



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

ΤΙΤΛΟΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

« Τεχνητή παλαίωση Ζιβανίας με χρήση παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων »

Πτυχιακή εργασία της Συμεού Νίκη και του Τσουκκαλλά

Γιώργου

Επιβλέπων καθηγητής: Ντουρτόγλου Γεώργιος

Αθήνα, Ιούλιος 2023



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

BACHELOR THESIS TITLE

«Artificial aging of Zivania using pulsed electric fields»

Bachelor thesis of Symeou Niki and Tsoukkallas Giorgos

Supervising teacher: Ntourtoglou Georgios

Athens, July 2023



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

ΔΗΛΩΣΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Οι υπογράφωντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη διπλωματική εργασία
μετίτλο:
« Τεχνητή παλαίωση Ζιβανίας με χρήση παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων»
Και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

Ντουρτόγλου Γεώργιος	
Χατζηλαζάρου Αρχοντούλα	
Τσάπου Ευαγγελία Αναστασία	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι κάτωθι υπογράφωντες Συμεού Νίκη του Γεωργίου με αριθμό μητρώου 161117 και Τσουκκαλλάς Γιώργος του Πέτρου με αριθμό μητρώου 161120 φοιτητές του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών, δηλώνουμε υπεύθυνα ότι « Είμαστε οι συγγραφείς αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχαμε για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες κάναμε 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 βεβαιώνουμε ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμάς αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν ιδιοκτησίας τόσο δικής μας , όσο και του Ιδρύματος.

Πρόσβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μας ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μας».

Οι Δηλούντες
Συμεού Νίκη & Τσουκκαλλάς Γιώργος.



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παλαίωση στα ποτά προσδίδει ένα ιδιαίτερο χαρακτήρα, και αναλόγως των διαδικασιών προς την υλοποίηση της, το απόσταγμα αποκτά την δική του προσωπικότητα. Λόγω της ιδιαιτερότητας των παλαιωμένων αποσταγμάτων, υπάρχουν φανατικοί υποστηρικτές της συγκεκριμένης κατηγορίας ποτών. Αξίζει να σημειωθεί πως η παλαίωση είναι ικανή να βελτιώσει τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά, χωρίς όμως αυτό να αποτελεί κάτι δεδομένο. Όλα εξαρτώνται από το απόσταγμα, το είδος παλαίωσης και φυσικά από τις γνώσεις και τις ικανότητες των ατόμων που πραγματοποιούν την διαδικασία.

Ιστορικά φαίνεται η παλαίωση ποτών να ξεκίνησε χωρίς να ήταν αυτοσκοπός. Παλαιότερα για να ταξιδέψουν οι άνθρωποι από χώρα σε χώρα, από ήπειρο σε ήπειρο, ήταν κάτι που απαιτούσε μήνες, ακόμα και χρόνια. Έτσι τα βαρέλια ήταν ένα μέσον που πρωτίστως χρησιμοποιήθηκε για τη μεταφορά των εμπορευμάτων. Οι διαφορές που παρατηρούσαν στα αποστάγματα κατά την διάρκεια όσο και μετά το τέλος των ταξιδιών τους ήταν ευδιάκριτες. Υπήρχαν ποικίλες παραλλαγές ως προς το χρώμα, την οσμή και την γεύση.

Παρατηρείται, επίσης, πως τα παλαιωμένα οινοπνευματώδη τείνουν να έχουν μια αρκετά υψηλότερη τιμή ως προς την αγορά, συγκριτικά με τα αλκοολούχα ποτά που δεν έχουν υποστεί παλαίωση. Αυτό είναι κάτι που πολλές φορές κάνει τους καταναλωτές να αναρωτιούνται αν πραγματικά ένα ποτό αυτής της κατηγορίας αξίζει αυτό το ποσό. Ένα απόσταγμα που προορίζεται για παλαίωση σε αντίθεση με ένα ποτό ταχείας κατανάλωσης έχει σαφώς μεγαλύτερο κόστος παραγωγής. Επίσης τα έσοδα και το κέρδος που θα εισπράξει ο παραγωγός θα αποκτηθούν αφού παλαιωθεί και αφού βγει στην αγορά. Το αυξημένο κόστος παραγωγής και η καθυστέρηση της είσπραξης εσόδων δικαιολογεί την αύξηση του αντίτιμου για την αγορά ενός παλαιωμένου αποστάγματος.

Ένα από τα ερωτήματα που απασχολεί πολλούς παραγωγούς και βιομηχανίες ποτών, είναι αν θα μπορούσε να υπάρξει κάποιος τρόπος παλαίωσης, χωρίς να χρειάζεται τόσο πολύς χρόνος και τόσο μεγάλο κόστος παραγωγής. Δηλαδή αν θα μπορούσε να αναπτυχθεί κάποια νέα τεχνική που θα προσέφερε πανομοιότυπα αποτελέσματα με αυτά της παραδοσιακής παλαίωσης. Έτσι τα τελευταία χρόνια, γίνεται μια προσπάθεια ώστε να επιτευχθεί αύξηση της παραγωγικότητας και της ταχύτητας για την δημιουργία αποσταγμάτων που προορίζονται για παλαίωση. Σε αυτήν την προσπάθεια έχουν συνεισφέρει διάφοροι τρόποι “τεχνητής” παλαίωσης όπως, υψηλές θερμοκρασίες, υψηλές πιέσεις, χρήση παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων, τσιπς βελανιδιάς.

Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε εξετάστηκαν δύο τρόποι παλαίωσης ζιβανίας. Ο πρώτος είναι παλαίωση ζιβανίας χρησιμοποιώντας τσιπς βελανιδιάς, και ο δεύτερος με τσιπς βελανιδιάς σε συνδυασμό με την εφαρμογή παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων. Μετά την ολοκλήρωση των δύο διαδικασιών, συγκρίθηκαν τα δύο δείγματα μεταξύ τους, ώστε να εντοπισθούν οι ομοιότητες αλλά και τις διαφορές τους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η εφαρμογή παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων οδήγησε σε σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων ζιβανίας σε βανιλίνη, συριγγαλδεύδη και φουρφουράλη.

