήκες αποθήκευσης αποσταγμάτων, αναφορικά με τη θερμοκρασία, πρέπει ο χώρος αποθήκευσής τους να έχει σταθερή θερμοκρασία δωματίου ή σταθερή δροσερή θερμοκρασία. Δεν απαιτείται ψύξη όπως σε άλλα ποτά χαμηλού αλκοολικού τίτλου, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε αυτή. Ακόμα, φαίνεται πως όταν ψύχονται μειώνονται τα φρέσκα, βοτανικά και ανθικά τους αρώματα. Αντίθετα, όταν παρατηρείται υψηλή αύξηση της θερμοκρασίας του χώρου στον οποίο φυλάσσονται, η αλκοόλη διαστέλλεται και εξατμίζεται, ενώ ορισμένα οργανικά οξέα διασπώνται.

Αναφορικά με το ηλιακό φως, καλό είναι η έκθεσή τους σε αυτό να είναι η μικρότερη δυνατή. Σε αντίθετη περίπτωση, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού οξειδωσης που οδηγεί σε μεταβολές της χημικής σύστασης και του χρώματος των ποτών. Ακόμη, μπορεί να επιφέρει αύξηση στη θερμοκρασία και συνεπώς τα αποτελέσματα αυτής.

Επίσης, ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη διάρκεια ζωής του αποστάγματος είναι η κατάστασή του, δηλαδή αν είναι κλειστό, αν έχει ανοιχθεί και σε τι βαθμό έχει καταναλωθεί. Αν το μπουκάλι είναι κλειστό, μπορεί να διατηρηθεί για χρόνια χωρίς κανένα πρόβλημα. Από τη στιγμή που θα ανοιχθεί το μπουκάλι, στο απόσταγμα θα αρχίσει να πραγματοποιείται οξείδωση. Μετά από κάθε άνοιγμα για κατανάλωση ποσότητας αυτού, πρέπει να ξανά κλείνει με αεροστεγές πώμα είτε αυτό είναι το αρχικό αν είναι σε καλή κατάσταση, είτε με κάποιο άλλο. Ο ρυθμός οξειδωσης αυξάνεται όσο αυξάνεται η αναλογία αέρα/αποστάγματος. Όταν η ποσότητα αποστάγματος φτάσει να είναι ίση ή και μικρότερη από το 1/3 της αρχικής ποσότητάς του, η οξείδωση γίνεται πολύ έντονη. Επομένως σε μία τέτοια περίπτωση προτείνεται η μετάγγιση της υπολειπόμενης ποσότητας αποστάγματος σε ένα μπουκάλι μικρότερου μεγέθους από το αρχικό που να κλείνει και αυτό αεροστεγώς. Αν συμβεί μετάγγιση του αποστάγματος σε κάποια καράφα για σερβίρισμα θα πρέπει μετά το πέρας αυτού να ξανά μεταγγισθεί είτε στο αρχικό μπουκάλι είτε σε μικρότερο με αεροστεγές πώμα, προκειμένου να υπάρξει μία κάποια προστασία από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η καράφα δεν αποτελεί κατάλληλο περιέκτη για την αποθήκευση του αποστάγματος, γιατί το εκθέτει πλήρως στο οξυγόνο, το φως και τις μεταβολές θερμοκρασίας. Σε περίπτωση που έχει ανοιχθεί το μπουκάλι καλό είναι να μην περάσει μεγάλο χρονικό διάστημα έως ότου να καταναλωθεί όλη η ποσότητα, διότι όσο και αν προφυλάσσεται χάρη στο μπουκάλι και το πώμα, βρίσκεται σε διαρκή επαφή με μία ποσότητα αέρα που εγκλωβίστηκε στο μπουκάλι και η οξείδωση προχωρά ολοένα περισσότερο.

Τέλος, σημασία έχει και η θέση φύλαξης. Η ιδανικότερη θέση φύλαξης για τα αποστάγματα είναι η όρθια θέση, δηλαδή η κάθετη ως προς την επιφάνεια στην οποία στηρίζονται. Σε περίπτωση που το μπουκάλι έχει πωματιστεί με φελλό πρέπει κατά διαστήματα να βρέχεται ο φελλός με το απόσταγμα και στη συνέχεια αυτό να επαναφέρεται στην όρθια θέση. Αν δεν συμβεί κάτι τέτοιο, ο φελλός σταδιακά χάνει την ελαστικότητά του, σπάει και πλέον το απόσταγμα είναι εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα και την οξείδωση. Από την άλλη πλευρά, αν το απόσταγμα τοποθετηθεί στο πλάι όπως το κρασί, ο φελλός θα βρίσκεται σε συνεχή επαφή με το απόσταγμα και εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε αλκοόλη είναι πιθανό ένα μέρος του φελλού να διαλυθεί στο απόσταγμα και να οδηγήσει σε δημιουργία ανεπιθύμητων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (<https://moonshineuniversity.com/3-tips-for-storing-your-spirits-at-home/>; <https://www.insider.com/how-to-store-alcohol-at-home-2019-1>; <https://www.diffordsguide.com/el-gr/encyclopedia/982/bws/how-to-store-and-how-to-serve-grappa>; <https://answer-all.com/common-questions/how-do-you-store-opened-grappa/>; <https://onthesauceagain.com/2021/01/20/this-is-how-to-store-your-spirits-and-liqueurs-properly/>; <https://www.seriousseats.com/cocktail-101-how-long-do-spirits-liqueurs-vermouth-last>; <https://spiritsbeacon.com/guides/glossary/o/oxidation>).



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ ΣΤΑΦΥΛΗΣ

Στα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής οι πιο άφθονες ενώσεις είναι η αλκοόλη και το νερό. Πρόκειται, ουσιαστικά, για υδραλκοολικά διαλύματα στα οποία βρίσκονται διαλυμένες διάφορες ενώσεις όπως εστέρες, ανώτερες αλκοόλες, οξέα κ.α. που επηρεάζουν τόσο τη σύνθεση του οργανοληπτικού τους προφίλ όσο και την ποιότητά τους (Gishen et al., 2010; Paolini et al., 2022). Οι προαναφερθείσες διαλυμένες ενώσεις μπορούν να είναι: αλκοόλες όπως αιθανόλη, μεθανόλη, 1-εξανόλη, εξεν-1-όλη, ανώτερες αλκοόλες όπως 1-προπανόλη, 1-βουτανόλη, 2-βουτανόλη, αμυλικές αλκοόλες, αλδεϋδες όπως ακεταλδεϋδη, ακετάλη, φουρφουράλη, εστέρες όπως οξικός αιθυλεστέρας, γαλακτικός αιθυλεστέρας, ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας, εξανοϊκός αιθυλεστέρας, δεκανοϊκός αιθυλεστέρας, οξέα όπως οξικό οξύ, βουτυρικό οξύ, εξανοϊκό οξύ, ενώσεις με έξι άτομα άνθρακα όπως 1-εξανόλη, εξεν-1-όλη, τερπένια όπως λιναλοόλη, γερανιόλη, ενώσεις γλυκάνισου, μέταλλα και σάκχαρα. Στη συνέχεια παρατίθενται αναλυτικές πληροφορίες για κάθε μια από αυτές τις ενώσεις σχετικές με την προέλευσή τους, την περιεκτικότητά τους, την ικανότητά τους να επηρεάσουν τα γευστικά και αρωματικά χαρακτηριστικά του αποστάγματος καθώς και την επίδρασή τους στην ανθρώπινη υγεία (Apostolopoulou et al., 2005; Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2011; Fontana et al., 2018; Fotakis et al., 2013; Lukić et al., 2011; Lukić et al., 2012; Paolini et al., 2022, Soufleros et al., 2005).

### 2.1. Αλκοόλες

2.1.1. **Αιθανόλη:** αποτελεί κύριο χαρακτηριστικό του αποστάγματος εφ' όσον περιέχεται σε ποσοστό τουλάχιστον 37,5%vol. Επομένως, στη χημική ομάδα των αλκοολών η αιθανόλη είναι αυτή που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία (Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2011; Gishen et al., 2010; Silva et al., 2000). Είναι άχρωμη και συνεισφέρει κυρίως στη γεύση και το σώμα των αποσταγμάτων αλλά και σε μικρότερο βαθμό στο αρωματικό τους προφίλ. Δημιουργείται κατά το στάδιο της ζύμωσης, όπου τα σάκχαρα που περιέχονται φυσικά στα σταφύλια μετατρέπονται σε αιθανόλη και στη συνέχεια χάρη στην απόσταξη η περιεκτικότητά της στο τελικό προϊόν αυξάνεται (Lukić et al., 2011; Silva et al., 2000). Είναι χαρακτηριστική του κλάσματος της καρδιάς, από το οποίο προκύπτει το απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής με αραίωση (Anli and Bayram, 2010; Buglass, 2010; Flouros et al., 2003; Soufleros et al., 2005).

2.1.2. **Μεθανόλη:** είναι μία ένωση άχρωμη, πτητική, τοξική με ήπια αλκοολική οσμή (Anjos et al., 2016; Apostolopoulou et al., 2005; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2011; Dambergs et al., 2002; Fotakis et al., 2013; Geroyiannaki et al., 2007; Gishen et al., 2010; Lukić et al., 2011; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005; Tsakiris et al., 2013). Η παρουσία και η ποσότητά της εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες όπως: την ποικιλία του σταφυλιού, τη δράση βακτηρίων ή μυκήτων και το

βαθμό σήψης του σταφυλιού, τη συγκέντρωση πηκτίνης στο σταφύλι, την επεξεργασία που περιλαμβάνει το σπάσιμο και την πίεση αυτού, την προσθήκη ενζύμου πηκτινο-μεθυλ-εστεράσης κατά την οινοποίηση, το χρόνο διαβροχής των στεμφύλων, το χρόνο και τις συνθήκες αποθήκευσης, το pH και τη θερμοκρασία ζύμωσης και τέλος την απόσταξη και τα σημεία διαχωρισμού των κλασμάτων. Με μείωση του pH χρησιμοποιώντας κιτρικό οξύ πριν την αλκοολική ζύμωση οδηγεί σε μειωμένη συγκέντρωση μεθανόλης στα αποστάγματα. Αντίθετα, η αύξηση του βαθμού σήψης, της συγκέντρωσης πηκτίνης και του αντίστοιχου ενζύμου αποικοδόμησής της, της έντασης πίεσης, του χρόνου διαβροχής, του χρόνου αποθήκευσης και με τη χρήση αυτοχθόνων ζυμών αυξάνεται η παραγωγή μεθανόλης (Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Botelho et al., 2020; Buglass, 2010; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2009; Cortés et al., 2011; Dambergs et al., 2002; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; Gishen et al., 2005; Gishen et al., 2010; Silva and Malcata, 1999; Silva et al., 2000; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005; Tsakiris et al., 2013; Zocca et al., 2008). Επομένως, η μεθανόλη αποτελεί δείκτη συμπίεσης της πρώτης ύλης καθώς και δείκτη χρονικής διάρκειας και συνθηκών αποθήκευσης (Botelho et al., 2020; Cortés et al., 2009; Fotakis et al., 2013; Lukić et al., 2012; Tsakiris, 2006). Επίσης, δεν είναι προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης, αλλά προκύπτει με ενζυμική υδρόλυση των μεθοξυλικών ομάδων των πηκτικών που περιέχονται φυσικά στο σταφύλι (Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; Menevseoglu et al., 2021; Paolini et al., 2022; Silva and Malcata, 1999; Tsakiris, 2006; Tsakiris et al., 2013). Όσον αφορά τη διαδικασία της απόσταξης, η μεθανόλη παράγεται συνεχώς με αποτέλεσμα να εντοπίζεται σε όλα τα κλάσματα. Σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με την αιθανόλη και το νερό, δημιουργώντας αζεοτροπικά μείγματα που μετέπειτα είναι δύσκολο να αφαιρεθούν. Όμως, η παρουσία της είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστική στο πρώτο κλάσμα, λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού της που είναι στα 64,7°C. Στο κλάσμα της καρδιάς φαίνεται να μειώνεται ο ρυθμός απόσταξης της ενώ στο κλάσμα της ουράς αυξάνεται ελαφρώς. Για αυτό το λόγο, το κλάσμα των κεφαλών είτε απορρίπτεται είτε επαναποστάζεται μαζί με τις ουρές (Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Botelho et al., 2020; Buglass, 2010; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2009; Dambergs et al., 2002; Lukić et al., 2011; Silva et al., 2000; Zocca et al., 2008). Σύμφωνα με τον ευρωπαϊκό κανονισμό 110/2008, η μέγιστη περιεκτικότητα μεθανόλης στα εν λόγω αποστάγματα είναι 1000 γραμμάρια ανά 100 λίτρα αλκοόλης 100% vol. Αυτό το όριο τίθεται προκειμένου να διασφαλιστεί η ανθρώπινη υγεία από τον τοξικό της χαρακτήρα και η αυθεντικότητά της από τυχόν νοθεύσεις (Apostolopoulou et al., 2005; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Menevseoglu et al., 2021; Paolini et al., 2022; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005). Επομένως, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα ενός αποστάγματος σε μεθανόλη, τόσο υποβαθμίζεται η ποιότητά του (Silva et al., 2000). Τέλος, κατά τη γήρανση ή οξείδωση ενός αποστάγματος, η συγκέντρωση της μεθανόλης μειώνεται εξαιτίας της οξείδωσής της



σε φορμαλδεΐδη, του μετασχηματισμού της σε ακετάλη και των αντιδράσεων οξείδωσης μεταξύ αυτής και οργανικών οξέων (Apostolopoulou et al., 2005; Botelho et al., 2020; Flouros et al., 2003).

## 2.2. Ανώτερες αλκοόλες

Ως ανώτερες αλκοόλες χαρακτηρίζονται οι αλκοόλες που είναι είτε ευθείας αλυσίδας, είτε διακλαδισμένης, είτε αρωματικές και έχουν περισσότερα από δύο άτομα άνθρακα (Paolini et al., 2022; Tsakiris et al., 2013). Στη κατηγορία αυτή ανήκουν οι ενώσεις: 1-προπανόλη, 1-βουτανόλη, 2-βουτανόλη, ισοβουτανόλη, ισοαμυλική αλκοόλη, 2-φαινυλαιθανόλη, βενζυλακλόλη, αμυλικές αλκοόλες, 2-μεθυλ-1-βουτανόλη, 3-μεθυλ-1-βουτανόλη, 2-μεθυλ-1-προπανόλη (Cabaroğlu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Lukić et al., 2011; Silva et al., 2000; Tsakiris et al., 2013). Αποτελούν την ομάδα ενώσεων με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στα αποστάγματα και για αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικές (Anlı and Bayram, 2010; Buglass, 2010; Cabaroğlu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2010; Flouros et al., 2003; García-Martín et al., 2010). Βάσει του ευρωπαϊκού κανονισμού 110/2008, η μικρότερη επιτρεπτή συγκέντρωση ανώτερων αλκοολών σε αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής είναι τα 140 γραμμάρια ανά 100 λίτρα αλκοόλης 100% vol. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις τους επηρεάζουν θετικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος και υποδεικνύουν καλή ποιότητα πρώτης ύλης (Anjos et al., 2016; Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2011; Lukić et al., 2011; Paolini et al., 2022; Soufleros et al., 2005). Αντίθετα, υψηλές συγκεντρώσεις δίνουν αρνητικά αρώματα καμένου ή βύνης στο απόσταγμα (Paolini et al., 2022). Παράγονται κατά το στάδιο της αλκοολικής ζύμωσης είτε μέσω του μεταβολισμού των ζυμομυκήτων είτε μέσω αντιδράσεων απαμίνωσης αμινοξέων είτε μέσω αντιδράσεων αποκαρβοξυλίωσης σακχάρων (Anjos et al., 2016; Cabaroğlu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Fotakis et al., 2013; Kokkinakis et al., 2020; Paolini et al., 2022; Silva and Malcata, 1999; Soufleros et al., 2005; Tsakiris et al., 2013). Η συγκέντρωσή τους στο τελικό απόσταγμα εξαρτάται από την ποικιλία σταφυλιών, το βαθμό συμπίεσης των στεμφύλων, τις συνθήκες αλκοολικής ζύμωσης, το χρόνο και τις συνθήκες αποθήκευσης, την παρουσία/απουσία οινολασπών στη διάρκεια της απόσταξης καθώς και τον τύπο της απόσταξης (Anlı and Bayram, 2010; Buglass, 2010; Cabaroğlu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2011; Fotakis et al., 2013; García-Martín et al., 2010; Silva and Malcata, 1999; Soufleros et al., 2005). Χαμηλός βαθμός συμπίεσης στεμφύλων και απόσταξη παρουσία οινολασπών οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις ανώτερων αλκοολών (Cortés et al., 2011). Όσον αφορά τον τύπο απόσταξης, έχει παρατηρηθεί πως η ασυνεχής απόσταξη δίνει αποστάγματα με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανώτερων αλκοολών, ενώ αντίθετα στη συνεχή απόσταξη ή την κλασματική τα αποστάγματα έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών (Cabaroğlu and Yilmaztekin, 2011). Κατά τη διάρκεια της απόσταξης, η συγκέντρωση των περισσότερων ανώτερων αλκοολών μειώνεται, λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού τους (Lukić et al., 2011). Επομένως, είναι χαρακτηριστικές των πρώτων κλασμάτων απόσταξης, των κεφαλών και της καρδιάς (Lukić et al., 2011; Silva and Malcata, 1999; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005; Tsakiris et al., 2013). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως κάποιες ανώτερες αλκοόλες,

όπως για παράδειγμα η αμυλική αλκοόλη, παρουσιάζουν τοξικότητα σε υπέρμετρα μεγάλες συγκεντρώσεις, για αυτό απαιτείται προσοχή και έλεγχος αυτών (Soufleros et al., 2005).

2.2.1. **1-προπανόλη:** είναι μία από τις σημαντικότερες ανώτερες αλκοόλες των αποσταγμάτων (Paolini et al., 2022). Η παραγωγή της οφείλεται σε μικροβιακή δράση που συνήθως λαμβάνει χώρα στο στάδιο της αποθήκευσης εξαιτίας δυσμενών συνθηκών και για αυτό το λόγο θεωρείται δείκτης βακτηριακής αλλοίωσης των αποσταγμάτων (Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2009; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; Silva et al., 2000). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις δίνει μία γλυκιά οσμή, ενώ σε υψηλές οδηγεί σε παραγωγή αποστάγματος χαμηλής ποιότητας (Flouros et al., 2003; Silva and Malcata, 1999; Silva et al., 2000; Tsakiris et al., 2013). Κατά τη διάρκεια της απόσταξης, η συγκέντρωσή της πρακτικά ήταν σταθερή, ενώ σημείωνε μείωση στο τελευταίο κλάσμα (Flouros et al., 2003; Lukić et al., 2011). Έτσι, η μεγαλύτερη συγκέντρωσή της βρίσκονται στα πρώτα κλάσματα της απόσταξης, τις κεφαλές και την καρδιά (Apostolopoulou et al., 2005; Silva et al., 2000). Τέλος, στο στάδιο της γήρανσης/οξειδωσης η συγκέντρωσή της παρέμεινε αμετάβλητη (Flouros et al., 2003).

2.2.2. **1-βουτανόλη:** προέρχεται από μικροβιακές διεργασίες που συμβαίνουν κατά την αποθήκευση (Cortés et al., 2009; Cortés et al., 2011; Fotakis et al., 2013). Αποτελεί και αυτή δείκτη βακτηριακής αλλοίωσης και έχει αντίκτυπο στην ποιότητα του προϊόντος (Cortés et al., 2010; Flouros et al., 2003; Silva et al., 2000). Στη διάρκεια της απόσταξης, η συγκέντρωσή της μειώνεται (Lukić et al., 2011).

2.2.3. **2-βουτανόλη:** είναι μία ιδιαίτερα σημαντική ένωση για τα αποστάγματα. Παράγεται μέσω ενζυμικής αναγωγής της 2,3-βουτανοδιόλης από γαλακτικά βακτήρια (Silva et al., 1996; Silva et al., 2000). Μεγάλες συγκεντρώσεις αυτής υποδεικνύουν υποβάθμιση στεμφύλων λόγω είτε παρατεταμένης αποθήκευσης είτε αποθήκευσης/ζύμωσης σε δυσμενείς συνθήκες (Buglass, 2010; Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2009; Cortés et al., 2011; López-Vázquez et al., 2010; Paolini et al., 2022). Δίνει δυσάρεστη οσμή στο απόσταγμα, αλλοιώνοντας της γεύση του και τελικά υποβαθμίζοντάς το ποιοτικά (Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2010; Flouros et al., 2003; López-Vázquez et al., 2010; Silva et al., 1996; Silva et al., 2000). Η μέγιστη συγκέντρωσή της καθορίζεται με κανονισμό, διότι σε υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία (Silva et al., 2000).

2.2.4. **Μέθυλο-1-προπανόλη ή ισοβουτανόλη:** η συγκέντρωσή της κατά τη διάρκεια της απόσταξης μειώνεται (Lukić et al., 2011). Ο χρόνος ζύμωσης και τα σημεία διαχωρισμού των κλασμάτων της απόσταξης επηρεάζουν την τελική συγκέντρωσή της στο απόσταγμα (Silva and Malcata, 1999). Όταν η συγκέντρωσή της είναι χαμηλή δίνει ευχάριστες νότες στο προϊόν, ενώ όταν είναι υψηλές δίνει χορτώδη αρώματα (Silva et al., 2000).

- 2.2.5. **Αμυλικές αλκοόλες:** ο χαρακτηρισμός αυτός αναφέρεται στη 2-μεθυλ-1-βουτανόλη (ισοπενθυλική αλκοόλη) και την 3-μεθυλ-1-βουτανόλη (ισοαμυλική αλκοόλη), οι οποίες δημιουργούνται στο στάδιο της ζύμωσης από αντιδράσεις απαμίνωσης και αποκαρβοξυλίωσης της ισολευκίνης και λευκίνης, αντίστοιχα (Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Lukić et al., 2011; Paolini et al., 2022; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005; Tsakiris et al., 2013). Αποτελούν τις πιο άφθονες αλκοόλες από την ομάδα των ανώτερων αλκοολών στα αποστάγματα σε ποσοστό 40-70% (Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; García-Martín et al., 2010; Paolini et al., 2022). Η συγκέντρωσή τους στο πρώτο κλάσμα απόσταξης είναι μεγάλη, ενώ στα επόμενα κλάσματα ολοένα και μειώνεται (Apostolopoulou et al., 2005; Lukić et al., 2011). Για αυτό το λόγο απαιτείται προσοχή στον προσδιορισμό του σωστού σημείου τομής των κλασμάτων (Apostolopoulou et al., 2005; Silva and Malcata, 1999). Η παρουσία τους στο τελικό προϊόν είναι ιδιαίτερα σημαντική, διότι ενισχύει την αίσθηση της δομής/ του σώματος (Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Paolini et al., 2022; Silva et al., 1996; Silva et al., 2000). Ακόμα, επηρεάζει τη γεύση και την ποιότητά τους (Apostolopoulou et al., 2005; Flouros et al., 2003; García-Martín et al., 2010; Silva and Malcata, 1999; Silva et al., 2000). Σε μικρές συγκεντρώσεις επηρεάζουν θετικά το οργανοληπτικό προφίλ του αποστάγματος δίνοντάς του μία αλκοολική, γλυκιά νότα, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις επηρεάζουν αρνητικά δίνοντας μία έντονα αλκοολική και ασφυκτική νότα (Apostolopoulou et al., 2005; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2010; Flouros et al., 2003; Silva et al., 2000). Ωστόσο, το τελευταίο δεν είναι σύνηθες μιας που σύμφωνα με τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο παραγωγής το κλάσμα της κεφαλής είτε απορρίπτεται είτε επαναποστάζεται (Soufleros et al., 2005). Κατά τη γήρανση/ οξείδωση των αποσταγμάτων η συγκέντρωση των αμυλικών αλκοολών αυξάνεται, εξαιτίας της αντίδρασης μεταξύ αιθανόλης και οξικών εστέρων που δίνει αιθυλεστέρα και ισοαμυλική αλκοόλη (Apostolopoulou et al., 2005; Flouros et al., 2003).
- 2.2.6. **2-φαινυλ-αιθανόλη:** παράγεται στο στάδιο της ζύμωσης από το μεταβολισμό των ζυμομυκήτων και συγκεκριμένα την ένωση L-φαινυλαλανίνη (Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; López-Vázquez et al., 2010; Soufleros et al., 2005). Σε αντίθεση με την πλειονότητα των ενώσεων της κατηγορίας των ανώτερων αλκοολών στην οποία ανήκει, η 2-φαινυλ-αιθανόλη παρουσιάζει αντίθετη συμπεριφορά κατά την απόσταξη. Παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσής της όσο προχωρά η απόσταξη προς τα τελευταία κλάσματα, εξαιτίας της καλής διαλυτότητάς της στο νερό και του υψηλού σημείου βρασμού της. Επομένως, αποτελεί χαρακτηριστική ένωση του τελευταίου κλάσματος, της ουράς (Apostolopoulou et al., 2005; Buglass, 2010; Cortés et al., 2009; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Lukić et al., 2011; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005). Γενικά, η συγκέντρωσή της στο τελικό προϊόν εξαρτάται από την ποικιλία σταφυλιού, τη χρονική διάρκεια ζύμωσης και τα σημεία κοπής των κλασμάτων της απόσταξης (Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2011; García-Martín et al., 2010; Silva and Malcata, 1999; Soufleros et al., 2005). Όταν οι συνθήκες ζύμωσης είναι σωστές όπως

επίσης και ο διαχωρισμός των κλασμάτων της απόσταξης, η συγκέντρωσή της στο απόσταγμα βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα (Apostolopoulou et al., 2005). Συνεισφέρει οργανοληπτικά στο απόσταγμα δίνοντας άρωμα τριαντάφυλλου (Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Fotakis et al., 2013; García-Martín et al., 2010; Paolini et al., 2022; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005). Τους πρώτους μήνες οξείδωσης/ γήρανσης των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής παρατηρείται μία μικρή αύξηση στη συγκέντρωσή της, ενώ στη συνέχεια αυτή παραμένει σχεδόν σταθερή. Αυτή η μικρή αύξηση πιθανώς οφείλεται είτε σε απελευθέρωση πρόδομων γλυκοζυλιτών είτε σε διαδικασίες ωρίμανσης (Flouros et al., 2003).

2.2.7. **Βενζυλ-αλκοόλη ή βενζυλική αλκοόλη:** όπως και στην περίπτωση της 2-φαινυλαιθανόλης, η συγκέντρωσή της κατά τη διάρκεια της απόσταξης αυξάνεται λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού της και της καλής διαλυτότητάς της στο νερό (Cortés et al., 2009; Lukić et al., 2011).

2.2.8. **2-μεθυλ-1-προπανόλη (ισοβουτρική αλκοόλη):** είναι μία από τις σημαντικότερες ανώτερες αλκοόλες των αποσταγμάτων και έχει θετική οργανοληπτική επίδραση στο απόσταγμα (Cortés et al., 2010; Flouros et al., 2003; Paolini et al., 2022). Παράγεται κατά το στάδιο της αλκοολικής ζύμωσης (Flouros et al., 2003). Αποτελεί χαρακτηριστικό συστατικό της κεφαλής και όσο προχωρά η απόσταξη η συγκέντρωσή της ολοένα και μειώνεται (Apostolopoulou et al., 2005). Η συγκέντρωσή της στο τελικό προϊόν εξαρτάται από τη διάρκεια ζύμωσης και τα σημεία κοπής των κλασμάτων της απόσταξης (Silva and Malcata, 1999). Επίσης, έχει παρατηρηθεί πως αυξάνεται η συγκέντρωσή της λόγω μικροβιακών αλλοιώσεων που μπορούν να συμβούν στο στάδιο της αποθήκευσης (Cortés et al., 2005). Στο στάδιο της γήρανσης/ οξείδωσης, ορισμένες μελέτες υποστηρίζουν πως αυξάνεται σημαντικά η συγκέντρωσή της, ενώ άλλες πως παραμένει σταθερή (Apostolopoulou et al., 2005; Flouros et al., 2003). Επομένως, σε αυτό απαιτείται εκτενέστερη μελέτη.

2.2.9. **Αλλυλική αλκοόλη:** αύξηση στη συγκέντρωσή της στο απόσταγμα οφείλεται σε μεγάλο χρονικό διάστημα αποθήκευσης υπό ακατάλληλες συνθήκες και σε βακτηριακή αλλοίωση της πρώτης ύλης (Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2010). Ο αντίκτυπος αυτής της αύξησης είναι υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος (Silva et al., 2000).

### 2.3. Αλδεΐδες

Οι αλδεΐδες αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες ενώσεων που περιέρχονται στα αποστάγματα και σε αυτές οφείλονται ορισμένα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά (Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2009; Debebe et al., 2017). Η πλειονότητά τους είναι αποτέλεσμα οξείδωσης ή μικροβιακής οξείδωσης και η συγκέντρωσή τους αυξάνεται στη διάρκεια της απόσταξης και κατά την οξείδωση/ γήρανση των αποσταγμάτων λόγω οξείδωσης των αλκοολών (Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011;

Flouros et al., 2003; Lukić et al., 2011; Silva and Malcata, 1999; Silva et al., 1996; Silva et al., 2000).

2.3.1. **Ακεταλδεϋδη (αιθανόλη):** είναι η σημαντικότερη αλδεϋδη που περιέχεται στα αποστάγματα (Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; Lukić et al., 2011; Paolini et al., 2022). Μαζί με την διαιθυλακετάλη της, το 1,1-διαιθοξυαιθάνιο, αποτελούν το 90% της συνολικής περιεκτικότητας αλδεϋδών των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής (Apostolopoulou et al., 2005; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Flouros et al., 2003; Silva and Malcata, 1999; Silva et al., 1996; Silva et al., 2000). Σχηματίζεται κατά την αποθήκευση των στεμφύλων λόγω διεργασιών οξειδωσης και κατά τη ζύμωσή τους ως ενδιάμεσο προϊόν μέσω ενζυμικής αποκαρβοξυλίωσης του πυροσταφυλικού οξέος (Apostolopoulou et al., 2005; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; Paolini et al., 2022; Silva et al., 1996; Silva et al., 2000). Σε περίπτωση που στα στέμφυλα έχει προστεθεί θειώδες, αυξάνεται και η συγκέντρωση της ακεταλδεϋδης (Fotakis et al., 2013). Γενικά, θεωρείται αποτέλεσμα αυθόρμητης ή μικροβιακής οξειδωσης (Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Soufleros et al., 2005). Βρίσκεται σε όλα τα κλάσματα της απόσταξης, εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητάς της τόσο στο νερό όσο και στην αιθανόλη (Lukić et al., 2011). Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της απόσταξης η συγκέντρωσή της αυξάνεται, πιθανώς λόγω αυξημένου ποσοστού οξειδωσης αιθανόλης σε υψηλές θερμοκρασίες (Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Lukić et al., 2011; Soufleros et al., 2005). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις δίνει ευχάριστα αρώματα όπως καρυδιών, ξηρούς καρπούς ή αρώματα sherry, ενώ σε υψηλές δίνει έντονα δυσάρεστα αρώματα όπως υπερώριμα, σάπια μήλα (Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Buglass, 2010; Cortés et al., 2010; Paolini et al., 2022). Η υψηλή συγκέντρωση ακεταλδεϋδης στο απόσταγμα υποβαθμίζει την ποιότητά του (Cortés et al., 2011; López-Vázquez et al., 2010; Paolini et al., 2022). Η κατανάλωσή της από τον άνθρωπο σε υπέρμετρα μεγάλες συγκεντρώσεις είναι τοξική, για αυτό και είναι πολύ σημαντικό να γίνει σωστός διαχωρισμός μεταξύ των κλασμάτων της απόσταξης (Anjos et al., 2016; Anli and Bayram, 2010; Geroyiannaki et al., 2007; Lukić et al., 2011). Τέλος, κατά τη γήρανση/ οξειδωση των αποσταγμάτων, παρατηρείται αύξηση στη συγκέντρωσή της λόγω χημικής οξειδωσης της αιθανόλης (Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; López-Vázquez et al., 2010; Soufleros et al., 2005). Σε βάθος χρόνου, μπορεί να παρατηρηθεί μία μικρή μείωση από τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης που είχε φτάσει λόγω είτε περαιτέρω οξειδωσης αυτής σε οξικό οξύ είτε αντίδρασή της με την αιθανόλη δίνοντας ακετάλη (Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Flouros et al., 2003).

2.3.2. **Ακετάλη (1,1-διαιθοξυαιθάνιο):** είναι η σημαντικότερη ακετάλη που περιέχεται στα αποστάγματα και σχηματίζεται από ένωση αιθανόλης και ακεταλδεϋδης (Anli and Bayram, 2010; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Paolini et al., 2022). Παράγεται κατά την απόσταξη και ευνοείται ιδίως σε υψηλή περιεκτικότητα αιθανόλης και σε

υψηλές θερμοκρασίες. Δεδομένου πως υψηλή περιεκτικότητα σε αλκοόλη έχουν τα πρώτα κλάσματα, ενώ υψηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται στα τελευταία, η ακετάλη αποστάζει καθ' όλη τη διάρκεια της απόσταξης και υπάρχει σε όλα τα κλάσματα (Cortés et al., 2009; Cortés et al., 2011). Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί πως η μεγαλύτερη συγκέντρωσή της βρίσκεται στο πρώτο κλάσμα των κεφαλών (Cortés et al., 2009; Silva et al., 1996). Οργανοληπτικά συμβάλει στη μείωση δυσάρεστων, έντονων και δριμειών οσμών στο απόσταγμα (Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés et al., 2011; Paolini et al., 2022; Silva et al., 2000).

2.3.3. **Φουρφουράλη ή φουρφουραλδεΐδη:** είναι μία φουρανική/ ετεροκυκλική ένωση που σχηματίζεται κατά την απόσταξη από την αφυδάτωση υπολειμματικών αζύμωντων σακχάρων, πεντοζών, λόγω υψηλών θερμοκρασιών σε όξινο περιβάλλον ή αντιδράσεων Maillard και είναι περισσότερο διαλυτή στο νερό (Apostolopoulou et al., 2005; Buglass, 2010; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; Lukić et al., 2012; Paolini et al., 2022; Tsakiris et al., 2013). Η συγκέντρωσή της εξαρτάται από την ποικιλία σταφυλιών, τον βαθμό συμπίεσης των στεμφύλων, τη θερμοκρασία ζύμωσης, τη θερμοκρασία και την τεχνική απόσταξης και το διαχωρισμό των κλασμάτων της απόσταξης (Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2011; Fotakis et al., 2013; Lukić et al., 2012; Paolini et al., 2022; Tsakiris et al., 2013). Αύξηση της συγκέντρωσής της παρατηρείται αν οι συνθήκες ζύμωσης δεν είναι κατάλληλες, οι θερμοκρασίες απόσταξης είναι υψηλές, ο διαχωρισμός κλασμάτων δεν γίνεται στα σωστά σημεία και αν εφαρμόζεται απευθείας θέρμανση στη διαδικασία της απόσταξης (Apostolopoulou et al., 2005; Buglass, 2010; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Lukić et al., 2011; Lukić et al., 2012). Επομένως, η φουρφουράλη εντοπίζεται κυρίως στο τελευταίο κλάσμα της απόσταξης, τις ουρές (Apostolopoulou et al., 2005; Buglass, 2010; Cortés et al., 2011; Lukić et al., 2011). Οργανοληπτικά δίνει αρώματα κυρίως πικραμύγδαλου, αλλά και αμύγδαλου, καρύδας και κανέλας στο απόσταγμα και έχει τοξικό χαρακτήρα (Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2010; Flouros et al., 2003; Paolini et al., 2022). Κατά τη γήρανση/ οξείδωση των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στη συγκέντρωσή της (Flouros et al., 2003).

2.3.4. **Βενζαλδεΐδη:** ο σχηματισμός της οφείλεται σε μικροβιακή ανάπτυξη κατά την αποθήκευση και ευνοείται όταν το pH είναι υψηλό (Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; García-Martín et al., 2010). Κατά τη διάρκεια της απόσταξης η συγκέντρωσή της αυξάνεται (Lukić et al., 2011).

2.3.5. **Ισοβουτανάλη ή ισοβουτραλδεΐδη ή μεθυλοπροπανάλη:** η παρουσία της επιφέρει αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του αποστάγματος δίνοντας χορτώδη και ταγγιασμένα αρώματα σε αυτά. Κατά τη γήρανση/ οξείδωση των αποσταγμάτων, η συγκέντρωσή της μειώνεται λόγω ακετυλίωσης και επιλεκτικής εξάτμισης (López-Vázquez et al., 2010; Tsakiris et al., 2013).

2.3.6. **2-προπενάλη ή ακρολεΐνη:** είναι μία αλδεΐδη που μπορεί να εντοπιστεί στα αποστάγματα και κυρίως στο πρώτο κλάσμα, της κεφαλής. Η συγκέντρωσή της σε αυτά αυξάνεται εξαιτίας ακατάλληλων συνθηκών ζύμωσης. Τέλος, η παρουσία της υποδεικνύει βακτηριακή αλλοίωση και υποβάθμιση της ποιότητας του αποστάγματος (López-Vázquez et al., 2010; Silva et al., 2000).

## 2.4. Εστέρες

Οι εστέρες αποτελούν μία από τις πιο άφθονες κατηγορίες ενώσεων που βρίσκονται στα αποστάγματα (Anlı and Bayram, 2010). Οι περισσότεροι εστέρες παράγονται κατά τη ζύμωση και έχουν συνήθως θετικό οργανοληπτικό αντίκτυπο στα αποστάγματα δίνοντάς τους αρώματα λουλουδιών και φρούτων και χαρακτηρίζουν τα κλάσματα των κεφαλών και το πρώιμο μέρος της καρδιάς (Cortés Diéguez et al., 2001; Lukić et al., 2011; Soufleros et al., 2005). Ωστόσο, ορισμένοι έχουν αρνητικά αρώματα και βρίσκονται σε μεγάλη συγκέντρωση κυρίως στο κλάσμα της ουράς, αλλά και στο τελευταίο μέρος της καρδιάς (Lukić et al., 2011). Αυτοί προέρχονται κυρίως από βακτηριακή αλλοίωση των στεμφύλων και υποβαθμίζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος (Soufleros et al., 2005). Η συγκέντρωση της πλειονότητας των εστέρων με φρουτώδη ή ανθικά αρώματα μειώνεται κατά τη διάρκεια της απόσταξης, ενώ η συγκέντρωση ορισμένων κηρώδων εστέρων αυξάνεται (Lukić et al., 2011). Βάσει των ατόμων άνθρακα που περιέχουν, χωρίζονται σε εστέρες μικρής, μεσαίας ή μεγάλης αλυσίδας. Εστέρες μικρής αλυσίδας λιπαρών οξέων έχουν χαμηλά σημεία βρασμού, επομένως βρίσκονται κυρίως στις κεφαλές και στην καρδιά και κατά τη διάρκεια της απόσταξης η συγκέντρωσή τους μειώνεται. Εστέρες μεσαίας αλυσίδας λιπαρών οξέων παρουσιάζουν μία βαθμιαία πτώση και πολλές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους λόγω των διαφορετικών σημείων βρασμού τους και μοριακών τους βαρών (Lukić et al., 2011). Τέλος, εστέρες μακράς αλυσίδας λιπαρών οξέων βρίσκονται συγκεντρωμένοι στην καρδιά και τις ουρές διότι η συγκέντρωσή τους αυξάνεται κατά την απόσταξη εξαιτίας των υψηλών σημείων βρασμού τους (Lukić et al., 2011; Soufleros et al., 2005). Οξικοί εστέρες, εστέρες λιπαρών οξέων ή ανώτερων αλκοολών ακολουθούν πτωτική ή αυξητική πορεία κατά την απόσταξη ανάλογα αν έχουν χαμηλά ή υψηλά σημεία βρασμού αντίστοιχα (Lukić et al., 2011). Στους εστέρες λιπαρών οξέων, που αποτελούν την μεγαλύτερη κατηγορία εστέρων, οφείλονται κατά κύριο λόγο τα ευχάριστα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των αποσταγμάτων (Anlı and Bayram, 2010; García-Martín et al., 2010; Silva and Malcata, 1999; Silva et al., 2000). Τα αρώματα των οξικών οξέων είναι πολύ έντονα, για αυτό ακόμη και όταν βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις είναι αναγνωρίσιμα (Silva et al., 2000).

2.4.1. **Οξικός αιθυλεστέρας:** αποτελεί τον πιο άφθονο και σημαντικό οξικό εστέρα, αφού μπορεί να φτάσει το 90% της συνολικής περιεκτικότητας σε εστέρα στα αποστάγματα. Παράγεται είτε λόγω βακτηριακής προσβολής της πρώτης ύλης κατά την αποθήκευση ή τη ζύμωση από οξικά βακτήρια είτε μέσω της αντίδρασης του ακετυλου-CoA με την αιθανόλη κατά τη ζύμωση (Anlı and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; García-Martín et al., 2010; Paolini et al., 2022; Silva and Malcata, 1999; Silva et al.,

1996; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005; Tsakiris et al., 2013). Παρουσιάζει σταθερή μείωση κατά την απόσταξη και η μεγαλύτερη συγκέντρωσή του βρίσκεται στο κλάσμα των κεφαλών λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού του (Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2009; Flouros et al., 2003; Lukić et al., 2011; Silva et al., 1996; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005). Οργανοληπτικά, σε χαμηλές συγκεντρώσεις συνεισφέρει στο τυπικό άρωμα των αποσταγμάτων και προδίδει νότες φρούτων και λουλουδιών, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις προσδίδει έντονη οσμή κόλλας ή ασετόν (προϊόντος αφαίρεσης βερνικιού νυχιών), αλλοιώνοντας τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του αποστάγματος και υποβαθμίζοντας την ποιότητά του. Για αυτό το λόγο αποτελεί και δείκτη βακτηριακής αλλοίωσης των αποσταγμάτων (Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; García-Martín et al., 2010; Paolini et al., 2022; Silva et al., 1996; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005). Επίσης, τα υψηλά επίπεδα οξικού εστέρα αποτελούν δείκτη αερόβιας αποθήκευσης των στεμφύλων, υψηλής τιμής pH αυτών, μεγάλου χρονικού διαστήματος αποθήκευσης μέχρι την απόσταξη, κακών συνθηκών αλκοολικής ζύμωσης ή μεγάλης διάρκειάς της και λάθους σημείου κοπής μεταξύ των κλασμάτων κεφαλής και καρδιάς (Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Buglass, 2010; Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013). Κατά τη γήρανση/ οξειδωση των αποσταγμάτων παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσή του λόγω συνεχούς οξειδωσης της αιθανόλης σε οξικό οξύ και μετέπειτα την αντίδραση εστεροποίησής του σε οξικό αιθυλεστέρα (Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Flouros et al., 2003; García-Martín et al., 2010; Tsakiris et al., 2013).