Λέξεις κλειδιά: ζιβανία, παλαίωση, τσιπς βελανιδιάς, παλλόμενα ηλεκτρικά πεδία

ABSTRACT

Aging gives the drinks a unique character, and depending on the techniques used to implement it, the spirit acquires its own individuality. Due to the peculiarity of the aged drink, there are many fanatic supporters of this beverage category. It is worth noting that aging is capable of improving its organoleptic characteristics, however, this is not a given. Everything depends on the distillate, the type of aging and certainly on the knowledge and skills of the people who carry out the procedure.

Historically, it seems that the aging of drinks started without being an end in itself. In the earlier years, for people to travel from country to country, from continent to continent, took them months, even years. Thus, barrels became a method that was primarily used in order to transport the goods. The differences they observed in the distillates during and after their journeys, were very distinctive; there were several variations in color, smell, and taste.

It is also observed that aged spirits tend to have a considerably higher market price, in comparison to spirits which have not undergone a process such as aging. Hence, this is something that often makes consumers wonder if a drink of this category really deserves this amount. A distillate intended for aging in contrast to a fast-drinking drink has undoubtedly a higher production cost. Additionally, the revenue and the profit that the producer will collect, will be obtained after the aging of the spirit and after it becomes available on the market. The increased cost of production and the delay in revenue collection justifies the increase in the purchase price of an aged spirit.

One of the questions that concerns many producers and beverage industries is whether there could be some way of aging, without needing so much time and so much production cost. That is, if some new technique could be developed that would offer identical results to those of traditional aging. Thus, in recent years, an effort is being made in order to increase the productivity and speed to create spirits intended for aging. Several ways of 'artificial' aging have contributed to this effort, such as high temperatures, high pressures, use of pulsating electric fields, oak chips etc.

During the experiment that was carried out about Zivania, two ways of aging zivania were examined. The first is aging Zivania by using oak chips, and the second using a combination of oak chips and the application of pulsed electric fields. After the completion of the two procedures, the two samples were compared to each other, in order to identify their

similarities as well as their differences. According to the results, the application of pulsating

electric fields led to a significant increase in vanillin, syringaldehyde and furfural content of the zivania samples.

Keywords: zivania, aging, oak chips, pulsed electric fields

Πίνακας περιεχομένων

ΔΗΛΩΣΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
ABSTRACT	vii
Πίνακας περιεχομένων	
ix Κατάλογος Πινάκων	
xi Κατάλογος Σχημάτων	xii
Κατάλογος εικόνων	xii
Εισαγωγή	
1	
Κεφάλαιο 1: Ζιβανία	3
1. Ορισμός - Νομοθεσία	3
2. Παράγοντες που επηρεάζουν τον χαρακτήρα της ζιβανίας	6
3. Μέθοδος παρασκευής ζιβανίας	
7 Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι Παλαίωσης	11
2.1 Εισαγωγικά στοιχεία	11
2. Παλαίωση σε δρύινο βαρέλι	11
2.1. Βελανιδιά (δρυς)	11
2.2. Συνθήκες παλαίωσης στο βαρέλι	17
2.3. Εκχύλιση συστατικών από το ξύλο στο ποτό προς παλαίωση	17
3. Τσιπς βελανιδιάς	23
4. Τεχνική παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων	25
4.1. Αρχή τεχνικής παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων	25
4.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα του ref	26
4.3. Περιγραφή συστήματος επεξεργασίας του ref	27
4.4. Εφαρμογή ref στην παλαίωση αποσταγμάτων	28
4.5. Περιγραφή συστήματος επεξεργασίας ref της πειραματικής διαδικασίας	29

1. Σκοπός πειράματος	32
2. Πειραματική πορεία	32
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ	37
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	41
Βιβλιογραφία	43

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά Ζιβανίας σύμφωνα με την κυπριακή νομοθεσία.....	5
Πίνακας 2: Μέγιστες συγκεντρώσεις ορισμένων φαινολικών ουσιών στο ξύλο δρυός	23
Πίνακας 3: Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία εκχύλισης.....	32
Πίνακας 4: Υλικά για την μέτρηση των δειγμάτων στον αέριο χρωματογράφο.....	34
Πίνακας 5: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα	39
Πίνακας 6: Εκατοστιαία (%) αύξηση της συγκέντρωσης των ουσιών με την εφαρμογή ref	39

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Χημικές δομές ελλαγιταννινών. (1-8): C-γλυκοσιδικές ελλαγιταννίνες που βρέθηκαν στο είδος <i>Quercus</i> (9-13) δομές του παραγώγου βεσκαλαγίνης (vescalagin) (14): προϊόν οξείδωση.....	18
Σχήμα 2: Χημική δομή λιγνίνης.....	19
Σχήμα 3: Χημικές δομές γουαϊακόλης και 4-μεθυλο-γουαϊακόλης.....	19
Σχήμα 4: Χημικές δομές των cis-μεθυλο-οκταλακτόνη και trans-μεθυλο-οκταλακτόνη.....	20
Σχήμα 5: Χημική δομή βανιλίνης.....	20
Σχήμα 6: Χημικός τύπος ευγενόλης.....	21
Σχήμα 7: Χημικός τύπος φουρφουράλης (αριστερά) και 5-υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη (δεξιά).....	22
Σχήμα 8: Χημική δομή συριγγαλδεύδη.....	22
Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροδιάτρησης.....	25
Σχήμα 10: Κυριότερα μέρη ενός συστήματος ref.....	28
Σχήμα 11: Απεικόνιση της διαδικασίας εκχύλισης, υγρού-υγρού στο ποτήρι ζέσεως.....	35
Σχήμα 12: Απεικόνιση της διαδικασίας εκχύλισης στη διαχωριστική χοάνη.....	36
Σχήμα 13: Γράφημα συγκεντρώσεων βανιλίνης ανά δείγμα.....	37
Σχήμα 14: Γράφημα συγκεντρώσεων συριγγαλδεύδης ανά δείγμα.....	38
Σχήμα 15: Γράφημα συγκεντρώσεων φουρφουράλης ανά δείγμα.....	38

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Παραδοσιακή αποστακτική συσκευή για την παραγωγή της ζιβανία. Έκθεμα του Μουσείου Οίνου στην Κύπρο.....	9
Εικόνα 2: Παραδοσιακό αλκοολόμετρο ή γραδόμετρο από το Μουσείο Κυπριακής Υπαίθρου. Αριστερά είναι λαιμός κολοκυθιού στον οποίο τοποθετούσαν τη ζιβανία ώστε να μετρήσουν τον κτηθή αλκοολικό τίτλο.....	10
Εικόνα 3: Σύστημα επεξεργασίας ref της πειραματικής διαδικασίας.....	30
Εικόνα 4: Κυψελίδα ref πειραματικής διαδικασίας.....	31

Εισαγωγή

Αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη και η σύγκριση δύο καινοτόμων μεθόδων παλαίωσης αλκοολούχων ποτών: της χρήσης ψημένων τσιπς βελανιδιάς στο απόσταγμα και του συνδυασμού ψημένων τσιπς βελανιδιάς με εφαρμογή παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Σκοπός είναι να αξιολογηθεί η επίδραση της εφαρμογής παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου στη διαδικασία εκχύλισης ενώσεων από τα τσιπς βελανιδιάς στα αποστάγματα. Εξετάζεται αν και πόσο επηρεάζεται η αποτελεσματικότητα και ο χρόνος της διαδικασίας εκχύλισης.

Το αλκοολούχο ποτό που επιλέχθηκε για τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας είναι η ζιβανία, ένα παραδοσιακό απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής της Κύπρου. Σχηματίστηκαν 4 δείγματα ζιβανίας ίσου όγκου, στα οποία προστέθηκαν ψημένα τσιπς βελανιδιάς ίσης ποσότητας. Σε δύο δείγματα εφαρμόστηκε παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο ενώ τα υπόλοιπα δύο δείγματα χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα ελέγχου. Στο ένα δείγμα, η εφαρμογή του παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου έγινε την 1^η και 8^η ημέρα. Στη συνέχεια, το δείγμα αυτό καθώς και ένα από τα δείγματα ελέγχου, διαχωρίστηκαν από τα τσιπς βελανιδιάς και οδηγήθηκαν στην κατάψυξη. Η διαδικασία επαναλήφθηκε την 1^η και 15^η ημέρα για τα υπόλοιπα δύο δείγματα. Τα δείγματα ζιβανίας οδηγήθηκαν τελικά σε αέρια χρωματογραφία ώστε να προσδιοριστούν οι κυριότερες ουσίες που εκχυλίστηκαν από τα τσιπς βελανιδιάς στη ζιβανία σε κάθε περίπτωση. Αναμένεται ταχύτερη εκχύλιση κατά την εφαρμογή του παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Η εργασία αποτελείται από τρία κεφάλαια.

Στο πρώτο κεφάλαιο δίνονται ορισμένες πληροφορίες που αφορούν το νομοθετικό πλαίσιο που σχετίζεται με την ζιβανία. Επίσης, δίνονται ορισμένα στοιχεία που αφορούν τη διαδικασία παρασκευής της.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, γίνεται μία αναφορά στον παραδοσιακό τρόπο παλαίωσης των αποσταγμάτων σε δρύινα βαρέλια, στην νεότερη μέθοδο με χρήση τσιπς βελανιδιάς και στη τεχνική παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων. Εξηγείται ότι πρόκειται για μία αποτελεσματική μέθοδος που στοχεύει στη βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των αποσταγμάτων, αλλά είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα. Κατά το χρονικό διάστημα που το απόσταγμα παραμένει σε επαφή με το ξύλο δρυός εκχυλίζονται συστατικά από τη δρυ στο ποτό, όπως οι ελλαγιταννίνες, η γουαϊακόλη, οι λακτόνες, η βανιλίνη, η φουρφουράλη. Αναζητούνται

καινοτόμες τεχνικές που θα μειώσουν τον χρόνο εκχύλισης και το οικονομικό κόστος που

απαιτείται για την παλαίωση των αποσταγμάτων, όπως τα τσιπς βελανιδιάς ή τα τσιπς βελανιδιάς σε συνδυασμό με τα παλλόμενα ηλεκτρικά πεδία.

Το τρίτο κεφάλαιο περιλαμβάνει το σκοπό και την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, τα αποτελέσματα και τον σχολιασμό τους.

Κεφάλαιο 1: Ζιβανία

1. Ορισμός - Νομοθεσία

Η ζιβανία ή η ζιβάνα ή η τζιβανία είναι ένα παραδοσιακό Κυπριακό αλκοολούχο ποτό, το οποίο χαρακτηρίζεται ως πρεσβευτής του νησιού. Η παραγωγή Ζιβανίας στο νησί χρονολογείται από το τέλος του 14ου αιώνα. Κατά την περίοδο της Ενετοκρατίας (1489 – 1571μ.Χ.), οι αμπελουργοί της Κύπρου δανείζονται τεχνικές και στοιχεία από τους Βενετούς αλχημιστές που βρίσκονται στο νησί. Είναι η περίοδος όπου τα ζίβανα (υπολείμματα οινοποίησης - στέμφυλα) τοποθετούνται σε άμβυκες και ξεκινάει η παραγωγή της ζιβανίας. Η παρασκευή του συγκεκριμένου οινοπνευματώδους ποτού γίνεται μέχρι και σήμερα με τις ίδιες μεθόδους και συνταγές που χρησιμοποιούσαν οι παλαιότεροι. Είναι το πιο δημοφιλές απόσταγμα του νησιού, ενώ έχει μεγάλη αναγνωρισιμότητα και στην Ευρώπη.