2.4.2. **Γαλακτικός αιθυλεστέρας:** αποτελεί τον δεύτερο κατά σειρά πιο άφθονο και σημαντικό εστέρα των αποσταγμάτων και σχηματίζεται μέσω του μεταβολισμού ζυμομυκήτων ή βακτηρίων στο στάδιο της ζύμωσης ή της αποθήκευσης (Anli and Bayram, 2010; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2010; Flouros et al., 2003; López-Vázquez et al., 2010). Η μεγαλύτερη συγκέντρωσή του παράγεται μέσω της μηλογαλακτικής ζύμωσης και μετέπειτα την εστεροποίησή του παραγόμενου γαλακτικού οξέος με την αιθανόλη (Flouros et al., 2003; Paolini et al., 2022; Soufleros et al., 2005). Η ύπαρξή του σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα αποστάγματα υποδεικνύει χαμηλής ποιότητας πρώτη ύλη με ίσως υψηλό pH, ανάπτυξη γαλακτικών βακτηρίων, ανεπιθύμητες γαλακτικές και οξικές ζυμώσεις παρατεταμένο χρόνο αποθήκευσης, κακές συνθήκες αποθήκευσης, παρατεταμένο χρόνο ζύμωσης, κακές συνθήκες ζύμωσης και χαμηλής ποιότητας αποστάγματα. Γενικά, θεωρείται δείκτης βακτηριακής αλλοίωσης των αποσταγμάτων (Apostolopoulou et al., 2005; Buglass, 2010; Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Fotakis et al., 2013; García-Martín et al., 2010; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσδίδει θετικά αρώματα όπως φρούτων, βουτύρου, εξομαλύνει τα σκληρά γευστικά χαρακτηριστικά και σταθεροποιεί γευστικά το απόσταγμα, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις προσδίδει



αρνητικά αρώματα όπως έντονο βούτυρο ή ταγγιασμένα αρώματα στο τελικό προϊόν (Anlı and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2011, Flouros et al., 2003; López-Vázquez et al., 2010; Paolini et al., 2022; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005). Κατά τη διάρκεια της απόσταξης η συγκέντρωσή του αυξάνεται ιδίως στο τελευταίο κλάσμα των ουρών. Αυτό συμβαίνει επειδή η ένωση αυτή έχει υψηλό σημείο βρασμού καθώς και υψηλή διαλυτότητα στο νερό, ενώ η διαλυτότητά της στην αιθανόλη είναι μικρή (Cortés et al., 2009; Flouros et al., 2003; Lukić et al., 2011; Silva et al., 1996; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005). Κατά τη γήρανση/ οξείδωση των αποσταγμάτων παρατηρείται μία μικρή αύξηση στη συγκέντρωσή του λόγω αργής εστεροποίησης οργανικών οξέων με την αιθανόλη (Flouros et al., 2003; García-Martín et al., 2010; Tsakiris et al., 2013).

- 2.4.3. **Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας:** η παρουσία του στο απόσταγμα οφείλεται σε βακτηριακή αλλοίωση στο στάδιο της αποθήκευσης συνήθως σε υψηλές τιμές pH (Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; García-Martín et al., 2010; López-Vázquez et al., 2010; Soufleros et al., 2005). Κατά τη διάρκεια της απόσταξης η συγκέντρωσή του αυξάνεται και γίνεται μέγιστη στο κλάσμα των ουρών λόγω της καλής διαλυτότητάς του στο νερό, του υψηλού σημείου βρασμού του και της πολικότητάς του (Cortés et al., 2009; López-Vázquez et al., 2010; Lukić et al., 2011; Soufleros et al., 2005). Επομένως, ο χρόνος και οι συνθήκες αποθήκευσης, η χρονική διάρκεια της ζύμωσης καθώς και ο προσδιορισμός των σημείων κοπής των κλασμάτων της απόσταξης επηρεάζουν τη συγκέντρωσή του στο τελικό προϊόν (Cortés et al., 2009; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; López-Vázquez et al., 2010). Η αύξηση της συγκέντρωσής του μειώνει την ποιότητα του αποστάγματος (Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005).
- 2.4.4. **Οξικός μεθυλεστέρας:** αποτελεί έναν από τους πιο άφθονους εστέρες των αποσταγμάτων και χαρακτηριστικό του πρώτου κλάσματος της απόσταξης, της κεφαλής (López-Vázquez et al., 2010; Silva and Malcata, 1999). Αύξηση της συγκέντρωσής του παρατηρείται λόγω αερόβιας αποθήκευσης των στεμφύλων, κακών συνθηκών ζύμωσης, βακτηριακής προσβολής από οξικά βακτήρια και λάθος επιλογή σημείου κοπής μεταξύ των κλασμάτων κεφαλής και καρδιάς (Cortés et al., 2011; Fotakis et al., 2013; López-Vázquez et al., 2010; Silva and Malcata, 1999).
- 2.4.5. **Μεθανικός αιθυλεστέρας ή μυρμηκικός αιθυλεστέρας:** αποτελεί χαρακτηριστική ένωση του πρώτου κλάσματος της απόσταξης, των κεφαλών. Η συγκέντρωσή της στο απόσταγμα επηρεάζεται από τα σημεία διαχωρισμού των κλασμάτων της απόσταξης (López-Vázquez et al., 2010; Paolini et al., 2022). Η αύξηση της συγκέντρωσής του οδηγεί σε ποιοτική υποβάθμιση του τελικού προϊόντος (López-Vázquez et al., 2010). Κατά τη γήρανση/ οξείδωση των αποσταγμάτων η συγκέντρωσή του αυξάνεται (García-Martín et al., 2010).

- 2.4.6. **2-οξικός-φαιθυλεστέρας:** είναι ένας από τους εστέρες του οξικού οξέος και κατά την απόσταξη η συγκέντρωσή του αυξάνεται και γίνεται μέγιστη στο τελευταίο κλάσμα των ουρών επειδή το σημείο βρασμού του υψηλό (Lukić et al., 2011; Soufleros et al., 2005). Η συγκέντρωσή του εκτός από τα σημεία διαχωρισμού των κλασμάτων απόσταξης, εξαρτάται και από την ποικιλία σταφυλιών και τον χρόνο εκχύλισή τους (Soufleros et al., 2005). Οργανοληπτικά δίνει φρουτώδη και ανθικά αρώματα, τα οποία όμως δεν επηρεάζουν το προφίλ των αποσταγμάτων γιατί το κλάσμα της ουράς συνήθως απορρίπτεται (Cortés et al., 2011; García-Martín et al., 2010; Soufleros et al., 2005).
- 2.4.7. **Εξανοϊκός αιθυλεστέρας, οκτανοϊκός αιθυλεστέρας, δεκανοϊκός αιθυλεστέρας, δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας, δεκατετρανοϊκός αιθυλεστέρας:** αυτοί οι εστέρες παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση, αποτελούν ποσοτικά την μεγαλύτερη ομάδα εστέρων και δίνουν φρουτώδεις νότες στο απόσταγμα (Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2011; Paolini et al., 2022; Silva et al., 2000). Σε μεγάλες συγκεντρώσεις και όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα, οι εστέρες χάνουν το φρουτώδη χαρακτήρα τους και αποκτούν νότες σαπουνιού, ταγγιασμένου και λίπους (Cortés et al., 2011). Κατά τη διάρκεια της απόσταξης δεν παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά λόγω διαφοράς αριθμού ανθράκων. Συνήθως, η συγκέντρωση αιθυλεστέρων με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα μειώνεται κατά την απόσταξη, ενώ στην αντίθετη περίπτωση αυξάνεται. Για παράδειγμα, αναφορικά με τον εξανοϊκό αιθυλεστέρα, που έχει μόνο έξι άτομα άνθρακα, η συγκέντρωσή του κατά τη διάρκεια της απόσταξης μειώνεται βαθμιαία (Lukić et al., 2011). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του βρίσκονται στα κλάσματα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αλκοόλη δηλαδή στις κεφαλές και την καρδιά (Cortés et al., 2009). Όσον αφορά το δεκανοϊκό αιθυλεστέρα που ο αριθμός ανθράκων του είναι μεγαλύτερος, η συγκέντρωσή του κατά την απόσταξη αυξάνεται σε μικρό βαθμό (Lukić et al., 2011). Κατά τη γήρανση/ οξείδωση των αποσταγμάτων η συγκέντρωσή τους αυξάνεται (Cortés et al., 2011; García-Martín et al., 2010; Soufleros et al., 2005; Tsakiris et al., 2013).
- 2.4.8. **Οξικός ισοαμυλεστέρας και οξικός εξυλεστέρας:** πρόκειται για δύο εστέρες του οξικού οξέος, οι οποίοι προσδίδουν ανθικές και φρουτώδεις νότες στο απόσταγμα (Anlı and Bayram, 2010; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; García-Martín et al., 2010; Soufleros et al., 2005). Παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση μέσω του ακετύλου-CoA κατά τη χημική εστεροποίηση αλκοολών και οξέων (Fotakis et al., 2013).
- 2.4.9. **Βουτυρικός αιθυλεστέρας:** δίνει στο απόσταγμα άρωμα μήλου και πρακτικά αλλοιώνει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του αποστάγματος (Cortés et al., 2011; López-Vázquez et al., 2010). Κατά τη γήρανση/ οξείδωση των αποσταγμάτων η συγκέντρωσή του αυξάνεται (García-Martín et al., 2010; Tsakiris et al., 2013).

2.4.10 **2-υδροξυπροπανοϊκός αιθυλεστέρας:** είναι ένας από τους πιο άφθονους εστέρες και δίνει ευχάριστο άρωμα στα αποστάγματα (Silva and Malcata, 1999).

## 2.5 Οξέα

Τα οξέα που βρίσκονται στα αποστάγματα είναι είτε πτητικά καρβοξυλικά οξέα είτε λιπαρά οξέα (Cabaroğlu and Yilmaztekin, 2011). Η συγκέντρωση της πλειονότητας των οξέων αυξάνεται κατά τη διάρκεια της απόσταξης λόγω υψηλής πολικότητας και υδροφιλικότητας. Επομένως, χαρακτηρίζουν κυρίως το κλάσμα των ουρών και το τελευταίο τμήμα της καρδιάς (Lukić et al., 2011). Η παραγωγή τους εξαρτάται από τις συνθήκες και το χρονικό διάστημα αποθήκευσης και ζύμωσης καθώς και από τα σημεία διαχωρισμού των κλασμάτων της απόσταξης (Cortés Diéguez et al., 2001; Cortés et al., 2011; Silva and Malcata, 1999). Συνήθως, τα αρώματα που προσδίδουν στο απόσταγμα όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις συνεισφέρουν θετικά στο οργανοληπτικό τους προφίλ, ενώ όταν βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις δίνουν αρνητικά αρώματα αλλοίωσης (Cabaroğlu and Yilmaztekin, 2011; Cortés Diéguez et al., 2001; Lukić et al., 2011). Γενικά, τα οργανικά οξέα αποτελούν δείκτη ανεπιθύμητης ζύμωσης ή αποθήκευσης σε δυσμενείς συνθήκες διότι σχηματίζονται από γαλακτικά και οξικά βακτήρια μέσω οξειδωσης της αιθανόλης (Buglass, 2010; Cabaroğlu and Yilmaztekin, 2011; Cortés Diéguez et al., 2001).

2.5.1. **Οξικό οξύ:** αποτελεί το πιο άφθονο πτητικό οξύ των αποσταγμάτων και συμβάλει σημαντικά στην πτητική οξύτητα (Silva and Malcata, 1999; Silva et al., 2000; Tsakiris et al., 2013). Ακόμη, θεωρείται δείκτης βακτηριακής αλλοίωσης (Lukić et al., 2012). Η συμπεριφορά του κατά την απόσταξη δεν είναι εύκολο να περιγραφεί. Αρχικά, η παρουσία του είναι έντονη στην κεφαλή και στο πρώιμο τμήμα της καρδιάς λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν και του υψηλού σημείου βρασμού της ένωσης. Ύστερα παρουσιάζει μία μικρή μείωση και στη συνέχεια αυξάνεται και πάλι πιθανώς λόγω της οξειδωσης της αιθανόλης σε οξικό οξύ (Lukić et al., 2011). Οργανοληπτικά προδίδει αρνητική οσμή ξυδιού όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο τελικό προϊόν (Tsakiris et al., 2013). Κατά τη γήρανση/ οξείδωση των αποσταγμάτων, η συγκέντρωση οξικού οξέος αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό λόγω οξείδωσης της αιθανόλης (Anli and Bayram, 2010; Tsakiris et al., 2013).

2.5.2. **Βουτυρικό οξύ, ισοβουτυρικό οξύ, ισοβαλερικό οξύ:** αυτά τα λιπαρά οξέα μικρής αλυσίδας δεν συναντώνται συνήθως σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Ωστόσο, έχουν έντονα αρώματα όπως εκείνα του οξικού οξέος, βουτύρου, τυριού ή ταγγιασμένα που υποβαθμίζουν την ποιότητα του παραγόμενου αποσταγματος. Η συγκέντρωσή τους μπορεί να αυξηθεί λόγω χαμηλής ποιότητας στεμφύλων, αποθήκευσης σε κακές συνθήκες, παρατεταμένης ζύμωσης και εσφαλμένων σημείων κοπής των κλασμάτων της απόσταξης. Κατά τη διάρκεια της απόσταξης η συγκέντρωσή τους αυξάνεται και γίνεται μέγιστη στο κλάσμα των ουρών (Soufleros et al., 2005). Η παρουσία του βουτυρικού οξέος στο απόσταγμα αποτελεί δείκτη βακτηριακής αλλοίωσης και κατά τη γήρανση/ οξείδωση των αποσταγμάτων η συγκέντρωσή του αυξάνεται (Cortés Diéguez et al., 2001; Tsakiris et al., 2013).

2.5.3. **Εξανοϊκό οξύ, οκτανοϊκό οξύ, δεκανοϊκό οξύ, δωδεκανοϊκό οξύ:** βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στα αποστάγματα και συγκεκριμένα στη δεύτερη θέση, μετά το οξικό οξύ (Silva and Malcata, 1999; Silva et al., 2000). Ανήκουν στην κατηγορία λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας και επηρεάζουν σε μικρότερο βαθμό τα αρώματα των αποσταγμάτων (García-Martín et al., 2010; Soufleros et al., 2005). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τους συναντώνται στο τελευταίο κλάσμα της απόσταξης, στις ουρές λόγω της χαμηλής πτητικότητάς τους (Silva et al., 2000).

## 2.6. Ενώσεις με C6

Στην κατηγορία των ενώσεων με έξι άτομα άνθρακα κατατάσσονται οι εξής ενώσεις των αποσταγμάτων: 1-εξανόλη, 1-εξενόλη, cis-3-εξενόλη, trans-2-εξενόλη και άλλες. Πρόκειται κυρίως για αλκοόλες και αλδεΐδες με έξι άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Κοινό χαρακτηριστικό αυτών των ενώσεων είναι χορτώδεις και «πράσινες» νότες που δίνουν στα αποστάγματα. Η συγκέντρωσή τους μπορεί να αυξηθεί αν τα σταφύλια δεν είναι αρκετά ώριμα, αν ο χρόνος διαβροχής των στεμφύλων είναι μεγάλος, αν δεν ελέγχεται το pH κατά την αποθήκευση και τη ζύμωση (Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Lukić et al., 2011; Lukić et al., 2012; Tsakiris et al., 2013).

2.6.1. **1-εξανόλη:** ανήκει στην κατηγορία των αλκοολών και συγκεκριμένα είναι η σημαντικότερη C6-αλκοόλη. Δεν παράγεται από την αλκοολική ζύμωση αλλά προέρχεται αποκλειστικά από το σταφύλι και διαφοροποιείται μεταξύ των ποικιλιών σταφυλιού (Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; López-Vázquez et al., 2010; López-Vázquez et al., 2010; Lukić et al., 2011; Silva and Malcata, 1999; Soufleros et al., 2005). Προκύπτει από την ενζυμική αποικοδόμηση ακόρεστων C18-οξέων των στεμφύλων, δίνοντας C6-αλδεΐδες που ανάγονται από τους ζυμομύκητες σε κορεσμένες αλκοόλες (López-Vázquez et al., 2010; López-Vázquez et al., 2010; Paolini et al., 2022; Silva et al., 1996). Η συγκέντρωσή της επηρεάζεται από το επίπεδο ωριμότητας των σταφυλιών, το χρόνο διαβροχής των στεμφύλων, την ένταση πίεσής τους, το pH αποθήκευσης και ζύμωσης και τα σημεία διαχωρισμού των κλασμάτων απόσταξης. Σε περίπτωση που τα σταφύλια δεν είναι αρκετά ώριμα ή ο χρόνος διαβροχής των στεμφύλων είναι παρατεταμένος ή δεν ελέγχεται το pH, τότε η συγκέντρωση της 1-εξανόλης στο απόσταγμα αυξάνεται βαθμιαία (Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2011; López-Vázquez et al., 2010). Κατά τη διάρκεια της απόσταξης η συγκέντρωσή της είναι αρχικά σταθερή ενώ παρατηρείται μείωση στο τελευταίο κλάσμα της λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού της (Apostolopoulou et al., 2005; Lukić et al., 2011; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005). Θεωρείται τυπικό χαρακτηριστικό του κλάσματος της καρδιάς και δεν εξαρτάται από την τεχνική απόσταξης (Flouros et al., 2003; Soufleros et al., 2005). Το κατώφλι αντίληψής της είναι περίπου στο 1mg/L. Η συνεισφορά της στο οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του αποστάγματος εξαρτάται από τη συγκέντρωσή της. Για συγκεντρώσεις <20mg/L συμβάλει θετικά καθώς δίνει ανθικές και βοτανικές νότες, για >20mg/L συμβάλει αρνητικά με δριμύ άρωμα που μοιάζει με καρύδα και σε ακόμη μεγαλύτερη συγκέντρωση αλλοιώνει τα απόσταγμα

αφού δίνει μία έντονη πράσινη, χορτώδη αίσθηση και αρώματα γρασιδιού στο απόσταγμα καλύπτοντας τα υπόλοιπα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά (Apostolopoulou et al., 2005; Cortés et al., 2010; Cortés et al., 2011; Flouros et al., 2003; Lukić et al., 2012; Paolini et al., 2022; Silva et al., 1996; Silva et al., 2000; Soufleros et al., 2005). Κατά τη γήρανση ή οξείδωση των αποσταγμάτων παρατηρείται μία μικρή αύξηση στη συγκέντρωση της 1-εξανόλης, η οποία ενδεχομένως οφείλεται στην μετεστεροποίηση οξικού αιθυλεστέρα (Flouros et al., 2003).

2.6.2. **Εξεν-1-όλη:** πρόκειται για ένωση με έξι άτομα άνθρακα. Κατά τη διάρκεια της απόσταξης η συγκέντρωση της στο απόσταγμα μένει σχεδόν σταθερή με εξαίρεση στο κλάσμα της καρδιάς που παρουσιάζεται μία μικρή αύξηση (Lukić et al., 2011).

2.6.3. **Cis-3-εξενόλη, trans-2-εξενόλη:** είναι χαρακτηριστικές ενώσεις της ποικιλιακής προέλευσης, δεν επηρεάζονται από την περιεκτικότητα εστέρων ή αλκοολών και αυξάνονται κυρίως λόγω μη ελεγχόμενων συνθηκών ζύμωσης και αποθήκευσης (Cortés et al., 2009). Η cis-3-εξενόλη αποτελεί την εξενόλη με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στα αποστάγματα (Cortés et al., 2011).

## 2.7. Τερπένια

Τα τερπένια βρίσκονται στους φλοιούς των σταφυλιών, είναι είτε ελεύθερα είτε άοσμες γλυκωζυλιωμένες πρόδρομες ενώσεις, οι οποίες με ενζυμική υδρόλυση δίνουν: λιναλοόλη, νερόλη, γερανιόλη, α-τερπενιόλη, κιτρονελλόλη και άλλες. Αυτές οι ενώσεις σχετίζονται με αρώματα ποικιλιών σταφυλιών και έχουν σημαντική επίδραση στο οργανοληπτικό προφίλ του αποστάγματος συνεισφέροντας κυρίως στη νότα λουλουδιών (Diéguez et al., 2003; García-Martín et al., 2010; Lukić et al., 2012; Tsakiris et al., 2013; Zocca et al., 2008). Έχουν καλή διαλυτότητα στην αλκοόλη και για αυτό θα ήταν αναμενόμενο η πλειονότητά τους να είναι συγκεντρωμένη στα πρώτα κλάσματα της απόσταξης. Όμως, κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει καθώς η μεγαλύτερη συγκέντρωσή τους παρατηρείται στο τελευταίο κλάσμα της απόσταξης λόγω του υψηλού σημείου βρασμού τους. Εξαιτίας της συσσώρευσης μιας μεγάλης ποσότητας αυτών στις ουρές, η επαναπόσταξή τους καθίσταται ιδιαίτερα επωφελής, επειδή με αυτό τον τρόπο ανακτάται ένα μέρος τους (Lukić et al., 2011). Σε περίπτωση που η θερμοκρασία απόστασης είναι πολύ υψηλή ή το pH είναι χαμηλό, τα τερπένια οξειδώνονται και δίνουν ενώσεις με αρνητικό άρωμα (Tsakiris et al., 2013). Τα τερπένια χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες: τα μονοτερπένια και τα διτερπένια, σεσκιτερπένια (Lukić et al., 2011).

## 2.8. C13-νορισοπρενοειδή

Τα C13-νορισοπρενοειδή αποτελούν μία κατηγορία ενώσεων που συνεισφέρουν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των αποσταγμάτων δίνοντάς τους νότες φρούτων και λουλουδιών. Η συγκέντρωση των περισσότερων C13-νορισοπρενοειδών συμπεριλαμβανομένης της β-δαμασκηνόνης αυξάνεται κατά τη διάρκεια της απόσταξης.

Ωστόσο, για ορισμένα από αυτά παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωσή τους στο τελευταίο κλάσμα της απόσταξης, στις ουρές (Diéguez et al., 2003; Lukić et al., 2011).

## **2.9. Ενώσεις γλυκάνισου**

Σε περίπτωση που το απόσταγμα είναι αρωματισμένο με γλυκάνισο, μπορούν να ανιχνευτούν οι ενώσεις: ανηθόλη, trans-ανηθόλη, ανισαλδεΐδη, εστραγκόλη και ευγενόλη (Anlı and Bayram, 2010; Cabaroglu and Yilmaztekin, 2011; Soufleros et al., 2005). Η trans-ανηθόλη αποτελεί το 80-90% των πτητικών ελαίων του γλυκάνισου και είναι υπεύθυνη για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που προσδίδει ο γλυκάνισος στο απόσταγμα. Η ευγενόλη προέρχεται από άνθη γαρυφάλλου και προσδίδει στο απόσταγμα νότες γλυκόριζας, κανέλας και ροδάκινου. Τέλος, η εστραγκόλη θεωρείται γονιδιοτοξική και καρκινογόνα για αυτό και πρέπει η συγκέντρωσή της να μην ξεπερνά το νόμιμο όριο (Anlı and Bayram, 2010).

## **2.10. Ανόργανα στοιχεία**

Τα κυριότερα ανόργανα στοιχεία που μπορούν να ανιχνευτούν στα αποστάγματα είναι: κάλιο, νάτριο, μαγνήσιο, λίθιο, σίδηρος, ασβέστιο, νικέλιο, ψευδάργυρος, χαλκός και μόλυβδος. Η παρουσία τους και η συγκέντρωσή τους στο απόσταγμα εξαρτάται από την πρώτη ύλη, τον τρόπο παραγωγής της και τον εξοπλισμό της αποστακτικής συσκευής. Όσον αφορά το κάλιο, το νάτριο, το μαγνήσιο, το λίθιο, το σίδηρο και το ασβέστιο, η παρουσία τους στο απόσταγμα οφείλεται στην αραίωση του κλάσματος της καρδιάς με νερό, το οποίο είναι πλούσιο στα άλατα αυτών. Η παρουσία χαλκού στο απόσταγμα είναι αποτέλεσμα χρήσης χάλκινων αμβύκων, χάλκινων εξαρτημάτων αποστακτικής και προσθήκης  $\text{CuSO}_4$  κατά την επεξεργασία των σταφυλιών. Χάρη στο χαλκό και κυρίως στους χάλκινους άμβυκες δεσμεύονται δύσσομες ενώσεις που θα μπορούσαν να υποβαθμίσουν ποιοτικά το απόσταγμα. Ακόμη, η ευρεία χρήση του στην κατασκευή αποστακτικών μηχανημάτων οφείλεται στην ευκολία του να παίρνει διάφορα σχήματα, την ανθεκτικότητά του στη διάβρωση και την καλή αγωγιμότητά του στη θερμότητα. Ωστόσο, η ύπαρξή του επιφέρει και αρνητικές συνέπειες στο απόσταγμα όπως υποβάθμιση των οργανοληπτικών του χαρακτηριστικών και ενεργοποίηση παραγωγής καρδιαμικού αιθυλεστέρα που είναι καρκινογόνος. Σχετικά με το σίδηρο, τον ψευδάργυρο και το νικέλιο μπορούν να υπάρξουν στο απόσταγμα ως αποτέλεσμα χρήσης σωλήνων και στηλών από ανοξείδωτο χάλυβα. Τέλος, όσον αφορά το μόλυβδο μπορεί να ανιχνευθεί στο απόσταγμα εξαιτίας επισκευασμένων μερών της αποστακτικής με αυτό το στοιχείο. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε χαλκό και μόλυβδο στο απόσταγμα υποδεικνύει σωστή επεξεργασία τόσο για φρέσκα όσο και για οξειδωμένα αποστάγματα. Τα περισσότερα από τα παραπάνω στοιχεία σε μεγάλες συγκεντρώσεις εμφανίζουν τοξικό χαρακτήρα και για αυτό πρέπει πάντα οι συγκεντρώσεις τους να ελέγχονται και να είναι εντός των ορίων που θέτει ο νόμος ώστε να μην δημιουργούν κίνδυνο για την υγεία των καταναλωτών (Rodríguez-Solana et al., 2014; Soufleros et al., 2005; Szymczycha-Madeja et al., 2015).

## 2.11. Πολυόλες

Οι πολυόλες που εντοπίζονται στα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής είναι η γλυκερίνη, η 2,3-βουτανοδιόλη, και η 1,2-βουτανοδιόλη. Η γλυκερίνη παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση και η συγκέντρωσή της επηρεάζεται από το στέλεχος ζυμομύκητα, την ποικιλία του σταφυλιού και την ωριμότητά του, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, τη συγκέντρωση θειώδους, το pH και τις συνθήκες ζύμωσης. Η 2,3-βουτανοδιόλη παράγεται από το πυροσταφυλικό οξύ ή την ακετοΐνη. Ο σχηματισμός υψηλών συγκεντρώσεων αυτής οδηγεί σε μείωση ακετοΐνης, επομένως μείωση αρνητικών αρωμάτων στο απόσταγμα (Fotakis et al., 2013).

## 2.12. Μεταβολές στη σύσταση των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής μετά από κάποιο χρονικό διάστημα από το άνοιγμα του περιέκτη τους

Στην Ελλάδα, η πλειονότητα των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής που παράγεται και διατίθεται στην αγορά πρόκειται για φρέσκα αποστάγματα, ενώ μόνο ένα μικρό ποσοστό παλαιώνει. Η παλαίωση αποτελεί προαιρετικό στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας και επιλογή του αποσταγματοποιού (Anjos et al., 2016; <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsirouro/>). Ενώ, όταν ο καταναλωτής επιλέξει να αγοράσει ένα απόσταγμα και να το καταναλώσει μετά από κάποιο χρονικό διάστημα ή να το ανοίξει και να το καταναλώνει από καιρό σε καιρό, το απόσταγμα δεν χαρακτηρίζεται ως παλαιωμένο. Αυτό συμβαίνει επειδή το γυαλί του μπουκαλιού δεν επηρεάζει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του αποστάγματος όπως συμβαίνει με τα ξύλινα βαρέλια κατά το στάδιο της παλαίωσης (<https://www.seriousseats.com/cocktail-101-how-long-do-spirits-liqueurs-vermouth-last>).

Όταν το απόσταγμα ανοιχθεί αλλά δεν καταναλωθεί αμέσως, τότε σε αυτό λαμβάνουν χώρα δύο διεργασίες: η εξάτμιση και η οξείδωση. Η εξάτμιση είναι αναπόφευκτη εξαιτίας της πτητικής φύσης της αλκοόλης, αλλά μπορεί να γίνει και εντονότερη αν η θερμοκρασία αποθήκευσης δεν είναι η κατάλληλη (Xiong et al., 2020; <https://www.seriousseats.com/cocktail-101-how-long-do-spirits-liqueurs-vermouth-last>). Η οξείδωση είναι μία οργανική αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ του αποστάγματος και του οξυγόνου. Οργανοληπτικά το αποτέλεσμα της είναι η μείωση της έντασης των φρέσκων και βοτανικών χαρακτηριστικών του αποστάγματος. Επειδή πρόκειται για μία αργή αντίδραση, όσο περισσότερο χρονικό διάστημα μεσολαβεί από το πρώτο άνοιγμα του μπουκαλιού έως την πλήρη κατανάλωση του αποστάγματος τόσο αυτό θα μετατρέπεται σε ηπιότερο και αρωματικά φτωχότερο (Xiong et al., 2020; [https://en.wikipedia.org/wiki/Alcohol\\_oxidation](https://en.wikipedia.org/wiki/Alcohol_oxidation); <https://spiritsbeacon.com/guides/glossary/o/oxidation>; <https://www.seriousseats.com/cocktail-101-how-long-do-spirits-liqueurs-vermouth-last>).

Προσεγγίζοντας το φαινόμενο της οξείδωσης των αλκοολούχων ποτών από χημικής απόψεως συμβαίνουν οι ακόλουθες αντιδράσεις: οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται μερικώς σε αλδεΐδες ή πλήρως σε καρβοξυλικά οξέα, οι δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε κετόνες και οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται (<https://spiritsbeacon.com/guides/glossary/o/oxidation>;

<https://www.studysmarter.us/explanations/chemistry/organic-chemistry/oxidation-of-alcohols/>). Ουσιαστικά, η χαρακτηριστική ομάδα του υδροξυλίου (-OH) του α-άνθρακα των αλκοολών μετατρέπεται σε καρβονυλική ομάδα (-C=O) των αλδευδών ή κετόνων ή σε καρβοξυλική ομάδα (-COOH) των καρβοξυλικών οξέων (Clark, 2023; [https://en.wikipedia.org/wiki/Alcohol\\_oxidation](https://en.wikipedia.org/wiki/Alcohol_oxidation); <https://www.studysmarter.us/explanations/chemistry/organic-chemistry/oxidation-of-alcohols/>).

Συγκεκριμένα για την αιθανόλη, που αποτελεί το σημαντικότερο συστατικό των αποσταγμάτων, οξειδώνεται σε ακεταλδεΰδη. Έπειτα, με την αύξηση της συγκέντρωσης της ακεταλδεΰδης αρχίζουν να οξειδώνονται και διάφορες άλλες ενώσεις, όπως τα φλαβονοειδή. Ωστόσο, και η ίδια η ακεταλδεΰδη οξειδώνεται σε οξικό οξύ, το οποίο ενώνεται με την αιθανόλη και δίνει οξικό αιθυλεστέρα. Οι παραγόμενες ουσίες από τις οξειδώσεις υποβαθμίζουν την ποιότητα και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του αποστάγματος (Warren-Vega et al., 2021).

Επομένως, η σύσταση των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής είναι διαφορετική από αυτή των φρέσκων. Εξαιτίας των διεργασιών εξάτμισης και οξείδωσης, παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωση αλκοολών. Αντίθετα, αυξάνεται η συγκέντρωση αλδευδών, κετόνων, καρβοξυλικών οξέων και νερού που αποτελούν προϊόντα των αντιδράσεων οξείδωσης. Οι διαφορές σύστασης εντείνονται με το πέρασμα του χρόνου, διότι η οξείδωση είναι μία αργή αντίδραση (Xiong et al., 2020).

Οξείδωση Αλκοολών		
Αντιδρώντα	Αντίδραση	Προϊόντα
Πρωτοταγείς Αλκοόλες (μερική οξείδωση) $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
Πρωτοταγείς Αλκοόλες (πλήρης οξείδωση) $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{R}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
Δευτεροταγείς Αλκοόλες $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{R} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
Τριτοταγείς Αλκοόλες $\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{R} \end{array}$	Δεν οξειδώνονται	Δεν οξειδώνονται

Εικόνα 1: Οξείδωση Αλκοολών



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ

### 3.1. Παλαιότεροι και σύγχρονοι μέθοδοι ανάλυσης

Όπως έχει αναφερθεί και στην εισαγωγή, ο προσδιορισμός και ο έλεγχος της σύστασης των αλκοολούχων ποτών είναι πολύ σημαντικοί. Μέσω αυτών μπορεί να φανεί αν τηρούνται οι απαραίτητοι νομοθετικοί παράμετροι παραγωγής, να εντοπιστούν πιθανές νοθείες καθώς και να πιστοποιηθεί η ασφάλεια κατανάλωσης από τον άνθρωπο. Μέχρι σήμερα για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο χρησιμοποιούνταν οι μέθοδοι αναφοράς της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (high performance liquid chromatography - HPLC) και της αέριας χρωματογραφίας (gas chromatography - GC). Η αέρια χρωματογραφία πολλές φορές συνδυαζόταν με φασματομετρία μάζας (gas chromatography –mass spectrometry – GC-MS) ή με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (gas chromatography with flame ionization detection – GC-FID) (Abbas et al., 2020; Franca and Oliveira, 2011; Gallignani et al., 2005; Jiao et al., 2019; Karoui, 2018; Lerma-García et al., 2018; Patz et al., 2004; Petrov, 2020; Warren-Vega et al., 2021; Zocca et al., 2008).

Οι προαναφερθείσες μέθοδοι αναφοράς βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στον κλάδο των τροφίμων και ποτών. Αυτό συμβαίνει επειδή δίνουν αποτελέσματα με μεγάλη ακρίβεια και αναπαραγωγιμότητα, καθώς και πληροφορίες για τη χημεία και τη σύνθεση των δειγμάτων. Ακόμη, είναι ικανές να μετρήσουν πολύ μικρές ποσότητες δειγμάτων, να προσδιορίσουν ταυτόχρονα πτητικές ενώσεις που περιέχονται σε αυτά όπως αιθανόλη, μεθανόλη, ανώτερες αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες, να εντοπίσουν ενώσεις χαμηλής περιεκτικότητας, να διαχωρίσουν και να ταυτοποιήσουν ενώσεις, να διακρίνουν διαφορετικές ποικιλίες και γεωγραφικές ενδείξεις των δειγμάτων (Abbas et al., 2020; Anjos et al., 2020; Anli and Bayram, 2010; Apostolopoulou et al., 2005; Bauer et al., 2008; Coldea et al., 2013; Cortés et al., 2005; Cortés et al., 2011; Debebe et al., 2017; Flouros et al., 2003; Franca and Oliveira, 2011; Gallignani et al., 1994; Gallignani et al., 2005; Jiao et al., 2019; Karoui, 2018; Kim et al., 2016; Laber et al., 1995; Lachenmeier, 2007; Lukić et al., 2011; Mendes et al., 2003; Menevseoglu et al., 2021; Silva et al., 1996; Silva et al., 2014; Tsakiris et al., 2013; Yadav and Sharma, 2019).

Ωστόσο, παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα. Μπορούν να εφαρμοστούν μόνο στο εργαστήριο και είναι χρονοβόρες τόσο για την ολοκλήρωση της ανάλυσης όσο και για τις απαιτούμενες διαδικασίες προετοιμασίας του προς μέτρηση δείγματος. Ο εξοπλισμός καθώς και τα διαλύματα που απαιτούνται έχουν μεγάλο κόστος. Η χρήση διαλυμάτων και χημικών τις καθιστά μη φιλικές προς το περιβάλλον. Επίσης, είναι καταστροφικές ως προς το δείγμα, ο χειρισμός τους είναι δύσκολος και για αυτό απαιτείται εξειδίκευση (Anjos et al., 2016; Bauer et al., 2008; Debebe et al., 2017; Franca and Oliveira, 2011; Menevseoglu et al., 2021; Petrov, 2020; Yadav and Sharma, 2019).

Όμως, οι ανάγκες ελέγχου έχουν αλλάξει. Στη σύγχρονη εποχή, κατά την παραγωγική διαδικασία τροφίμων ή ποτών κρίνεται αναγκαίος ο έλεγχος σύστασης σε όλα τα στάδια.

Κάτι τέτοιο δεν θα μπορούσε να συμβεί χρησιμοποιώντας τις πρότυπες μεθόδους διότι απαιτούν πολύ χρόνο, επομένως τα αποτελέσματα δεν μπορούν να εξαχθούν άμεσα. Έτσι, τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται μία εναλλακτική μέθοδος, η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier, προκειμένου να εξαλειφθεί αυτό το πρόβλημα. Η μέθοδος αυτή εξάγει on-line αποτελέσματα, είναι εύκολη ως προς το χειρισμό της και δεν απαιτεί εξειδίκευση. Ακόμα, όπως αποδεικνύουν έρευνες δίνει σχεδόν ισοδύναμα αποτελέσματα ως προς την ακρίβεια και την αναπαραγωγιμότητα με τα αντίστοιχα των προτύπων μεθόδων (Abbas et al., 2020; Franca and Oliveira, 2011; Karoui, 2018; Regmi et al., 2012). Αν μάλιστα η εφαρμογή της συνδυαστεί με επιπλέον ανάλυση με κάποια από τις πρότυπες μεθόδους δίνει πολύ καλά αποτελέσματα (Lerma-García et al., 2018; Silva et al., 2014).

### **3.2. Γενικά για τη φασματοσκοπία**

Ο όρος φασματοσκοπία αναφέρεται σε ένα κεφάλαιο της επιστήμης που ασχολείται με την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη (Abbas et al., 2020, Skoog et al., 2007). Πρόκειται ουσιαστικά για μία αναλυτική τεχνική μέτρησης της έντασης ακτινοβολίας που αλληλεπιδρά με την ύλη μέσω φωτοηλεκτρικών μεταλλακτών ή άλλων ηλεκτρονικών διατάξεων (Skoog et al., 2007). Χαρακτηρίζεται από υψηλή ευαισθησία και ταχύτητα και με τη χρήση της μπορεί να προσδιοριστεί η δομή των μορίων (Gordon et al., 2018; Haas and Mizaikoff, 2008; Karoui, 2018; Lerma-García et al., 2018). Ακόμη είναι φιλική ως προς το περιβάλλον, δεδομένου πως δεν απαιτεί χρήση χημικών διαλυτών ή/ και αντιδραστηρίων (Abbas et al., 2020; Friedel et al., 2013; Gordon et al., 2018).

Η φασματοσκοπία πραγματοποιείται τόσο στην ορατή, όσο την υπεριώδη και την υπέρυθη ακτινοβολία (Skoog et al., 2007). Επίσης, υπάρχει η φασματοσκοπία Raman και η φασματοσκοπία υπερφασματικής απεικόνισης (Lerma-García et al., 2018, Skoog et al., 2007). Σε καθεμία από αυτές μεταβάλλεται ο εξοπλισμός καθώς και οι προσδιοριζόμενες ουσίες (Skoog et al., 2007). Ακόμη, οι φασματοσκοπικές τεχνικές μπορεί να χαρακτηριστούν απορρόφησης, διαπερατότητας/μετάδοσης ή ανάκλασης όταν απορροφάται, μεταδίδεται ή ανακλάται η ακτινοβολία, αντίστοιχα (Lerma-García et al., 2018).

Στη φασματοσκοπία υπερύθρου γίνεται απορρόφηση ακτινοβολίας σε συγκεκριμένη συχνότητα που σχετίζεται με τη δομή των μορίων του εκάστοτε δείγματος (Abbas et al., 2020). Η ανάλυση του φάσματος που καταγράφεται δίνει σημαντικές πληροφορίες για την ταυτότητα και τη θεμελιώδη δομή των ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα. Για αυτό πολλές φορές τα φάσματα χαρακτηρίζονται ως «δακτυλικά αποτυπώματα» των δειγμάτων (Abbas et al., 2020; Bauer et al., 2008; Bevin et al., 2006; Franca and Oliveira, 2011; Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Gishen et al., 2010; Haas and Mizaikoff, 2008; Karoui, 2018; Lerma-García et al., 2018; Ozturk et al., 2012; Patz et al., 2004; Su and Sun, 2019).

Τα τελευταία χρόνια η χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου έχει αυξηθεί ραγδαία. Αυτό συνέβη ως απορροή του έντονου ενδιαφέροντος τόσο από καταναλωτές όσο και από παραγωγούς σχετικά την ποιότητα, την ασφάλεια και την αυθεντικότητα τροφίμων και

ποτών. Η μέθοδος αυτή αντικαθιστά παλαιότερες που απαιτούν πολύ χρόνο, μεγάλο κόστος και εξειδικευμένο προσωπικό. Ακόμη, δίνει τη δυνατότητα της *on line* εφαρμογής της κατά την παραγωγική διαδικασία σε βιομηχανική κλίμακα εξαιτίας των ταχύτατων αποτελεσμάτων της (Gordon et al., 2018; Lachenmeier et al., 2005; Lerma-García et al., 2018).

### **3.3. Αρχή φασματοσκοπίας απορρόφησης υπέρυθρου**

Πριν αναλυθεί η αρχή της φασματοσκοπίας απορρόφησης υπέρυθρου, κρίνεται απαραίτητο να γίνει μία αναφορά σε βασικές αρχές των μορίων. Τα μόρια αποτελούνται από άτομα που συνδέονται μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς. Οι χημικοί δεσμοί δонούνται σε συγκεκριμένες συχνότητες και αντιστοιχούν σε διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα. Αναφορικά με τις συχνότητες δόνησης, σχετίζονται με τη μάζα των ατόμων, την περίοδο δονητικής σύζευξης, τη γεωμετρία του μορίου και τη σταθερότητα των δεσμών (Karoui, 2018). Όταν σε ένα δείγμα δεν έχει συμβεί καμία επέμβαση, αυτό βρίσκεται ενεργειακά στη θεμελιώδη κατάσταση που είναι και η πιο σταθερή.

Ωστόσο, κατά την φασματοσκοπία απορρόφησης, μία δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας διαπερνά το δείγμα, τα μόριά του απορροφούν μέρος αυτής και διεγείρονται. Έτσι, από τη θεμελιώδη κατάσταση στην οποία βρίσκονται μεταπίπτουν σε μία κατάσταση υψηλότερης ενέργειας, τη διεγερμένη κατάσταση. Συγκεκριμένα, συνήθως στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση. Κατά τη μετάπτωση γίνεται ταχεία μέτρηση ακτινοβολίας που απορροφάται ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας, διότι τα μόρια γρήγορα επιστέφουν στη θεμελιώδη τους ενεργειακή κατάσταση. Πρακτικά, πρόκειται για μέτρηση της ποσότητας υπέρυθρης ακτινοβολίας που απορροφήθηκε σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ή τον κυματαριθμό (Bauer et al., 2008; Galignani and del Rosario Brunetto, 2004; Karoui, 2018; Skoog et al., 2007). Για να παρατηρηθεί μία ένωση με φασματοσκοπία υπέρυθρου πρέπει να μπορεί να απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία, δηλαδή να συμβεί αλλαγή στη διπολική του ροπή λόγω δονητικής ή περιστροφικής κίνησής του. Τα μόρια με ομοιοπολικούς δεσμούς είτε απορροφούν μόνο σε συγκεκριμένες συχνότητες είτε δεν απορροφούν καθόλου εφ' όσον δεν πραγματοποιείται ξεκάθαρη αλλαγή της διπολικής τους ροπής. Ενώ, τα μόρια με ετεροπολικούς δεσμούς απορροφούν ακτινοβολία σε ποικίλες συχνότητες ανάλογα με τις μεταβολές της διπολικής τους ροπής (Bauer et al., 2008; Skoog et al., 2007). Η μέτρηση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με σάρωση μέσω του φάσματος με μία μονοχρωματική δέσμη που αλλάζει μήκος κύματος με την πάροδο του χρόνου είτε με χρήση ενός συστήματος μετασχηματισμού Fourier που μετρά όλα τα μήκη κύματος ταυτόχρονα (Karoui, 2018). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων καταγράφονται σε φάσματα, δηλαδή διαγράμματα της απορροφούμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος (Skoog et al., 2007).