Ως ζιβανία ορίζουμε το προϊόν απόσταξης των στέμφυλων το οποίο λαμβάνεται με απευθείας απλή απόσταξη. Η κυπριακή νομοθεσία επιτρέπει και την χρήση κρασιού ως προς απόσταξη, παρόλο που αυτή είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται σπάνια και δεν αποτελεί την παραδοσιακή μέθοδο.

Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, ένα ποτό για να μπορεί να ονομαστεί ζιβανία οφείλει να έχει παραχθεί αποκλειστικά στην Κύπρο και από τις ποικιλίες Ξυνιστέρι, Οφθαλμών και Μαραθεύτικο. Η ζιβανία έχει αντίστοιχο τρόπο παραγωγής όπως το ελληνικό τσίπουρο που παράγεται στη Θεσσαλία ή η τσικουδιά στην Κρήτη ή το arak στην Αίγυπτο και τη Συρία. Παρόλα αυτά στο κυπριακό απόσταγμα απαγορεύεται να πραγματοποιηθεί αρωματισμός, όπως για παράδειγμα με μάραθο ή γλυκάνισο τα οποία προστίθενται στο ελληνικό τσίπουρο από κάποιους παραγωγούς. Η ζιβανία διαφοροποιείται επίσης και από άλλα αποστάγματα της κατηγορίας της όπως τα γαλλικά maques, το ισπανικό oujjo, τα ιταλικά grappaκ.α. Σημαντικό ρόλο σε αυτήν την διαφορά του κυπριακού ποτού με τα άλλα ομοειδή είναι τα ποσοστά χαλκού, μαγνησίου και ψευδάργυρου τα οποία είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με τον κυπριακό εδαφικό χαρακτήρα.

Σύμφωνα με τον νόμο περί ρυθμίσεως της Βιομηχανίας Αμπελουργικών Προϊόντων (Ελεγχος Ζιβανίας) Κανονισμοί του 2000, η περιεκτικότητά της ζιβανίας σε αιθανόλη ορίζεται ότι πρέπει να κυμαίνεται από 43-52% Vol, ενώ για τη μεθανόλη τα ανώτερα όρια ορίζονται «μεθανόλη 200g/hl αλκοόλης 100%vol» (Κ.Δ.Π. 83/2000). Αυτή τη περίοδο ισχύουν οι «Περί ρυθμίσεως και Ελέγχου της Βιομηχανίας Αμπελουργικών Προϊόντων (Ελεγχος

Ζιβανίας) Κανονισμοί του 1998» με βάση τους οποίους δίνονται οι πιο κάτω ορισμοί (Κ.Δ.Π. 263/98):

- «αμπελοοινικό απόσταγμα» σημαίνει αλκοολούχο ποτό το οποίο προκύπτει από την πρωταρχική απόσταξη σε απλό άμβυκα οίνου, ζυμώμενων σταφυλιών ή σταφίδας ή οποιωνδήποτε υπολειμμάτων αυτών.
- «στέμφυλα σταφυλής» είναι το υπόλειμμα από την πίεση νωπών σταφυλιών, είτε έχει υποστεί ζύμωση είτε όχι, όπως καθορίζεται στους Περί Ρυθμίσεως και Ελέγχου της Βιομηχανίας Αμπελουργικών Προϊόντων (Καθορισμός και Έλεγχος Οίνων) Κανονισμούς του 1973.
- «απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής» σημαίνει το προϊόν που λαμβάνεται με απευθείας απλή απόσταξη στέμφυλων σταφυλιών, μετά ή άνευ υγιούς οινολάσπης, με αλκοολικό τίτλο από 43% Vol μέχρι 52% Vol στους 20°C, έχει δε μέγιστη περιεκτικότητα σε μεθανόλη 200 gr/hL αλκοόλης 100% Vol και συνολική περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες, εκτός μεθυλικής και αιθυλικής αλκοόλης, ανώτερη των 140 gr/hL αλκοόλης 100% Vol.
- «Ζιβανία» καλείται το απόσταγμα στεμφύλων που πληροί τους όρους των Περί ρυθμίσεως και Ελέγχου της Βιομηχανίας Αμπελουργικών Προϊόντων (Έλεγχος Ζιβανίας) Κανονισμών του 1998 και του οποίου η ποιότητα είναι σύμφωνη με τον περί Τροφίμων (Έλεγχος και Πώληση) Νόμο και έχει αλκοολικό τίτλο όχι μικρότερο των 43% Vol και μέγιστη περιεκτικότητα σε μεθανόλη 200 gr/hL αλκοόλης 100% Vol και περιλαμβάνει τις ονομασίες «Τζιβανία» και «Ζιβάνα».
- «Νόμος» σημαίνει τους περί Ρυθμίσεως και Ελέγχου της Βιομηχανίας Αμπελουργικών Προϊόντων Νόμους και περιλαμβάνει οποιοδήποτε νόμο τους αντικαθιστά ή τους τροποποιεί

Στον παρακάτω πίνακα 1, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά που πρέπει να φέρει ένα απόσταγμα στεμφύλων ώστε να μπορεί να φέρει την ονομασία Ζιβανία σύμφωνα με την κυπριακή νομοθεσία (Κ.Δ.Π. 263/98)

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά Ζιβανίας σύμφωνα με την κυπριακή νομοθεσία

Συστατικό	Επιτρεπόμενα όρια
Αλκοόλη (% vol)	43 -56
Μεθανόλη (g/hl αλκοόλης 100% vol)	Μέγιστη τιμή: 200 g/hl
Ανώτερες αλκοόλες (g/hl αλκοόλης 100%vol)	180-600
Εστέρες (g/hl αλκοόλης 100% vol)	50-250
Αλδεΐδες (g/hl αλκοόλης 100% vol)	3-50
Χαλκός (mg/l)	Μέγιστη τιμή: 7,0
Σίδηρος (mg/l)	Μέγιστη τιμή : 3,0

Πηγή: Κ.Δ.Π. 263/98

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που αναφέρονται στον τεχνικό φάκελο της ζιβανίας για τα Καταχωρισμένα Αμπελοοινικά Προϊόντα και Αλκοολούχα Ποτά (ΠΟΠ, ΠΠΕ, ΓΕ) είναι:

- Οπτικά, πρόκειται για ένα διαυγές υγρό
- Έχει ισχυρή αρωματική ένταση και παρουσιάζει οσμή υπερώριμου σταφυλιού, σταφίδας και μπαχαρικών
- Η αίσθηση που αφήνει στο στόμα είναι θερμή, πλούσια και λιπαρή λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε αιθυλική αλκοόλη. Η παρουσία εστέρων, ανώτερων αλκοολών και αλδευδών, όπως είναι η φουρφουράλη αφήνει μία έντονη αρωματική επίγευση.