Επειδή η ακτινοβολία είναι κβαντισμένη, το φωτόνιο που προκαλεί διέγερση σε ένα μόριο έχει ενέργεια που ισούται με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ διεγερμένης και θεμελιώδους κατάστασης. Αυτές οι διαφορές είναι μοναδικές για το κάθε μόριο και αντιστοιχούν σε μοναδικές συχνότητες. Μέσω των συχνοτήτων αυτών μπορούν να προσδιοριστούν οι ενώσεις που περιέχονται στα εκάστοτε δείγματα (Abbas et al., 2020; Skoog et al., 2007).

### 3.4. Υποκατηγορίες φασματοσκοπίας υπέρυθρου

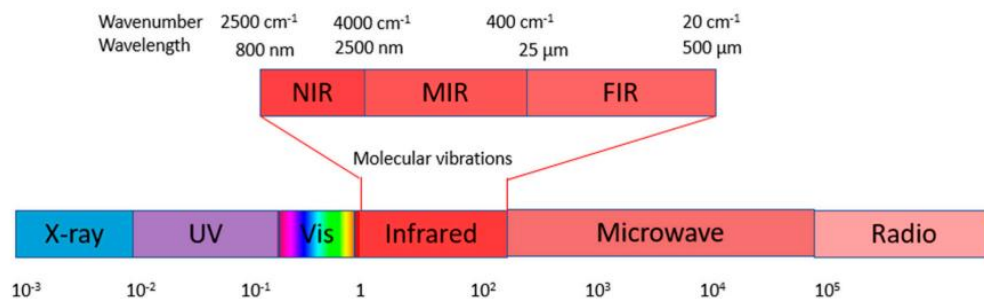
Στην εν λόγω εργασία, μελετάται η φασματοσκοπία σε υπέρυθρη ακτινοβολία. Οι μετρήσεις που προκύπτουν από την υπέρυθρη φασματοσκοπία αντιπροσωπεύουν τα μήκη κύματος και την ένταση της απορροφούμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας από το δείγμα (Franca and Oliveira, 2011). Ωστόσο το φασματικό εύρος της περιοχής αυτής είναι μεγάλο και αντιστοιχεί σε κυματαριθμούς από 12800 έως  $10\text{ cm}^{-1}$  και σε μήκη κύματος από 0,78 έως 10000  $\mu\text{m}$ . Για τον καλύτερο προσδιορισμό της χωρίζεται σε τρεις υποπεριοχές, την εγγύς, τη μέση και την άπω υπέρυθρη ακτινοβολία. Αντίστοιχα υπάρχουν, η φασματοσκοπία εγγύς υπέρυθρου (near-IR), η φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (mid-IR) και η φασματοσκοπία άπω υπέρυθρου (far-IR) (Galignani and del Rosario Brunetto, 2004; Lerma-García et al., 2018; Skoog et al., 2007). Από αυτές χρησιμοποιείται περισσότερο η φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου και μάλιστα με μεγάλη διαφορά συγκριτικά με τις υπόλοιπες. Για αυτό το λόγο ορισμένες φορές μπορεί να αναφέρεται ως φασματοσκοπία υπέρυθρου παραλείποντας τον χαρακτηρισμό μέσο (Galignani and del Rosario Brunetto, 2004; Skoog et al., 2007).

Ο χωρισμός της υπέρυθρης ακτινοβολίας σε μικρότερες υποπεριοχές γίνεται εξ' αιτίας των διαφορετικών ιδιοτήτων της και των διαφορετικών τύπων οργάνων που χρησιμοποιούνται σε καθεμία από αυτές (Lin et al., 2009). Αναφορικά με τη φασματοσκοπία εγγύς υπέρυθρου χρησιμοποιείται κυρίως για προσδιορισμό συστατικών οργανικής ύλης. Πρακτικά, το δείγμα απορροφά συγκεκριμένες συχνότητες ακτινοβολίας που αντιστοιχούν σε υπερτονικές ή συνδυαστικές ζώνες δονητικών μεταπτώσεων καθώς τα μόρια του δείγματος από τη θεμελιώδη κατάσταση μεταπίπτουν στη δεύτερη ή τρίτη διεγερμένη τους κατάσταση. Τα φάσματα αυτής της ζώνης ακτινοβολίας είναι πολύπλοκα με αδύναμα και επικαλυπτόμενα σήματα που οφείλονται στις εξής ομάδες: C-H, N-H, O-H, C=O και χρησιμοποιούνται κυρίως για ποσοτικούς προσδιορισμούς (Abbas et al., 2020; Bauer et al., 2008; Castritius, 2012; Cozzolino et al., 2011; Dambergs et al., 2002; Friedel et al., 2013; Gishen et al., 2010; Karoui, 2018; Lerma-García et al., 2018; Skoog et al., 2007; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009; Tarantilis et al., 2008; Wu et al., 2015). Η ζώνη μέσου υπέρυθρου αποτελεί μία πλούσια, αναπαραγωγίμη περιοχή με ισχυρά και καθαρά σήματα. Τα μόρια των δειγμάτων σε αυτού του είδους τη φασματοσκοπία βρίσκονται αρχικά στη θεμελιώδη τους κατάσταση, και με την αλληλεπίδρασή τους με την ακτινοβολία διεγείρονται μεταπίπτοντας στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση και στη συνέχεια επιστρέφουν στη θεμελιώδη. Στα φάσματα που προκύπτουν από αυτή είναι καταγεγραμμένες πληροφορίες σχετικές με την ταυτότητα, τη θεμελιώδη δομή και την ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων στα μόρια του δείγματος. Οπτικά, δεν υπάρχουν υπερτονικές ζώνες όπως στο εγγύς υπέρυθρο αλλά καλά ορισμένες έντονες κορυφές ή/ και συνεχείς καμπύλες (Arslan et al., 2021; Bauer et al., 2008; Bevin et al., 2006; Clément et al., 2017; Croce et al., 2020; Friedel et al., 2013; Lachenmeier, 2007; Skoog et al., 2007; Uríčková and Sádecká, 2015; Veale et al., 2007; Wu et al., 2015; Wu et al., 2015). Υπολογίζεται πως η οι ζώνες μέσου υπέρυθρου είναι πιο εύκολα διακριτές και περίπου 10-100 φορές περισσότερο ισχυρές από τις αντίστοιχες εγγύς υπέρυθρου (Abbas et al., 2020; Castritius, 2012; Cozzolino et al., 2011; Gishen et al., 2010; Karoui, 2018; Lerma-García et al., 2018; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009; Tarantilis et al., 2008). Γενικά οι διαφορές μεταξύ εγγύς και μέσης φασματοσκοπίας είναι πολύ λεπτές και πολλές φορές

λειτουργούν συμπληρωματικά η μία προς την άλλη, προκειμένου για τη λήψη ενός καλύτερου αποτελέσματος (Bauer et al., 2008). Τέλος, η άπω υπέρυθρη περιοχή παρουσιάζει χαμηλή ενέργεια, χρησιμοποιείται κυρίως για περιστροφική φασματοσκοπία και προσδιορισμό των δομών ανόργανων και οργανομεταλλικών ουσιών (Franca and Oliveira, 2011; Skoog et al., 2007).

Πίνακας 1: Φασματικές περιοχές υπέρυθρης ακτινοβολίας (Abbas et al., 2020; Anjos et al., 2016; Arslan et al., 2021; Bauer et al., 2008; Franca and Oliveira, 2011; Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Gishen et al., 2010; Haas and Mizaikoff, 2008; Karoui, 2018; Lerma-García et al., 2018; Lin et al., 2009; Skoog et al., 2007; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009)

Υπέρυθρη Ακτινοβολία – IR		
Φασματικές περιοχές	Μήκη κύματος σε $\mu\text{m}$	Κυματαριθμοί σε $\text{cm}^{-1}$
Εγγύς (NIR)	0,78-2,5	12800-4000
Μέση (MIR)	2,5-50	4000-200
Άπω (FIR)	20-1000	200-10



Εικόνα 2: Απεικόνιση υπέρυθρης περιοχής και υποπεριοχών στο εύρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Fox, 2020)

### 3.5. Φασματοσκοπία μέσω υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier

Η χρήση της φασματοσκοπίας μέσω υπέρυθρου ήταν περιορισμένη έως τις αρχές της δεκαετίας του 1980. Αυτό οφειλόταν στα φασματοόμετρα διασποράς και στον εξοπλισμό των φραγμάτων περίθλασης που χρησιμοποιούνταν, τα οποία δεν είχαν τη δυνατότητα να προσδιορίζουν με απόλυτη ακρίβεια τη σύσταση των δειγμάτων και σε καμία περίπτωση να αποτελέσουν βάση για ποσοτικούς προσδιορισμούς των περιεχομένων ουσιών των δειγμάτων. Όμως, με την ανακάλυψη και τη σταδιακή χρήση των σύγχρονων φασματοόμετρων μετασχηματισμού Fourier και της ευρείας χρήσης της χημειομετρίας, τα προβλήματα αυτά εξαλείφθηκαν και η φασματοσκοπία μέσω υπέρυθρου εξαπλώθηκε (Abbas et al., 2020; Bauer et al., 2008; Franca and Oliveira, 2011; Haas and Mizaikoff, 2008;

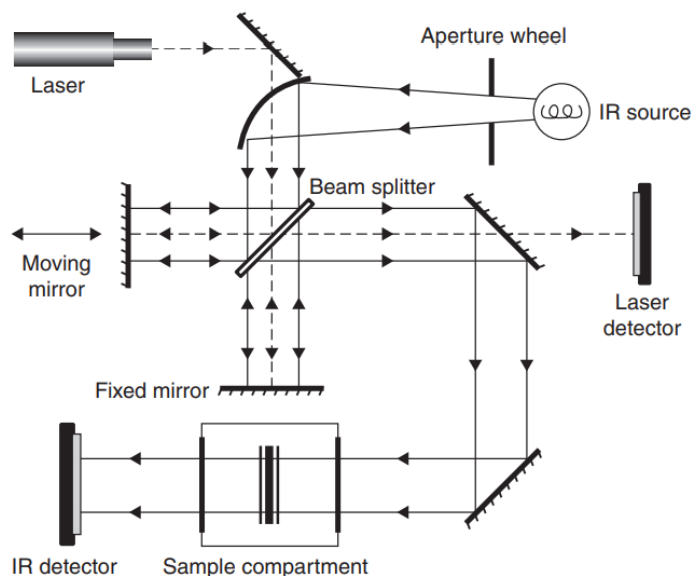
Karoui, 2018; Skoog et al., 2007; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009). Ο όρος φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier αναφέρεται στα φασματόμετρα που χρησιμοποιούν μία μαθηματική διαδικασία προκειμένου να ληφθεί το φάσμα (Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009). Η μεγάλη ταχύτητα μέτρησης ακόμα και ασθενών σημάτων, το χαμηλό κόστος, η μη καταστροφική συμπεριφορά ως προς το δείγμα, ο ταυτόχρονος προσδιορισμός διαφόρων ουσιών πολύπλοκων δειγμάτων, η μεγάλη ευαισθησία σε φυσικές ή χημικές αλλαγές των σωματιδίων, η υψηλή φασματική ανάλυση και η δυνατότητα ψηφιακής ανάλυσης των ληφθέντων φασμάτων καταδεικνύουν την περιοχή αυτή ως την κυριότερη ζώνη φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (Abbas et al., 2020; Bauer et al., 2008; Haas and Mizaiakoff, 2008; Karoui, 2018; Lerma-García et al., 2018; Menevseoglu et al., 2021; Nagarajan et al., 2006; Skoog et al., 2007; Su and Sun, 2019). Πλέον η τεχνική αυτή θεωρείται ένα αναλυτικό εργαλείο ποιοτικού ελέγχου, διαλογής και παρακολούθησης της παραγωγικής διαδικασίας (Karoui, 2018). Αποτελεί μία συμπληρωματική τεχνική των χρωματογραφικών τεχνικών που φαίνεται να βελτιώνεται ολοένα χάρη στη συνεχή τεχνολογική βελτιστοποίηση των μερών από τα οποία απαρτίζεται ένα φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier (Haas and Mizaiakoff, 2008). Τα φάσματα που προκύπτουν δίνουν πληροφορίες για τη θεμελιώδη μορφή των μορίων των δειγμάτων και οι κορυφές που σχηματίζονται σε αυτά υποδεικνύουν την ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων στα μόρια (Bauer et al., 2008; Bevin et al., 2006; Haas and Mizaiakoff, 2008; Karoui, 2018; Kumar et al., 2019; Lerma-García et al., 2018; Veale et al., 2007). Εξ' αιτίας αυτού τα φάσματα υπέρυθρου ονομάζονται και φάσματα δακτυλικών αποτυπωμάτων (Abbas et al., 2020; Bevin et al., 2006; Franca and Oliveira, 2011; Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Gishen et al., 2010; Haas and Mizaiakoff, 2008; Karoui, 2018; Lerma- García et al., 2018; Ozturk et al., 2012; Patz et al., 2004; Su and Sun, 2019).

### **3.6. Φασματοφωτόμετρο μέσου υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier**

Τα μηχανήματα FTIR διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους λόγω των διαφορετικών υλικών κατασκευής τους και του διαφορετικού τύπου τους. Από την αρχή εφεύρεσης αυτών των μηχανημάτων έως σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικά υλικά κατασκευής προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία τους και πλέον υπάρχουν διαφορετικοί τύποι αυτών εξ' αιτίας του μεγάλου φάσματος εφαρμογής τους. Ωστόσο, όλα τα μηχανήματα FTIR παρουσιάζουν μία τυπική διάταξη που περιλαμβάνει: την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και τον ανιχνευτή. Το συμβολόμετρο είναι συνήθως συμβολόμετρο Michelson και αποτελείται από το διαχωριστή δέσμης, ένα σταθερό κάτοπτρο και ένα κινητό σε κάθετη θέση μεταξύ τους. Εκτός από τα δύο κάτοπτρα του συμβολόμετρου, στη διάταξη του φασματοφωτόμετρου είναι δυνατό να υπάρχουν και άλλα σταθερά κάτοπτρα διάφορα σημεία προκειμένου να κατευθύνουν τη διαδρομή της ακτινοβολίας.

Η πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας παράγει μία δέσμη φωτός, η οποία περνά από τον τροχό διαφράγματος, ανακλάται σε ένα σταθερό κάτοπτρο και οδηγείται μέσω αυτού στο συμβολόμετρο και συγκεκριμένα στο διαχωριστή δέσμης. Ο διαχωριστής δέσμης χωρίζει την αρχική δέσμη σε δύο καινούργιες και στη συνέχεια αυτές ανακλώνται στο κινούμενο και το σταθερό κάτοπτρο του συμβολόμετρου αντίστοιχα. Έπειτα οι δέσμες αυτές ανακλώνται προς

τα πίσω και η ακτινοβολία ανασυντίθεται στο διαχωριστή δέσμης. Η δέσμη αυτής της ακτινοβολίας κατευθύνεται μέσω κατόπτρων στο διαμέρισμα του δείγματος, όπου αλληλεπιδρά με αυτό. Ύστερα, το φως φτάνει στον ανιχνευτή και καταγράφεται το συμβολόγραμμα (interferogram), το οποίο καταγράφει την ένταση της ενέργειας του φωτός χάρη στην αλλαγή θέσης του κινούμενου κατόπτρου σε μία συνάρτηση χρόνου. Τέλος, σε αυτό εφαρμόζεται ο μετασχηματισμός Fourier, δηλαδή μία μαθηματική σχέση που μετατρέπει τη συνάρτηση χρόνου σε αντίστοιχη συνάρτηση συχνοτήτων. Η συνάρτηση συχνοτήτων αποτελεί το τυπικό υπέρυθρο φάσμα, το οποίο περιέχει πληροφορίες σχετικές με την ταυτότητα, τη δομή και την ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων στα μόρια του δείγματος (Abbas et al., 2020; Bauer et al., 2008; Karoui, 2018; Skoog et al., 2007; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως προκειμένου η μέτρηση να είναι ορθή, πρέπει κατά τη διάρκεια των μετρήσεων παράγοντες όπως θερμοκρασία και υγρασία να παραμένουν αμετάβλητοι (Abbas et al., 2020; Anjos et al., 2016; Franca and Oliveira, 2011; Galignani and del Rosario Brunetto, 2004).

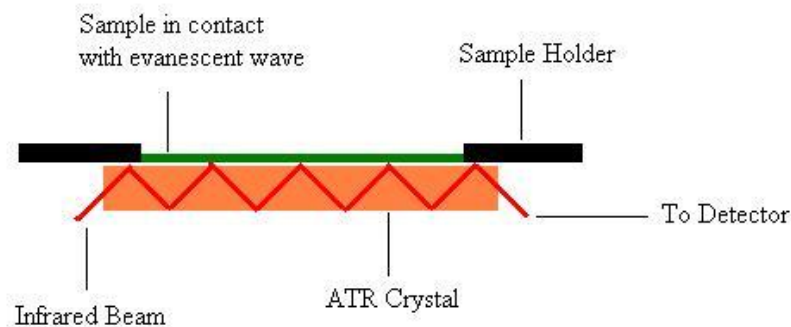


Εικόνα 3: Τυπική διάταξη ενός φασματοφωτόμετρου FTIR (Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009)

### 3.7. Εξασθενημένη ολική ανάκλαση – ATR

Η εξασθενημένη ολική ανάκλαση (ATR) είναι μία τεχνική δειγματοληψίας που χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια (Abbas et al., 2020; Franca and Oliveira, 2011; Karoui, 2018; Skoog et al., 2007; Su and Sun, 2019). Για να πραγματοποιηθεί χρειάζεται ένα εξάρτημα που είναι ένας διαφανής κρύσταλλος με μεγάλο δείκτη διάθλασης. Αυτός ο κρύσταλλος τοποθετείται σε κατάλληλη θέση ώστε να είναι σε επαφή με το δείγμα. Το υλικό κατασκευής του μπορεί να είναι βρωμιούχο θάλλιο, ιωδιούχο θάλλιο, σεληνιούχο γερμάνιο, σεληνιούχος ψευδάργυρος ή διαμάντι (Abbas et al., 2020; Franca and Oliveira,

2011; Karoui, 2018; Skoog et al., 2007). Όταν μία δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας περάσει από τον κρύσταλλο που έχει μεγάλο δείκτη διάθλασης στο δείγμα που έχει μικρότερο δείκτη διάθλασης θα συμβεί ανάκλαση. Η γωνία ανάκλασης ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά με τη γωνία πρόσπτωσης, όταν αυξάνεται η μία αυξάνεται και η άλλη. Επομένως, μετά από μία κρίσιμη γωνία η ανάκλαση γίνεται ολική. Τη στιγμή που η ακτινοβολία αλλάζει μέσο, φαίνεται σαν να διεισδύει σε κάποιο βάθος στο αραιότερο μέσο και ύστερα να πραγματοποιείται η ανάκλαση. Η ακτινοβολία αυτή ονομάζεται αποσβεσμένο κύμα και αν απορροφάται από το αραιότερο μέσο οδηγεί σε μείωση της έντασης του ανακλώμενου φωτός, δηλαδή στο φαινόμενο της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Abbas et al., 2020; Franca and Oliveira, 2011; Skoog et al., 2007).



*Schematic of a multiple reflection ATR system*

Εικόνα 4: Απεικόνιση δειγματοληψίας ATR

([https://coatings.mst.edu/media/research/coatings/images/Schematic\\_multiple\\_reflection\\_ATR\\_system.JPG](https://coatings.mst.edu/media/research/coatings/images/Schematic_multiple_reflection_ATR_system.JPG))

Τα φάσματα που προκύπτουν με αυτή τη μέθοδο παρουσιάζουν τις ίδιες κορυφές με τα κανονικά φάσματα αλλά διαφορετικές σχετικές εντάσεις. Αυτό συμβαίνει εξ' αιτίας των απότομων μεταβολών των δεικτών ανάκλασης και οδηγεί σε στρέβλωση ισχυρών ζωνών απορρόφησης.

Πλεονεκτήματα της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης είναι η ευκολία χειρισμού, η μεγάλη ταχύτητα λήψης φασμάτων, η αναπαραγωγιμότητα και η ελάχιστη ή καθόλου απαίτηση για προετοιμασία δειγμάτων. Ακόμη, δεν καταστρέφει το δείγμα, απαιτεί μόνο μία μικρή ποσότητα αυτού, καθιστά τη δειγματοληψία απλή και γρήγορη και τα αποτελέσματα αυτής είναι ακριβή. Μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε στερεά, όσο σε υγρά και αέρια δείγματα, αρκεί να επιλεγεί το κατάλληλο υλικό κρυστάλλου και τα κατάλληλα εξαρτήματα. Δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα ακόμα και αν το δείγμα παρουσιάζει μεγάλη απορρόφηση ή περιέχει υψηλό ποσοστό νερού. Αξίζει να σημειωθεί πως η ένταση της ζώνης ATR είναι ανάλογη της συγκέντρωσης και για αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποσοτικούς προσδιορισμούς. Τέλος, η μορφή των φασμάτων εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης αλλά όχι από το πάχος του δείγματος (Abbas et al., 2020; Anjos et al., 2016; Cocciardi et al., 2005; Franca and



Oliveira, 2011; Friedel et al., 2013; Karoui, 2018; Nagarajan et al., 2006; Petrov, 2020; Polshin et al., 2011; Skoog et al., 2007; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009).

### **3.8. Απεικόνιση φασμάτων απορρόφησης μέσου υπέρυθρου**

Φάσμα απορρόφησης ονομάζεται το αποτέλεσμα της φασματοσκοπίας απορρόφησης. Πρόκειται για ένα διάγραμμα της έντασης της απορροφούμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος ή του κυματαριθμού (Bauer et al., 2008; Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Karoui, 2018; Skoog et al., 2007). Στην υπέρυθη περιοχή προτιμάται στον οριζόντιο άξονα να είναι η γραμμική κλίμακα κυματαριθμών καθώς αυτοί συνδέονται γραμμικά με τη συχνότητα και την ενέργεια (Skoog et al., 2007). Η μορφή των φασμάτων ποικίλλει ανάλογα με την πολυπλοκότητα, τη φυσική κατάσταση και το περιβάλλον των απορροφούντων σωματιδίων των δειγμάτων. Διαφορετικά καταγράφεται η απορρόφηση ατόμων και διαφορετικά η απορρόφηση μορίων (Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Karoui, 2018; Skoog et al., 2007). Ακόμη και μεταξύ των μορίων, η απορρόφηση είναι διαφορετική και εξαρτάται από τον αριθμό και το είδος των δεσμών τους, την ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων και τις δονήσεις που μπορούν να κάνουν (Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Karoui, 2018). Ομοιοπολικοί δεσμοί απορροφούν υπέρυθη ακτινοβολία σε συγκεκριμένες συχνότητες ή καθόλου, ενώ ετεροπολικοί σε διάφορες συχνότητες ανάλογα τις μεταβολές της διπολικής τους ροπής (Bauer et al., 2008). Για παράδειγμα, ένα δίπολο μπορεί να εκτελέσει μόνο δονήσεις stretching, δηλαδή να αυξήσει ή να μειώσει την απόσταση μεταξύ των ατόμων του. Ενώ, ένα μόριο με περισσότερα άτομα μπορεί να κάνει εκτός από δονήσεις stretching και δονήσεις bending, δηλαδή να αλλάξει θέση ως προς τον άξονά του (Karoui, 2018). Επομένως, από κάθε δείγμα προκύπτει ένα μοναδικό φάσμα μέσω του οποίου μπορεί να ταυτοποιηθεί και να προσδιοριστούν οι περιεχόμενες ουσίες του (Bauer et al., 2008; Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Karoui, 2018; Su and Sun, 2019).

### **3.9. Εφαρμογές**

Τις τελευταίες δεκαετίες η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier βρίσκει ολοένα μεγαλύτερη εφαρμογή τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο κυρίως στον κλάδο των τροφίμων και ποτών αλλά και τη γεωργία, την επιστήμη των υλικών, την ιατρική, την αστρονομία, τη βιοτεχνολογία και την περιβαλλοντική ανάλυση. Μέσω αυτής μπορεί να γίνει παρακολούθηση, πρόβλεψη και προσδιορισμός της χημικής σύστασης των τροφίμων, και να εντοπιστούν ακόμα και ενώσεις που βρίσκονται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση. Επίσης, μπορεί να αξιολογηθεί η ποιότητα και η ασφάλεια κατανάλωσης, να γίνει διαλογή, να εντοπιστούν νοθείες, αλλοιώσεις ή να επιβεβαιωθεί η αυθεντικότητα ενός προϊόντος. Μπορεί να φανεί αν ένα τρόφιμο μετά την παραγωγή του αποθηκεύτηκε για μεγάλο ή μικρό χρονικό διάστημα σε επιθυμητές ή ανεπιθύμητες συνθήκες, εξαιτίας των διαφόρων αντιδράσεων που θα έχουν λάβει χώρα και θα έχουν αλλάξει τη χημική του σύσταση. Είναι χρήσιμη για την παρακολούθηση και τον έλεγχο της παραγωγικής διαδικασίας, την πρόβλεψη φυσικοχημικών και μορφολογικών παραμέτρων, την ταυτοποίηση μικροοργανισμών και την ανίχνευση πιθανής μόλυνσης τροφίμων. Ακόμα, μπορεί να προσδιορίσει την ποιότητα των πρώτων υλών και τη θρεπτική αξία του τελικού προϊόντος. Τα

τελευταία χρόνια, χάρη στην εξέλιξη της τεχνολογίας μπορούν να γίνουν και ποσοτικοί προσδιορισμοί των συστατικών των δειγμάτων. Επιπλέον, δίνει πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή δομή, τη φυσική κατάσταση και την αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών του δείγματος. Τέλος, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της προέλευσης ενός τροφίμου. Με τον όρο προέλευση εννοείται η γεωγραφική προέλευση, η βοτανική προέλευση, το είδος και η ποικιλία του.

Κάποια από τα τρόφιμα και ποτά στα οποία έχει εφαρμοστεί η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier είναι τα εξής: φρούτα, ξηροί καρποί, κρέατα και προϊόντα κρέατος, ψάρια, γαλακτοκομικά, λαχανικά, σιτηρά, δημητριακά, φυτικά έλαια, ξύδι, βότανα, μέλι, καφές, τσάι, ζάχαρη, κριθάρι, βρώσιμα φυτά, κρασιά, μη αλκοολούχα και αλκοολούχα ποτά.

Αναφορικά με τα αλκοολούχα ποτά στα οποία συγκαταλέγονται και τα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier μπορεί να προσδιοριστεί η αλκοόλη, η σχετική πυκνότητα, η πτητική οξύτητα, η μεθανόλη, τα επίπεδα θειώδους, η σύστασή τους, να εντοπιστούν τυχόν νοθείες, να φανερωθεί αν όντως ανήκουν σε προστατευμένη γεωγραφική ένδειξη, να γίνει παρακολούθηση της αλκοολικής ζύμωσης, να ελεγχθεί η αυθεντικότητά τους, η ποιότητα των πρώτων υλών τους αλλά και του τελικού προϊόντος. Ακόμη, μπορεί να γίνει διαχωρισμός και κατηγοριοποίηση των αλκοολούχων ποτών, έλεγχος παλαίωσης, προσδιορισμός της τεχνικής παραγωγής και της ποικιλίας σταφυλιών από την οποία έχουν προέλθει. Κάποιες από τις νοθείες που εντοπίζονται στα αποστάγματα σχετίζονται με τον αρωματισμό, την προσθήκη χρωστικών, την ανάμιξη με ποτά ίδιας κατηγορίας αλλά χαμηλότερης ποιότητας, την αραίωση με νερό για μείωση αλκοολικού βαθμού και την προσθήκη ζάχαρης για αύξηση αυτού. Οι έλεγχοι αυτοί είναι πολύ σημαντικοί, καθώς τα αλκοολούχα ποτά έχουν μεγάλη οικονομική αξία (Abbas et al., 2020; Anjos et al., 2016; Arslan et al., 2021; Arzberger and Lachenmeier, 2008; Bauer et al., 2008; Bevin et al., 2006; Bunaciu et al., 2020; Castritius, 2012; Clément et al., 2017; Cocciardi et al., 2005; Cozzolino et al., 2011; Croce et al., 2020; Debebe et al., 2017; Franca and Oliveira, 2011; Fox, 2020; Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Gallignani et al., 1994; Gallignani et al., 2005; Garrigues et al., 1997; Gishen et al., 2010; Gordon et al., 2018; Haas and Mizaikoff, 2008; Jiao et al., 2019; Kadiroğlu, 2018; Karoui, 2018; Lachenmeier et al., 2005; Lachenmeier, 2007; Lachenmeier et al., 2010; Lerma-García et al., 2018; Lin et al., 2009; Ozturk et al., 2012; Palma and Barroso, 2002; Patz et al., 2004; Ramasami et al., 2005; Regmi et al., 2012; Regmi et al., 2012; Schiavone et al., 2020; Schulz and Baranska, 2007; Su and Sun, 2019; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009; Tabago et al., 2021; Uričková and Sádecká, 2015; Veale et al., 2007; Yadav and Sharma, 2019; Yucesoy and Ozen, 2013).

### **3.10. Πλεονεκτήματα φασματοσκοπίας μέσου υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier**

Η φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο από ερευνητές και βιομηχανίες χάρη στα πολλά πλεονεκτήματά της. Αρχικά, είναι εύκολη ως προς τη χρήση της και εξάγει ταχύτατα φάσματα υψηλής ανάλυσης. Έχει

έντονο φασματικό σήμα και συγκεκριμένα η αναλογία αυτού ως προς το θόρυβο είναι υψηλή, που σημαίνει πως τα αποτελέσματά της είναι ακριβή και δεν επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το θόρυβο. Παρουσιάζει υψηλή επαναληψιμότητα και είναι φιλική προς το περιβάλλον. Αναφορικά με το δείγμα, απαιτείται ελάχιστη ή ακόμα και καθόλου προετοιμασία, μικρή ποσότητα αυτού, δεν επεμβαίνει στη σύστασή του και δεν το καταστρέφει. Η δειγματοληψία είναι εύκολη και δεν υπάρχει περιορισμός σχετικά με τη φυσική κατάσταση των δειγμάτων είτε αυτά είναι στερεά είτε υγρά είτε αέρια, αρκεί να υπάρχουν τα κατάλληλα εξαρτήματα για το μηχάνημα. Επιπλέον, έχει χαμηλό λειτουργικό κόστος, προσφέρει τη δυνατότητα ταυτόχρονης μελέτης πολλών αναλυτών του δείγματος, ανόργανων και οργανικών, και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε φυσικές και χημικές αλλαγές των σωματιδίων του δείγματος. Ακόμα, έχει τη δυνατότητα να αναγνωρίζει ενώσεις που βρίσκονται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση στο δείγμα και μπορεί να ανιχνεύσει ανεπαίσθητες διαφορές σύστασης και δομής μορίων σε δείγματα που ομοιάζουν σε μεγάλο βαθμό. Για αυτό τα φάσματά της λειτουργούν ως αναγνωριστικά ή επαληθευτικά για την ταυτότητα των δειγμάτων και είναι σύνηθες τα να χαρακτηρίζονται ως φάσματα δακτυλικών αποτυπωμάτων των εκάστοτε δειγμάτων. Επίσης, μπορεί να εφαρμοστεί on line κατά την παραγωγική διαδικασία και να δώσει αποτελέσματα βιομηχανικής κλίμακας πραγματικού χρόνου. Ενώ δεν αποτελεί μέθοδο αναφοράς, τα αποτελέσματά της είναι συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα των μεθόδων αναφοράς και αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς οι μέθοδοι αναφοράς είναι υψηλού κόστους, απαιτούν χρόνο, διαλύματα και μεγάλη προετοιμασία. Με τη συνεχή εξέλιξη της τεχνολογίας των φασματομέτρων, πλέον δεν απαιτείται εξωτερική βαθμονόμηση του οργάνου, διότι γίνεται αυτόματα εσωτερικά. Τέλος, η μέθοδος αυτή μπορεί να συνδυαστεί με πολυπαραγοντική ανάλυση, χημειομετρικές τεχνικές ή σύγχρονα λογισμικά ώστε να ερμηνευτούν και να αποκωδικοποιηθούν όλες οι πληροφορίες των φασμάτων που είναι καταγεγραμμένες ως κορυφές, μπάντες, θέσεις, εντάσεις, σχήματα και εμβαδά σε αυτά και να γίνουν ποσοτικοί προσδιορισμοί. Μέχρι πρόσφατα αυτό συγκαταλεγόταν στα μειονεκτήματα διότι τέτοιου είδους αναλύσεις ήταν δύσκολο να πραγματοποιηθούν σε μικρό χρονικό διάστημα, δεδομένου όμως της τεχνολογικής προόδου και της ευκολίας εφαρμογής αυτών μέσω διαφόρων λογισμικών πλέον θεωρείται πλεονέκτημα (Abbas et al., 2020; Anjos et al., 2016; Arslan et al., 2021; Arzberger and Lachenmeier, 2008; Bauer et al., 2008; Bevin et al., 2006; Bunaciu et al., 2020; Castritius, 2012; Coldea et al., 2013; Cozzolino et al., 2011; Croce et al., 2020; Debebe et al., 2017; Fernández Pierna et al., 2018; Franca and Oliveira, 2011; Friedel et al., 2013; Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Gallignani et al., 1994; Gallignani et al., 2005; Gishen et al., 2005; Gishen et al., 2010; Gordon et al., 2018; Haas and Mizaikoff, 2008; Kadiroğlu, 2018; Karoui, 2018; Kim et al., 2016; Kumar et al., 2019; Lachenmeier et al., 2005; Lachenmeier, 2007; Lachenmeier et al., 2010; Lerma-García et al., 2018; Lin et al., 2009; Magdas et al., 2018; Nagarajan et al., 2006; Ozturk et al., 2012; Palma and Barroso, 2002; Patz et al., 2004; Petrov, 2020; Polshin et al., 2011; Ramasami et al., 2005; Regmi et al., 2012; Regmi et al., 2012; Skoog et al., 2007; Su and Sun, 2019; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009; Tabago et al., 2021; Tarantilis et al., 2008; Urbano-Cuadrado et al., 2004; Uričková and Sádecká, 2015; Veale et al., 2007; Wu et al., 2015; Wu et al., 2015; Yadav and Sharma, 2019).

### **3.11. Μειονεκτήματα φασματοσκοπίας μέσου υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier**

Εκτός από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου, υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα. Τα μειονεκτήματα είναι αριθμητικά λιγότερα των πλεονεκτημάτων και τα περισσότερα με την εξέλιξη της τεχνολογίας εξαλείφονται. Ωστόσο, με τη φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier δεν μπορούν να ανιχνευτούν στοιχεία, αδρανή αέρια, άτομα και μονοατομικά ιόντα. Επίσης, δεν μπορούν να ανιχνευτούν διατομικά ομοιοπολικά μόρια όπως  $N_2$  και  $O_2$ , το οποίο όμως κάποιες φορές αποτελεί και θετικό διότι δεν χρειάζεται να γίνει μέτρηση και σε τυφλό δείγμα. Όταν το δείγμα είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο, είναι πιθανό στο φάσμα να υπάρξουν επικαλυπτόμενες κορυφές που δυσκολεύουν την ανάλυσή του (Skoog et al., 2007; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009). Κάτι παρόμοιο συμβαίνει όταν στο δείγμα υπάρχει υψηλό ποσοστό νερού. Το νερό λόγω της ισχυρής ζώνης απορρόφησής του μπορεί να καλύψει ορισμένες σημαντικές κορυφές ή σήματα (Abbas et al., 2020; Bauer et al., 2008; Cozzolino et al., 2011; Friedel et al., 2013; Karoui, 2018; Magdas et al., 2018; Skoog et al., 2007; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009; Tarantilis et al., 2008). Για να μειωθούν αυτές επιπτώσεις πολλές φορές εφαρμόζεται προεπεξεργασία του δείγματος, φασματικές προεπεξεργασίες και λαμβάνονται περισσότερα από ένα φάσματα για κάθε ένα δείγμα (Abbas et al., 2020; Bauer et al., 2008; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009). Τέλος, η αλλαγή περιβαλλοντικών παραγόντων όπως της θερμοκρασίας, της υγρασίας και της σύστασης του ατμοσφαιρικού αέρα του δωματίου όπου λαμβάνει χώρα η μέτρηση οδηγεί στη λήψη φασμάτων με χαμηλή ακρίβεια και υψηλή αβεβαιότητα (Abbas et al., 2020; Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009).

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 4.1. Δείγματα

Στην παρούσα μελέτη, προκειμένου να διεκπεραιωθεί το πειραματικό μέρος της, χρησιμοποιήθηκαν δέκα εννέα (19) δείγματα ελληνικών αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής, εκ των οποίων τα δέκα οκτώ (18) ήταν τσίπουρα και το ένα (1) τσικουδιά. Ακόμη, μετρήθηκαν δύο (2) διαφορετικού τύπου αποστάγματα που εμπίπτουν στην κατηγορία, ούζο. Όλα τα αποστάγματα ήταν του εμπορίου, ωστόσο διαφορετικής κατάστασης, γεωγραφικής προέλευσης και παραγωγών. Αναφορικά με τη διαφορετική κατάσταση, δώδεκα δείγματα χαρακτηρίζονται ως «φρέσκα» καθώς η μέτρηση έλαβε χώρα ακριβώς μετά το πρώτο άνοιγμα του περιέκτη τους, ενώ εννιά ως «οξειδωμένα» καθώς έχει περάσει ένας χρόνος από το πρώτο άνοιγμα του περιέκτη τους και έχουν συμβεί αντιδράσεις οξείδωσης.

Η ποικιλομορφία αυτή επέτρεψε συγκρίσεις μεταξύ των φασμάτων των δειγμάτων με σκοπό τη δημιουργία ενός κοινού προφίλ μεταξύ αυτών, αλλά και τον εντοπισμό διαφορών στη σύσταση και των αιτιών που οδήγησαν σε αυτές. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν και τα χαρακτηριστικά τους.

Παράλληλα, έγιναν και μετρήσεις σε υδραλκοολικά διαλύματα με περιεκτικότητες 10%, 20%, 40%, 50%, 60%, 80% και 99,8% v/v, σε μεθανόλη και νερό. Σκοπός ήταν να παρατηρηθεί φασματικά η συμπεριφορά της αλκοόλης ανάλογα με την περιεκτικότητά της στα διαλύματα και να συγκριθούν τα φάσματα δειγμάτων με τα αντίστοιχα, αιθανόλης, μεθανόλης και νερού.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής και ούζου

α/α	Κωδικός δείγματος	Όνομασία προϊόντος	Είδος αποστάγματος	Κατάσταση	Παρουσία γλυκάνισου	Αλκοολικός Βαθμός	Γεωγραφική Προέλευση
1	ATRTTHES	Θεσσαλικό Τσίπουρο	Τσίπουρο	Φρέσκο	Όχι	40% v/v	Θεσσαλία
2	ATRTTYR	Τσίπουρο Τυρνάβου	Τσίπουρο	Φρέσκο	Όχι	40% v/v	Θεσσαλία
3	ATROAPMEGLYK	Τσίπουρο Οικογένειας Αποστολάκη	Τσίπουρο	Οξειδωμένο	Ναι	42,5% v/v	Θεσσαλία
4	ATROARXVRIS	Τσίπουρο Οικογένειας Αποστολάκη	Τσίπουρο	Οξειδωμένο	Όχι	40% v/v	Θεσσαλία
5	ATRODEK	Δεκαράκι	Τσίπουρο	Οξειδωμένο	Όχι	40% v/v	Θεσσαλία
6	ATROTROM	Ρόμβος	Τσίπουρο	Οξειδωμένο	Όχι	40% v/v	Θράκη
7	ATROTSIL	Τσιλιλή Τσίπουρο Θεσσαλίας	Τσίπουρο	Οξειδωμένο	Όχι	40% v/v	Θεσσαλία
8	ATRTHAR	Haraki Raki	Τσικουδιά	Φρέσκο	Όχι	40% v/v	Κρήτη
9	ATRTTSIL	Απόσταγμα Σταφυλιού Τσιλιλή	Τσίπουρο	Φρέσκο	Όχι	41% v/v	Θεσσαλία
10	ATRBEL	Μπέλλας Τσίπουρο Σουφλίου	Τσίπουρο	Φρέσκο	Όχι	40% v/v	Θράκη
11	ATRDAR	Τσίπουρο Dareos	Τσίπουρο	Φρέσκο	Όχι	40% v/v	Μεσσηνία
12	ATRDEK	Δεκαράκι	Τσίπουρο	Φρέσκο	Όχι	40% v/v	Θεσσαλία
13	ATRTAPOS	Τσίπουρο Οικογένειας Αποστολάκη	Τσίπουρο	Φρέσκο	Όχι	40% v/v	Θεσσαλία
14	ATRTBAM	Μπαμπατζίμ Τσίπουρο	Τσίπουρο	Φρέσκο	Όχι	40% v/v	Μακεδονία
15	ATRTKOST	Kosteas Τσίπουρο	Τσίπουρο	Φρέσκο	Όχι	40% v/v	Μεσσηνία
16	ATRTMYTH	Μυθικό	Τσίπουρο	Φρέσκο	Όχι	40% v/v	Θράκη
17	ATRTSTEF	Στεφανούρη	Τσίπουρο	Φρέσκο	Όχι	40% v/v	Μεσσηνία
18	ATROOINOT	Οινότυπο	Τσίπουρο	Οξειδωμένο	Όχι	-	-
19	ATROTSIPXYMA	(χύμα)	Τσίπουρο	Οξειδωμένο	Όχι	-	-
20	ATROOYZOMYT	Ούζο μίνι Μυτιλήνης	Ούζο	Οξειδωμένο	Ναι	40% v/v	Λέσβος
21	ATROOYZOPL	Ούζο Πλωμαρίου Ισιδάρου Αρβανίτου	Ούζο	Οξειδωμένο	Ναι	40% v/v	Λέσβος

## 4.2. Μεθοδολογία

Οι μετρήσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μέσω του φασματοφωτόμετρου IRAffinity-1s της εταιρίας SHIMANZU που βρίσκεται σε εργαστηριακή αίθουσα του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής. Το φασματοφωτόμετρο συνδεόταν με ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο ήταν εγκατεστημένο κατάλληλο πρόγραμμα προκειμένου να οπτικοποιηθούν οι μετρήσεις ως φάσματα. Ως τεχνική δειγματοληψίας εφαρμόστηκε η τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης ATR.

Προτού ξεκινήσουν οι μετρήσεις των δειγμάτων, πρέπει να γίνουν οι κατάλληλες ρυθμίσεις στο πρόγραμμα του υπολογιστή. Αυτές οι ρυθμίσεις αφορούν τα δεδομένα και είναι οι εξής:

Λειτουργία μέτρησης → Απορρόφησης,

Αριθμός σαρώσεων → 45,

Διαχωριστική ικανότητα →  $4\text{ cm}^{-1}$  και

Κλίμακα κυματαριθμών → από  $400\text{ cm}^{-1}$  έως  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Επίσης, πριν την τοποθέτηση του πρώτου προς μέτρηση δείγματος γίνεται καθαρισμός του υποδοχέα του μηχανήματος με απαλές κινήσεις με χαρτί εμποτισμένο με ακετόνη. Το πρώτο φάσμα λαμβάνεται μετά τον καθαρισμό χωρίς όμως της τοποθέτηση δείγματος. Αυτό ονομάζεται τυφλό (background) και σκοπό έχει την καταγραφή της επίδρασης των περιβαλλοντικών συνθηκών του χώρου στο μηχάνημα. Αυτή η ενέργεια οδηγεί σε φάσματα που αντιπροσωπεύουν καλύτερα τα δείγματα και μειώνεται σε σημαντικό βαθμό η επίδραση των συνθηκών του περιβάλλοντα χώρου. Στη συνέχεια, ξεκινούν οι μετρήσεις των δειγμάτων και για κάθε δείγμα γίνονται τρεις μετρήσεις για μεγαλύτερη αξιοπιστία. Στα δείγματα δεν συμβαίνει κάποια προεπεξεργασία, αλλά τοποθετούνται αυτούσια με τη βοήθεια μικροπιπέτας στον υποδοχέα. Μεταξύ τοποθέτησης διαφορετικών δειγμάτων πραγματοποιείται καθαρισμός του υποδοχέα του μηχανήματος με χαρτί ή χαρτί εμποτισμένο με ακετόνη. Μετά τη μέτρηση τριών διαφορετικών δειγμάτων (τρεις φορές το κάθε ένα) επαναλαμβάνεται η λήψη background φάσματος όπως έγινε και στην αρχή, διότι κατά τη διάρκεια των μετρήσεων οι συνθήκες του περιβάλλοντα χώρου μεταβάλλονται.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία μέτρησης των δειγμάτων, παρασκευάζονται υδραλκοολικά διαλύματα περιεκτικότητας 10%, 20%, 40%, 50%, 60%, 80% και 99,8% v/v. Γίνεται μέτρηση κάθε ενός σε τρεις επαναλήψεις και έπειτα μετράται η καθαρή μεθανόλη και το νερό. Μεταξύ των μετρήσεων συμβαίνει καθαρισμός του υποδοχέα του μηχανήματος και λαμβάνεται background.

Η απεικόνιση, η ανάλυση και η επεξεργασία των ληφθέντων φασμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος OMNIC 9. Οι πιο σημαντικές επεξεργασίες φασμάτων ήταν η

δημιουργία μέσω φασμάτων και φασμάτων διακύμανσης. Με τον όρο μέσο φάσμα, περιγράφεται ένα καινούργιο φάσμα που παρουσιάζει τη μέση συμπεριφορά φασμάτων που έχουν προκύψει από δείγματα με κοινά χαρακτηριστικά. Αντίθετα, με τον όρο διακύμανση ή φάσμα διακύμανσης περιγράφεται ένα καινούργιο φάσμα που προκύπτει από τη σύγκριση δύο άλλων φασμάτων. Στο καινούργιο, αυτό, φάσμα καταγράφονται οι διαφορές μεταξύ των συγκρινόμενων φασμάτων.

Τα δείγματα, όμως, αποτελούνται από παρόμοιες ενώσεις, συνεπώς και τα φάσματά τους ομοιάζουν σε μεγάλο βαθμό. Προκειμένου να ερμηνευτούν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο, έγινε και πολυπαραγοντική ανάλυση με PCA με τη βοήθεια του στατιστικού προγράμματος JMP v 16 SAS.

Η ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA – Principal Component Analysis) αποτελεί μία από τις πιο χρησιμοποιούμενες πολυπαραγοντικές τεχνικές. Εφαρμόζεται σε πολύπλοκα δείγματα με πολλές μεταβλητές και στοχεύει στη δημιουργία νέων μεταβλητών αριθμητικά λιγότερων που όμως δεν υστερούν σε πληροφόρηση. Ουσιαστικά οι νέες μεταβλητές είναι σημαντικές και εκφράζουν τα δεδομένα που υπήρχαν σε πιο απλοποιημένη μορφή ώστε να καθίσταται ευκολότερη η επεξεργασία τους. Η μόνη προϋπόθεση για να μπορέσει αν συμβεί αυτή η ανάλυση είναι να υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των αρχικών μεταβλητών.

Για τη δημιουργία των PCA αυτής της εργασίας πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα βήματα. Πρώτον, κατασκευάστηκε ένας αναλυτικός πίνακας με τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων και ομαδοποιήθηκαν ως προς αυτά. Στη συνέχεια, έγινε επιλογή των μεταβλητών υψηλότερης απόδοσης προκειμένου να βρεθούν οι σημαντικότερες μεταβλητές του δείγματος και από αυτές επιλέχθηκαν οι δέκα πρώτες ως πιο αντιπροσωπευτικές. Έπειτα, δημιουργήθηκαν τα PCA, τα οποία παρουσιάζουν μία τριδιάστατη κατανομή των δειγμάτων στο χώρο.

Τέλος, έγινε προσπάθεια κατασκευής καμπύλης αναφοράς αιθανόλης μέσω της εφαρμογής «LabSolutions IR – Quantitation» που είναι εγκατεστημένη στον υπολογιστή του φασματοφωτόμετρου. Σκοπός είναι να φανεί αν η μέθοδος λειτουργεί σωστά και να υπάρξει ένα μοντέλο πρόβλεψης αλκοολικής περιεκτικότητας άγνωστων δειγμάτων αποσταγμάτων.

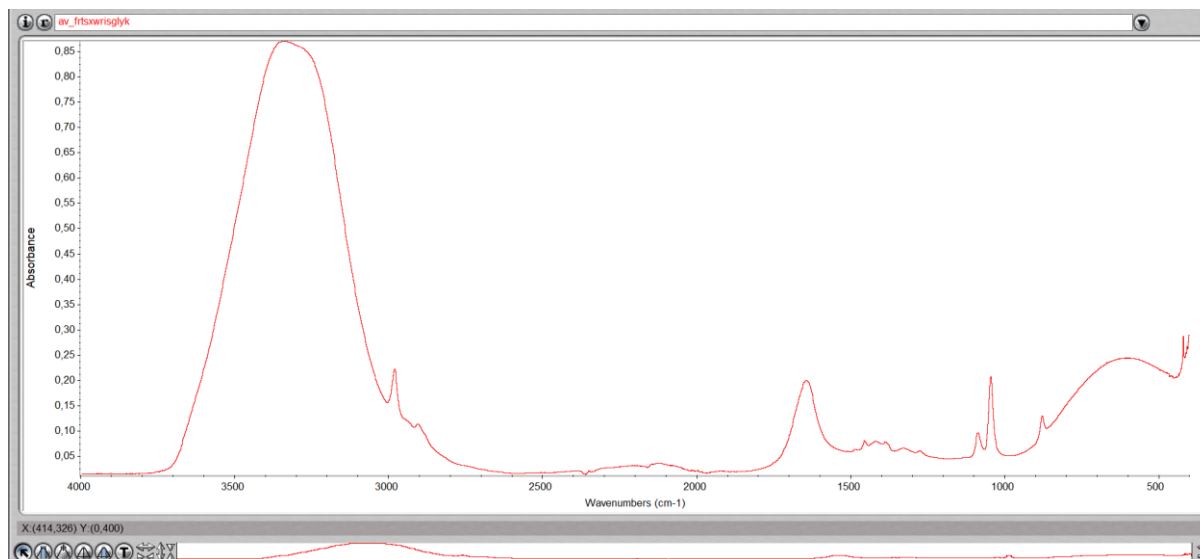


# ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

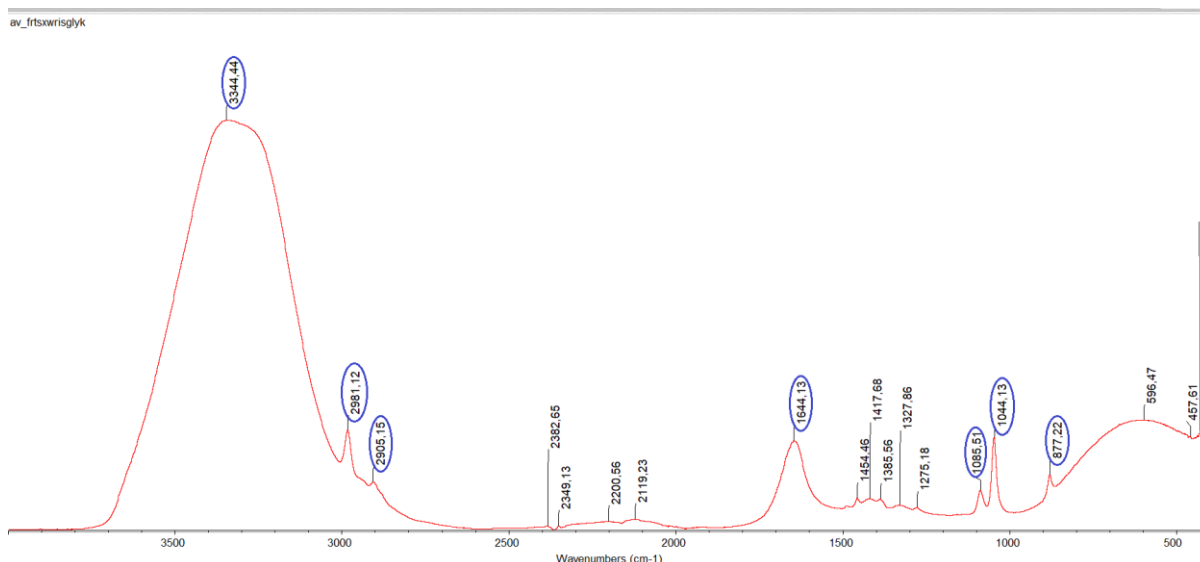
## Κεφάλαιο 5: Ερμηνεία βασικού φάσματος αποσταγμάτων και συγκρίσεις φασμάτων μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων

### 5.1. Μελέτη και ερμηνεία λαμβανόμενου μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο

Μετά την επιτυχή εφαρμογή της μεθοδολογίας που περιγράφηκε παραπάνω, λήφθηκαν μέσω του προγράμματος OMNIC, 63 αντιπροσωπευτικά φάσματα των 21 δειγμάτων. Για την καλύτερη μελέτη τους ομαδοποιήθηκαν βάσει των χαρακτηριστικών τους και επεξεργάστηκαν κατάλληλα. Παρακάτω φαίνεται η εικόνα ενός μέσου φάσματος (average) της πλειονότητας των δειγμάτων που αναλύθηκαν. Δηλαδή, προέκυψε από τα φάσματα των 12 φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο. Τα φάσματα αυτά είχαν τις ίδιες κορυφές μεταξύ τους και διέφεραν μόνο στα ύψη των κορυφών. Επομένως, το παρακάτω φάσμα (Εικόνα 5) είναι όντως αντιπροσωπευτικό και δίνει τη μέση φασματική εικόνα των δειγμάτων.



Εικόνα 5: Μέσο φάσμα (average) των φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο



Εικόνα 6: Εντοπισμός κορυφών στο μέσο φάσμα (average) των φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο

Τα κύρια χαρακτηριστικά που διακρίνουν κάθε φάσμα υπεράυθρου, ανεξαρτήτως δείγματος, είναι οι καμπύλες, οι έντονες κορυφές, οι λιγότερο έντονες κορυφές και ορισμένα διαστήματα που βρίσκονται οριακά υψηλότερα από τον οριζόντιο άξονα. Επειδή, τα φάσματα φέρουν πολλές πληροφορίες για το δείγμα συνήθως γίνεται ένας χωρισμός ζωνών σε αυτό για την καλύτερη ερμηνεία του. Οι ζώνες είναι οι εξής: α) η 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$  που αναφέρεται σε δονήσεις τάσεις των δεσμών C-H, O-H, N-H, β) η 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$  που αναφέρεται στον τριπλό δεσμό, γ) η 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$  που αναφέρεται στο διπλό δεσμό και δ) η 1500-400  $\text{cm}^{-1}$  που αναφέρεται στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος (Kim et al., 2016; Su and Sun, 2019). Παρατηρώντας την παραπάνω εικόνα, φαίνεται πως το μελετώμενο φάσμα έχει ελάχιστες έντονες κορυφές και αυτό πρακτικά σημαίνει πως μπορούν να αντληθούν μονάχα λίγες πληροφορίες για το δείγμα.

Ξεκινώντας το σχολιασμό του φάσματος από τα αριστερά προς τα δεξιά, παρατηρείται μία καμπύλη με μεγάλο εμβαδό που εκτείνεται στους κυματαριθμούς 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  και παρουσιάζει μέγιστο στα 3344,44  $\text{cm}^{-1}$ . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε αυτό το εύρος κυματαριθμών καταγράφονται οι δονήσεις τάσης του δεσμού O-H του νερού. Το μεγάλο εμβαδόν που περικλείει η καμπύλη, οφείλεται στην έντονη απορρόφηση του νερού. Πολλές φορές πριν τη χημειομετρική/ πολυπαραγοντική ανάλυση οι ζώνες απορρόφησης νερού εξαλείφονται επειδή είναι έντονες, δεν δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την ταυτότητα του υδατικού δείγματος και μπορούν να προκαλέσουν παρεμβολές (Amaral et al., 2022; Anjos et al., 2016; Barannik et al., 2021; Bauer et al., 2008; Bevin et al., 2006; Di Egidio et al., 2010; Friedel et al., 2013; Kadiroğlu, 2018; Kim et al., 2016; Laber et al., 1995; Lachenmeier, 2007; Ozturk et al., 2012; Petrov, 2020; Polshin et al., 2011; Regmi et al., 2012; Regmi et al., 2012; Shen et al., 2011; Silva et al., 2014; Su and Sun, 2019; Torrero et al., 2022; Uričková and Sádecká, 2015; Warren-Vega et al., 2021; Wu et al., 2015; Wu et al., 2015; Yucesoy and Ozen, 2013).

Στη συνέχεια, στα  $2981,12\text{ cm}^{-1}$  και  $2905,15\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζονται δύο διαδοχικές κορυφές που ανήκουν στο εύρος  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ . Εκεί, γίνεται απορρόφηση εξαιτίας κυρίως της δόνησης τάσης του δεσμού C-H των αλκοολών, των  $\text{CH}_3$  και των  $\text{CH}_2$ , αλλά και της δόνησης τάσης του δεσμού O-H των αλκοολών (Amaral et al., 2022; Anjos and Caldeira, 2013; Anjos et al., 2016; Anjos et al., 2020; Bevin et al., 2006; Cocciardi et al., 2005; Croce et al., 2020; Di Egidio et al., 2010; Kadiroğlu, 2018; Laber et al., 1995 ; Nagarajan et al., 2006; Ozturk et al., 2012; Polshin et al., 2011; Shen et al., 2011; Su and Sun, 2019; Yadav and Sharma, 2019; Warren-Vega et al., 2021; Wu et al., 2015; Wu et al., 2015; Yucesoy and Ozen, 2013). Επομένως, οι ενώσεις που απορροφούν υπέρυθη ακτινοβολία σε τέτοιους κυματάρθμους είναι η αιθανόλη και η μεθανόλη (Anjos et al., 2016; Anjos et al., 2020; Cozzolino et al., 2011; Wu et al., 2015; Yucesoy and Ozen, 2013). Συγκεκριμένα, αναφορικά με το παραπάνω φάσμα η πρώτη είναι έντονη, καλοσχηματισμένη και υποδεικνύει την ύπαρξη αλκοόλης στο δείγμα, ενώ η δεύτερη βρίσκεται σε χαμηλότερο ύψος και οφείλεται στη μεθανόλη (Anjos et al., 2016).

Έπειτα, συναντάται μία καλοσχηματισμένη κορυφή στα  $1644,13\text{ cm}^{-1}$ , η ύπαρξη της οποίας αποδίδεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το νερό. Η κορυφή αυτή ανήκει στο εύρος  $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , όπου η απορρόφηση οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού του O-H του νερού. Όπως στο διάστημα  $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , έτσι και στο  $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  η απορρόφηση νερού είναι έντονη με αποτέλεσμα να εξαλείφεται στην πλειονότητα των περιπτώσεων για την καλύτερη διεξαγωγή των υπολογισμών και τη μείωση του θορύβου (Amaral et al., 2022; Anjos and Caldeira, 2013; Anjos et al., 2016; Barannik et al., 2021; Bauer et al., 2008; Bevin et al., 2006; Castritius et al., 2012; Cocciardi et al., 2005; Croce et al., 2020; Di Egidio et al., 2010; Friedel et al., 2013; Lachenmeier, 2007; Menevseoglu et al., 2021; Ozturk et al., 2012; Polshin et al., 2011; Regmi et al., 2012; Regmi et al., 2012; Shen et al., 2011; Su and Sun, 2019; Torrero et al., 2022; Wu et al., 2015; Wu et al., 2015; Yucesoy and Ozen, 2013). Σε σπάνιες περιπτώσεις συμπεριλαμβάνεται στη μελέτη, επειδή σε αυτό το εύρος απορροφούν σε μικρό βαθμό: η 1-βουτανόλη, η 1-προπανόλη, η 2-βουτανόλη, η ακεταλδεΐδη, η 2-μεθυλο-1-προπανόλη, η 2-μεθυλο-1-βουτανόλη, η 3-μεθυλο-1-βουτανόλη και ο οξικός αιθυλεστέρας (Anjos et al., 2016). Ακόμη, μπορεί να συμπεριληφθεί στη μελέτη όταν το νερό αποτελεί συστατικό του δείγματος και είναι σημαντικό φανεί αν υπάρχει καθώς και να προσδιοριστεί η περιεκτικότητά του στο δείγμα.

Η επόμενη φασματική περιοχή βρίσκεται στα  $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  και χαρακτηρίζεται ως περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος (Gallignani et al., 2005; Gordon et al., 2018; Kim et al., 2016; Ozturk et al., 2012; Polshin et al., 2011; Schulz and Baranska, 2007; Su and Sun, 2019; Tarantilis et al., 2008; Uričková and Sádecká, 2015; Yucesoy and Ozen, 2013). Σε αυτό το εύρος απορροφούν υπέρυθη ακτινοβολία ενώσεις με δεσμούς C-O, C-C,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , C-C-H, C-OH, C-H,  $\text{C}\equiv\text{N}$ , σάκχαρα, οργανικά οξέα, μεθανόλη και οι πτητικές ουσίες των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής εξαιτίας των C-C και C-O δεσμών τους (Anjos et al., 2016; Anjos et al., 2020; Cozzolino et al., 2011; Garrigues et al., 1997; Kadiroğlu, 2018; Ozturk et al., 2012; Polshin et al., 2011; Shen et al., 2011; Wu et al., 2015; Wu et al., 2015; Yucesoy and Ozen, 2013). Στα  $1300\text{-}840\text{ cm}^{-1}$  γίνεται απορρόφηση από φουρανικές ενώσεις

και κετόνες λόγω δεσμών C=O και C=C και από οργανικά οξέα λόγω δεσμών C-O, ενώ στα 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  από εστέρες, σάκχαρα, αρωματικές ουσίες, μεθανόλη και αιθανόλη λόγω δεσμών C-O και C-C (Anjos et al., 2020; Cavdaroglu and Ozen, 2022; Di Egidio et al., 2010; Garrigues et al., 1997; Picque et al., 2006; Regmi et al., 2012; Shen et al., 2011; Schiavone et al., 2020; Warren-Vega et al., 2021; Wu et al., 2015; Wu et al., 2015; Yucesoy and Ozen, 2013).

Στο εύρος 1200-850  $\text{cm}^{-1}$  η αιθανόλη παρουσιάζει έντονη απορρόφηση εξαιτίας των δονήσεων C-O τάσης, O-H κάμψης και του συστήματος C-O-H. Οι χαρακτηριστικές κορυφές της βρίσκονται στα 1085  $\text{cm}^{-1}$ , 1045  $\text{cm}^{-1}$  και 870  $\text{cm}^{-1}$  περίπου (Anjos and Caldeira, 2013; Anjos et al., 2016; Botelho et al., 2020; Castritius et al., 2012; Clément et al., 2017; Coldea et al., 2013; Croce et al., 2020; Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Garrigues et al., 1997; Debebe et al., 2017; Di Egidio et al., 2010; Duarte et al., 2004; Jiao et al., 2019; Menevseoglu et al., 2021; Nagarajan et al., 2006; Petrov, 2020; Ramasami et al., 2005; Su and Sun, 2019; Uričková and Sádecká, 2015; Veale et al., 2007). Στα 1045  $\text{cm}^{-1}$  το σήμα της αλκοόλης έχει την υψηλότερη ένταση, ενώ στα 1085  $\text{cm}^{-1}$  και τα 870  $\text{cm}^{-1}$  έχει μεσαία ένταση (Bunaciu et al., 2020; Coldea et al., 2013; Garrigues et al., 1997; Debebe et al., 2017; Franca and Oliveira, 2011; Friedel et al., 2013; Gallignani et al., 1994; Jiao et al., 2019; Wu et al., 2015). Γενικά, ισχύει πως τα 1085  $\text{cm}^{-1}$  και τα 1045  $\text{cm}^{-1}$  συνδέονται με ασύμμετρη τάση δεσμών C-O πρωτοταγών αλκοολών, ενώ τα 870  $\text{cm}^{-1}$  με συμμετρική τάση δεσμών C-C-O ή τάση δεσμού O-H πρωτοταγών αλκοολών (Anjos et al., 2020; Bevin et al., 2006; Botelho et al., 2020; Castritius et al., 2012; Cocciardi et al., 2005; Debebe et al., 2017; Friedel et al., 2013; Gordon et al., 2018; Menevseoglu et al., 2021; Picque et al., 2006; Regmi et al., 2012; Regmi et al., 2012; Shen et al., 2011; Su and Sun, 2019; Warren-Vega et al., 2021; Wu et al., 2015; Wu et al., 2015; Yadav and Sharma, 2019; Yucesoy and Ozen, 2013). Σε μικρότερο βαθμό, στο εύρος 1100-1040  $\text{cm}^{-1}$  γίνεται και απορρόφηση λόγω του δεσμού C-C που περιέχεται στην αιθανόλη, σε αλκοόλες, ορισμένα οργανικά οξέα, σάκχαρα και εστέρες και στο 890-870  $\text{cm}^{-1}$  εκτός από την αιθανόλη απορροφούν και άλλες ενώσεις, όπως νερό και σάκχαρα λόγω των δεσμών CH-OH, C-C, C-O, C-H τάσης και αρωματικές ενώσεις λόγω δεσμών C-H κάμψης (Anjos et al., 2020; Gordon et al., 2018; Schiavone et al., 2020; Yadav and Sharma, 2019; Yucesoy and Ozen, 2013). Ακόμη, φαίνεται πως στα 1045  $\text{cm}^{-1}$  υπάρχει μεγαλύτερη ευαισθησία, καλύτερη επαναληψιμότητα και χαμηλότερο όριο ανίχνευσης για αυτό θεωρείται και η σημαντικότερη μέτρηση (Gallignani et al., 1994). Ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν πως στο εύρος 1100-1030  $\text{cm}^{-1}$  εξαιτίας των O-H και CH<sub>2</sub> καταγράφεται και η ύπαρξη σακχάρων (Cavdaroglu and Ozen, 2022; Gallignani and del Rosario Brunetto, 2004; Nagarajan et al., 2006; Uričková and Sádecká, 2015; Veale et al., 2007). Συνήθως, τα σάκχαρα και συγκεκριμένα η φρουκτόζη δίνει μία ξεχωριστή κορυφή στα 1063  $\text{cm}^{-1}$  ανάμεσα από τις δύο κύριες κορυφές της αιθανόλης (Clément et al., 2017). Σε αρκετές μελέτες άμεσου προσδιορισμού της αιθανόλης σε υδατικά διαλύματα χαμηλής αλκοολικής περιεκτικότητας, η ζώνη στα 890-870  $\text{cm}^{-1}$  δεν χρησιμοποιείται επειδή δεν είναι έντονη. Ωστόσο, κατά την πραγματοποίηση προσδιορισμών σε αέρια φάση, στα 870  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται κορυφή και μάλιστα σημαντική για το φάσμα (Franca and Oliveira, 2011; Gallignani et al., 2005). Στην περίπτωση των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής που περιέχουν υψηλή αλκοόλη, η κορυφή αυτή είναι διακριτή, καλοσηματισμένη και χρησιμοποιείται στο μοντέλο

υπολογισμού αλκοόλης που φαίνεται στο τέλος της ενότητας των αποτελεσμάτων (Franca and Oliveira, 2011; Gallignani et al., 2005).

Σε παρόμοιο εύρος κυματαριθμών από 1250-850  $\text{cm}^{-1}$  γίνεται και απορρόφηση εξαιτίας μεθανόλης. Η ένωση της μεθανόλης ομοιάζει σε μεγάλο βαθμό με την ένωση της αιθανόλης για αυτό απορροφούν περίπου στους ίδιους κυματαριθμούς λόγω δεσμών C-O και O-H (Anjos et al., 2016; Botelho et al., 2020; Debebe et al., 2017; Garrigues et al., 1997; Menevseoglu et al., 2021; Petrov, 2020; Ramasami et al., 2005; Yucesoy and Ozen, 2013). Ωστόσο, η μεθανόλη δίνει διαφορετικές κορυφές από την αιθανόλη, μία στα 1112-1125  $\text{cm}^{-1}$  και μία στα 1015-1030  $\text{cm}^{-1}$ . Η ένταση σήματος είναι υψηλότερη στα 1015-1030  $\text{cm}^{-1}$  και χαμηλότερη στα 1112-1125  $\text{cm}^{-1}$  (Botelho et al., 2020; Coldea et al., 2013; Debebe et al., 2017; Gallignani et al., 2005; Garrigues et al., 1997; Petrov, 2020; Ramasami et al., 2005). Σύμφωνα με ορισμένες μελέτες, η μεθανόλη μπορεί εκτός από τις κορυφές της να δράσει και συνεργατικά σε μικρό βαθμό στις κορυφές της αιθανόλης στα 1085  $\text{cm}^{-1}$  και 1045  $\text{cm}^{-1}$  (Anjos et al., 2016; Anjos et al., 2020; Botelho et al., 2020).

Στο μελετώμενο φάσμα για κυματαριθμούς από 1500-1100  $\text{cm}^{-1}$ , η φασματική γραμμή βρίσκεται υψηλότερα από τον οριζόντιο άξονα και παρουσιάζει μικρές κορυφές σε πολύ κοντινή απόσταση μεταξύ τους. Σε αυτό το εύρος, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, απορροφούν πολλές διαφορετικές ενώσεις υπέρυθρη ακτινοβολία. Επειδή, όμως, η απορρόφηση οφείλεται στους δεσμούς από τους οποίους απαρτίζονται και αυτοί ομοιάζουν αρκετά μεταξύ τους είναι δύσκολο να γίνει αντιστοίχιση μίας συγκεκριμένης κορυφής με συγκεκριμένη ένωση, ή να επιτευχθεί ποσοτικός προσδιορισμός της (Gordon et al., 2018). Ύστερα, στα 1085,51  $\text{cm}^{-1}$  και 1044,13  $\text{cm}^{-1}$  βρίσκονται δύο διαδοχικές, έντονες και καλοσχηματισμένες κορυφές λόγω ύπαρξης αιθανόλης. Από 1040-880  $\text{cm}^{-1}$  δεν παρουσιάζεται καμία κορυφή που σημαίνει πως δεν υπάρχουν ή υπάρχουν σε πολύ μικρό βαθμό ουσίες που αντιστοιχούν με τέτοια απορρόφηση. Σε αυτό το εύρος δίνει η μεθανόλη τις δύο χαρακτηριστικές κορυφές της. Ωστόσο, στο παραπάνω φάσμα δεν υπάρχουν και αυτό είναι αναμενόμενο γιατί τα μελετώμενα δείγματα ήταν εμπορίου και σύμφωνα με το νόμο η περιεκτικότητά τους σε μεθανόλη είναι πολύ μικρή. Κλείνοντας στα 877,22  $\text{cm}^{-1}$  βρίσκεται η τελευταία κορυφή της αλκοόλης και έπειτα σχηματίζεται μία καμπύλη, η οποία οφείλεται στο νερό και το σύστημα.

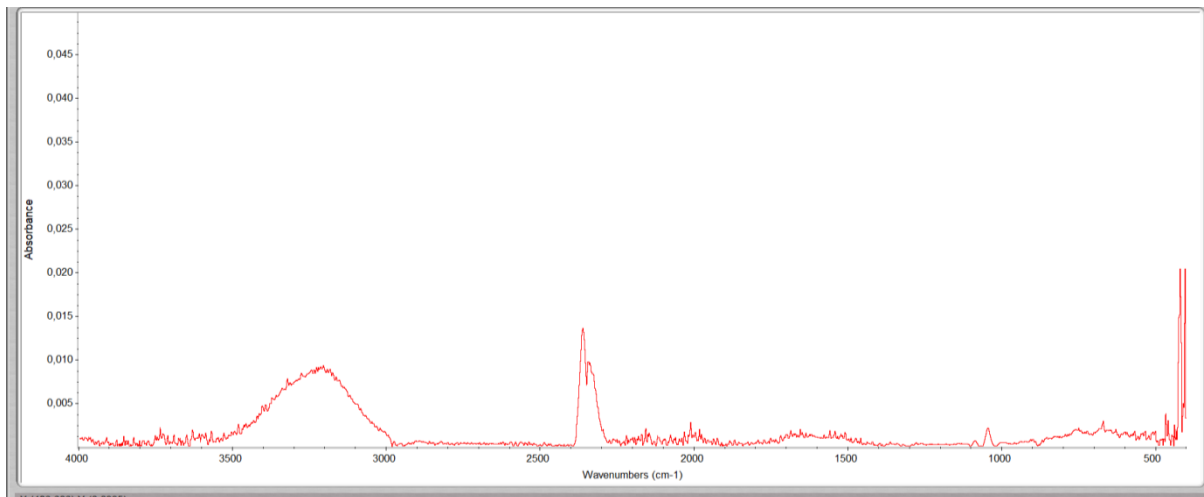
## **5.2. Σύγκριση μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο**

Στις δύο παρακάτω υποενότητες επιλέγεται να γίνει σύγκριση μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο. Αυτές οι δύο ομάδες δειγμάτων είναι οι πιο πολυπληθείς και διαφέρουν μόνο σε ένα χαρακτηριστικό, την κατάσταση. Στην πρώτη υποενότητα, παρουσιάζεται και σχολιάζεται το φάσμα διακύμανσής τους με στόχο να φανεί αν μέσω της FTIR καθώς και της δεδομένης επεξεργασίας μπορεί να επιτευχθεί διαχωρισμός των δειγμάτων βάσει κατάστασης και σε τι οφείλεται αυτός ο διαχωρισμός. Έπειτα, στη δεύτερη υποενότητα παρουσιάζεται η ανάλυση κύριων συνιστωσών για τις εν λόγω ομάδες δειγμάτων. Η ανάλυση, αυτή, έχει τη δυνατότητα να

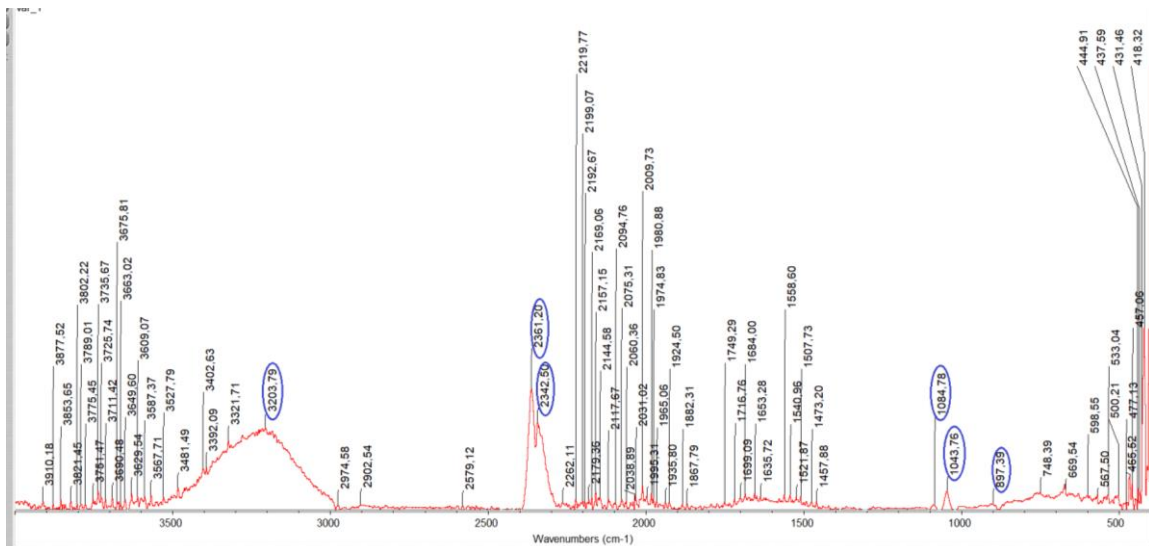
εφαρμοστεί σε αυτή την περίπτωση επειδή οι συγκρινόμενες ομάδες δειγμάτων αποτελούνται από πολύπλοκα δείγματα με πολλές μεταβλητές. Στόχος είναι να φανεί αν μπορεί να επιτευχθεί διαχωρισμός μεταξύ των δειγμάτων, σε τι βαθμό και να γίνει σύγκριση με τον τρόπο της διακύμανσης που παρουσιάστηκε προηγουμένως.

### **5.2.1. Φάσμα διακύμανσης μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο**

Αρχικά, δημιουργήθηκαν δύο μέσα φάσματα, ένα για τα φρέσκα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής που προέκυψε από 12 δείγματα, τα: ATRBEL, ATRDAR, ATRDEK, ATRKOST, ATRTAPOS, ATRTBAM, ATRTHAR, ATRTMYTH, ATRTSTEF, ATRTTYES, ATRTTTIL, ATRTTYR, και ένα για τα οξειδωμένα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής που προέκυψε από 6 δείγματα, τα: ATROARXVRIS, ATRODEK, ATROOINOT, ATROTROM, ATROTSIL και ATROTSIPXYMA. Στη συνέχεια, δημιουργήθηκε το φάσμα διακύμανσης μεταξύ αυτών, εντοπίστηκαν οι κορυφές του, επιλέχθηκαν οι σημαντικότερες από αυτές και σχολιάστηκε.



Εικόνα 7: Φάσμα διακύμανσης του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο με το αντίστοιχο μέσο φάσμα οξειδωμένων



Εικόνα 8: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο με το αντίστοιχο μέσο φάσμα οξειδωμένων

Το μελετώμενο φάσμα δεν παρουσιάζει έντονες κορυφές. Στα περισσότερα διαστήματα του φάσματος, η φασματική γραμμή εφάπτεται με τον οριζόντιο άξονα ή είναι οριακά πάνω από αυτόν και αποτελείται από πολλές μικρές κορυφές που βρίσκονται σε πάρα πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει πως κατά τη σύγκριση αυτές οι περιοχές ταυτίστηκαν μεταξύ τους. Επομένως, τα συγκρινόμενα φάσματα δεν παρουσιάζουν διαφορές ως προς τις ουσίες που απορροφούν υπέρυθη ακτινοβολία σε αυτές τις περιοχές.

Επιθυμώντας να φανούν οι διαφορές μεταξύ των συγκρινόμενων φασμάτων, η προσοχή εστιάζεται σε καμπύλες και έντονες κορυφές. Η μόνη έντονη καμπύλη του φάσματος εκτείνεται από  $3527,79\text{-}2974,58\text{ cm}^{-1}$  και παρουσιάζει μέγιστο στα  $3203,57\text{ cm}^{-1}$ . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ουσία που απορροφά υπέρυθη ακτινοβολία είναι το νερό εξαιτίας των δονήσεων τάσης του δεσμού O-H του μορίου του. Όλα τα φάσματα, ανεξάρτητα από την κατάστασή τους, παρουσιάζουν καμπύλη σε τέτοιους κυματάρθμους. Ωστόσο, το γεγονός πως εμφανίζεται καμπύλη στο συγκριτικό φάσμα υποδεικνύει πως μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων υπάρχει διαφορά στην περιεκτικότητα νερού.

Σύμφωνα με τις ετικέτες των αποσταγμάτων, η πλειονότητα των δειγμάτων είχε 40% vol αλκοόλης, με εξαίρεση ένα φρέσκο με 41% vol αλκοόλης και ένα οξειδωμένο με αρχική αλκοόλη 42,5% vol. Επομένως, ο μέσος όρος αλκοόλης των φρέσκων και ο μέσος όρος αρχικής αλκοόλης των οξειδωμένων δειγμάτων κυμαίνεται στα 40% vol. Προκειμένου να φτάσουν σε αυτόν τον αλκοολικό τίτλο στο τελευταίο στάδιο παραγωγής έγινε αραίωση. Άρα η τελική σύσταση αποτελείται από αλκοόλη, στην οποία βρίσκονται διαλυμένες πολλές πτητικές και αρωματικές ουσίες, και νερό. Οι αναλογίες αλκοόλης/ νερού είναι ίδιες για τα δείγματα ακριβώς μετά την παραγωγή τους. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου συμβαίνουν κάποιες αλλαγές στη σύστασή τους. Συγκεκριμένα, όπως έχει αναφερθεί στην υποενότητα 2.12. τα αποστάγματα υφίστανται εξάτμιση και οξείδωση. Με την εξάτμιση, αλκοόλη καθώς

και άλλες πτητικές ουσίες περνούν στην αέρια φάση τους. Εφόσον συμβεί αυτή η αλλαγή, μεταβάλλεται και η αναλογία αλκοόλης/ νερού με αποτέλεσμα να αυξηθεί το ποσοστό του νερού. Κατά την οξείδωση, οι αλκοόλες δίνουν αλδεϋδες, κετόνες ή καρβοξυλικά οξέα. Σε μερικές από αυτές τις αντιδράσεις απελευθερώνονται και μόρια νερού. Επομένως, λόγω εξάτμισης και οξείδωσης η αναλογία μεταξύ νερού/αιθανόλης είναι διαφορετική μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων.

Έπειτα από αυτή την καμπύλη, στα 2361,20 και 2342,50  $\text{cm}^{-1}$  ξεχωρίζουν έντονα δύο κορυφές. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στο εύρος 2400-1800  $\text{cm}^{-1}$  πραγματοποιείται απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το διοξείδιο του άνθρακα. Επειδή, όμως, τα μελετώμενα δείγματα δεν περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα στη σύστασή τους, το διάστημα αυτό αναφέρεται σε απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα (Amaral et al., 2022; Barannik et al., 2021; Bevin et al., 2006; Castritius, 2012; Galignani and del Rosario Brunetto, 2004; Gordon et al., 2018; Polshin et al., 2011; Shen et al., 2011; Torrero et al., 2022; Wu et al., 2015). Η ύπαρξη κορυφών σε αυτό το εύρος υποδηλώνει μεταβολή ενός εξωγενούς παράγοντα, του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα, κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Επομένως, δεν δίνουν πληροφορία για διαφορά σύστασης μεταξύ των συγκρινόμενων ομάδων δειγμάτων.

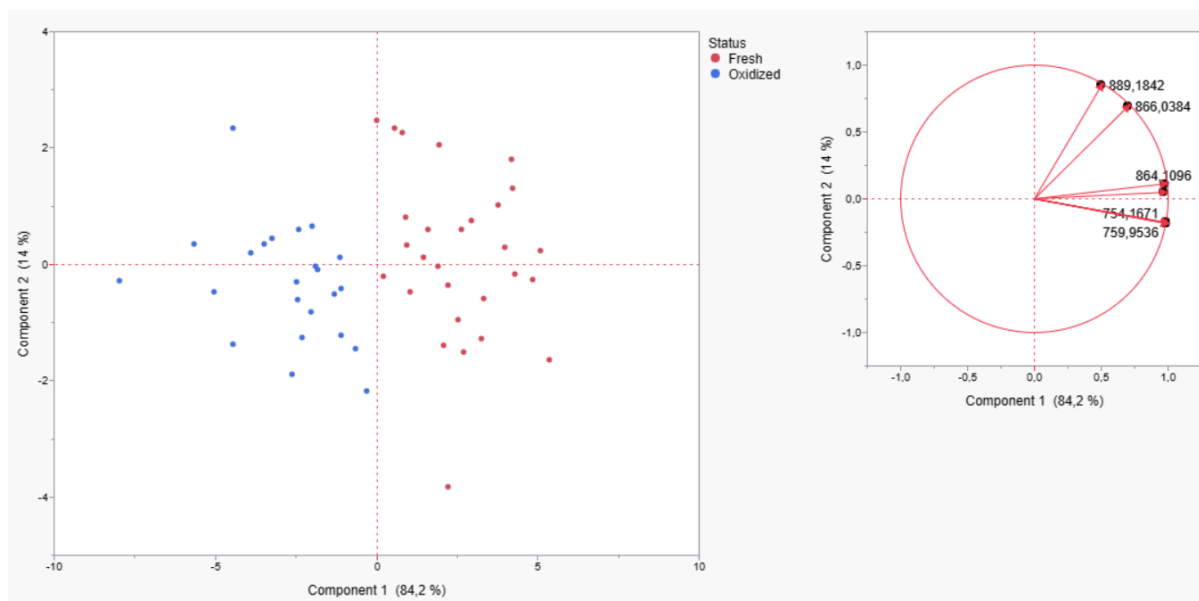
Στο υπόλοιπο εύρος του φάσματος δεν υπάρχει κάποια πολύ έντονη κορυφή. Ωστόσο, μετά από ενδελεχή παρατήρηση φαίνεται μία ξεκάθαρη, καλοσχηματισμένη και μικρού ύψους κορυφή στα 1043,76  $\text{cm}^{-1}$ . Παρατηρώντας την περιοχή γύρω από αυτή την κορυφή, διακρίνεται άλλη μία μικρότερου ύψους στα 1084,78  $\text{cm}^{-1}$ . Η ύπαρξη αυτών οφείλεται στην αιθανόλη και μάλιστα η πρώτη είναι υψηλότερη διότι εκεί καταγράφεται το σημαντικότερο σήμα της. Η διαφορά μεταξύ των συγκρινόμενων δειγμάτων έγκειται στην εξάτμιση και οξείδωση της αιθανόλης που λαμβάνουν χώρα στα οξειδωμένα δείγματα και πρακτικά οδηγούν σε μείωση της συγκέντρωσή της σε αυτά.