Επίσης, στη συγκεκριμένη διοικητική πράξη ορίζονται και οι προϋποθέσεις για την πρώτη ύλη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή ζιβανίας καθώς και την ποιότητα της πρώτης ύλης. Έτσι :

- Θα πρέπει να χρησιμοποιούνται στέμφυλα μόνο από παραδοσιακές ποικιλίες.

- Το σταφύλι που ζυμώνεται θα πρέπει να είναι υγιές, «απαλλαγμένο από αρρώστιες, λιώματα ή σάπια», ακολουθείται η μέθοδος της ερυθρής οينوποίησης και δεν επιτρέπεται η προσθήκη διοξειδίου του θείου ως συντηρητικό.

- «Σε περίπτωση παραγωγής κρασιού και αξιοποίησης της σταφυλόμαζας που εναπομένει, επιτρέπεται η προσθήκη κρασιού μέχρι και την ποσότητα των στεμφύλων (σε λίτρα) ή υγιούς οινολάσπης μέχρι και 2% του όγκου του προς απόσταξη προϊόντος».
- Η ζιβανία, προκειμένου να διατεθεί για κατανάλωση ή να εξαχθεί στην αλλοδαπή, πρέπει να είναι διαυγής και να μην εμφανίζει ιζήματα, αιωρήματα ή σώματα που να επιπλέουν.
- Η απόσταξη πρέπει να γίνεται όσο πιο σύντομα μετά την αποζύμωση.
- Δεν επιτρέπεται σε καμιά περίπτωση η απόσταξη καθαρού κρασιού ή αποστάξιμων σε αναλογίες διαφορετικές από αυτές που καθορίζονται πιο πάνω.
- Η ζιβανία που εμφιαλώνεται για σκοπούς πώλησης μπορεί να αραιώνεται με νερό, η ποιότητα του οποίου να είναι σύμφωνη με τον περί Τροφίμων (Ελεγχος και Πώληση) Νόμο.

Οι βρετανικές αποικιοκρατικές αρχές με το διάταγμα 334/1949 απαγόρευσαν την ελεύθερη πώλησή της ζιβανίας και ανάθεσαν στο Συμβούλιο Αμπελοοινικών Προϊόντων την παραλαβή της από τους αμπελουργούς, κάτι το οποίο άλλαξε αρκετά αργότερα. Οι αμπελουργοί λοιπόν την περίοδο αυτή παρήγαγαν ζιβανία για ίδια χρήση.

Στα τέλη του 2003, η ζιβανία αναγνωρίστηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση ως αυθεντικό κυπριακό προϊόν. Σύμφωνα με την τροποποίηση του Κανονισμού (ΕΟΚ) αρ. 1576/89 του Συμβουλίου, της 29ης Μαΐου 1989, για τη θέσπιση των γενικών κανόνων σχετικά με τον ορισμό, τον χαρακτηρισμό και την παρουσίαση των αλκοολούχων ποτών (ΕΕ L 160, 12.6.1989, σ. 1), στο οποίο πρόσθεσαν στο άρθρο 1, παράγραφος 4 στο σημείο στ) το ακόλουθο εδάφιο:

(3) Το όνομα «στέμφυλα» ή «απόσταγμα στεμφύλων» δύναται να αντικατασταθεί από το όνομα «Ζιβανία» αποκλειστικά για το αλκοολούχο ποτό που παράγεται στην Κύπρο.

2. Παράγοντες που επηρεάζουν τον χαρακτήρα της ζιβανίας

Η ζιβανία είναι ένα απόσταγμα στεμφύλων σταφυλιού. Στην Ευρώπη υπάρχουν ομόλογα προϊόντα, όπως για παράδειγμα το marsc στη Γαλλία, το aguardente στην Πορτογαλία, το ouijo στην Ισπανία, το grappa στην Ιταλία και η τσικουδιά και το τσίπουρο στην Ελλάδα. Ωστόσο τα χαρακτηριστικά της ζιβανίας διαφέρουν σημαντικά, κυρίως ως το επίπεδο

συγκέντρωσης μεταλλικών κατιόντων και φουρφουράλης.

Οι παράγοντες που έχουν επηρεάσει τον αρωματικό χαρακτήρα αυτού του αποστάγματος, σύμφωνα με τα επιστημονικά στοιχεία που υπάρχουν μέχρι σήμερα, επικεντρώνονται κυρίως στο διαφορετικό προφίλ του κυπριακού εδάφους, το οποίο είναι πλούσιο σε ορισμένα χημικά στοιχεία, όπως χαλκός, μαγνήσιο και ψευδάργυρος.

Οπότε, τα διαφορετικά χαρακτηριστικά της ζιβανίας συγκριτικά με τα υπόλοιπα ευρωπαϊκά αποστάγματα στεμφύλων σταφυλιών οφείλεται στο έδαφος των αμπελουργικών περιοχών της ημιορεινής και ορεινής Κύπρου. Πρόκειται για αβαθή, επικλινή, διαβρωμένα εδάφη τα οποία από κάτω κρύβουν ένα ασβεστολιθικό μητρικό πέτρωμα. Επίσης, τα εδάφη που είναι κοντά σε ηφαίστεια είναι πλουσιότερα σε χαλκό. Για να προστατευτούν από τη διάβρωση, οι επικλινείς αμπελοκαλλιέργειες διαμορφώνονται σε βαθμίδες που συγκρατούνται από τοίχους ξηρολιθιάς.