Τέλος, στο φάσμα δεν υπάρχει κάποια άλλη έντονη κορυφή. Ο κυματαριθμός 897,39  $\text{cm}^{-1}$  επιλέχθηκε με κύκλο προκειμένου να φανεί πως ενώ εκεί γίνεται απορρόφηση από την αιθανόλη, δεν σχηματίζεται ξεκάθαρη κορυφή. Αυτό συμβαίνει επειδή η διαφορά μεταξύ των συγκρινόμενων ομάδων δειγμάτων ως προς την αλκοόλη είναι μικρή, καθώς και σε τέτοιον κυματαριθμό το σήμα της είναι εξαιρετικά ασθενές.

Ολοκληρώνοντας, τη μελέτη του παρόντος φάσματος διακύμανσης διαπιστώνεται πως μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο η μόνη διαφορά που εντοπίζεται σχετίζεται με την αιθανόλη. Οι κορυφές αιθανόλης σχηματίζονται λόγω εξάτμισης και οξείδωσης αυτής στα οξειδωμένα δείγματα, ενώ η κορυφή του νερού εκφράζει την επακόλουθη αλλαγή σύστασης μεταξύ νερού/αλκοόλης των δειγμάτων. Ωστόσο, για να φανεί έστω και αυτό απαιτείται αρκετός χρόνος για την ερμηνεία του βασικού φάσματος και έπειτα για παρατήρηση και σχολιασμό του φάσματος διακύμανσης.



### 5.2.2. Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων αποσταγμάτων χωρίς γλυκάνισο



Εικόνα 9: Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων αποσταγμάτων χωρίς γλυκάνισο

Στο παραπάνω PCA (Εικόνα 9) φαίνεται πως μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων παρατηρείται ξεκάθαρος διαχωρισμός μεταξύ των συγκρινόμενων δειγμάτων. Τα φρέσκα δείγματα παρουσιάζονται με κόκκινες κουκίδες και είναι συγκεντρωμένα στο πρώτο και το τέταρτο τεταρτημόριο, ενώ τα οξειδωμένα εμφανίζονται με μπλε κουκίδες και συγκεντρώνονται στο δεύτερο και τρίτο τεταρτημόριο. Όσα δείγματα βρίσκονται στο ίδιο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό ομοιότητας. Η κατανομή έγινε βάσει των δέκα σημαντικότερων κυματαριθμών που ήταν τα 754,1671, 756,0959, 758,0247, 759,9536, 763,8112, 767,6688, 864,1096, 866,0384, 889,1842 και 891,1130  $\text{cm}^{-1}$ .

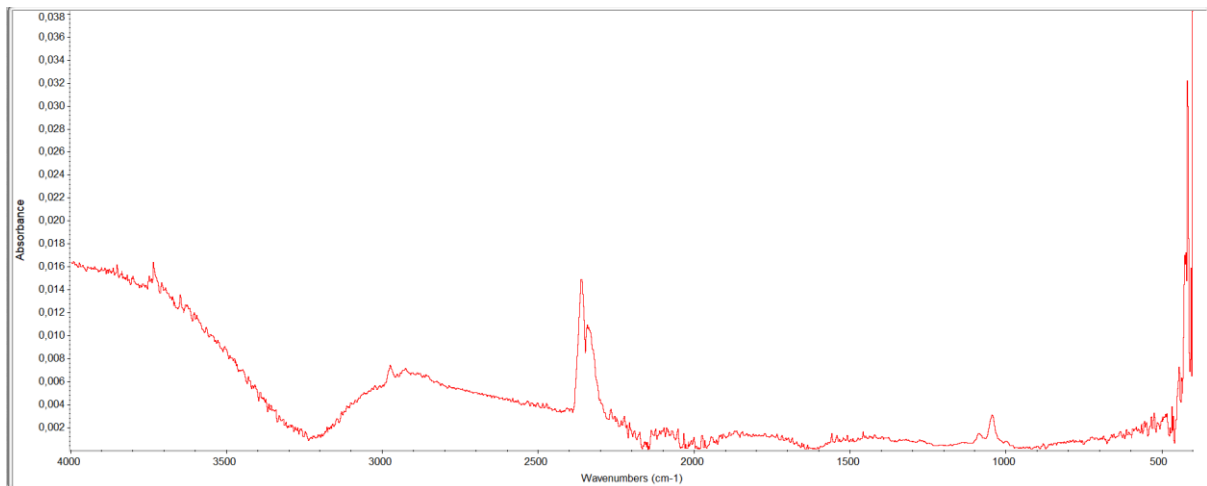
Ο διαχωρισμός μεταξύ των δύο ομάδων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε εύκολα και γρήγορα μέσω της ανάλυσης PCA. Ωστόσο, η ίδια διαδικασία μέσω απλής επεξεργασίας και παρατήρησης των φασμάτων ήταν πολύ δύσκολη, διότι τα φάσματα έφεραν πολλές πληροφορίες και οι διαφορές μεταξύ τους ήταν λίγες και δυσδιάκριτες. Γενικά, με τη φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier λαμβάνονται πολλές πληροφορίες για το δείγμα και για αυτό σχεδόν πάντα ακολουθείται από πολυπαραγοντική ανάλυση προκειμένου να μειωθεί ο αριθμός των μεταβλητών χωρίς όμως να χαθούν στοιχεία. Το γεγονός πως αν συνδυαστούν αυτές οι τεχνικές δίνουν αποτέλεσμα για τη δεδομένη σύγκριση είναι πολύ σημαντικό. Σημαίνει πως η μέθοδος της φασματοσκοπίας είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη και πως κάθε φάσμα της αποτελεί ταυτότητα για το δείγμα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΛΕΓΧΟΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ ΣΤΑΦΥΛΗΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ

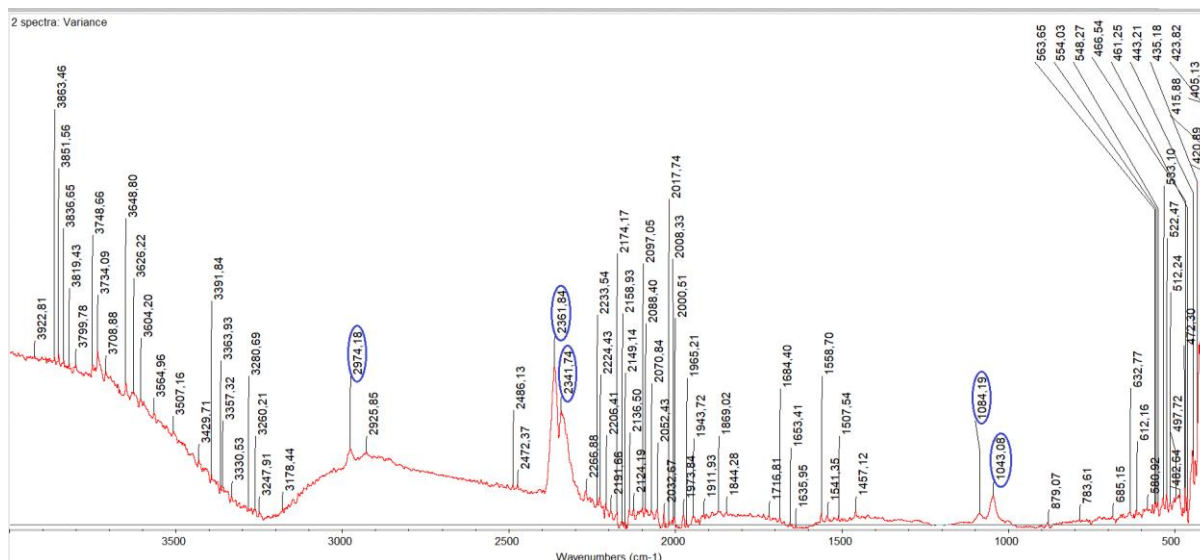
### 6.1. Διακυμάνσεις μεταξύ μέσων φασμάτων φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο διαφορετικών περιοχών

Στις επόμενες υποενότητες του κεφαλαίου παρουσιάζονται φάσματα διακύμανσης μεταξύ μέσων φασμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο διαφορετικών περιοχών. Στόχος είναι να φανεί αν μέσω των διακυμάνσεων και της ερμηνείας τους μπορούν να ομαδοποιηθούν τα δείγματα βάσει των περιοχών παραγωγής τους. Έχουν συγκριθεί αποστάγματα τόσο από περιοχές με διαφορετική γεωγραφική ένδειξη, όσο και από περιοχές που ενώ δεν έχουν γεωγραφική ένδειξη βρίσκονται σε απομακρυσμένα γεωγραφικά διαμερίσματα της χώρας. Η επιλογή αυτών των συγκρίσεων έγινε ώστε αν καταγράφονται διαφορές μεταξύ τους να είναι όσο πιο έντονες είναι δυνατό προκειμένου να παρατηρηθούν εύκολα. Σε κάθε γεωγραφική ένδειξη ή περιοχή, χρησιμοποιούνται στέμφυλα διαφορετικών ποικιλιών και τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας μπορεί να διαφέρουν ως ένα βαθμό εξαιτίας παραδόσεων του κάθε τόπου στην παραγωγή αποσταγμάτων. Αυτά εμφανίζουν αντίκτυπο στη σύσταση των αποσταγμάτων, επομένως στη συνέχεια θα αποδειχθεί αν μέσω της μεθόδου FTIR αυτό καταγράφεται.

### 6.2. Διακύμανση μεταξύ των μέσων φασμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Τυρνάβου και Θεσσαλίας



Εικόνα 10: Φάσμα διακύμανσης μεταξύ των μέσων φασμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Τυρνάβου και Θεσσαλίας



Εικόνα 11: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ των μέσων φασμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Τυρνάβου και Θεσσαλίας

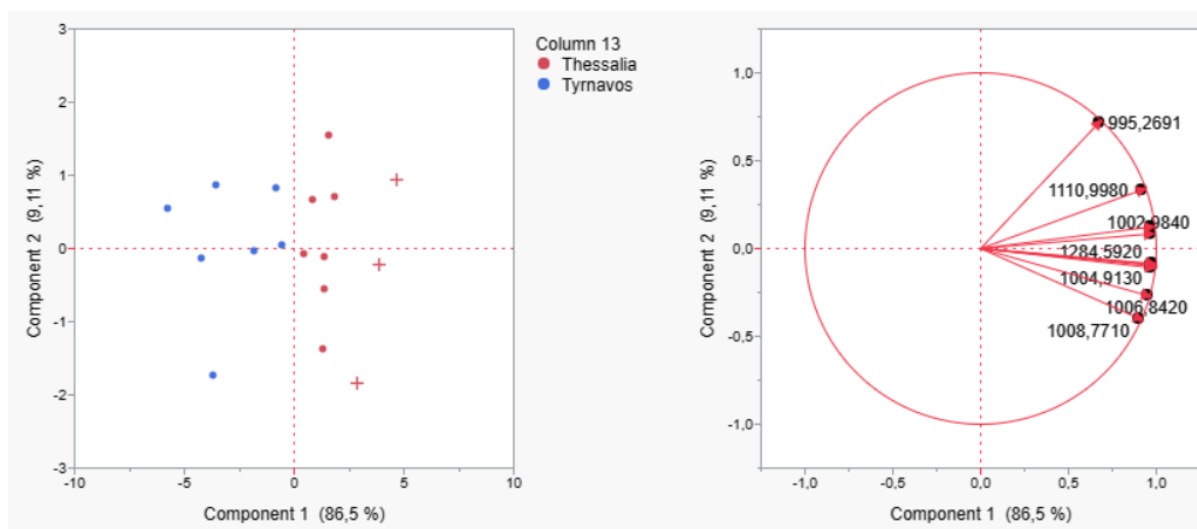
Το παραπάνω φάσμα διακύμανσης έχει προκύψει από το μέσο φάσμα αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Τυρνάβου και του αντίστοιχου Θεσσαλίας. Το μέσο φάσμα Τυρνάβου αποτελείται από τα δείγματα: ATRDEK, ATRODEK και ATRTTYR, ενώ το μέσο φάσμα Θεσσαλίας από τα: ATRTTYES, ATROARMEGLYK, ATROARXVRIS, ATROTSIL, ATRTTTSIL και ATRTAPOS. Αν και ο Τύρναβος ανήκει στο νομό Θεσσαλίας, υπάρχουν δύο γεωγραφικές ενδείξεις για αυτές τις περιοχές. Επομένως, είναι ενδιαφέρον να φανεί αν μέσω του FTIR και της παρούσας διακύμανσης καταγράφεται κάποια διαφορά μεταξύ τους.

Οι κορυφές του φάσματος είναι ελάχιστες και συγκεκριμένα εντοπίζονται στα 2974,18, 2361,84, 2341,74, 1084,19 και 1043,08  $\text{cm}^{-1}$ . Οι δύο κορυφές στα 2361,84 και 2341,74  $\text{cm}^{-1}$  σχηματίζονται εξαιτίας κάποιας μεταβολής του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα που συμβαίνει κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Οι υπόλοιπες κορυφές είναι χαρακτηριστικές της αιθανόλης. Οι συγκρινόμενες ομάδες δειγμάτων έχουν μέσο όρο αλκοολικής περιεκτικότητας 40% vol περίπου. Ωστόσο, επειδή ορισμένα δείγματα είναι οξειδωμένα δεν είναι γνωστή η νέα αλκοολική τους περιεκτικότητα.

Κλείνοντας, η παρατήρηση και ερμηνεία του φάσματος διακύμανσης δείχνει μία διαφορά μεταξύ των συγκρινόμενων ομάδων δειγμάτων στην αιθανόλη. Όμως, για να ανήκουν σε διαφορετικές γεωγραφικές ενδείξεις σημαίνει πως παρουσιάζουν κάποια διαφορά αλλά ή δεν καταγράφεται μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier ή καταγράφεται αλλά για να φανεί πρέπει να γίνει πολυπαραγοντική ανάλυση.

### 6.3. Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) μεταξύ δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής από τον Τύρναβο και από τη Θεσσαλία

Στην περίπτωση σύγκρισης δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής μεταξύ των γεωγραφικών ενδείξεων Τυρνάβου και Θεσσαλίας έγινε και ανάλυση κύριων συνιστωσών προκειμένου να φανεί αν θα δώσει κάποιο καλύτερο αποτέλεσμα από εκείνο της διακύμανσης.



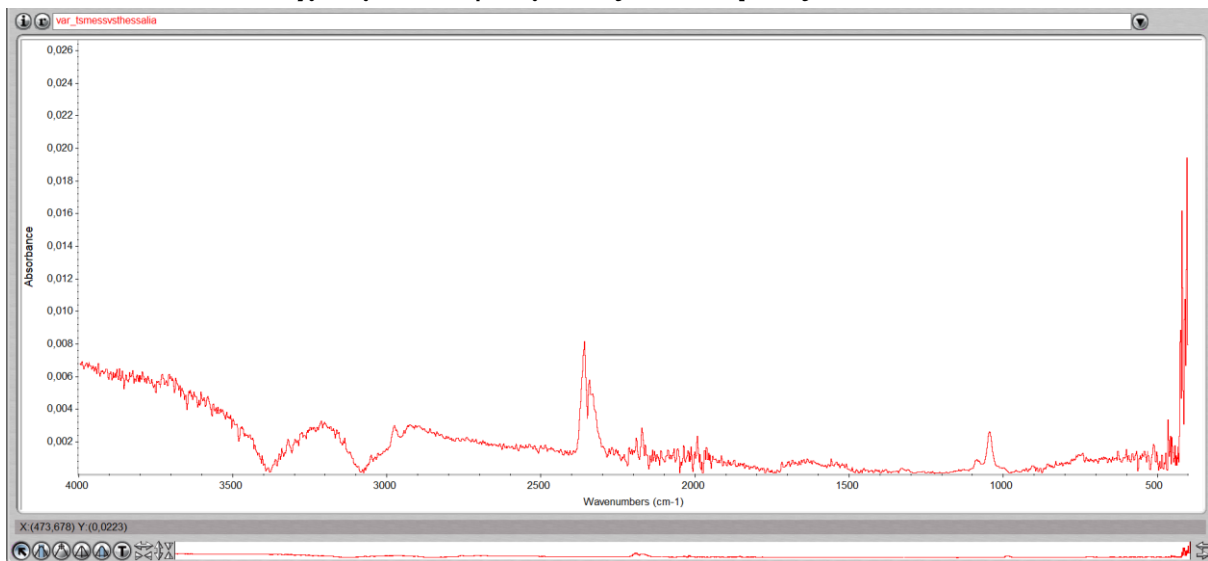
Εικόνα 12: Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) μεταξύ δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής από τον Τύρναβο και τη Θεσσαλία

Στην παραπάνω ανάλυση κύριων συνιστωσών, με κόκκινη κουκίδα χαρακτηρίζονται τα δείγματα Θεσσαλίας χωρίς γλυκάνισο, με κόκκινο σταυρό τα δείγματα Θεσσαλίας με γλυκάνισο και με μπλε κουκίδα χαρακτηρίζονται τα δείγματα Τυρνάβου χωρίς γλυκάνισο. Ο διαχωρισμός μεταξύ των περιοχών των δειγμάτων φαίνεται να είναι αρκετά ικανοποιητικός. Τα δείγματα Θεσσαλίας είναι συγκεντρωμένα στο πρώτο και το τέταρτο τεταρτημόριο, ενώ τα δείγματα Τυρνάβου στο τρίτο και το τέταρτο. Οι σημαντικότεροι κυματαριθμοί με βάση την ανάλυση επιλογής σημαντικότερων μεταβλητών για την επίτευξη αυτού του διαχωρισμού είναι οι 995,2691, 1002,9840, 1004,9130, 1006,8420, 1008,7710, 1107,1400, 1109,0690, 1110,9980, 1284,5920, 1294,2360  $\text{cm}^{-1}$ .

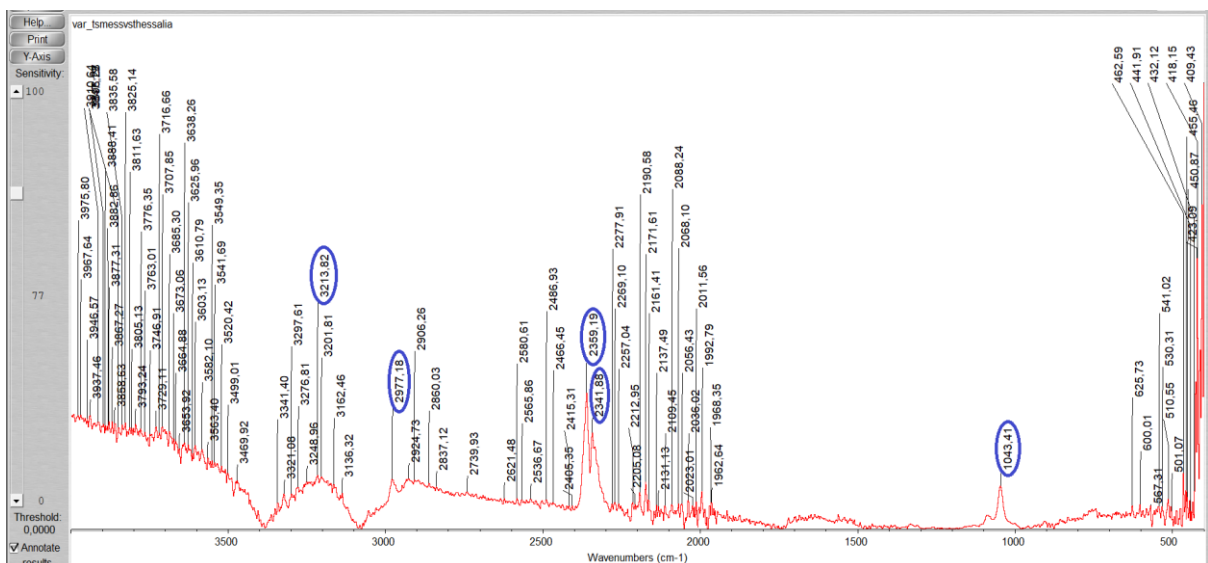
Μέσω της ανάλυσης κύριων συνιστωσών επιτυγχάνεται εύκολα και γρήγορα διαχωρισμός μεταξύ δειγμάτων Τυρνάβου και Θεσσαλίας, ενώ μέσω της ερμηνείας του φάσματος της διακύμανσης κάτι τέτοιο καθίσταται ακατόρθωτο.

Ο διαχωρισμός, αυτός, πιθανώς οφείλεται σε χρησιμοποίηση διαφορετικής ποικιλίας σταφυλιών ή σε διαφοροποιήσεις κατά τα παραγωγικά στάδια, εφόσον και στις δύο περιπτώσεις καταγράφεται αντίκτυπος στην ποιότητα και σύσταση του τελικού προϊόντος.

#### 6.4. Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Μεσσηνίας



Εικόνα 13: Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Μεσσηνίας



Εικόνα 14: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Μεσσηνίας

Το παραπάνω φάσμα διακύμανσης έχει προκύψει από τη σύγκριση του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας που αποτελείται από τα φάσματα ATRDEK, ATRTAPOS, ATRTTSES, ATRTTTIL και ATRTTYR με το αντίστοιχο μέσο φάσμα δειγμάτων Μεσσηνίας που αποτελείται από τα: ATRKOST, ATRTTSTEF και ATRDAR.

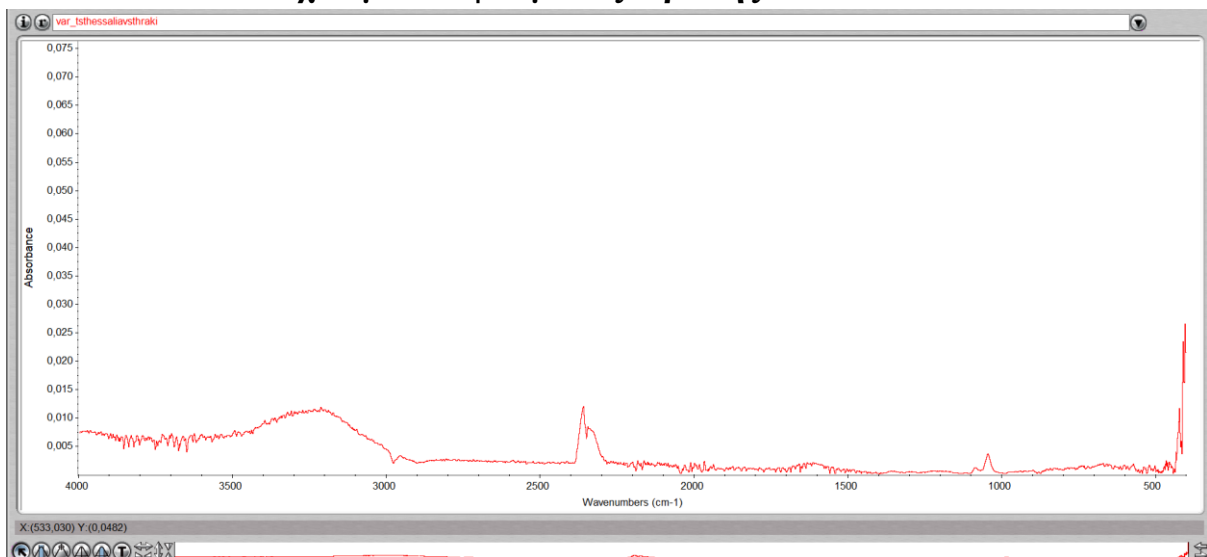
Παρατηρώντας το φάσμα, στα  $3340\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  εντοπίζεται μία καμπύλη με μέγιστο στα  $3213,82\text{ cm}^{-1}$ . Η ύπαρξή της οφείλεται σε διαφορετική περιεκτικότητα νερού μεταξύ των συγκρινόμενων ομάδων. Αυτό πιθανώς συμβαίνει γιατί όλα τα δείγματα δεν έχουν την ίδια περιεκτικότητα αλκοόλης, συνεπώς ούτε και την ίδια περιεκτικότητα σε νερό.

Στη συνέχεια, στα  $2977,18\text{ cm}^{-1}$  υπάρχει μία κορυφή εξαιτίας της διαφορετικής αλκοολικής περιεκτικότητας των δειγμάτων, δεδομένου πως σε τέτοιο κυματαριθμό καταγράφεται η αλκοόλη.

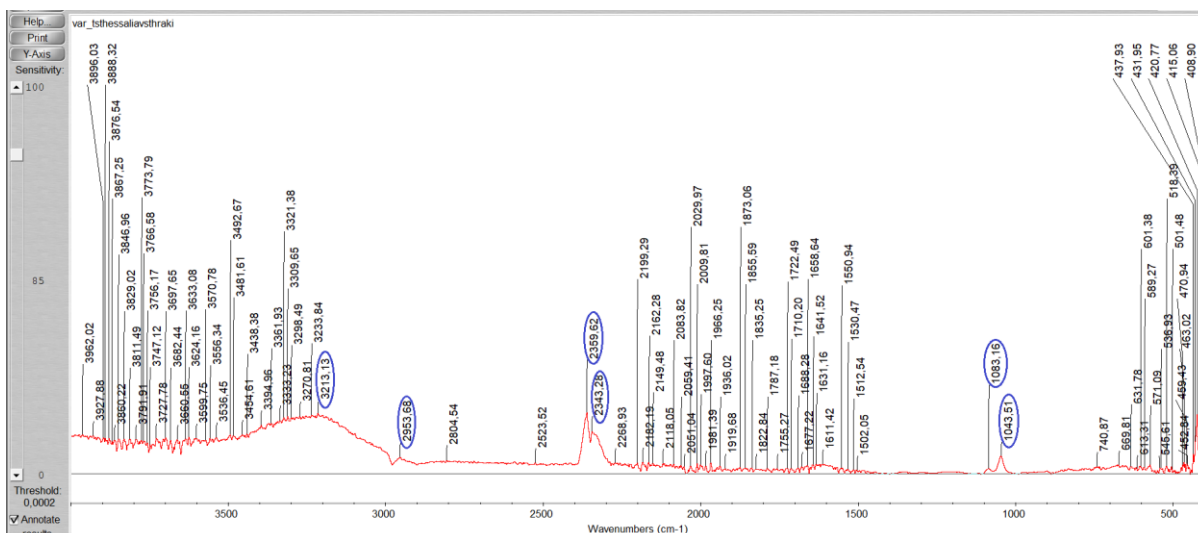
Στα  $2359,19$  και  $2341,88\text{ cm}^{-1}$ , εμφανίζονται δύο κορυφές που δεν σχετίζονται όμως με πραγματική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων. Αυτό συμβαίνει διότι εκεί γίνεται απορρόφηση από το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα, δηλαδή έναν εξωγενή παράγοντα ως προς τα δείγματα.

Έπειτα και μέχρι το τέλος του φάσματος δεν υπάρχει κάποιο ενδιαφέρον. Η φασματική γραμμή είναι ελαφρώς υψηλότερα από τον οριζόντιο άξονα και χωρίς έντονες κορυφές. Σε κάποια μικρότερα διαστήματα μπορεί να υπάρχουν περισσότερες κορυφές από ότι σε άλλα, ωστόσο καμία από αυτές δεν ξεχωρίζει. Συνεπώς, δεν διαφέρουν τα δείγματα ως προς τις ουσίες που απορροφούν υπέρυθη ακτινοβολία σε αυτό το διάστημα. Μόνη εξαίρεση, αποτελεί μία μικρή αλλά ξεκάθαρη κορυφή στα  $1043,41\text{ cm}^{-1}$ . Ο σχηματισμός της οφείλεται σε αυτή τη μικρή διαφορά αλκοολικής περιεκτικότητας των συγκρινόμενων δειγμάτων.

## 6.5. Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης



Εικόνα 15: Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης



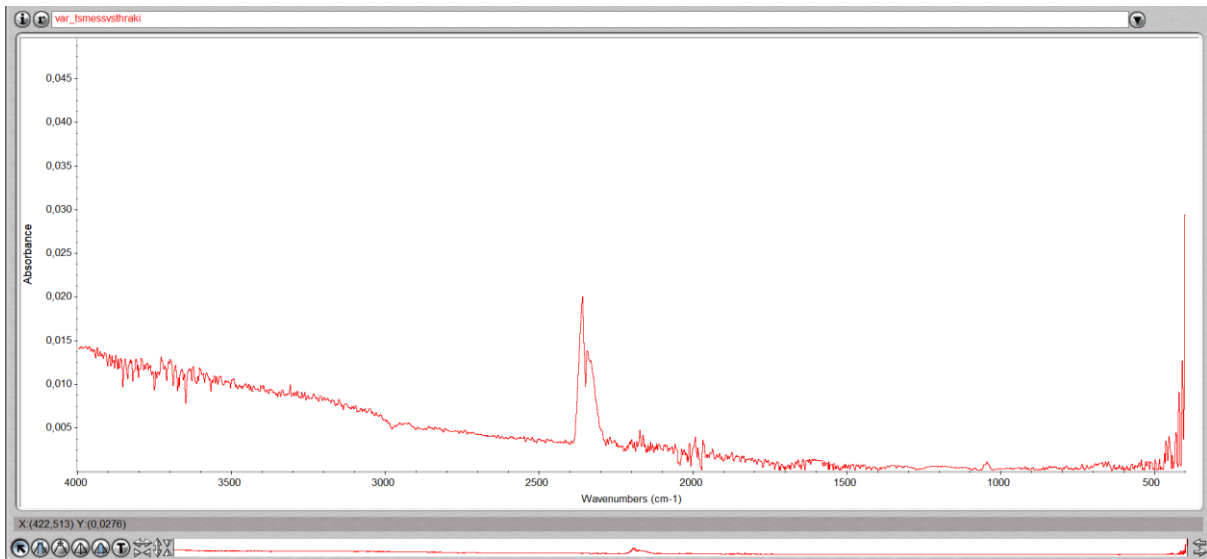
Εικόνα 16: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκη

Το παραπάνω φάσμα διακύμανσης έχει προκύψει από τη σύγκριση του μέσου φάσματος φρέσκων τσίπουρων χωρίς γλυκάνισο Θεσσαλίας που είναι τα εξής: ATRDEK, ATRTAPOS, ATRTTTHES, ATRTTTSIL και ATRTTYR, με το αντίστοιχο μέσο φάσμα Θράκης που αναφέρεται στα ATRBEL και ATRTTYTH.

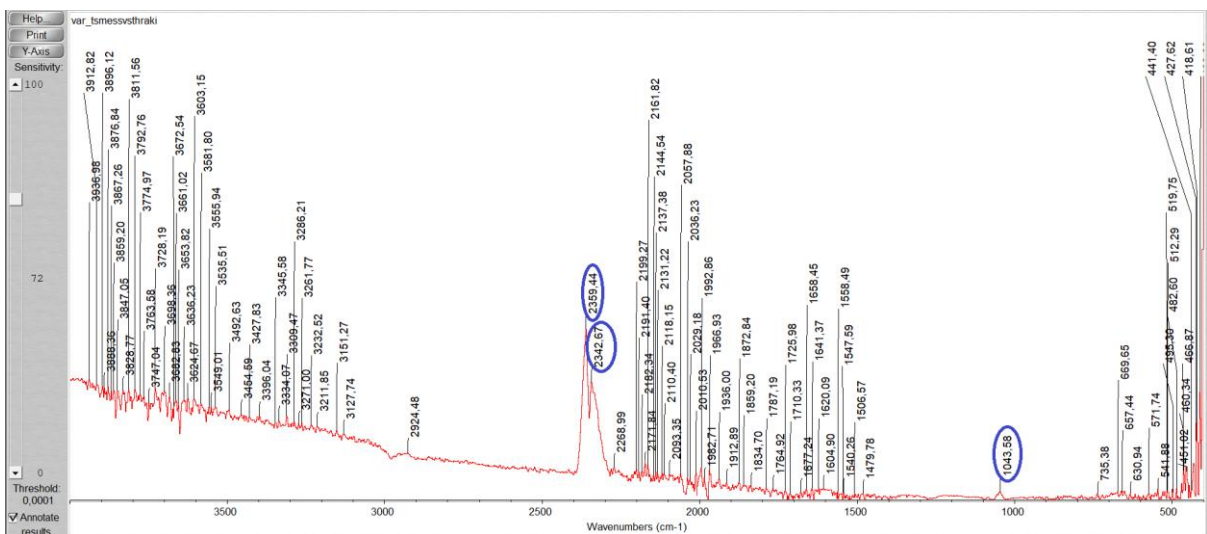
Οι περιοχές που υποδεικνύουν διαφορές μεταξύ των συγκρινόμενων ομάδων δειγμάτων είναι οι κυκλωμένες κορυφές στα: 3213,13, 2953,68, 2359,62, 2343,28, 1083,19 και 1043,51  $\text{cm}^{-1}$ . Η πρώτη κορυφή στα 3213,13  $\text{cm}^{-1}$  σημαίνει διαφορετική περιεκτικότητα νερού μεταξύ των συγκρινόμενων ομάδων δειγμάτων, ενώ η δεύτερη κορυφή στα 2953,68  $\text{cm}^{-1}$  δηλώνει μία μικρή διαφορά σε αιθανόλη στα συγκρινόμενα δείγματα. Έπειτα, στα 2359,62 και 2343,28  $\text{cm}^{-1}$  υπάρχει μία διπλή κορυφή που οφείλεται στο ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα. Στα 1083,19 και 1043,51  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζονται δύο τελευταίες κορυφές που οφείλονται στην αιθανόλη. Αυτό συμβαίνει, επειδή μεταξύ των συγκρινόμενων ομάδων δειγμάτων υπάρχει μία μικρή διαφορά στην αλκοολική τους περιεκτικότητα.



## 6.6. Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Μεσσηνίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης



Εικόνα 17: Φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Μεσσηνίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης



Εικόνα 18: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Μεσσηνίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης

Παραπάνω, παρουσιάζεται το φάσμα διακύμανσης μεταξύ μέσου φάσματος φρέσκων δειγμάτων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο Μεσσηνίας και του αντίστοιχου μέσου φάσματος Θράκης. Το μέσο φάσμα που αντιστοιχεί στη Μεσσηνία προέκυψε από τα δείγματα ATRKOST, ATRTSTEF και ATRDAR, ενώ το μέσο φάσμα της Θράκης από τα: ATRBEL και ATRTMYTH.

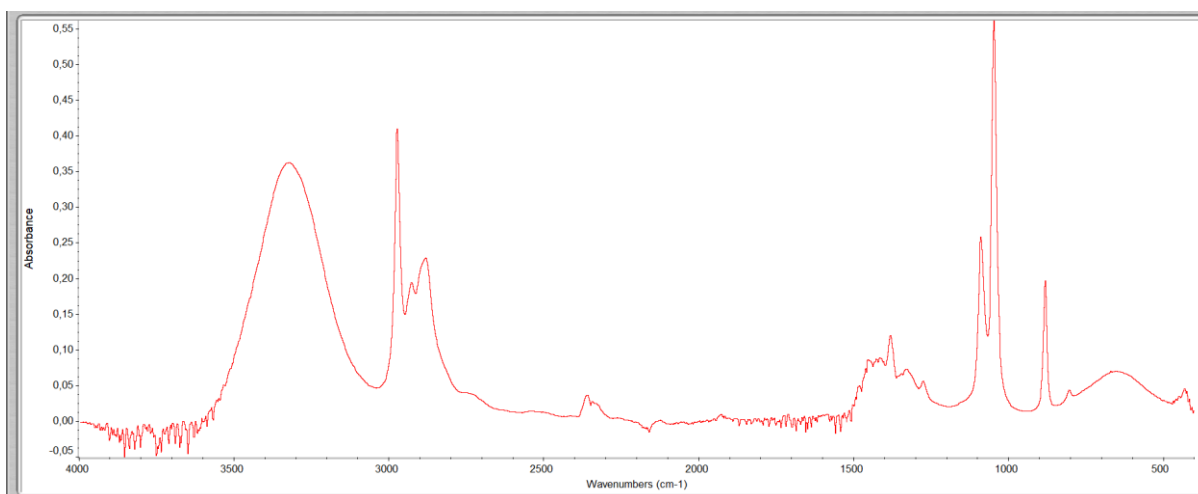


Το φάσμα διακύμανσης αποτελείται κυρίως από περιοχές χωρίς ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι η φασματική γραμμή βρίσκεται λίγο υψηλότερα από τον οριζόντιο άξονα, δεν δημιουργεί έντονες κορυφές ούτε μεγάλα εμβαδά. Επομένως, φαίνεται πως τα δείγματα των συγκρινόμενων ομάδων έχουν μεγάλη ομοιότητα ως προς τη σύστασή τους. Ωστόσο, στο φάσμα υπάρχουν και δύο ξεκάθαρες κορυφές στα 2359,44 και 2342,67  $\text{cm}^{-1}$  που οφείλονται στη μεταβολή ενός εξωγενούς παράγοντα, του διοξειδίου του άνθρακα. Τέλος, στα 1043,58  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται μία πολύ μικρή κορυφή με ελάχιστο ύψος και εμβαδόν. Λόγω αυτών των μορφολογικών της χαρακτηριστικών δεν υποδηλώνει κάποια διαφορά μεταξύ των συγκρινόμενων δειγμάτων. Ανατρέχοντας στα χαρακτηριστικά των δειγμάτων επιβεβαιώνεται πως και τα πέντε συγκρινόμενα δείγματα έχουν την ίδια αλκοολική περιεκτικότητα 40% vol. Ο λόγος που έχει επιλεγεί με κύκλο στην παραπάνω εικόνα είναι προκειμένου να φανεί η μεγάλη ευαισθησία της μεθόδου στην καταγραφή αιθανόλης.

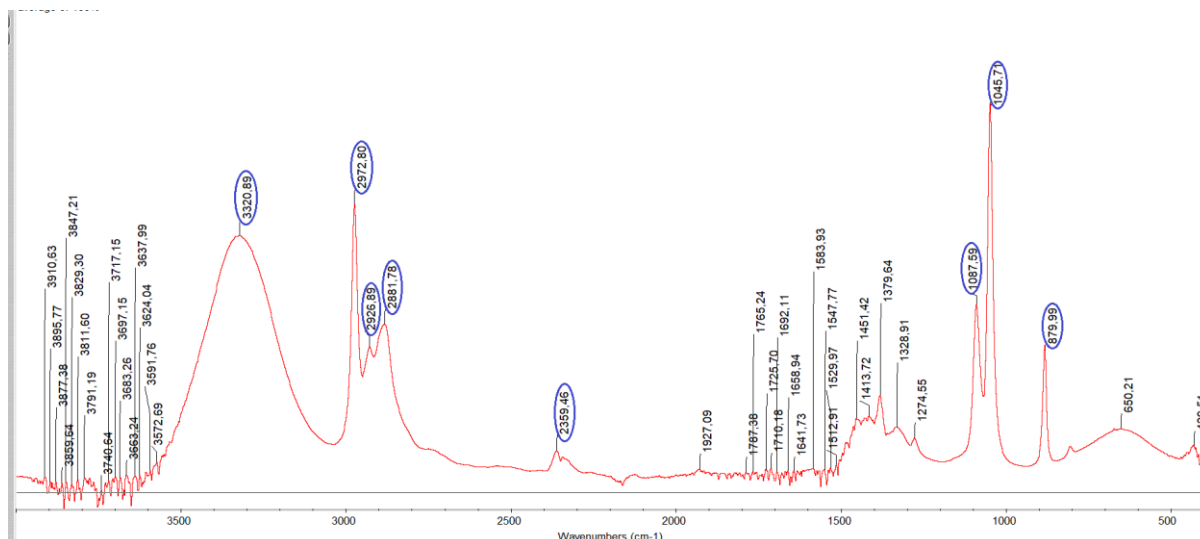
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΕΙΣ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΚΑΘΑΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Στο κεφάλαιο, αυτό, μελετάται ξεχωριστά το φάσμα της αιθανόλης, εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της και να γίνονται συγκρίσεις μεταξύ αυτού και του μέσου φάσματος αποσταγμάτων προκειμένου να φανούν ομοιότητες και διαφορές τους. Αυτό συμβαίνει επειδή η αιθανόλη αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα συστατικά των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής τόσο ποσοτικά, όσο και οργανοληπτικά. Η ίδια διαδικασία έγινε και με τη μεθανόλη. Η μεθανόλη είναι μία ένωση με τοξικό χαρακτήρα και σύμφωνα με το νομοθετικό πλαίσιο πρέπει να βρίσκεται σε χαμηλό επίπεδο στο αποστάγματα. Μετά την ανάλυση του φάσματός της, γίνεται διακύμανση μεταξύ αυτού και του μέσου φάσματος αποσταγμάτων προκειμένου να φανεί αν καταγράφεται μέσω του FTIR στα αποστάγματα και πόσο έντονη είναι η παρουσία της στο φάσμα τους.