Επίσης, ένας σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στη διαμόρφωση των χαρακτηριστικών της ζιβανίας είναι το κλίμα της Κύπρου, όπου θεωρείται μεσογειακό με ήπιους χειμώνες και μεγάλης διάρκειας και ζεστά καλοκαίρια. Η ανομβρία κατά τη χειμερινή περίοδο και οι μεγάλες περιόδους καύσωνα το καλοκαίρι μπορούν να επηρεάσουν τη φαινολογία και τον μεταβολισμό της αμπέλου, αλλά και την ανάπτυξη των γηγενών ποικιλιών, όπως το Ξυνιστέρι και το Ντόπιο Μαύρο.

Ως πηγή φουρφουράλης και χαλκού, τα οποία είναι χαρακτηριστικά γνωρίσματα της ζιβανίας, έχουν θεωρηθεί οι χάλκινοι άμβυκες .

3. Μέθοδος παρασκευής ζιβανίας

Η μέθοδος παραγωγής για τη ζιβανία είναι η απόσταξη των ζιβάνων. Η απόσταξη είναι μία μέθοδος διαχωρισμού ενός μίγματος στα επιμέρους συστατικά του ή σε κλάσματα αυτών. Το προϊόν που προκύπτει από την απόσταξη καλείται απόσταγμα και παρουσιάζει διαφορετική σύσταση από το αρχικό προϊόν. Είναι μία διαδικασία που βασίζεται στην πτητικότητα διαφορετικών συστατικών και κατά την παραγωγή αλκοολούχων ποτών χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό και τη συλλογή της αλκοόλης από ένα ζυμωμένο μίγμα.

Υπάρχουν κυρίως τρεις τύποι διαδικασιών απόσταξης για την παραγωγή ζιβανίας:

- Απόσταξη κρασιού.
- Απόσταξη μείγματος κρασιού και στέμφυλων.
- Απόσταξη μείγματος στέμφυλων, νερού και ποσότητας του τελευταίου κλάσματος ζιβανίας από προηγούμενες αποστάξεις.

Ανάλογα με τη διαδικασία απόσταξης που ακολουθείται παράγονται διαφορετικές ποιότητες ζιβανίας, με διαφορετικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Τα κυριότερα στάδια της παραδοσιακής παραγωγής της ζιβανίας είναι:

1. Συγκομιδή υγιών σταφυλιών, στο κατάλληλο στάδιο ωριμότητας
2. Αποβοστρύχωση και σύνθλιψη των σταφυλιών με τη βοήθεια ανοξειδωτου αποβοστρυχωτήρα – σπαστήρα. Η σταφυλομάζα οδηγείται σε κατάλληλα δοχεία σε πιθάρι από άργιλο (παραδοσιακό δοχείο ζύμωσης). Η ζύμωση και η εκχύλιση των συστατικών από τα στέμφυλα πραγματοποιούνται ταυτόχρονα στους 28-30 °C. Ο διαχωρισμός οίνου και στεμφύλων γίνεται μετά το πέρας της ζύμωσης.
3. Τα στέμφυλα οδηγούνται στον άμβυκα απόσταξης ασυνεχούς λειτουργίας. Μαζί μπορεί να αποστάξει υγιής οινολάσπη και ως 2% οίνος.
4. Το απόσταγμα αραιώνεται με νερό ώστε να διαμορφωθεί ο τελικός αλκοολικός τίτλος

Στην εικόνα 1, παρουσιάζεται μία παραδοσιακή συσκευή απόσταξης της ζιβανίας, η οποία εκτίθεται στο Μουσείο Οίνου της Κύπρου. Πρόκειται για μία πρώιμη αλεμβική συσκευή(άμβυκας) η οποία αποτελείται από πέντε κύρια μέρη:

- ένα χάλκινο καζάνι στο οποίο γίνεται ο βρασμός των στεμφύλων και του σταφυλοπολτού
- ένα ημισφαιρικό καπάκι από μέταλλο ή ψημένο πηλό στο οποίο συγκεντρώνονται οι ατμοί του αποστάγματος, οι οποίοι είναι εμπλουτισμένοι σε αιθανόλη
- ένα μακρύ σωλήνα που διέρχεται μέσα από ένα πήλινο δοχείο
- το πήλινο δοχείο έχει κρύο νερό και βοηθάει ώστε να υγροποιηθούν οι ατμοί
- ένα μικρότερο δοχείο στο οποίο γίνεται η συλλογή του αποστάγματος.



Εικόνα 1: Παραδοσιακή αποστακτική συσκευή για την παραγωγή της ζιβανιά. Έκθεμα του Μουσείου Οίνου στην Κύπρο

Πηγή: Μουσείο Οίνου Κύπρου

Ο άμβυκας ή αποστακτήρας ή καζάνι είναι μία συσκευή που χρησιμοποιείται για την απόσταξη του κρασιού και την παραγωγή αλκοολικού διαλύματος από την αλεξανδρινή περίπου εποχή. Ο Ησίοδος κάνει αναφορά στη χρήση του άμβυκα για την απόσταξη υδραργύρου. Τον 18^ο αιώνα, κάνουν την πρώτη τους εμφάνιση άμβυκες, πρόδρομοι των σημερινών. Την ίδια χρονική περίοδο εμφανίζονται και τα πρώτα πυκνόμετρα τα οποία επέτρεψαν την μέτρηση της αλκοόλης.

Στην εικόνα 2, είναι ένα παραδοσιακό αλκοολόμετρο που φυλάγεται στο Μουσείο Κυπριακής Υπαίθρου. Αριστερά απεικονίζεται ο λαιμός κολοκυθιού, στον οποίο πρόσθεταν τη ζιβανιά, βύθιζαν το αλκοολόμετρο και λάμβαναν την ένδειξη του κτηθέντα αλκοολικού τίτλου.