### 7.1. Απεικόνιση φάσματος καθαρής αιθανόλης



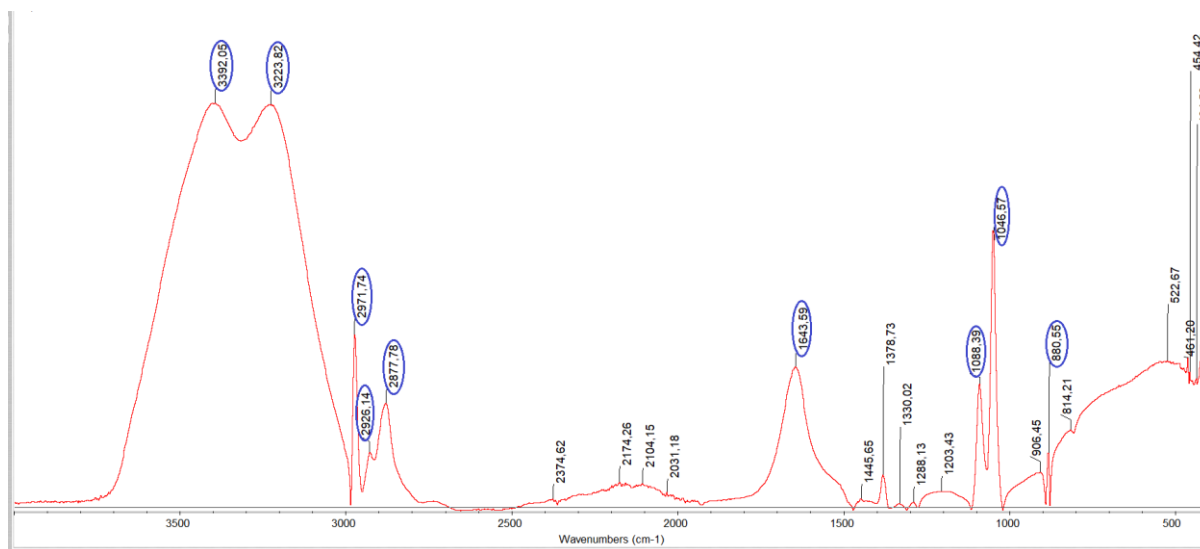
Εικόνα 19: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης αιθανόλης 99,8% v/v



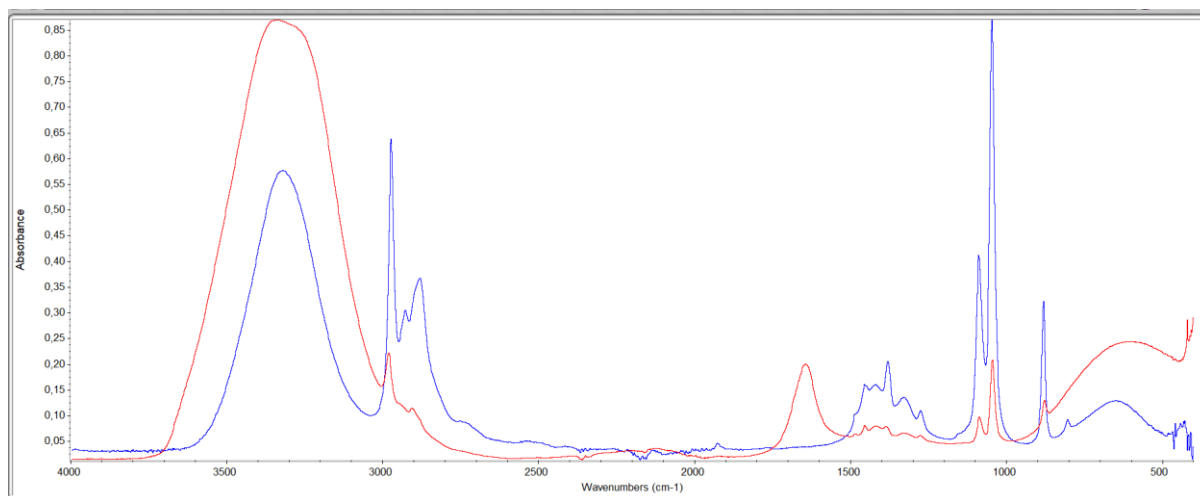
Εικόνα 20: Εντοπισμός κορυφών μέσου φάσματος (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης αιθανόλης 99,8% v/v

Η παραπάνω εικόνα παρουσιάζει το μέσο φάσμα των τριών επαναλήψεων μέτρησης της αιθανόλης 99,8% v/v. Τόσο οι κορυφές όσο και η μορφολογία του βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με το τυπικό φάσμα αιθανόλης 99,8% v/v (<https://docbrown.info/page06/spectra/ethanol-ir.htm>). Για την ευκολότερη ερμηνεία του φάσματος έγινε εύρεση κυματαριθμού των κορυφών και στη συνέχεια εντοπίστηκαν οι κυριότερες από αυτές. Οι κορυφές στα 3320,89 και 2359,46  $\text{cm}^{-1}$ , δεν είναι χαρακτηριστικές του φάσματος της αιθανόλης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η κορυφή στα 3320,89  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στο νερό και είναι παρούσα σε όλα τα δείγματα. Η κορυφή στα 2359,46  $\text{cm}^{-1}$  δεν ανήκει στο σύνολο των χαρακτηριστικών κορυφών της αιθανόλης, αλλά οφείλεται σε μεταβολή του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα. Οι υπόλοιπες κορυφές είναι χαρακτηριστικές του φάσματος της αιθανόλης. Οι πρώτες τρεις στην αρχή του φάσματος στα 2972,80, 2926,89 και 2881,78  $\text{cm}^{-1}$ , οφείλονται σε αιθανόλη λόγω δονήσεων τάσης των δεσμών C-H, των CH<sub>3</sub> και των CH<sub>2</sub>. Οι υπόλοιπες τρεις βρίσκονται προς το τέλος του φάσματος στα 1087,59, 1045,71 και 879,99  $\text{cm}^{-1}$ . Η ύπαρξή τους σχετίζεται με την παρουσία αλκοόλης στο προς μέτρηση δείγμα και συγκεκριμένα εξαιτίας των δονήσεων των δεσμών C-O, O-H ή του συστήματος C-O-H. Οι έξι, αυτές, κορυφές διακρίνονται για κάποια κοινά χαρακτηριστικά τους, όπως: καλός σχηματισμός και έντονα σήματα. Συγκριτικά, όμως, φαίνεται πως οι τρεις τελευταίες έχουν πιο έντονες και αιχμηρές κορυφές για αυτό επιλέγονται και χρησιμοποιούνται για ποσοτικούς προσδιορισμούς.

## 7.2. Φάσμα διακύμανσης μεταξύ του φάσματος καθαρής αιθανόλης 99,8% v/v και του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο



Εικόνα 21: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ του φάσματος καθαρής αιθανόλης 99,8% vol και του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο



Εικόνα 22: Ταυτόχρονη προβολή φάσματος αιθανόλης 99,8% vol (μπλε φασματική γραμμή) και μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο (κόκκινη φασματική γραμμή)

Στην Εικόνα 21 φαίνεται το φάσμα διακύμανσης μεταξύ του φάσματος της αιθανόλης 99,8% vol και του μέσου φάσματος των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο, ενώ στην Εικόνα 22 φαίνονται και τα δύο φάσματα ταυτόχρονα. Οι κορυφές του φάσματος διακύμανσης έγκεινται στις διαφορές των φασμάτων και επιβεβαιώνονται από τη δεύτερη εικόνα. Παρατηρώντας την Εικόνα 22 φαίνεται πως τα δύο αυτά φάσματα ομοιάζουν σε μεγάλο βαθμό, αφού οι περισσότερες κορυφές τους βρίσκονται στους ίδιους κυματάρθμους. Η ομοιότητα αυτή οφείλεται στο γεγονός πως η αιθανόλη αποτελεί κύριο συστατικό των

αποσταγμάτων. Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένες διαφορές μεταξύ των φασμάτων που σχετίζονται με διαφορετικές εντάσεις απορρόφησης και μία επιπρόσθετη κορυφή στο φάσμα που αναφέρεται στα αποστάγματα.

Αναφορικά με το φάσμα διακύμανσης, στο εύρος 3700-3100 βρίσκεται η πρώτη καμπύλη με μεγάλο ύψος και εμβადόν. Παρουσιάζει δύο κορυφές στα 3392,05 και 3223,82  $\text{cm}^{-1}$  λόγω της δόνησης τάσης του δεσμού O-H του νερού. Η ύπαρξη αυτών οφείλεται στη διαφορετική περιεκτικότητα νερού μεταξύ των δειγμάτων και της καθαρής αιθανόλης. Πράγματι, τα αποστάγματα περιέχουν κατά 40% αλκοόλη και κατά 60% νερό, ενώ το δείγμα αλκοόλης περιέχει κατά 99% αλκοόλη και ίσως 0-1% νερό.

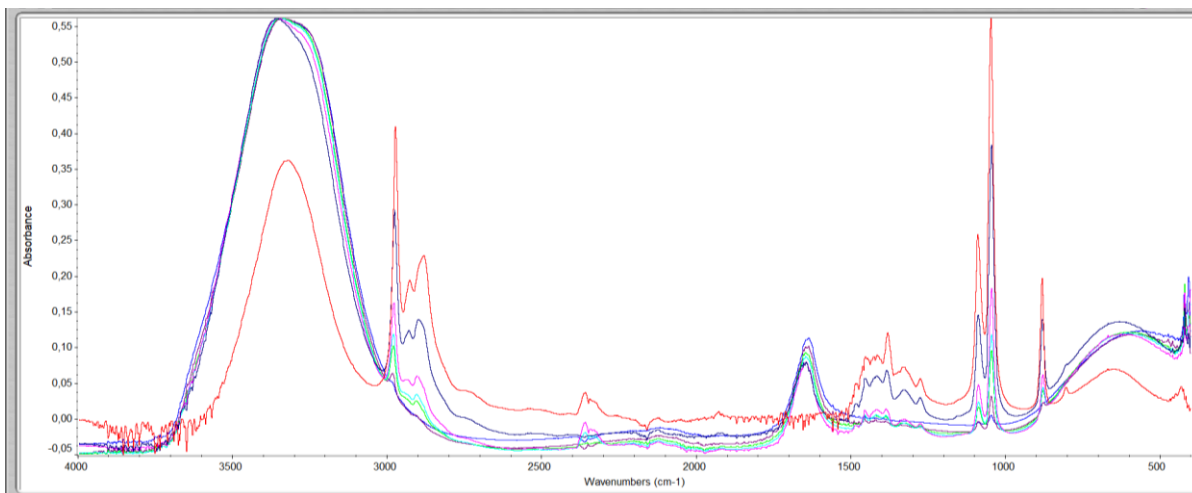
Στη συνέχεια, στο φάσμα διακύμανσης φαίνονται τρεις κορυφές στα 2971,74, 2926,14, 2877,78  $\text{cm}^{-1}$  που οφείλονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού C-H των αλκοολών, των  $\text{CH}_3$  και των  $\text{CH}_2$ . Πρακτικά, αντιστοιχίζονται με αιθανόλη και μεθανόλη. Ανατρέχοντας στη δεύτερη εικόνα, υπάρχουν και οι τρεις αυτές κορυφές με έντονο σήμα στο φάσμα της καθαρής αιθανόλης, ενώ στο φάσμα των αποσταγμάτων υπάρχει η πρώτη και η τρίτη με εμφανώς χαμηλότερη ένταση. Αυτό είναι απόλυτα λογικό γιατί στην περίπτωση της καθαρής αιθανόλης η περιεκτικότητα είναι 99,8% vol, ενώ σε εκείνη των αποσταγμάτων 40% vol.

Έπειτα, στο φάσμα διακύμανσης παρουσιάζεται μία κορυφή στα 1643,59  $\text{cm}^{-1}$ . Ο σχηματισμός της οφείλεται στην ύπαρξη νερού στα δείγματα αποσταγμάτων και στην απουσία αυτού στο δείγμα της καθαρής αιθανόλης.

Προς το τέλος του φάσματος διακύμανσης εμφανίζονται τρεις κορυφές στα 1088,39, 1046,57 και 880,55  $\text{cm}^{-1}$ . Η πρώτη είναι μεσαίας έντασης, η δεύτερη έχει την υψηλότερη ένταση, ενώ η τρίτη τη χαμηλότερη. Αυτή η διαβάθμιση έντασης χαρακτηρίζει και τα δύο φάσματα όπως αποδεικνύει η δεύτερη εικόνα. Στο φάσμα των αποσταγμάτων το ύψος αυτών των κορυφών είναι φανερά μικρότερο συγκριτικά με το αντίστοιχο στο φάσμα της καθαρής αιθανόλης και αυτό συμβαίνει λόγω της μεγάλης διαφοράς στην περιεκτικότητα αλκοόλης.

### **7.3. Απεικόνιση φασμάτων διαλυμάτων αιθανόλης διαφορετικών περιεκτικότητων**

Η παραπάνω διακύμανση έδειξε κάποια αξιολογικά αποτελέσματα, ωστόσο μετά τον σχολιασμό της γεννάται ένα νέο ερώτημα σχετικά με το πώς αποτυπώνεται στο φάσμα η διαφορετική περιεκτικότητα αλκοόλης. Για αυτό στη συνέχεια φαίνεται ένα παράθυρο του προγράμματος OMNIC, στο οποίο είναι ανοιχτά ταυτόχρονα τα μέσα φάσματα αιθανόλης, ένα για κάθε διαφορετική περιεκτικότητα διαλύματος αιθανόλης. Η κόκκινη φασματική γραμμή που βρίσκεται υψηλότερα από όλα τα φάσματα σχεδόν σε όλο το εύρος κυματαριθμών αντιστοιχεί στην αιθανόλη 99,8% v/v. Η μπλε σκούρο γραμμή αντιστοιχεί σε αιθανόλη 80% v/v, η ροζ σε 60% v/v, η γαλάζια σε 50% v/v, η πράσινη σε 40% v/v, η μπλε σε 20% v/v και η μωβ σε 10% v/v. Πρακτικά, όσο οι κορυφές των φασματικών γραμμών πλησιάζουν τον οριζόντιο άξονα, τόσο μειώνεται η περιεκτικότητα του μετρούμενου διαλύματος σε αιθανόλη.



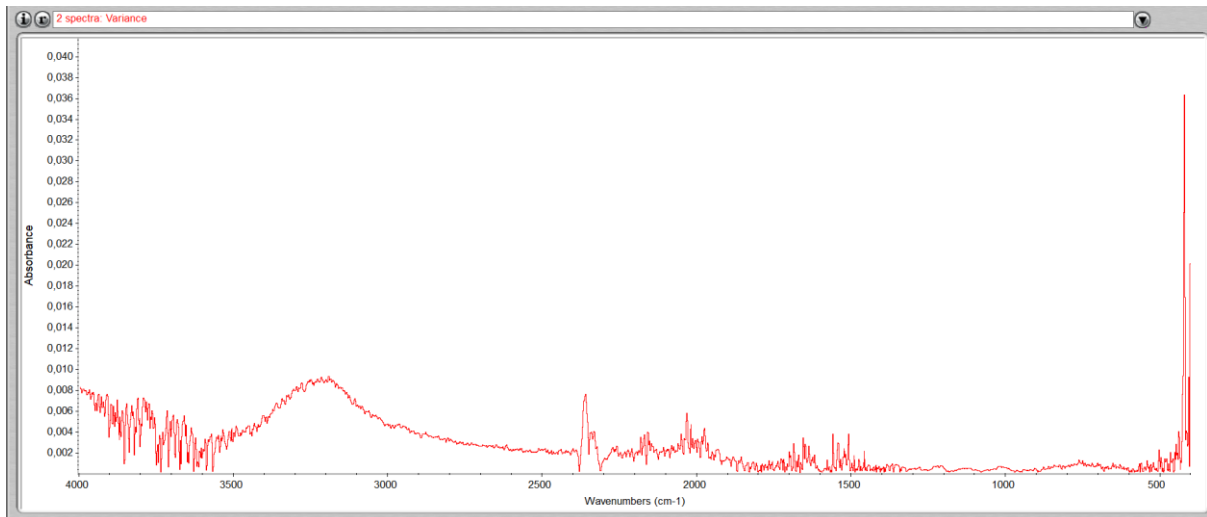
Εικόνα 23: Ταυτόχρονη προβολή φασμάτων διαλυμάτων αιθανόλης διαφορετικών περιεκτικότητων

Παρατηρώντας προσεκτικά τα παραπάνω φάσματα, φαίνεται πως όλα ακολουθούν το ίδιο «μοτίβο». Δηλαδή, παρουσιάζουν έντονες κορυφές, χαμηλότερες κορυφές και διαστήματα χωρίς κορυφές στους ίδιους κυματαριθμούς. Η διαφορά τους έγκειται στο ύψος των κορυφών λόγω διαφορετικής περιεκτικότητας των διαλυμάτων σε αιθανόλη. Γενικά, τα φάσματα που αντιστοιχούν σε διαλύματα υψηλής περιεκτικότητας αιθανόλης, 99,8% και 80% v/v, έχουν τις εντονότερες, πιο καλοσηματισμένες και ευκρινείς κορυφές.

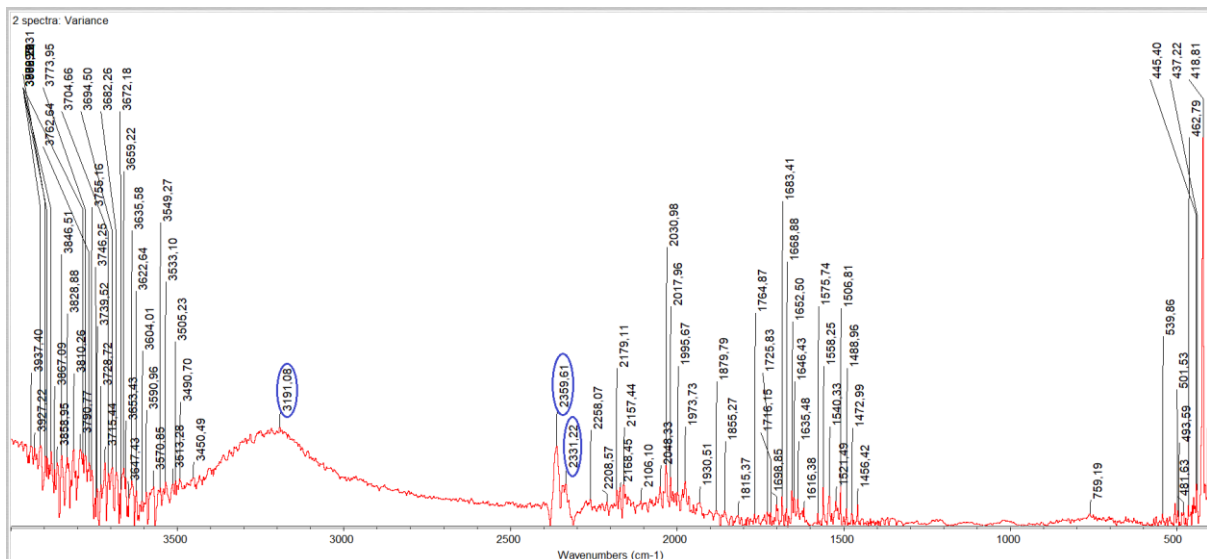
Ξεκινώντας από τα αριστερά προς τα δεξιά του παραθύρου, η πρώτη κορυφή παρουσιάζεται σε όλα τα φάσματα στο διάστημα  $3360-3320\text{ cm}^{-1}$ . Το ύψος αυτής είναι περίπου ίδιο για όλα τα φάσματα με εξαίρεση αυτό της αιθανόλης 99,8% v/v. Αυτό συμβαίνει γιατί το συγκεκριμένο διάλυμα ήταν καθαρή αιθανόλη χωρίς κάποια προσθήκη νερού όπως στα υπόλοιπα διαλύματα. Έπειτα, στο διάστημα  $2980-2900\text{ cm}^{-1}$  υπάρχουν κορυφές εξαιτίας αιθανόλης. Στα διαλύματα που η περιεκτικότητα αιθανόλης είναι υψηλή, 99,8% και 80%v/v, καταγράφονται τρεις έντονες κορυφές. Μειώνοντας την περιεκτικότητα αιθανόλης των διαλυμάτων στα 60%, 50% και 40% v/v καταγράφονται μόνο δύο κορυφές, στα 20% v/v μόνο μία και στα 10% v/v καμία. Στη συνέχεια, οι επόμενες κορυφές βρίσκονται στα  $2390-2340\text{ cm}^{-1}$ . Σε τέτοιους κυματαριθμούς κάποια φάσματα παρουσιάζουν δύο μικρές κορυφές, ενώ άλλα μία ή ακόμα και καμία. Επειδή, εκεί γίνεται απορρόφηση ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα, ενός εξωγενούς παράγοντα, δεν πραγματοποιείται κάποια σύγκριση μεταξύ των φασμάτων των διαλυμάτων. Η επόμενη κορυφή συναντάται στα  $1644-1635\text{ cm}^{-1}$  και οφείλεται στο νερό. Υπάρχει σε όλα τα φάσματα των υδραλκοολικών διαλυμάτων εκτός από το φάσμα της αιθανόλης 99,8%v/v, επειδή αυτό δεν περιέχει νερό. Το ύψος αυτής της κορυφής αυξάνεται όσο αυξάνεται η αναλογία νερού προς αλκοόλη. Τέλος, συναντώνται τρεις κορυφές της αιθανόλης, μία σε καθένα από τα ακόλουθα διαστήματα:  $1087-1084$ ,  $1045-1043$  και  $878-876\text{ cm}^{-1}$ . Εντοπίζονται και οι τρεις σε όλα φάσματα, με εξαίρεση εκείνο της αιθανόλης 10% v/v όπου εντοπίζονται μόνο δύο κορυφές στα δύο πρώτα διαστήματα. Γενικά, όσο μειώνεται η περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε αιθανόλη, τόσο μικρότερο ύψος έχουν

και οι κορυφές. Ωστόσο, σε όλα τα φάσματα η εντονότερη κορυφή αιθανόλης βρίσκεται στο διάστημα  $1045-1043\text{ cm}^{-1}$ .

#### 7.4. Διακύμανση μεταξύ του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο και του μέσου φάσματος των τριών μετρήσεων του διαλύματος αιθανόλης 40% vol



Εικόνα 24: Φάσμα διακύμανσης μεταξύ του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο και του μέσου φάσματος των τριών μετρήσεων του διαλύματος αιθανόλης 40% vol



Εικόνα 25: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο και του μέσου φάσματος των τριών μετρήσεων του διαλύματος αιθανόλης 40% vol

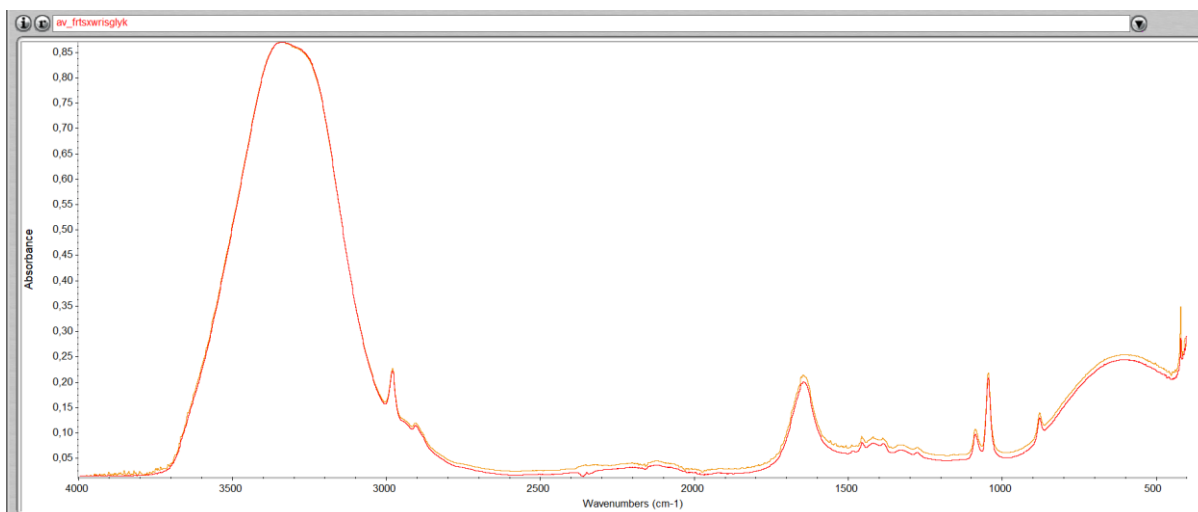
Το παραπάνω φάσμα διακύμανσης έχει δημιουργηθεί μεταξύ του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο και του μέσου φάσματος των τριών

μετρήσεων του διαλύματος αιθανόλης 40% vol. Επιλέχθηκαν να συγκριθούν αυτές οι ομάδες δειγμάτων αφενός επειδή η πλειονότητα των μελετώμενων δειγμάτων είναι φρέσκα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο και αφετέρου επειδή η μέση περιεκτικότητά τους σε αιθανόλη είναι περίπου 40% vol. Δεδομένου πως 11/12 φρέσκα αποστάγματα είχαν αλκοολικό τίτλο 40% vol και μόνο ένα είχε 41% vol. Το συγκεκριμένο φάσμα διακύμανσης δείχνει τι άλλο καταγράφεται στα φάσματα των αποσταγμάτων πέραν της αιθανόλης.

Παρατηρώντας το φάσμα φαίνεται πως δεν υπάρχουν πολλές κορυφές με έντονο ύψος και μεγάλο εμβαδό παρά μόνο τρεις στα 3191,08, 2359,61 και 2331,22  $\text{cm}^{-1}$ . Στα 3450-3100  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται μία καμπύλη που περικλείει μεγάλο εμβαδό και παρουσιάζει κορυφή στα 3191,08  $\text{cm}^{-1}$ . Ο σχηματισμός της οφείλεται σε διαφορά στην περιεκτικότητα νερού των συγκρινόμενων ομάδων. Τόσο στο υδραλκοολικό διάλυμα των 40% vol που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο όσο και κατά την παραγωγή των αποσταγμάτων από τους παραγωγούς πραγματοποιήθηκε προσθήκη νερού ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή περιεκτικότητα αιθανόλης. Όμως, η καθαρή αλκοόλη και το απόσταγμα όπως λήφθηκε από την αποστακτική μηχανή δεν είχαν την ίδια περιεκτικότητα αλκοόλης. Η καθαρή αλκοόλη ήταν 99,8% vol, ενώ το απόσταγμα όπως λήφθηκε από την αποστακτική ήταν περίπου 50-70% vol. Επομένως, η ποσότητα του απαιτούμενου νερού προκειμένου και τα δύο να φτάσουν στα 40% vol είναι διαφορετική και αυτό καταγράφεται με τη δημιουργία αυτής της καμπύλης. Στη συνέχεια, οι επόμενες έντονες κορυφές που ξεχωρίζουν στη γενική εικόνα του φάσματος βρίσκονται στα 2359,61 και 2331,22  $\text{cm}^{-1}$ . Ο σχηματισμός τους οφείλεται στη μεταβολή του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Συνεπώς, αυτές δεν περιγράφουν κάποια διαφορά αναφορικά με τη σύσταση των συγκρινόμενων ομάδων δειγμάτων.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα εν λόγω δύο μέσα φάσματα ανοιχτά ταυτόχρονα στο ίδιο παράθυρο της εφαρμογής.



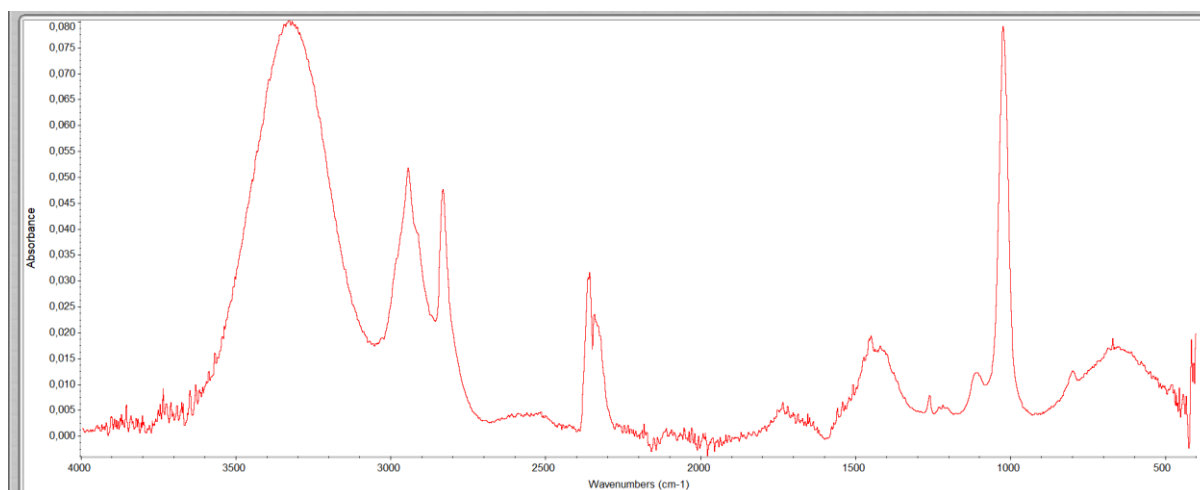


Εικόνα 26: Ταυτόχρονη απεικόνιση του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο και του μέσου φάσματος των τριών μετρήσεων του διαλύματος αιθανόλης 40% vol

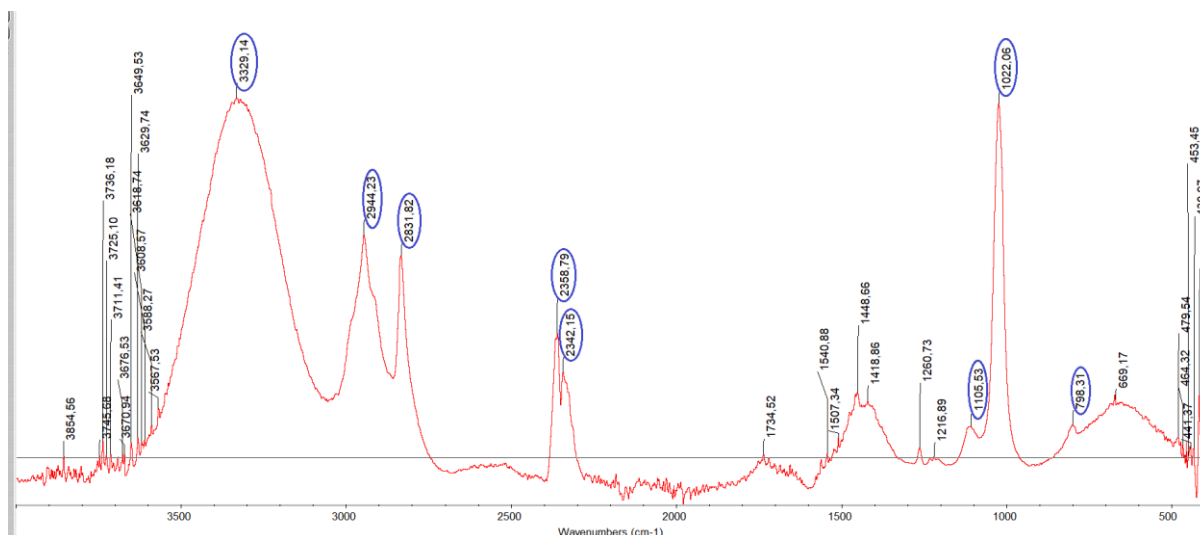
Στην Εικόνα 26, το μέσο φάσμα φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο περιγράφεται με κόκκινο χρώμα, ενώ το μέσο φάσμα τριών μετρήσεων του διαλύματος αιθανόλης 40% vol με πορτοκαλί χρώμα. Από τα 4000-2800  $\text{cm}^{-1}$  οι δύο φασματικές φαίνονται να εφάπτονται, ενώ από 2800-400  $\text{cm}^{-1}$  ακολουθούν την ίδια πορεία με διαφορά πως η πορτοκαλί φασματική γραμμή βρίσκεται ελαφρώς υψηλότερα από την κόκκινη. Η εικόνα αυτή είναι πλήρως αναμενόμενη, διότι τα δείγματα των συγκρινόμενων ομάδων αποτελούνται κυρίως από νερό και αιθανόλη. Ωστόσο, η διαφορά που παρατηρείται στα 2800-400  $\text{cm}^{-1}$  πιθανώς οφείλεται στο γεγονός πως τα δείγματα τσίπουρου περιέχουν και αρκετές πτητικές και αρωματικές ενώσεις, ενώ τα διαλύματα αλκοόλης δεν περιέχουν τέτοιες ουσίες. Η υπομετρική τους διαφορά είναι ανεπαίσθητη. Επομένως, και η σύστασή τους αναμένεται να ομοιάζει σε μεγάλο βαθμό.

Ολοκληρώνοντας το σχολιασμό της εν λόγω διακύμανσης, φαίνεται πως μέσω του FTIR στο φάσμα των αποσταγμάτων καταγράφεται έντονα η αιθανόλη λόγω μεγάλης περιεκτικότητας και υψηλής ευαισθησίας της μεθόδου. Οι υπόλοιπες ενώσεις των αποσταγμάτων καταγράφονται στο φάσμα με χαμηλές και δυσδιάκριτες κορυφές με αποτέλεσμα η παρατήρηση και ερμηνεία τους να είναι δυσχερής.

## 7.5. Απεικόνιση φάσματος μεθανόλης



Εικόνα 27: Μέσο φάσμα μεθανόλης



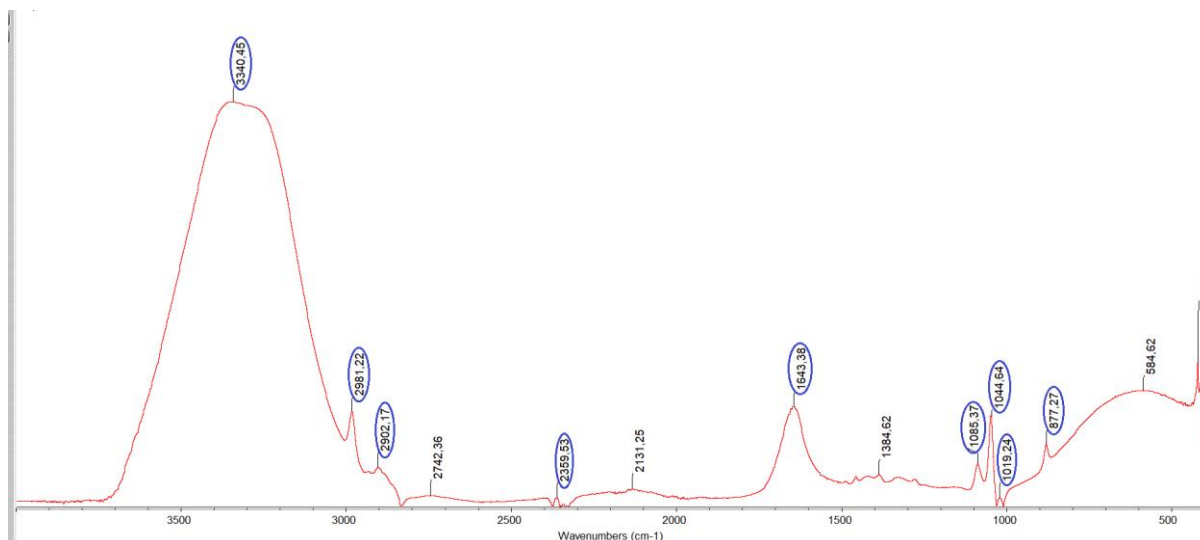
Εικόνα 28: Εντοπισμός κορυφών στο μέσο φάσμα μεθανόλης

Παραπάνω παρατίθεται το μέσο φάσμα των τριών μετρήσεων μεθανόλης, γίνεται εντοπισμός κορυφών και επιλέγονται οι σημαντικότερες. Η μορφολογία και οι κορυφές του συμπίπτουν με τις αντίστοιχες του τυπικού φάσματος μεθανόλης (<https://docbrown.info/page06/spectra/methanol-ir.htm>; [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_67-56-1\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_67-56-1_IR1.htm)). Γενικά, σε όλο το εύρος η φασματική γραμμή παρουσιάζει πολλές μικρές κορυφές σε παραπλήσιο ύψος με αποτέλεσμα να μην φαίνεται ομαλή/ λεία, εξαιτίας της έντονα πηκτικής της φύσης.

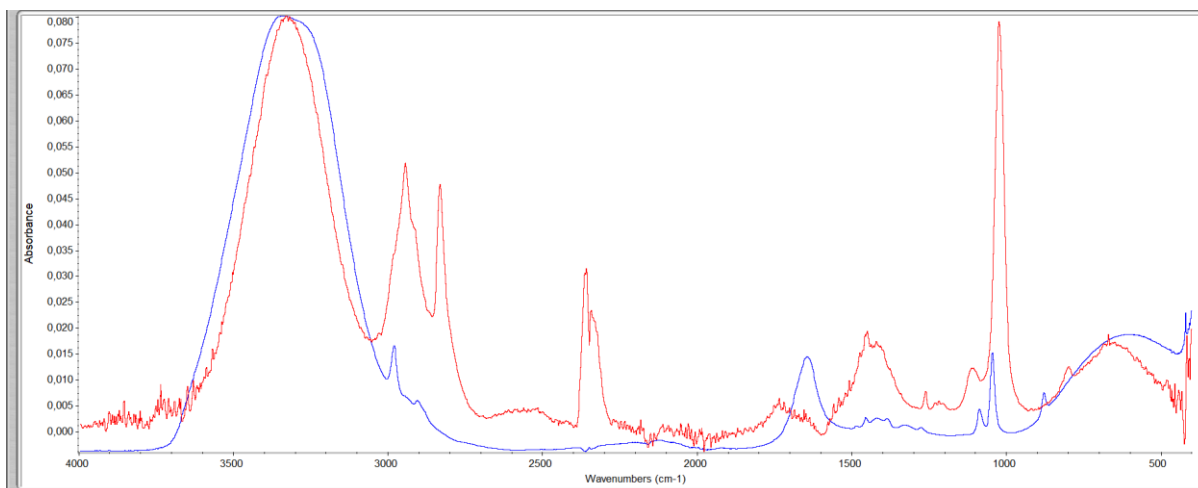
Αρχικά, η πρώτη κορυφή σχηματίζεται στα  $3329,14 \text{ cm}^{-1}$  και οφείλεται όπως έχει προαναφερθεί στο νερό. Στη συνέχεια, συναντώνται δύο κορυφές στα  $2944,23$  και  $2831,82 \text{ cm}^{-1}$ , η ύπαρξη των οποίων αντιστοιχίζεται γενικά με τη μεθανόλη και την αιθανόλη. Οι

επόμενες κορυφές βρίσκονται στα 2358,79 και 2342,15  $\text{cm}^{-1}$  και σχηματίζονται λόγω μεταβολής του ατμοσφαιρικό διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Επομένως, από αυτές δεν αντλούνται στοιχεία για την ταυτότητα του δείγματος. Στη συνέχεια, στα 1105,53 και 1022,06  $\text{cm}^{-1}$  συναντώνται δύο έντονες κορυφές που οφείλονται στη μεθανόλη. Μορφολογικά η πρώτη είναι χαμηλότερης έντασης, ενώ η δεύτερη υψηλότερης όπως άλλωστε περιγράφεται και στη βιβλιογραφία. Έπειτα, στα 798,31  $\text{cm}^{-1}$  βρίσκεται μία μικρή κορυφή. Αυτή η κορυφή δεν υπάρχει στο τυπικό φάσμα μεθανόλης, επομένως μπορεί να σχηματίστηκε εξαιτίας του ποσοστού καθαρότητας της μεθανόλης. Στο τέλος του φάσματος, εντοπίζεται μία τελευταία κορυφή στα 669,17  $\text{cm}^{-1}$  που είναι τυπική του φάσματος της μεθανόλης. Αυτή η κορυφή είναι μικρού μεγέθους και εντοπίζεται δύσκολα επειδή βρίσκεται σε μία καμπύλη που απαρτίζεται από πολλές μικρότερες κορυφές.

## 7.6. Φάσμα διακύμανσης μεταξύ του φάσματος μεθανόλης και του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο



Εικόνα 29: Εντοπισμός κορυφών στο φάσμα διακύμανσης μεταξύ του φάσματος της μεθανόλης και του μέσου φάσματος των φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο



Εικόνα 30: Ταυτόχρονη προβολή του φάσματος μεθανόλης (κόκκινη φασματική γραμμή) και του μέσου φάσματος φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής (μπλε φασματική γραμμή)

Ξεκινώντας το σχολιασμό του φάσματος διακύμανσης από τα αριστερά προς τα δεξιά, παρατηρείται μία καμπύλη που περικλείει μεγάλο εμβαδό στα  $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  και παρουσιάζει μέγιστο στα  $3340,45\text{ cm}^{-1}$ . Η απορρόφηση σε τέτοιους κυματαριθμούς αντιστοιχίζεται με το νερό. Το μεγάλο εμβαδόν της καμπύλης σημαίνει μεγάλη διαφορά μεταξύ των συγκρινόμενων δειγμάτων. Πράγματι, τα αποστάγματα αποτελούνται σε σημαντικό ποσοστό τους από νερό, ενώ το δείγμα της μεθανόλης δεν περιέχει νερό.

Οι επόμενες κορυφές βρίσκονται στα  $2981,22$  και  $2902,17\text{ cm}^{-1}$  και οφείλονται σε αιθανόλη και μεθανόλη. Παρατηρώντας τη δεύτερη εικόνα φαίνεται πως το τυπικό φάσμα μεθανόλης εμφανίζει δύο έντονες κορυφές σε τέτοιους κυματαριθμούς, ενώ τα αποστάγματα δίνουν μία ευκρινή μικρή κορυφή περίπου στα  $2980\text{ cm}^{-1}$  και έπειτα μία μικρή και μη καλοσηματισμένη περίπου στα  $2905\text{ cm}^{-1}$ . Η ύπαρξη αυτής της διαφοράς μεταξύ των φασμάτων και η καταγραφή της είναι αναμενόμενη επειδή το ένα φάσμα αναφέρεται στη μεθανόλη, ενώ το άλλο σε αποστάγματα εμπορίου που σύμφωνα με το νομοθετικό πλαίσιο πρέπει να έχουν μικρή περιεκτικότητα σε μεθανόλη.

Έπειτα, στο φάσμα διακύμανσης στα  $2359,53\text{ cm}^{-1}$  βρίσκεται μία μικρή κορυφή λόγω απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα. Αυτή η κορυφή δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον γιατί αναφέρεται στη μεταβολή ενός εξωγενούς παράγοντα και όχι σε διαφορά σύστασης μεταξύ των συγκρινόμενων μερών.

Η επόμενη κορυφή εντοπίζεται στα  $1643,38\text{ cm}^{-1}$ , λόγω της διαφορετικής περιεκτικότητας νερού μεταξύ των συγκρινόμενων μερών. Η καμπύλη είναι καλοσηματισμένη και περικλείει ένα αξιόλογο εμβαδόν συγκρινόμενη με τις υπόλοιπες καμπύλες του φάσματος. Αυτό συμβαίνει επειδή όπως αναφέρθηκε και στην αρχή τα αποστάγματα περιέχουν νερό, ενώ η μεθανόλη όχι.

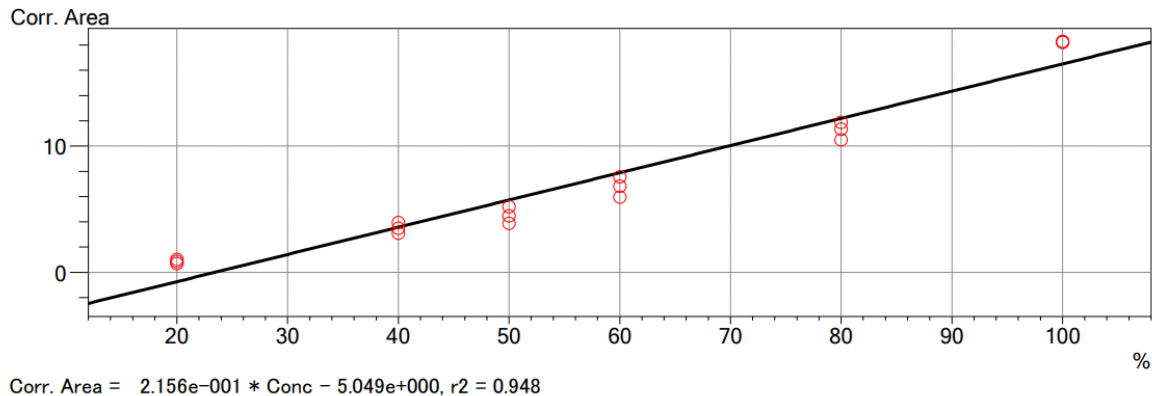
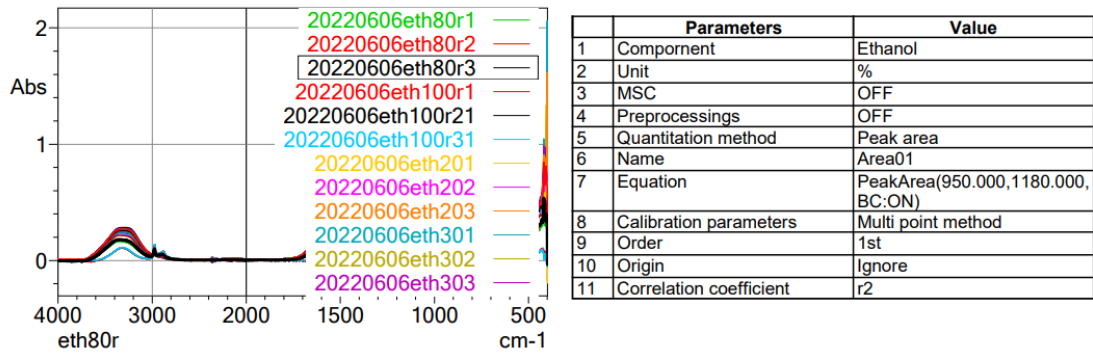
Στη συνέχεια, φαίνονται τέσσερις κορυφές στα 1085,37, 1044,64, 1019,24 και 877,27  $\text{cm}^{-1}$ . Σε τέτοιους κυματαριθμούς γίνεται απορρόφηση εξαιτίας δεσμών τάσης του C-O, κάμψης του O-H και του συστήματος C-O-H. Από αυτές η κορυφή στα 1019,24  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στη μεθανόλη και μάλιστα εκεί δίνει το ισχυρότερο σήμα της. Το δείγμα μεθανόλης δίνει πολύ έντονη κορυφή διότι η περιεκτικότητά του σε αυτή είναι 100%, ενώ τα αποστάγματα δεν παρουσιάζουν κορυφή καθώς περιέχουν ελάχιστη ποσότητα μεθανόλης. Οι υπόλοιπες κορυφές οφείλονται στην αιθανόλη. Σχηματίζονται στο συγκριτικό φάσμα διότι τα αποστάγματα περιέχουν αιθανόλη, ενώ το δείγμα μεθανόλης δεν περιέχει αιθανόλη.

Παρατηρώντας την Εικόνα 30, στην οποία φαίνονται ταυτόχρονα τα δύο φάσματα, και σε συνδυασμό με την ανάλυση του τυπικού φάσματος της μεθανόλης προκύπτει το εξής: τα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής περιέχουν σε πολύ μικρή συγκέντρωση μεθανόλη. Τόσο στο μέσο φάσμα των τσίπουρων όσο και σε καθένα ξεχωριστά δεν εμφανίζονται οι τυπικές κορυφές της μεθανόλης στα διαστήματα 1120-1100, 1030-1015 και 670-660  $\text{cm}^{-1}$ . Κάτι τέτοιο είναι απόλυτα αναμενόμενο μιας που τα δείγματα δεν προέρχονται από μικρο-αποσταγματοποιεία για προσωπική κατανάλωση, αλλά από αποσταγματοποιεία που τηρούν τα κατάλληλα νομοθετικά όρια προκειμένου τα αποστάγματά τους να μπορούν να πωληθούν στην αγορά και να μην θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται προσπάθεια δημιουργίας μίας καμπύλης αναφοράς αιθανόλης. Η καμπύλη αναφοράς παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον και μπορεί φανεί εξαιρετικά χρήσιμη. Αρχικά, αποτελεί ένα διάγραμμα μεταξύ δύο μεταβλητών που δημιουργείται για να επαληθεύσει πως η μέθοδος λειτουργεί σωστά. Με εφαρμογή της εξίσωσης της ευθείας μπορεί να γίνει πρόβλεψη αλκοολικής περιεκτικότητας αγνώστων δειγμάτων. Ως πρότυπα διαλύματα αναφέρονται τα διαλύματα αυξανόμενης περιεκτικότητας αιθανόλης που παρασκευάστηκαν, ενώ ως άγνωστα δείγματα τα δείγματα της μελέτης. Μέσω της εξίσωσης για κάθε δείγμα εξάγεται μία τιμή προβλεπόμενης αλκοολικής περιεκτικότητας. Αυτή η τιμή συγκρίνεται με την πραγματική που αναγράφεται στα αποστάγματα από τους παραγωγούς τους και υπολογίζεται το ποσοστό επιτυχίας της καμπύλης. Αν η καμπύλη παρουσιάζει υψηλό ποσοστό επιτυχίας σημαίνει πως οι προβλεπόμενες τιμές είναι ίσες ή πολύ κοντινές με τις πραγματικές και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πρόβλεψη αλκοολικής περιεκτικότητας σε μεγαλύτερο εύρος αποσταγμάτων με ικανοποιητική ασφάλεια.

Για την κατασκευή της χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή «LabSolutions IR – Quantitation» που είναι εγκατεστημένη στον υπολογιστή του φασματοφωτόμετρου. Προκειμένου, το μοντέλο της εξίσωσης να είναι όσο το δυνατό πιο λειτουργικό και να μπορεί να προβλέπει την αλκοολική περιεκτικότητα αγνώστων δειγμάτων έγιναν αρκετές προσπάθειες. Αρχικά, ως πρότυπα διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν όλες οι περιεκτικότητες αλκοόλης, δηλαδή 10%, 20%, 40%, 50%, 60%, 80% και 99,8% vol. Στη συνέχεια σε άλλες προσπάθειες χρησιμοποιήθηκαν όλες οι συγκεντρώσεις εκτός από εκείνη των 10% vol ή/και των 99,8% vol, επειδή σε αυτές παρατηρούνταν οι περισσότερες μορφολογικές διαφορές αναφορικά με τα λαμβανόμενα φάσματα, ή τέλος όλες οι συγκεντρώσεις όπως επίσης και το δείγμα του νερού που δεν περιείχε αλκοόλη. Ωστόσο, παρατηρώντας κάθε φορά τη λαμβανόμενη καμπύλη καθώς και την εξίσωση φάνηκε πως υπήρχαν διαφορές σχετικά με τη μορφή, την κλίση και τη θέση της καμπύλης αναφορικά με την αρχή των αξόνων, τη θέση των σημείων συγκριτικά με την καμπύλη και τα αποτελέσματα εφαρμογής της εξίσωσης. Παρακάτω παρουσιάζονται οι δύο επικρατέστερες καμπύλες αιθανόλης που συγκεντρώνουν τα καλύτερα χαρακτηριστικά, συγκρίνονται και επιλέγεται η καταλληλότερη.



Εικόνα 31: Καμπύλη αναφοράς αιθανόλης, εξίσωση και συντελεστής συσχέτισης που έχουν προκύψει από τη χρήση όλων των επαναλήψεων και περιεκτικότητων αιθανόλης των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν εκτός από εκείνες των 10% vol

Στην Εικόνα 31 παρουσιάζεται η μία εκ των δύο επικρατέστερων καμπυλών αναφοράς της αιθανόλης, η εξίσωση, ο συντελεστής συσχέτισης και οι ρυθμίσεις που εφαρμόστηκαν για την κατασκευή της. Ως πρότυπα διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν όλα τα διαλύματα αιθανόλης, εκτός από εκείνο των 10% vol. Όπως, φάνηκε στην ενότητα 7.3, στο φάσμα αιθανόλης 10% vol εντοπίζονται λιγότερες χαρακτηριστικές κορυφές της αιθανόλης και διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από τα υπόλοιπα μεγαλύτερων περιεκτικότητων. Επομένως, αν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς μειώνει τη γραμμικότητά της και οδηγεί σε μικρότερη προβλεπτική ικανότητα του μοντέλου. Το ίδιο και μάλιστα σε εντονότερο βαθμό συμβαίνει αν χρησιμοποιηθεί και το νερό. Το νερό αφενός είναι μηδενικής αλκοολικής περιεκτικότητας και αφετέρου το φάσμα του παρουσιάζει μεγάλες διαφορές συγκριτικά με τα φάσματα των διαλυμάτων αιθανόλης. Τέλος στο πλαίσιο των ρυθμίσεων, φαίνεται πως για τη δημιουργία εξίσωσης και καμπύλης έχει επιλεγεί ένα συγκεκριμένο διάστημα κυματαριθμών που είναι 950,000-1180,00  $\text{cm}^{-1}$ , διότι εντός αυτού εντοπίζονται οι τρεις σημαντικότερες κορυφές της αιθανόλης.

Παρατηρώντας την Εικόνα 31, φαίνεται πως η μορφολογία της καμπύλης είναι καλή διότι βρίσκεται κοντά στην αρχή των αξόνων και τα πρότυπα δείγματα είτε εφάπτονται είτε απέχουν ελαφρώς από αυτή. Επίσης, ο συντελεστής συσχέτισης  $r^2$  πλησιάζει τη μονάδα και

σημαίνει πως υπάρχει καλή γραμμικότητα μεταξύ των προτύπων διαλυμάτων. Τέλος, εφαρμόστηκε η εξίσωση της καμπύλης προκειμένου να γίνει πρόβλεψη της αλκοολικής περιεκτικότητας των δειγμάτων.

Πίνακας 3: Πίνακας προβλεπόμενης αλκοολικής περιεκτικότητας, πραγματικής αλκοολικής περιεκτικότητας, ποσοστιαίας τους διαφορά και ποσοστού επιτυχίας στα φρέσκα δείγματα αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής

Spectrum name	Concentration %	Actual alcohol content %	Percentage difference %	Success rate %
TTYR-1	40,4	40	1,0	99,0
TTSIL-1	39,0	41	5,0	95,0
TTHES-1	41,5	40	3,8	96,2
TSTEF-1	39,9	40	0,4	99,6
TMYTH-1	38,8	40	3,1	96,9
TKOST-1	39,2	40	2,1	97,9
THAR-1	41,8	40	4,5	95,5
TDEK-1	40,3	40	0,8	99,2
TDAR-1	39,5	40	1,2	98,8
TBEL-1	39,5	40	1,2	98,8
TBAM-1	41,1	40	2,7	97,3
TAPOS-1	39,5	40	1,2	98,8
			Average Success rate %	97,8

Η εξίσωση εφαρμόστηκε αρχικά στα φρέσκα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής, διότι ανοίχθηκαν πρώτη φορά και η αλκοολική τους περιεκτικότητα συνάδει με αυτή που αναγράφεται στον περιέκτη τους από τους παραγωγούς. Η δεύτερη στήλη του πίνακα με όνομα Concentration εκφράζει την προβλεπόμενη αλκοολική περιεκτικότητα των δειγμάτων. Οι ποσοστιαίες διαφορές μεταξύ προβλεπόμενης και πραγματικής αλκοολικής περιεκτικότητας είναι πολύ μικρές και κυμαίνονται από 0,4-5,0%. Αντίστοιχα, το ποσοστό επιτυχίας της εξίσωσης είναι ιδιαίτερα υψηλό και κυμαίνεται από 95,0-99,6%.

Στη συνέχεια η εξίσωση εφαρμόστηκε και για τα οξειδωμένα δείγματα και δημιουργήθηκε ο ακόλουθος πίνακας.

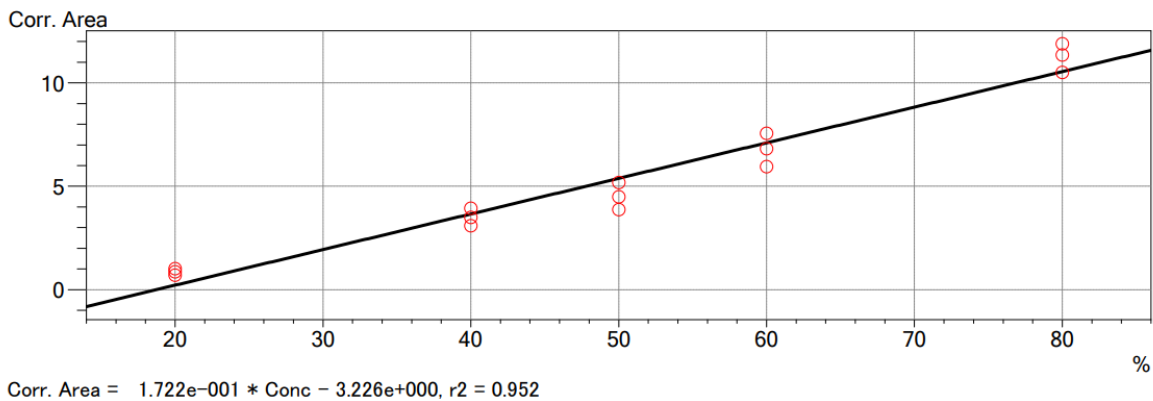
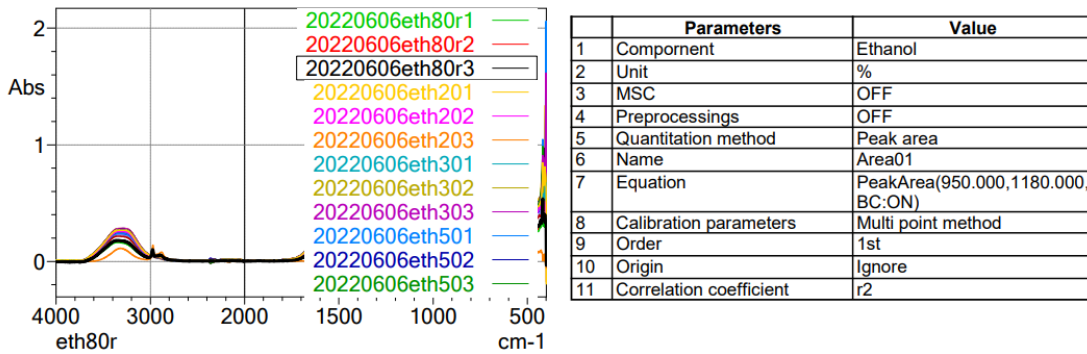


Πίνακας 4: Πίνακας προβλεπόμενης αλκοολικής περιεκτικότητας, αρχικής αλκοολικής περιεκτικότητας, ποσοστιαίας τους διαφορά και ποσοστού επιτυχίας στα οξειδωμένα δείγματα αποσταγμάτων

Spectrum name	Concentration %	Initial alcohol content %	Percentage difference %	Success rate %
OTSIL-1	41,5	40	3,7	96,3
OTROM-1	39,9	40	0,2	99,8
OOYZOPL-1	45,7	40	14,4	85,6
OOYZOMYT-1	41,6	40	4,1	95,9
ODEK-1	39,4	40	1,4	98,6
OAPXVRIS-1	40,2	40	0,5	99,5
OAPMEGLYK-1	43,6	42,5	2,5	97,5

Και σε αυτόν τον πίνακα, η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ προβλεπόμενης και αρχικής αλκοολικής τιμής είναι χαμηλή και αντίστοιχα υψηλό το ποσοστό επιτυχίας. Εξαίρεση αποτελεί το Ούζο Πλωμαρίου. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως αυτός ο πίνακας επειδή αναφέρεται στα οξειδωμένα δείγματα αναγράφει την αρχική αλκοολική τους περιεκτικότητα και όχι την πραγματική τους. Γενικά, οι προβλεπόμενες τιμές αλκοολικής περιεκτικότητας είναι υψηλότερες από τις αρχικές. Κάτι τέτοιο δεν είναι αναμενόμενο καθώς εξαιτίας των αντιδράσεων οξείδωσης και εξάτμισης αναμένεται μείωση αλκοολικής περιεκτικότητας. Όμως, εφαρμόζοντας την εξίσωση εξάγεται ένας απόλυτος αριθμός που σημαίνει πως είτε προστίθεται είτε αφαιρείται από το αρχικό.

Παρακάτω παρουσιάζεται άλλη μία καμπύλη αναφοράς αιθανόλης, η εξίσωση, ο συντελεστής συσχέτισης και οι ρυθμίσεις που εφαρμόστηκαν για την κατασκευή της. Αυτή και η προηγούμενη αποτελούν τις επικρατέστερες καμπύλες αναφοράς της αιθανόλης.



Εικόνα 32: Καμπύλη αναφοράς αιθανόλης, εξίσωση και συντελεστής συσχέτισης που έχουν προκύψει από τη χρήση όλων των επαναλήψεων και περιεκτικότητας αιθανόλης των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν εκτός από εκείνες των 10% vol και 99,8% vol

Για τη δημιουργία της παραπάνω καμπύλης χρησιμοποιήθηκαν όλα τα διαλύματα αιθανόλης, εκτός από εκείνα των 10% vol και 99,8% vol. Τα φάσματα αυτών των δύο διαλυμάτων διαφέρουν πολύ συγκριτικά με το μέσο φάσμα αποσταγμάτων και με τα φάσματα διαλυμάτων αιθανόλης ενδιάμεσων περιεκτικότητας και για αυτό επιλέχθηκε να μην χρησιμοποιηθούν. Ακόμη, δεν χρησιμοποιήθηκε το δείγμα νερού διότι το φάσμα τους ήταν τελείως διαφορετικό από τα φάσμα των αλκοολικών διαλυμάτων. Στο πλαίσιο των ρυθμίσεων φαίνεται πως για τη δημιουργία καμπύλης και εξίσωσης έχει επιλεγεί το διάστημα κυματαριθμών 950,000-1180,00 cm<sup>-1</sup> όπως και στην προηγούμενη περίπτωση επειδή σε αυτό βρίσκονται οι τρεις σημαντικότερες κορυφές της αιθανόλης.

Παρατηρώντας την καμπύλη φαίνεται πως έχει καλή μορφολογία δεδομένου πως βρίσκεται κοντά στην αρχή των αξόνων και τα πρότυπα δείγματα είτε εφάπτονται είτε απέχουν ελαφρώς από αυτή. Ο συντελεστής συσχέτισης είναι σχεδόν ίσος με τη μονάδα και σημαίνει πως μεταξύ των προτύπων διαλυμάτων υπάρχει καλή γραμμικότητα. Τέλος, εφαρμόζεται η εξίσωση της καμπύλης προκειμένου να γίνει πρόβλεψη αλκοολικής περιεκτικότητας των δειγμάτων.

Πίνακας 5: Πίνακας προβλεπόμενης αλκοολικής περιεκτικότητας, πραγματικής αλκοολικής περιεκτικότητας, ποσοστιαίας τους διαφορά και ποσοστού επιτυχίας στα φρέσκα δείγματα αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής

Spectrum name	Concentration %	Actual alcohol content %	Percentage difference %	Success rate %
TTYR-1	40,0	40	0,0	100,0
TTSIL-1	38,2	41	6,9	93,1
TTHES-1	41,4	40	3,5	96,5
TSTEF-1	39,3	40	1,7	98,3
TMYTH-1	38,0	40	5,1	94,9
TKOST-1	38,5	40	3,9	96,1
THAR-1	41,7	40	4,3	95,7
TDEK-1	39,9	40	0,3	99,7
TDAR-1	38,9	40	2,7	97,3
TBEL-1	38,9	40	2,8	97,2
TBAM-1	40,8	40	2,1	97,9
TAPOS-1	38,9	40	2,8	97,2
			Average Success rate%	97,0

Σε αυτή την περίπτωση, η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ προβλεπόμενης και πραγματικής αλκοολικής περιεκτικότητας για τα φρέσκα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής κυμαίνεται από 0,0-6,9% και αντίστοιχα το ποσοστό επιτυχίας της μεθόδου από 93,1-100,0%.

Έπειτα, η εξίσωση εφαρμόστηκε και για τα οξειδωμένα δείγματα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής.

Πίνακας 6: Πίνακας προβλεπόμενης αλκοολικής περιεκτικότητας, αρχικής αλκοολικής περιεκτικότητας, ποσοστιαίας τους διαφορά και ποσοστού επιτυχίας στα οξειδωμένα δείγματα αποσταγμάτων

Spectrum name	Concentration %	Initial alcohol content %	Percentage difference %	Success rate %
OTSIL-1	41,4	40	3,4	96,6
OTROM-1	39,4	40	1,5	98,5
OOYZOPL-1	46,7	40	16,7	83,3
OOYZOMYT-1	41,5	40	3,9	96,1
ODEK-1	38,8	40	3,0	97,0
OAPXVRIS-1	39,7	40	0,7	99,3
OAPMEGLYK-1	43,9	42,5	3,4	96,6

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6, η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ προβλεπόμενης και πραγματικής αλκοολικής τιμής είναι χαμηλή και αντίστοιχα υψηλό το ποσοστό επιτυχίας. Ωστόσο, η προβλεπόμενη αλκοολική τιμή για 4/7 οξειδωμένα δείγματα είναι μεγαλύτερη από εκείνη που αναγράφεται στη συσκευασία τους. Εξαιτίας εξάτμισης και οξείδωσης θα ήταν αναμενόμενο η προβλεπόμενη αλκοολική περιεκτικότητα να ήταν χαμηλότερη από την αρχική τους. Αυτή η διαφορά πιθανώς προκύπτει διότι εφαρμόζοντας την εξίσωση από την αρχική περιεκτικότητα προστίθεται ή αφαιρείται ένας αριθμός.

Τέλος, γίνεται σύγκριση μεταξύ των δύο καμπυλών, των αποτελεσμάτων των εξισώσεων και των συντελεστών συσχέτισης. Λαμβάνοντας υπόψιν τους πίνακες 3 και 5 προκύπτει πως η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ πραγματικής και προβλεπόμενης τιμής για την πρώτη καμπύλη κυμαίνεται από 0,4-5,0%, ενώ για τη δεύτερη από 0,0-6,9%. Αντίστοιχα, το ποσοστό επιτυχίας της πρώτης είναι στα 95,0-99,6%, ενώ της δεύτερης στα 93,1-100%. Συγκρίνοντας αυτά τα ποσοστά μεταξύ τους και γνωρίζοντας την πρακτική τους σημασία φαίνεται πως η πρώτη καμπύλη ενώ δεν περιλαμβάνει την 100% επιτυχία μεθόδου έχει καλύτερα ποσοστά από τη δεύτερη. Αυτό συμβαίνει γιατί η ελάχιστη τιμή επιτυχίας της πρώτης είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της δεύτερης και μάλιστα με σημαντική διαφορά. Οι μέγιστες τιμές τους βρίσκονται περίπου στο ίδιο επίπεδο αφού δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφορά. Ακόμη, στους πίνακες υπάρχει ένα κελί που αναγράφει το συνολικό ποσοστό επιτυχίας για κάθε καμπύλη και είναι συγκρίσιμο επειδή και στους δύο περιέχονται τα ίδια δείγματα. Ο μέσος όρος του ποσοστού επιτυχίας για την πρώτη καμπύλη είναι υψηλότερο και βρίσκεται στα 97,8, ενώ για τη δεύτερη στα 97,0. Αναφορικά με το συντελεστή συσχέτισης στην πρώτη καμπύλη είναι 0,948, ενώ στη δεύτερη 0,952. Επειδή, και στις δύο είναι κοντινός στη μονάδα σημαίνει καλή γραμμικότητα. Η διαφορά τους ανέρχεται στα 0,004 και δεν θεωρείται σημαντική.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ως καμπύλη αναφοράς αιθανόλης επιλέγεται η πρώτη, που έχει προκύψει από τη χρήση όλων των επαναλήψεων και περιεκτικότητας αιθανόλης των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν εκτός από εκείνες των 10% vol, διότι παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μελέτη εξάγονται ορισμένα συμπεράσματα. Αρχικά, επιτεύχθηκε η δημιουργία ενός κοινού φασματικού προφίλ για τα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής, η ερμηνεία του και ο εντοπισμός των σημαντικότερων περιοχών του. Το φάσμα αυτό ήταν πολύπλοκο, αποτελούταν από κορυφές διαφορετικού ύψους και έκτασης που αντιστοιχούσαν σε απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ποικίλους δεσμούς και συνεπώς από πολλές ομάδες ενώσεων. Ωστόσο, η ένωση που καταγραφόταν πιο έντονα από όλες στο φάσμα ήταν η αιθανόλη. Αυτό συνέβη, εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας των δειγμάτων σε αυτή και της υψηλής ευαισθησίας του μηχανήματος. Επομένως, κατά την οπτική παρατήρηση των διακυμάνσεων είτε αυτές πραγματοποιούνταν μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων είτε μεταξύ φρέσκων δειγμάτων διαφορετικών περιοχών, η διαφορά εντοπιζόταν πάντα στους χαρακτηριστικούς κυματαριθμούς απορρόφησης αιθανόλης. Η μεταβολή αιθανόλης που παρατηρούνταν μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων οφειλόταν σε εξάτμιση και οξείδωση της αιθανόλης που πραγματοποιούνταν στα οξειδωμένα δείγματα, ενώ μεταξύ φρέσκων δειγμάτων διαφορετικών περιοχών σε διαφορετικό αλκοολικό τίτλο. Επειδή, μέσω της οπτικής παρατήρησης των διακυμάνσεων είναι σχεδόν ακατόρθωτο να φανούν διαφορές μεταξύ άλλων συστατικών των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε πολυπαραγοντική ανάλυση και συγκεκριμένα αναλύσεις κύριων συνιστωσών (PCA). Με την εφαρμογή αυτών επιτεύχθηκε καλός διαχωρισμός τόσο μεταξύ φρέσκων και οξειδωμένων δειγμάτων, όσο και μεταξύ δειγμάτων διαφορετικής γεωγραφικής ένδειξης. Έπειτα, με την ανάλυση επιλογής σημαντικότερων μεταβλητών εντοπίστηκαν οι σημαντικότεροι κυματαριθμοί που οδήγησαν στο διαχωρισμό. Ορισμένοι από αυτούς αντιστοιχούσαν στην ένωση της αιθανόλης, ενώ για άλλους δεν υπήρχε πληροφορία. Συνεπώς, αυτό σημαίνει πως στο φάσμα έχουν καταγραφεί και άλλες πληροφορίες που θα χρειαστεί περαιτέρω μελέτη για να ερμηνευτούν.

Επίσης, ερμηνεύτηκαν τα φάσματα καθαρής αιθανόλης και μεθανόλης, εντοπίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές τους και πραγματοποιήθηκαν διακυμάνσεις μεταξύ αυτών και του μέσου φάσματος αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής. Μέσω αυτών επιβεβαιώθηκε πως το φάσμα της αιθανόλης και εκείνο των αποσταγμάτων ομοιάζουν σε μεγάλο βαθμό, ενώ κάτι τέτοιο δεν ισχύει στην περίπτωση της μεθανόλης. Αυτό συμβαίνει, διότι τα αποστάγματα βάσει νόμου έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε μεθανόλη.

Τέλος, έγινε προσπάθεια κατασκευής της καμπύλης αναφοράς της αιθανόλης, παρουσιάστηκαν οι δύο επικρατέστερες και επιλέχθηκε εκείνη με την καλύτερη προβλεπτική ικανότητα αλκοολικής περιεκτικότητας άγνωστων δειγμάτων αποσταγμάτων.

Βάση αυτής της μελέτης, μπορούν να συμβούν και περαιτέρω έρευνες. Πρώτον, η ερμηνεία του φάσματος των αποσταγμάτων επιδέχεται περισσότερη μελέτη διότι όπως αναφέρθηκε παραπάνω ορισμένες πληροφορίες που είναι καταγεγραμμένες στο φάσμα δεν μπορούν να ερμηνευτούν. Ο συνδυασμός φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier και

πολυπαραγοντικής ανάλυσης φαίνεται να δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ωστόσο, αυτά θα μπορούσαν να βελτιωθούν σε περίπτωση που εφαρμοζόταν και κάποια άλλη τεχνική όπως υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) ή αέρια χρωματογραφία (GC). Μέσω αυτών πιθανότατα θα ήταν εφικτός ο εντοπισμός διαφορετικών πτητικών ενώσεων μεταξύ των αποσταγμάτων, όπως για παράδειγμα ανώτερων αλκοολών και αλδεϋδών ακόμα και αν βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση σε αυτά.

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

## Διαδικτυακές πηγές - Ιστοσελίδες:

1. <https://answer-all.com/common-questions/how-do-you-store-opened-grappa/>
2. [https://coatings.mst.edu/media/research/coatings/images/Schematic\\_multiple\\_reflectio\\_n\\_ATR\\_system.JPG](https://coatings.mst.edu/media/research/coatings/images/Schematic_multiple_reflectio_n_ATR_system.JPG)
3. <https://docbrown.info/page06/spectra/ethanol-ir.htm>
4. <https://docbrown.info/page06/spectra/methanol-ir.htm>
5. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CF%83%CE%AF%CF%80%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%BF>
6. [https://en.wikipedia.org/wiki/Alcohol\\_oxidation](https://en.wikipedia.org/wiki/Alcohol_oxidation)
7. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008R0110&qid=1673604170505&from=EN>
8. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008R0479&qid=1672867617695&from=EN>
9. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008R1334&qid=1674300681022&from=EN>
10. <https://moonshineuniversity.com/3-tips-for-storing-your-spirits-at-home/>
11. <https://onthesauceagain.com/2021/01/20/this-is-how-to-store-your-spirits-and-liqueurs-properly/>
12. <https://spiritsbeacon.com/guides/glossary/o/oxidation>
13. <https://www.diffordsguide.com/el-gr/encyclopedia/198/bws/distillation-the-science-of-distillation>
14. <https://www.diffordsguide.com/el-gr/encyclopedia/982/bws/how-to-store-and-how-to-serve-grappa>
15. <https://www.greekgastronomyguide.gr/tsipouro-ethniko-proion/>
16. <http://www.infowine.gr/el/winepedia/spirits/?nid=520>
15. <https://www.insider.com/how-to-store-alcohol-at-home-2019-1>
18. <https://www.seaop.gr/spirits-and-distillates/tsipouro/>
19. <https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/fek%20ouzo%20Limnou%20tsipouro%20Naoussa.pdf>
20. [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/fek%20ouzo%20Samou%20\\_tsipouro%20Hpeirou%20\\_tentoura.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/fek%20ouzo%20Samou%20_tsipouro%20Hpeirou%20_tentoura.pdf)
21. <https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/fek%20tripouro%20mouzaki.pdf>
22. [http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tropfoldtsipmac\\_2\\_12\\_16\\_1.pdf](http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tropfoldtsipmac_2_12_16_1.pdf)
23. [http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_textnikos\\_fakelos\\_tsipouro\\_thessalias\\_27-1-2017.pdf](http://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_textnikos_fakelos_tsipouro_thessalias_27-1-2017.pdf)
24. [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_textnikos\\_fakelos\\_tsipouro-tsikoudia\\_10-10-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_textnikos_fakelos_tsipouro-tsikoudia_10-10-2017.pdf)

25. [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos\\_technikos\\_fakelos\\_tsipouro\\_tyrnabou\\_2-2-2017.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/Tropopoiimenos_technikos_fakelos_tsipouro_tyrnabou_2-2-2017.pdf)
26. [https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tsikoudia%20kritis\\_1.pdf](https://www.seaop.gr/userfiles/ec77a5fd-bb8f-4801-a3e1-a71600b962ea/tsikoudia%20kritis_1.pdf)
27. <https://www.seriousseats.com/cocktail-101-how-long-do-spirits-liqueurs-vermouth-last>
28. <https://www.studysmarter.us/explanations/chemistry/organic-chemistry/oxidation-of-alcohols/>
29. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΕ) 2019/ 787 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ - της 17ης Απριλίου 2019 - για τον ορισμό, την περιγραφή, την παρουσίαση και την επισήμανση των αλκοολούχων ποτών, τη χρήση των ονομασιών των αλκοολούχων ποτών στην παρουσίαση και επισήμανση άλλων τροφίμων, την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων για τα αλκοολούχα ποτά, τη χρήση της αιθυλικής αλκοόλης και των προϊόντων απόσταξης γεωργικής προέλευσης σε ποτά με αλκοόλη, και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 110/ 2008 (europa.eu)

## Επιστημονικά άρθρα:

1. Abbas, O., Pissard, A., Baeten, V., (2020). Near-infrared, mid-infrared, and Raman spectroscopy. Chemical Analysis of Food. Academic Press, pp. 77-134.
2. Amaral, M. M., Yukuhiro, V. Y., Vicentini, R., Peterlevitz, A. C., Da Silva, L. M., Fernandez, P., Zanin, H., (2022). Direct observation of the CO<sub>2</sub> formation and C–H consumption of carbon electrode in an aqueous neutral electrolyte supercapacitor by in-situ FTIR and Raman. Journal of Energy Chemistry (71), 488-496.
3. Andreou, V., Strati, I. F., Fotakis, C., Liouni, M., Zoumpoulakis, P., Sinanoglou, V. J., (2018). Herbal distillates: A new era of grape marc distillates with enriched antioxidant profile. Food Chemistry 253, 171–178.
4. Anjos, O., Caldeira, I. (2013). Application of FTIR-ATR Spectroscopy for the quality control of wine spirits, brandies and grape marc spirits. EUROFOODCHEM XVII, 564-564.
5. Anjos, O., Comesaña, M. M., Caldeira, I., Pedro, S. I., Oller, P. E., Canas, S., (2020). Application of Functional Data Analysis and FTIR-ATR Spectroscopy to Discriminate Wine Spirits Ageing Technologies. Mathematics 8, 896, 1-21.
6. Anjos, O., Santos, A.J.A., Estevinho, L.M., Caldeira, I., (2016). FTIR–ATR spectroscopy applied to quality control of grape-derived spirits. Food Chemistry 205, 28-35.
7. Anli, E.R., Bayram, M., (2010). Traditional Aniseed-Flavored Spirit Drinks. Food Reviews International 26:3, 246-269.
8. Apostolopoulou, A.A., Flouros, A.I., Demertzis, P.G., Akrida-Demertzi, K., (2005). Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates. Food Control 16, 157–164.
9. Arslan, M., Tahir, H. E., Zareef, M., Shi, J., Rakha, A., Bilal, M., Xiaowei, H., Zhihua, L., Xiaobo, Z., (2021). Recent trends in quality control, discrimination and



- authentication of alcoholic beverages using nondestructive instrumental techniques. *Trends in Food Science & Technology* 107, 80-113.
10. Arzberger, U., Lachenmeier, D.W., (2008). Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Multivariate Analysis as a Novel Method for Characterizing Alcoholic Strength, Density, and Total Dry Extract in Spirits and Liqueurs. *Food Anal. Methods* 1, 18–22.
  11. Ballabio, D., Kokkinofta, R., Todeschini, R., Theocharis, C.R., (2007). Characterization of the traditional Cypriot spirit Zivania by means of Counterpropagation Artificial Neural Networks. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 87, 52–58.
  12. Barannik, E. P., Shiryaev, A. A., Hainschwang, T., (2021). Shift of CO<sub>2</sub>-I absorption bands in diamond: A pressure or compositional effect? A FTIR mapping study. *Diamond & Related Materials* (113), 108280, 1-11.
  13. Bauer, R., Nieuwoudt, H., Bauer, F. F., Kossmann, J., Koch, K. R., Esbensen, K. H., (2008). FTIR Spectroscopy for Grape and Wine Analysis. *Analytical Chemistry*. American Chemical Society, p.p. 1371-1379.
  14. Bevin, C. J., Fergusson, A. J., Perry, W. B., Janik, L. J. Cozzolino, D., (2006). Development of a Rapid “Fingerprinting” System for Wine Authenticity by Mid-infrared Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 54, 9713–9718.
  15. Botelho, G., Anjos, O., Estevinho, L. M., Caldeira, I., (2020). Methanol in Grape Derived, Fruit and Honey Spirits: A Critical Review on Source, Quality Control, and Legal Limits. *Processes* 8, 1609.
  16. Buglass, A. J., (2011). Grape and Other Pomace Spirits. *Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects, Volume 1*. John Wiley & Sons, Ltd, p.p. 595-601.
  17. Bunaciu, A. A., Aboul-Enein, H. Y., Hoang, V. D., (2020). Alcoholic drink analysis. *Vibrational Spectroscopy Applications in Biomedical, Pharmaceutical and Food Science*. Elsevier, p.p. 205-224.
  18. Cabaroglu, T., Yilmaztekin, M., (2011). Methanol and Major Volatile Compounds of Turkish Raki and Effect of Distillate Source. *Journal of the Institute of Brewing* 117 (1), 98–105.
  19. Castritius, S., Geier, M., Jochims, G., Stahl, U., Harms, D., (2012). Rapid Determination of the Attenuation Limit of Beer Using Middle Infrared (MIR) Spectroscopy and a Multivariate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (60), 6341–6348.
  20. Cavdaroglu, C., Ozen, B., (2022). Detection of vinegar adulteration with spirit vinegar and acetic acid using UV–visible and Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry* (379), 132150, 1-7.
  21. Clark, J., (2023). *The Oxidation of Alcohols*. LibreTexts Chemistry, 1-3.
  22. Clément A., Panneton, B., Bastien, R., Fernandez, P., (2017). Ice cider fingerprinting using optical spectroscopy and simple laboratory measurements. *Journal of Food Engineering* 204, 55-63.
  23. Cocciardi, R. A., Ismail, A. A., Sedman, J., (2005). Investigation of the Potential Utility of Single-Bounce Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared

- Spectroscopy in the Analysis of Distilled Liquors and Wines. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2803–2809.
24. Coldea, T. E., Socaciu, C., Fetea, F., Ranga, F., Pop, R. M., Florea, M., (2013). Rapid Quantitative Analysis of Ethanol and Prediction of Methanol Content in Traditional Fruit Brandies from Romania, using FTIR Spectroscopy and Chemometrics. *Not Bot Horti Agrobo* 41 (1), 143-149.
  25. Cortés Diéguez, S., Gil De La Pena, M.L., Fernández Gómez, E., (2001). Concentration of Volatiles in Marc Distillates from Galicia According to Storage Conditions of the Grape Pomace. *Chromatographia Supplement Vol.* 53, 406-411.
  26. Cortés, S., Gil, M.L., Fernández, E., (2005). Volatile composition of traditional and industrial Orujo spirits. *Food Control* 16, 383–388.
  27. Cortés, S., Gil, M.L., Fernández, E., (2009). Chemical affinities between the major volatile compounds present in a grape pomace distillate. *J Sci Food Agric* 89, 1221–1226.
  28. Cortés, S., Rodríguez, R., Salgado, J.M., Domínguez, J.M., (2011). Comparative study between Italian and Spanish grape marc spirits in terms of major volatile compounds. *Food Control* 22, 673-680.
  29. Cortés, S., Salgado, J.M., Rodríguez, N., Domínguez, J.M., (2010). The storage of grape marc: Limiting factor in the quality of the distillate. *Food Control* 21, 1545–1549.
  30. Cozzolino, D., Cynkar, W., Shah, N., Smith P., (2011). Feasibility study on the use of attenuated total reflectance mid-infrared for analysis of compositional parameters in wine. *Food Research International* 44,181–186.
  31. Croce, R., Malegori, C., Oliveri, P., Medici, I., Cavaglioni, A., Rossi, C., (2020). Prediction of quality parameters in straw wine by means of FT-IR spectroscopy combined with multivariate data processing. *Food Chemistry* 305, 125512.
  32. Damberg, R.G., Kambouris, A., Francis, I. L., Gishen, M., (2002). Rapid Analysis of Methanol in Grape-Derived Distillation Products Using Near-Infrared Transmission Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 50, 3079–3084.
  33. Debebe, A., Anberbir, A., Redi-Abshiro, M., Chandravanshi, B. S., Asfaw, A., Asfaw, N., Retta, N., (2017). Alcohol Determination in Distilled Alcoholic Beverages by Liquid Phase Fourier Transform Mid-Infrared and Near-Infrared Spectrophotometries. *Food Anal. Methods* 10, 172–179.
  34. Di Egidio, V., Sinelli, N., Giovanelli, G., Moles, A., Casiraghi, E., (2010). NIR and MIR spectroscopy as rapid methods to monitor red wine fermentation. *Eur Food Res Technol* (230), 947–955.
  35. Diamantidou, D., Begou, O., Theodoridis, G., Gika, H., Tsochatzis, E., Kalogiannis, S., Kataiftsi, N., Soufleros, E., Zotou, A., (2019). Development and validation of an ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of phthalate esters in Greek grape marc spirits. *Journal of Chromatography A* 1603, 165-178.
  36. Diéguez, S. C., Ma. Luisa G. de la Pena, Gómez, E. F., (2003). Approaches to Spirit Aroma: Contribution of Some Aromatic Compounds to the Primary Aroma in Samples of Orujo Spirits. *J. Agric. Food Chem.* 51, 7385–7390.

37. Duarte, I. F., Barros, A., Almeida, C., Spraul, M., Gil, A. M., (2004). Multivariate Analysis of NMR and FTIR Data as a Potential Tool for the Quality Control of Beer. *J. Agric. Food Chem.* (52), 1031-1038.
38. Flouros, A.I., Apostolopoulou, A.A, Demertzis, P.G., Akrida-Demertzi, K., (2003). Note: Influence of the Packaging Material on the Major Volatile Compounds of Tsipouro, A Traditional Greek Distillate. *Food Science and Technology International* 9 (5), 371-378.
39. Fontana, A., Rodríguez, I., Cela, R., (2018). Dispersive liquid–liquid microextraction and gas chromatography accurate mass spectrometry for extraction and non-targeted profiling of volatile and semi-volatile compounds in grape marc distillates. *Journal of Chromatography A* 1546, 36-45.
40. Fotakis, C., Christodouleas, D., Kokkotou, K., Zervou, M., Zoumpoulakis, P., Moulos, P., Liouni, M., Calokerinos, A, (2013). NMR metabolite profiling of Greek grape mark spirits. *Food Chemistry* 138, 1837-1846.
41. Fox, G., (2020). The Brewing Industry and the Opportunities for Real-Time Quality Analysis Using Infrared Spectroscopy. *Appl. Sci.* 10, 616.
42. Franca, A. S., Oliveira, L. S., (2011). Potential uses of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in food processing and engineering. *Food Engineering*. Brendan C. Siegler, p.p. 211-257.
43. Friedel, M., Patz, C.-D., Dietrich, H., (2013). Comparison of different measurement techniques and variable selection methods for FT-MIR in wine analysis. *Food Chemistry* (141), 4200-4207.
44. Gallignani, M., Ayala, C., del Rosario Brunetto, M., Burguera, J. L., Burguera, M., (2005). A simple strategy for determining ethanol in all types of alcoholic beverages based on its on-line liquid–liquid extraction with chloroform, using a flow injection system and Fourier transform infrared spectrometric detection in the mid-IR. *Talanta* 68, 470–479.
45. Gallignani, M., del Rosario Brunetto, M., (2004). Infrared detection in flow analysis — developments and trends (review). *Talanta* 64, 1127–1146.
46. Gallignani, M., Garrigues, S., de la Guardia, M., (1994). Derivative Fourier transform infrared spectrometric determination of ethanol in alcoholic beverages. *Analytica Chirnicia Acta* (287), 275-283.
47. García-Martín, S., Herrero, C., Peña, R.M., Barciela, J., (2010). Solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry (HS-SPME-GC–MS) determination of volatile compounds in orujo spirits: Multivariate chemometric characterization. *Food Chemistry* 118, 456–461.
48. Garrigues, J. M., Perez-Ponce, A., Garrigues, S., de la Guardia, M., (1997). Direct determination of ethanol and methanol in liquid samples by means of vapor phase-Fourier transform infrared spectrometry. *Vibrational Spectroscopy* 15, 219–228.
49. Geroyiannaki, M., Komaitis, M. E., Stavrakas, D. E., Polysiou, M., Athanasopoulos, P. E., Spanos, M., (2007). Evaluation of acetaldehyde and methanol in greek traditional alcoholic beverages from varietal fermented grape pomaces (*Vitis vinifera* L.). *Food Control* 18, 988–995.