Εικόνα 2: Παραδοσιακό αλκοολόμετρο ή γραδόμετρο από το Μουσείο Κυπριακής Υπαίθρου. Αριστερά είναι λαιμός κολοκυθίου στον οποίο τοποθετούσαν τη ζιβανία ώστε να μετρήσουν τονκτηθή αλκοολικό τίτλο.

Πηγή: Υπουργείο Γεωργίας, Αγροτικής Ανάπτυξης και Περιβάλλοντος, Λευκωσία, Κύπρος

Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι Παλαίωσης

1. Εισαγωγικά στοιχεία

Η παλαίωση του κρασιού ή των αποσταγμάτων παραδοσιακά πραγματοποιείται μέσα σε δρύινα βαρέλια. Πρόκειται για μία πολύπλοκη διαδικασία που μπορεί να διαρκέσει από λίγους μήνες ως αρκετά χρόνια. Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης συντελούνται διάφορες φυσικές και χημικές διεργασίες που οδηγούν σε αλλαγή της σύστασης του οίνου ή του αποστάγματος και, κατά συνέπεια, σε αλλαγή του οργανοληπτικού του χαρακτήρα. Έτσι παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα και το άρωμα του παλαιωμένου οίνου ή αποστάγματος συγκριτικά με τον οίνο ή απόσταγμα που δεν έχει οδηγηθεί ακόμα σε βαρέλι, αλλά και μείωση του όγκου του αρχικού προϊόντος και της αρχικής περιεκτικότητας σε αλκοόλη. Οι αλλαγές αυτές οφείλονται :

1. Στην άμεση εκχύλιση ενώσεων από το ξύλο δρυός στον οίνο ή το απόσταγμα
2. Στη σύνθεση νέων ενώσεων από πρόδρομες ουσίες, που εκχυλίστηκαν ή/και προϋπήρχαν στον οίνο ή το απόσταγμα
3. Στην υδρόλυση και διάσπαση των μακρομορίων του ξύλου και την εκχύλιση των παραγόμενων ενώσεων στο απόσταγμα
4. Στην οξείδωση. Το βαρέλι είναι υλικό με πόρους, από τους οποίους διέρχεται το οξυγόνο σε χαμηλή συγκέντρωση, επιτρέποντας έτσι την διαμόρφωση «συνθηκών χαμηλής οξείδωσης»
5. Στις αντιδράσεις συμπύκνωσης π.χ. ορισμένων φαινολών
6. Στη προσρόφιση ενώσεων στο ξύλο ή στα στερεά ιζήματα
7. Σε αντιδράσεις εστεροποίησης
8. Στην εξάτμιση ορισμένων πτητικών ενώσεων, όπως η αιθανόλη

2. Παλαίωση σε δρύινο βαρέλι

2.1. Βελανιδιά (δρυς)

Η δρυς ανήκει στο γένος *Quercus* της οικογένειας Fagaceae (οξιά). Στο γένος *Quercus* ανήκουν περίπου 500 είδη. Τα περισσότερα από αυτά τα είδη φυτών αναπτύσσονται στο βόρειο ημισφαίριο της γης (Ευρώπη, Αμερική, ΝΑ Ασία και Β. Αφρική). Ωστόσο οι περιοχές που καλύπτουν το μεγαλύτερο ποσοστό των αναγκών του ξύλου δρυός για την κατασκευή

βαρελιών είναι η Γαλλία και οι ΗΠΑ.

Η δρυς μπορεί να φθάσει σε ύψος ακόμη και τα 25-30 μέτρα. Συνήθως μία βελανιδιά μπορεί να ζήσει για διάστημα μεγαλύτερο των 300 ετών.

Για την κατασκευή δρύνων βαρελιών τα οποία προορίζονται για την παλαίωση είτε οίνου είτε αποσταγμάτων, χρησιμοποιούνται συνήθως τρία είδη, ένα με προέλευση από την Αμερική και δύο ευρωπαϊκής προέλευσης:

- *Quercus alba*: Δρυς αμερικανικής προέλευσης. Παράγονται στα δάση των πολιτειών Βιρτζίνια, Μινεσότα, Πενσυλβάνια, Βόρεια Καρολίνα, Καλιφόρνια και Όρεγκον.
- *Quercus petraea*: Δρυς ευρωπαϊκής προέλευσης. Καλλιεργείται κυρίως στη Γαλλία, στις περιοχές Jura, Allier, Tronçais, Centre, Vosges, Bertrange και Jupilles, ενώ μικρότερες ποσότητες ξυλείας προέρχονται από την Ανατολική Ευρώπη και τη Ρωσία
- *Quercus robur*: Όπως και η *Q. petraea*, είναι ευρωπαϊκής προέλευσης και το μεγαλύτερο μέρος της ξυλείας προέρχεται από τη Γαλλία. Η κυριότερη παραγωγική περιοχή είναι η Limousin.

Άλλα είδη βελανιδιά που έχουν χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή βαρελιών είναι τα *Quercus pyrenaica*, *Quercus mongolica* και *Quercus macrocarpa*.