50. Gishen, M., Cozzolino, D., Damberg, R. G., (2010). The Analysis of Grapes, Wine, and Other Alcoholic Beverages by Infrared Spectroscopy. Applications of Vibrational Spectroscopy in Food Science. Handbook of Vibrational Spectroscopy. Handbook of Vibrational Spectroscopy. John Wiley & Sons, Ltd, p.p. 1-18.
51. Gishen, M., Damberg, R. G., Cozzolino, D., (2005). Grape and wine analysis – enhancing the power of spectroscopy with chemometrics. A review of some applications in the Australian wine industry. Australian Journal of Grape and Wine Research 11, 296–305.
52. Gordon, R., Chapman, J., Power, A., Chandra, S., Roberts, J., Cozzolino, D., (2018). Unfrazzled by Fizziness: Identification of Beers Using Attenuated Total Reflectance Mid-infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. Food Analytical Methods 11, 2360–2367.
53. Haas, J., Mizaikoff, B., (2008). Advances in Mid-Infrared Spectroscopy for Chemical Analysis. Annual Review of Analytical Chemistry 9 (1), 45-68.
54. Jiao, L., Guo, Y., Chen, J., Zhao, X., Dong, D., (2019). Detecting volatile compounds in food by open-path Fourier-transform infrared spectroscopy. Food Research International 119, 968–973.
55. Kadiroğlu, P., (2018). FTIR spectroscopy for prediction of quality parameters and antimicrobial activity of commercial vinegars with chemometrics. J Sci Food Agric (98), 4121–4127.
56. Karoui R., (2018). Spectroscopic Technique: Mid-Infrared (MIR) and Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectroscopies. Modern Techniques for Food Authentication. Academic Press, p.p. 23-50.
57. Kim, D.-Y., Cho, B.-K., Lee, S. H., Kwon, K., Park, E. S., Lee, W.-H., (2016). Application of Fourier transform-mid infrared reflectance spectroscopy for monitoring Korean traditional rice wine ‘Makgeolli’ fermentation. Sensors and Actuators B (230), 753–760.
58. Kokkinakis, M. PhD ERT, Tsakiris, I., Tzatzarakis, M., Vakonaki, E., Alegakis, A., Papachristou, S., Karzi, V., Kokkinaki, E., Goumenou, M., Kallionakis, M., Kalogeraki, A., (2020). Carcinogenic, ethanol, acetaldehyde and noncarcinogenic higher alcohols, esters, and methanol compounds found in traditional alcoholic beverages. A risk assessment approach. Toxicology Reports 7, 1057-1065.
59. Kumar, K., Giehl, A., Patz, C.-D., (2019). Chemometric assisted Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopic analysis of fruit wine samples: Optimizing the initialization and convergence criteria in the non-negative factor analysis algorithm for developing a robust classification model. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 209, 22–31.
60. Laber, H., Schulz, J., Sponholz, W. R., Bremser, W., (1995). Use of a combined GC/FTIR/MS system for the analysis of spirits. Fresenius J Anal Chem (351), 530-535.
61. Lachenmeier, D. W., (2007). Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra. Food Chemistry 101, 825–832.

62. Lachenmeier, D. W., Godelmann, R., Steiner, M., Ansay, B., Weigel, J., Krieg, G., (2010). Research article Rapid and mobile determination of alcoholic strength in wine, beer and spirits using a flow-through infrared sensor. *Chemistry Central Journal* 4:5, 1-10.
63. Lachenmeier, D. W., Richling, E., López, M. G., Frank, W., Schreier, P., (2005). Multivariate Analysis of FTIR and Ion Chromatographic Data for the Quality Control of Tequila. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2151–2157.
64. Lerma-García, M. J., Cortés, V., Talens, P., Barat, J. M., (2018). Variety Discrimination of Fruits, Edible Plants, and Other Foodstuffs and Beverages by Infrared Spectroscopy. *Comprehensive Analytical Chemistry* 80, 127-163.
65. Lin, M., Rasco, B. A., Cavinato, A. G., Al-Holy, M., (2009). Infrared (IR) Spectroscopy—Near-Infrared Spectroscopy and Mid-Infrared Spectroscopy. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*. Academic Press New York, p.p. 119-143.
66. López-Vázquez, C., Bollaín, M. H., Moser, S., Orriols, I., (2010). Characterization and Differentiation of Monovarietal Grape Pomace Distillate from Native Varieties of Galicia. *J. Agric. Food Chem.* 58, 9657–9665.
67. López-Vázquez, C., Bollaín, M.H., Berstsch, K., Orriols, I., (2010). Fast determination of principal volatile compounds in distilled spirits. *Food Control* 21, 1436–1441.
68. Lukić, I., Miličević, B., Tomas, S., Radeka, S., Peršurić, Đ., (2012). Relationship between volatile aroma compounds and sensory quality of fresh grape marc distillates. *J. Inst. Brew.* 118, 285–294.
69. Lukić, I., Tomas, S., Miličević, B., Radeka, S., Peršurić, Đ., (2011). Behaviour of Volatile Compounds During Traditional Alembic Distillation of Fermented Muscat Blanc and Muškata Ruža Porečki Grape Marcs. *Journal of the Institute of Brewing* 117 (3), 440–450.
70. Magdas, D. A., Guyon, F., Feher, I., Pinzaru, S. C., (2018). Wine discrimination based on chemometric analysis of untargeted markers using FT-Raman spectroscopy. *Food Control* 85, 385-391.
71. Mendes, L. S., Oliveira, F. C. C., Suarez, P. A. Z., Rubim, J. C., (2003). Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries. *Analytica Chimica Acta* (493), 219–231.
72. Menevseoglu, A., Aykas, D. P., Hatta-Sakoda, B., Toledo-Herrera, V. H., Rodriguez-Saona, L. E., (2021). Non-Invasive Monitoring of Ethanol and Methanol Levels in Grape-Derived Pisco Distillate by Vibrational Spectroscopy. *Sensors* 21, 6278.
73. Muhlack, R.A., Potumarthi, R., Jeffery, D.W., (2018). Sustainable wineries through waste valorisation: A review of grape marc utilisation for value-added product. *Waste Management* 72, 99-118.
74. Nagarajan, R, Gupta, A., Mehrotra, R., Bajaj, M. M., (2006). Quantitative Analysis of Alcohol, Sugar, and Tartaric Acid in Alcoholic Beverages Using Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, Volume 2006, Article ID 45102, Pages 1–5.

75. Ozturk, B., Yucesoy, D., Ozen, B., (2012). Application of Mid-infrared Spectroscopy for the Measurement of Several Quality Parameters of Alcoholic Beverages, Wine and Raki. *Food Anal. Methods* 5, 1435–1442.
76. Palma, M., Barroso C. G., (2002). Application of FT-IR spectroscopy to the characterisation and classification of wines, brandies and other distilled drinks. *Talanta* 58, 265–271.
77. Paolini, M., Tonidandel, L., Larcher, R., (2022). Development, validation and application of a fast GC-FID method for the analysis of volatile compounds in spirit drinks and wine. *Food Control* 136, 108873.
78. Patz, C.-D., Blicke, A., Ristow, R., Dietrich, H., (2004). Application of FT-MIR spectrometry in wine analysis. *Analytica Chimica Acta* 513, 81–89.
79. Picque, D., Lieben, P., Corrieu, G., Cantagrel, R., Lablanquie, O., Snackers, G., (2006). Discrimination of Cognacs and Other Distilled Drinks by Mid-infrared Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* (54), 5220–5226.
80. Pierna, J. A. F., Manley, M., Dardenne, P., Downey, G., Baeten, V., (2018). Spectroscopic Technique: Fourier Transform (FT) Near-Infrared Spectroscopy (NIR) and Microscopy (NIRM). *Modern Techniques for Food Authentication*. Academic Press, p.p. 103-138.
81. Polshin, E., Aernouts, B., Saeys, W., Delvaux, F., Delvaux, F. R., Saison, D., Hertog, M., Nicolai, B. M., Lammertyn, J., (2011). Beer quality screening by FT-IR spectrometry: Impact of measurement strategies, data pre-processings and variable selection algorithms. *Journal of Food Engineering* 106, 188–198.
82. Porto, C., Longo, M., Sensidoni, A., (1996). Effects of low pressure and a rectification column on the volatile composition of fermented grape distillate. *International Journal of Food Science and Technology* 31, 403–410.
83. Ramasami, P., Jhaumeer-Laulloo, S., Cadet, F., Rondeau, P., Soophul, Y., (2005). Quantification of alcohol in beverages by density and infrared spectroscopy methods. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 56 (3), 177-183.
84. Regmi, U., Palma, M., Barroso, C. G., (2012). Direct determination of organic acids in wine and wine-derived products by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and chemometric techniques. *Analytica Chimica Acta* 732, 137–144.
85. Regmi, U., Rai, K. P., Palma, M., (2012). Determination of Organic Acids in Wine and Spirit Drinks by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy. *J. Food Sci. & Technol. Nepal* (7), 36-43.
86. Rodríguez-Solana, R., Salgado, J. M., Domínguez, J. M., Cortés, S., (2014). Assessment of minerals in aged grape marc distillates by FAAS/FAES and ICP-MS. Characterization and safety evaluation. *Food Control* 35, 49-55.
87. Schiavone, S., Marchionni, B., Bucci, R., Marini, F., Biancolillo, A., (2020). Authentication of Grappa (Italian grape marc spirit) by Mid and Near Infrared spectroscopies coupled with chemometrics. *Vibrational Spectroscopy* 107, 103040.
88. Schulz, H., Baranska, M., (2007). Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* 43, 13–25.

89. Shen, F., Ying, Y., Li, B., Zheng, Y., Hu, J., (2011). Prediction of sugars and acids in Chinese rice wine by mid-infrared spectroscopy. *Food Research International* (44), 1521-1527.
90. Silva, M.L., Macedo, A.C., Malcata, F.X., (2000). Review: Steam distilled spirits from fermented grape pomace. *Food Science and Technology International* 6 (4), 285-300.
91. Silva, M.L., Malcata X.F., (1999). Effects of time of grape pomace fermentation and distillation cuts on the chemical composition of grape marcs. *Z Lebensm Unters Forsch A* 208, 134–143.
92. Silva, M.L., Malcata, F.X., Revel, G., (1996). Volatile Contents of Grape Marcs in Portugal. *Journal of food composition and analysis* 9, 72–80.
93. Silva, S. D., Feliciano, R. P., Boas, L. V., Bronze, M. R., (2014). Application of FTIR-ATR to Moscatel dessert wines for prediction of total phenolic and flavonoid contents and antioxidant capacity. *Food Chemistry* (150), 489–493.
94. Skoog, D. D., Holler, J. F., Crouch, S. R., (2007). Αρχές ενόργανης ανάλυσης, 6η έκδοση. Μετάφραση: Καραγιάννης, Μ. Ι. και Ευσταθίου, Κ. Η., Εκδόσεις: Κωσταράκη, Αθήνα.
95. Soufleros, E. H., Natskoulis, P., Mygdalia, A.S., (2005). Discrimination and risk assessment due to the volatile compounds and the inorganic elements present in the greek marc distillates tsipouro and tsikoudia. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 39, n°1, 31-45.
96. Su, W.-H., Sun, D.-W., (2019). Mid-infrared (MIR) Spectroscopy for Quality Analysis of Liquid Foods. *Food Engineering Reviews* 11, 142–158.
97. Subramanian, A., Rodriguez-Saona, L., (2009). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*. Elsevier, p.p. 145-178.
98. Szymczycha-Madeja, A., Welna, M., Jamroz, P., Lesniewicz, A., Pohl, P., (2015). Advances in assessing the elemental composition of distilled spirits using atomic spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry* 64, 127–135.
99. Tabago, M. K. A. G., Calingacion, M. N., Garcia, J., (2021). Recent advances in NMR-based metabolomics of alcoholic beverages. *Food Chemistry: Molecular Sciences* 2, 100009.
100. Tarantilis, P. A., Troianou, V. E., Pappas, C. S., Kotseridis, Y. S., Polissiou, M. G., (2008). Differentiation of Greek red wines on the basis of grape variety using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry* 111, 192–196.
101. Torrero, J., García, Á., Retuerto, M., Peña, M. A., Rojas, S., (2022). Electrooxidation of ethanol and acetaldehyde in neutral electrolyte, an infrared study. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (908), 115968, 1-8.
102. Tsakiris, A., (2006). Κάνω το δικό μου τσίπουρο και άλλα αλκοολούχα ποτά... . Εκδόσεις: Ψύχαλου.
103. Tsakiris, A., (2007). ΠΟΤΟΓΡΑΦΙΑ πρώτες ύλες & παραγωγή αλκοολούχων ποτών. Εκδόσεις: ΨΥΧΑΛΟΥ.
104. Tsakiris, A., Kallithraka, S., Kourkoutas, Y., (2013). Grape brandy production, composition and sensory evaluation. *J Sci Food Agric* 94, 404–414.

105. Urbano-Cuadrado, M., Luque de Castro, M. D., Pérez-Juan, P. M., García-Olmo, J., Gómez-Nieto, M. A., (2004). Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis in enology Determination or screening of fifteen parameters in different types of wines. *Analytica Chimica Acta* 527, 81–88.
106. Uričková, V., Sádecká, J., (2015). Determination of geographical origin of alcoholic beverages using ultraviolet, visible and infrared spectroscopy: A review. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 148, 131–137.
107. Veale, E. L., Irudayaraj, J., Demirci, A., (2007). An On-Line Approach To Monitor Ethanol Fermentation Using FTIR Spectroscopy. *Biotechnol. Prog.* 23 (2), 494-500.
108. Warren-Vega, W. M., Fonseca-Aguinaga, R., González-Gutiérrez, L. V., Carrasco-Marín, F., Zárate-Guzman, A. I., Romero-Cano, L. A., (2021). Chemical characterization of tequila maturation process and their connection with the physicochemical properties of the cask. *Journal of Food Composition and Analysis* (98), 103804, 1-9.
109. Wu, Z., Xu, E., Long, J., Wang, F., Xu, X., Jin, Z., Jiao, A., (2015). Use of Attenuated Total Reflectance Mid-Infrared Spectroscopy for Rapid Prediction of Amino Acids in Chinese Rice Wine. *Journal of Food Science* 80 (8), C1670-C1679.
110. Wu, Z., Xu, E., Long, J., Zhang, Y., Wang, F., Xu, X., Jin, Z., Jiao, A., (2015). Monitoring of fermentation process parameters of Chinese rice wine using attenuated total reflectance mid-infrared spectroscopy. *Food Control* 50, 405-412.
111. Xiong, A., Zhao, K., Hu, Y., Yang, G., Kuang, B., Xiong, X., Yang, Z., Yu, Y., Zheng, Q., (2020). Influence of Electrochemical Oxidation on the Maturation Process of the Distilled Spirit. *ACS Omega* (5), 18349-18355.
112. Yadav, P., K., Sharma, R. M., (2019). Classification of illicit liquors based on their geographic origin using Attenuated total reflectance (ATR) – Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and chemometrics. *Forensic Science International* 295, e1–e5.
113. Yucesoy, D., Ozen, B., (2013). Authentication of a Turkish traditional aniseed flavoured distilled spirit, raki. *Food Chemistry* 141, 1461-1465.
114. Zocca, F., Lomolino, G., Spettoli, P., Lante, A., (2008). A Study on the Relationship Between the Volatile Composition of Moscato and Prosecco Grappa and Enzymatic Activities Involved in its Production. *Journal of the Institute of Brewing* 114 (3), 262–269.

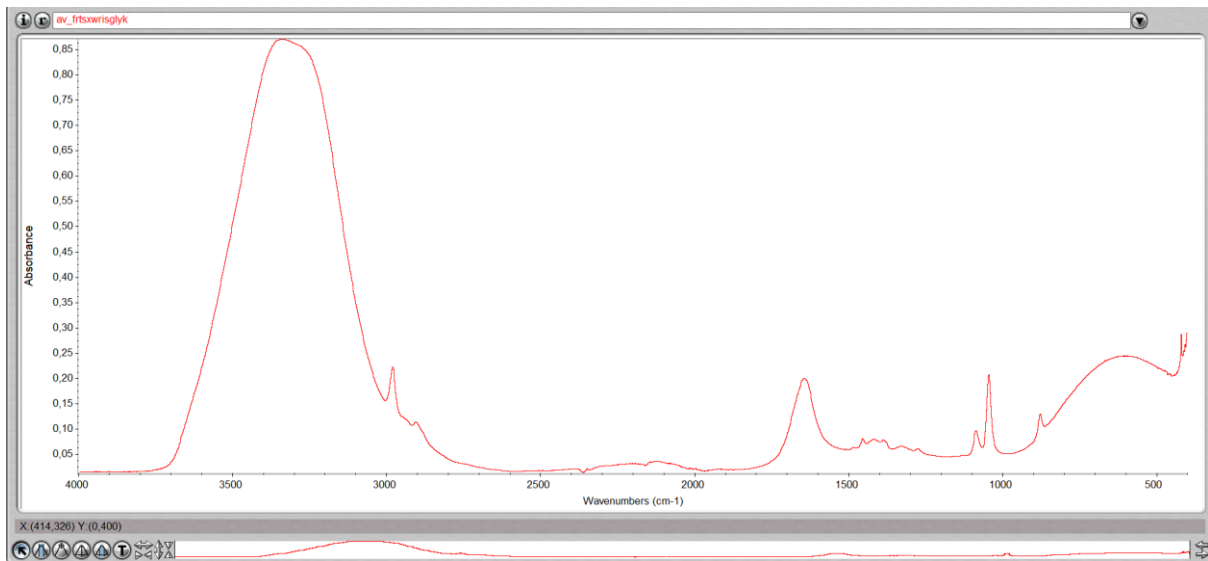
## **Συνέδρια:**

1. Petrov, P., (2020). Application of chemometric methods coupled with infrared spectroscopy for determination of ethanol in presence of methanol in aqueous solutions. Presented at 59th Annual Scientific Conference, University of Ruse and Union of Scientists, Bulgaria, 180-185.

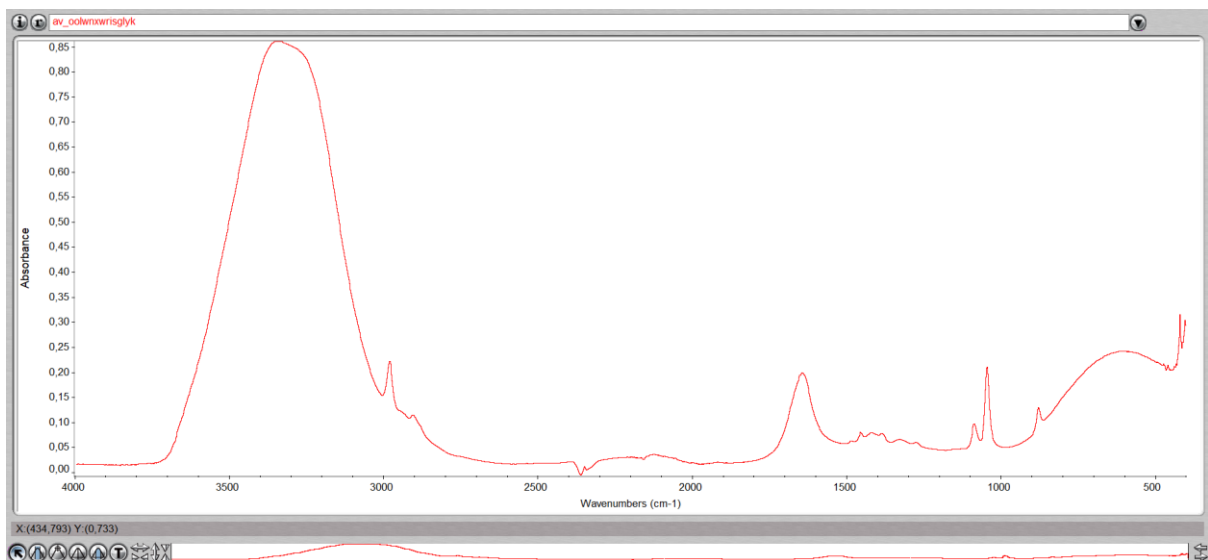


# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

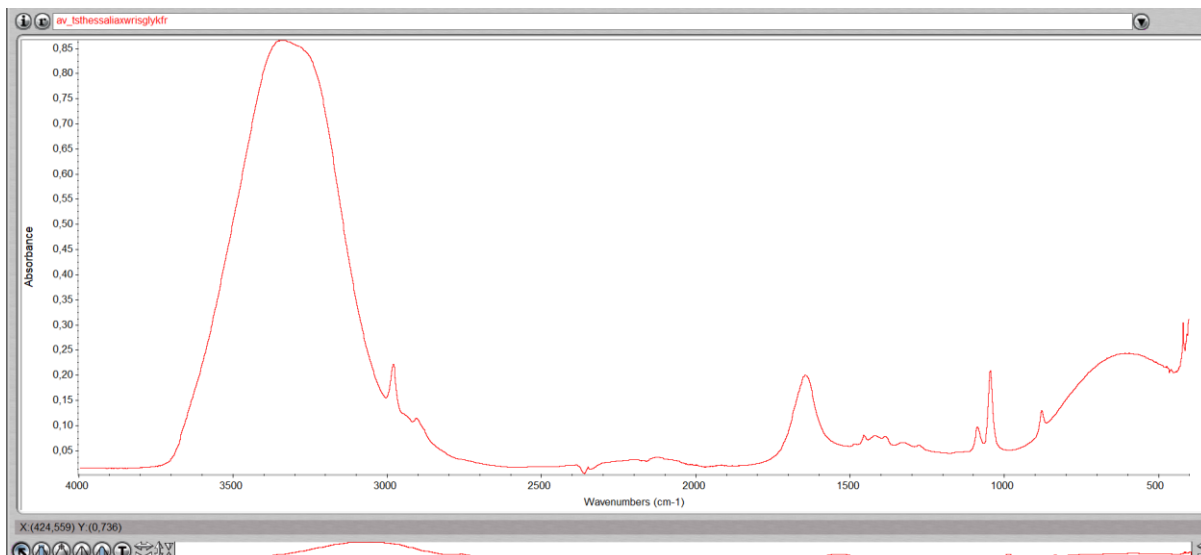
## Παράρτημα Α: Μέσα φάσματα (averages)



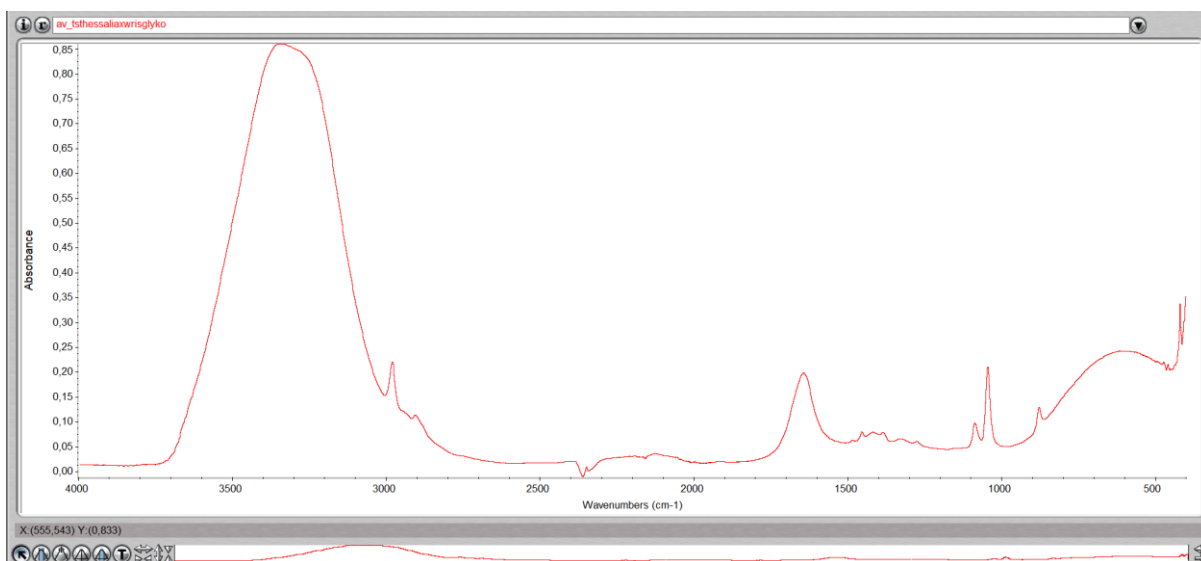
Εικόνα 33: Μέσο φάσμα (average) των φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATRBEL, ATRDAR, ATRDEK, ATRKOST, ATRTAPOS, ATRTBAM, ATRTHAR, ATRTMYTH, ATRTSTEF, ATRTTYES, ATRTTTIL και ATRTTYR



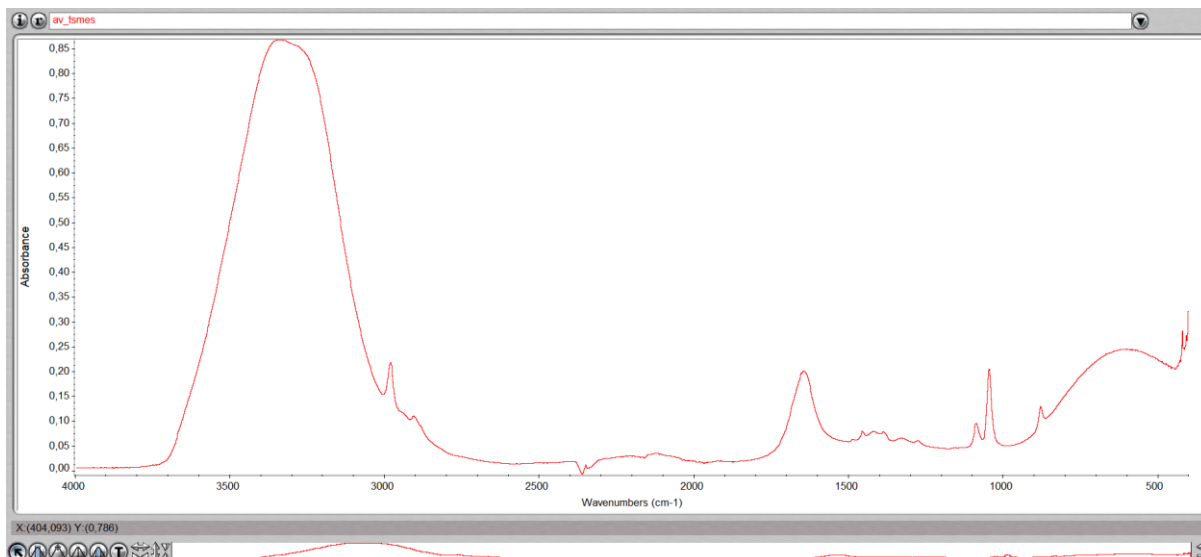
Εικόνα 34: Μέσο φάσμα (average) των οξειδωμένων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATROARXVRIS, ATRODEK, ATROINOT, ATROTROM, ATROTSIL και ATROTSIPXYMA.



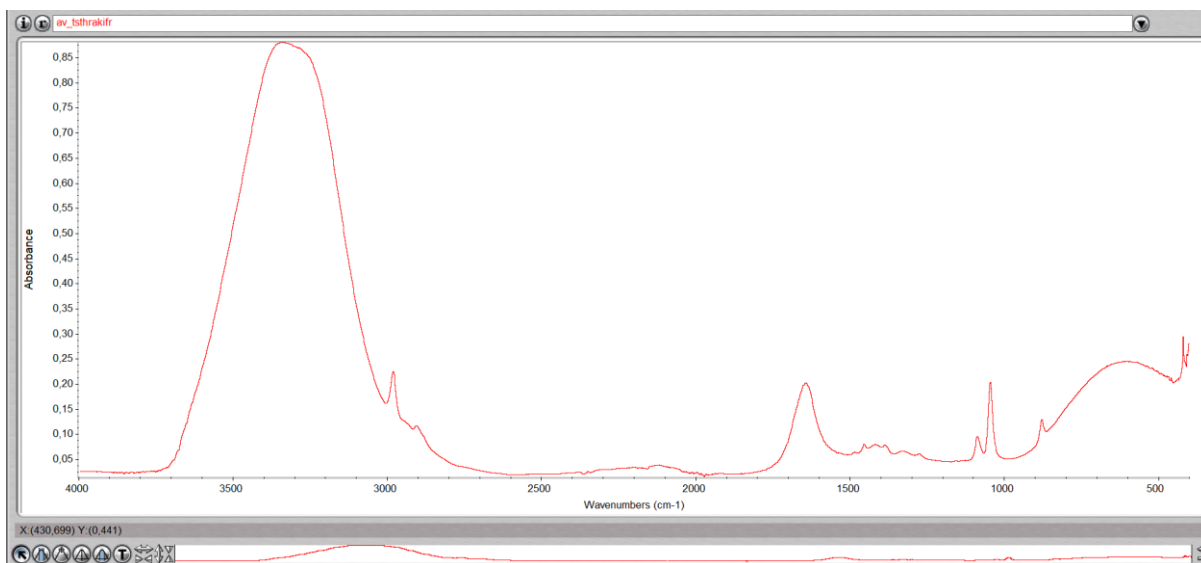
Εικόνα 35: Μέσο φάσμα (average) των φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Θεσσαλίας χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATRDEK, ATRTAPOS, ATRTTHEΣ, ATRTTΣIL και ATRTTYR



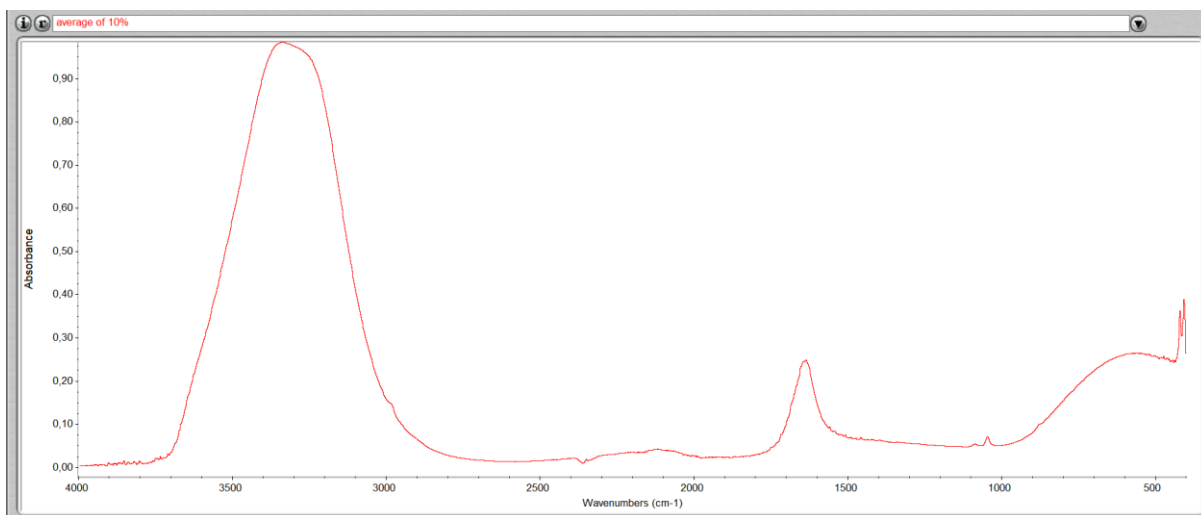
Εικόνα 36: Μέσο φάσμα (average) των οξειδωμένων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Θεσσαλίας χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATROARXVRIS, ATRODEK και ATROTSIL



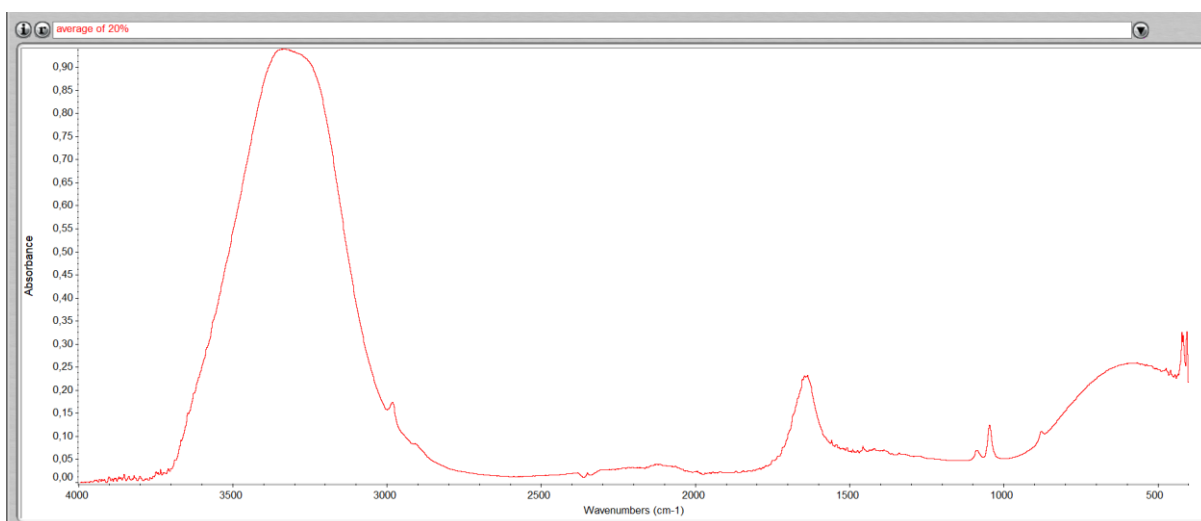
Εικόνα 37: Μέσο φάσμα (average) των φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Μεσσηνίας χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATRKOST, ATRTSTEF και ATRDAR



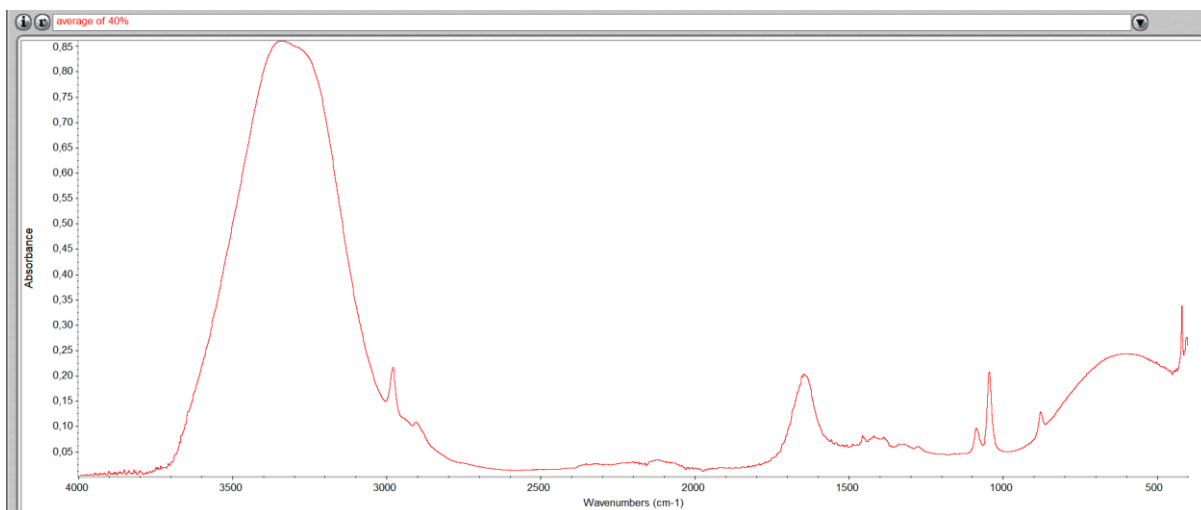
Εικόνα 38: Μέσο φάσμα (average) των φρέσκων αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής Μεσσηνίας χωρίς γλυκάνισο που έχει προκύψει από τα δείγματα: ATRBEL και ATRTMΥTH



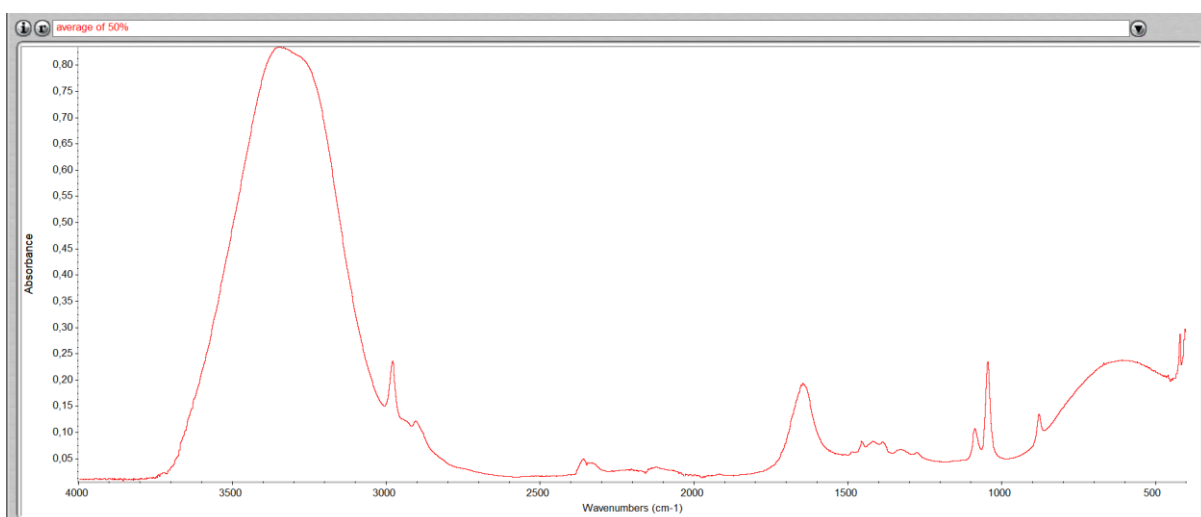
Εικόνα 39: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 10% v/v



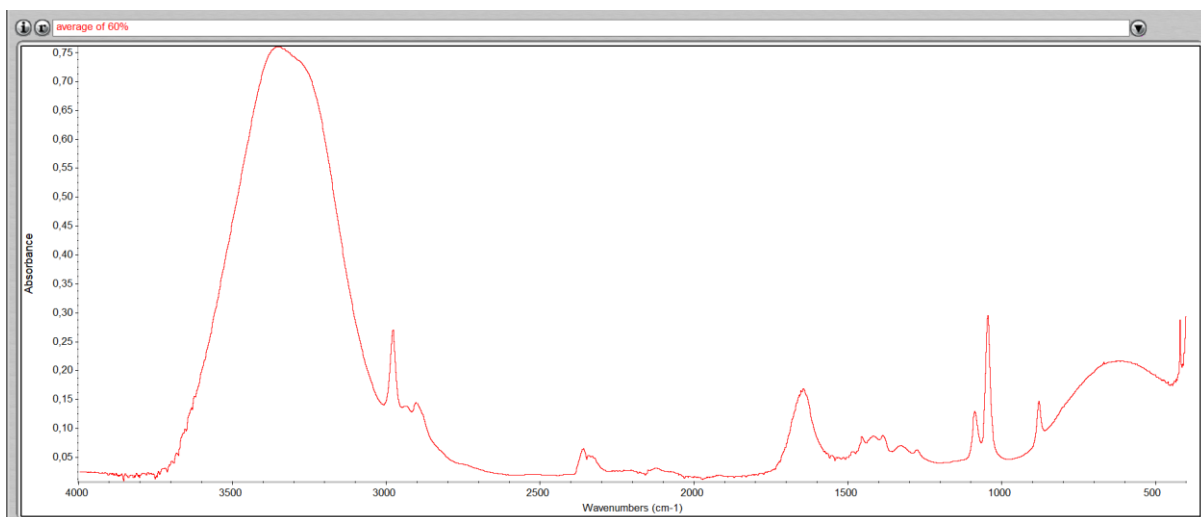
Εικόνα 40: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 20% v/v



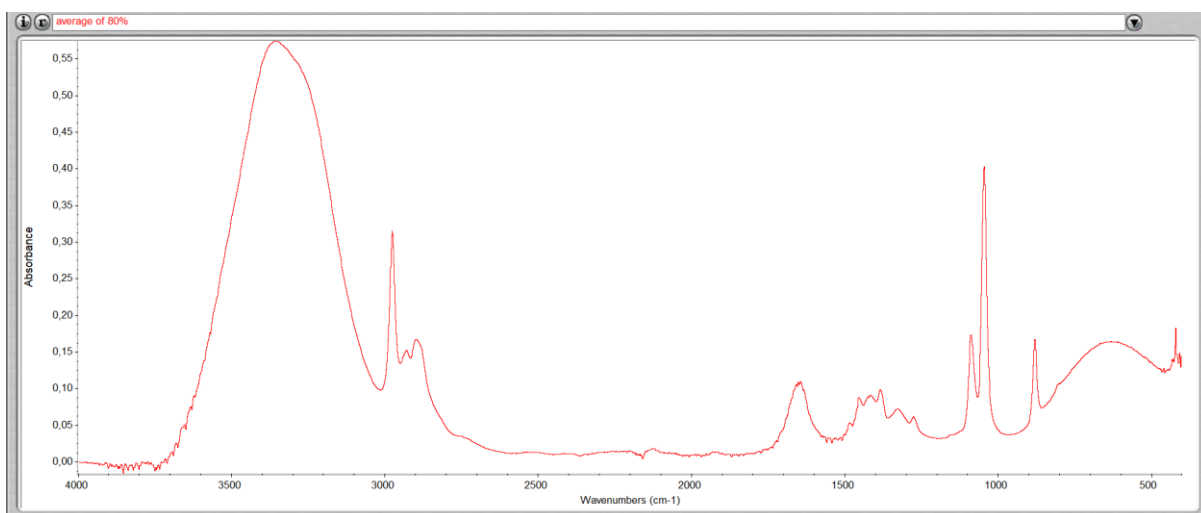
Εικόνα 41: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 40% v/v



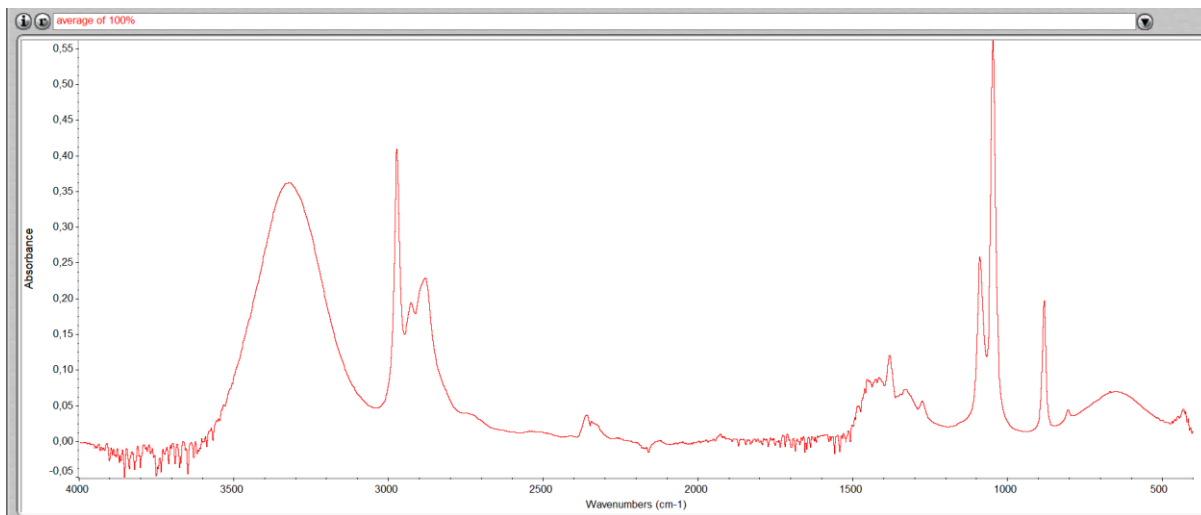
Εικόνα 42: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 50% v/v



Εικόνα 43: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 60% v/v



Εικόνα 44: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 80% v/v



Εικόνα 45: Μέσο φάσμα (average) των τριών επαναλήψεων μέτρησης διαλύματος αλκοόλης 99,8% v/v