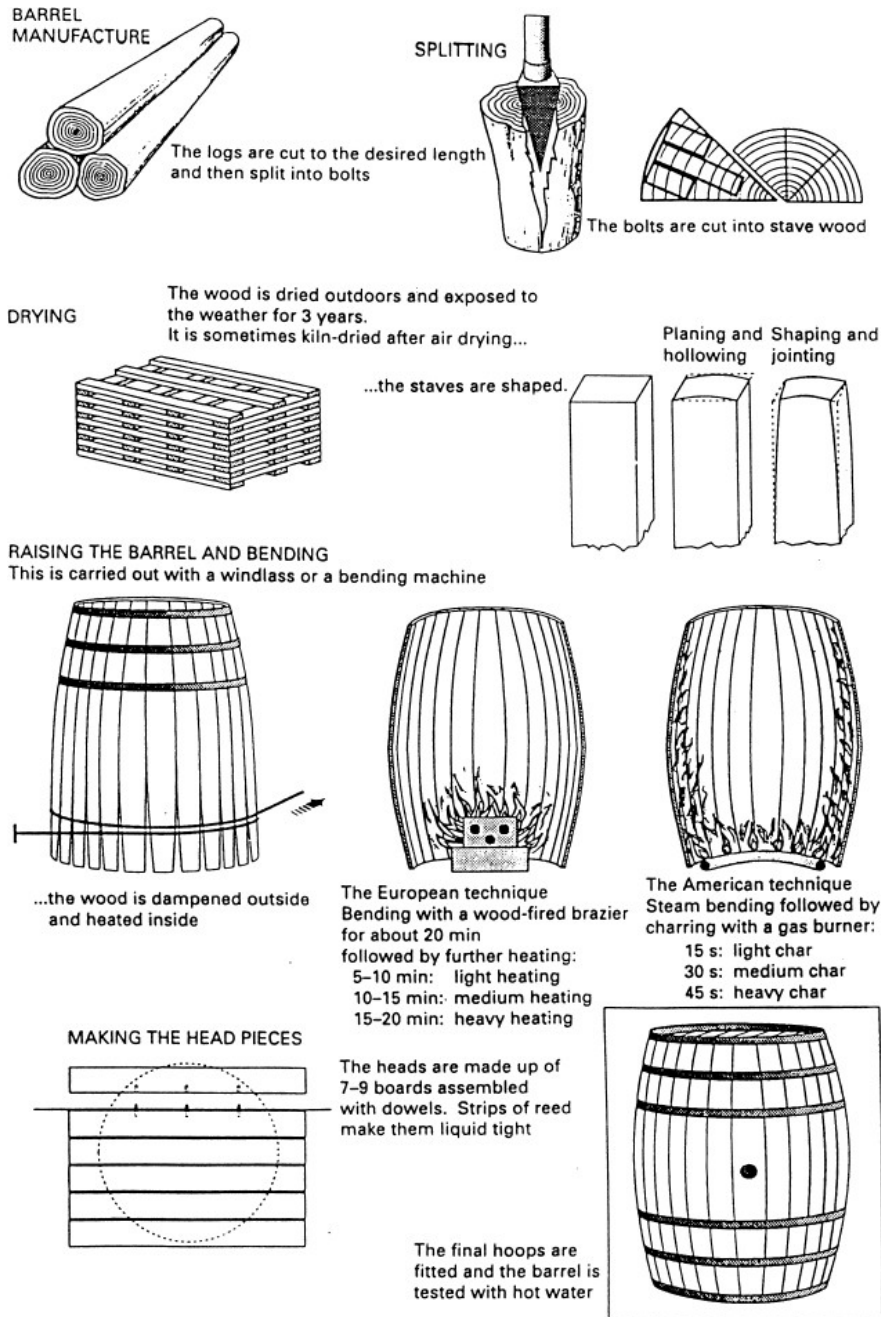
Έχουν παρατηρηθεί διαφορές στα αποστάγματα που αφήνονται να ωριμάσουν σε βαρέλια κατασκευασμένα από διαφορετικά είδη δρυός. Έτσι, τα αποστάγματα από αμερικανικά δρύινα βαρέλια χαρακτηρίζονται από χαμηλή συγκέντρωση σε πολυφαινόλες και υψηλή συγκέντρωση σε ούσκι λακτόνες συγκριτικά με τα αποστάγματα σε ευρωπαϊκά δρύινα βαρέλια. Διαφορές όμως έχουν παρατηρηθεί ακόμη και σε αποστάγματα που παλαίωσαν σε δρύινα βαρέλια ευρωπαϊκής προέλευσης αλλά διαφορετικού είδους. Το ξύλο *Q. petraea* έχει παρόμοια χαρακτηριστικά με την αμερικανική δρυ, αλλά το *Q. Robur* έχει υψηλότερα επίπεδα ελλαγιτανίνης, αλλά περιορισμένη ποσότητα ούσκι λακτόνης. Η ποιότητα του ξύλου και τα χαρακτηριστικά του διαφοροποιούνται όχι μόνο από χώρα σε χώρα αλλά ακόμη και από περιοχή σε περιοχή. Οι ορεινές περιοχές επηρεάζουν το μέγεθος των πόρων του ξύλου της δρυός. Οι πόροι είναι μικροί και η οξυγόνωση του αποστάγματος ή του οίνου που θα παλαιώσει μέσα σε ένα βαρέλι από αυτό το ξύλο είναι περιορισμένη και αργή. Αντίθετα, η γειτνίαση με τη θάλασσα και οι υψηλές θερμοκρασίες δημιουργούν μεγαλύτερους πόρους, οι οποίοι προκαλούν με τη σειρά τους προβλήματα στην κατεργασία του ξύλου.

Η κατασκευή και χρήση των ξύλινων βαρελιών με τη μορφή που σήμερα είναι γνωστά πιθανότατα ξεκίνησε από τους Κέλτες, οι οποίοι κατάγονταν από περιοχές της κεντρικής Ευρώπης (σημερινή ανατολική Γαλλία – νότια Γερμανία και εδάφη της Τσεχίας). Πιθανολογείται ότι περίπου τον 3^ο αιώνα π.Χ., τα ξύλινα βαρέλια αντικατέστησαν τους αμφορείς κατά τη μεταφορά κρασιού προς την Ιταλία. Οι παράγοντες που συντέλεσαν σε αυτήτην αντικατάσταση σχετίζονταν με την δυσκολία που συναντούσαν, ιδιαίτερα οι βόρειοι λαοί της Ευρώπης, να βρουν πηλό, με την ανθεκτικότητα των βαρελιών κατά τη μεταφορά αλλά και την ευκολία αποθήκευσης, καθώς μπορούσαν να σχηματίσουν στοίβες. Από τότε μέχρι σήμερα, τα ξύλινα βαρέλια έχουν χρησιμοποιηθεί για την παλαίωση, για την αποθήκευση και τη μεταφορά όχι μόνο των οίνων, αλλά και αρκετών αλκοολούχων ποτών όπως είναι το κονιάκ, το ρούμι, το ουίσκι, το αρμανιάκ.

Αρχικά, για την κατασκευή των βαρελιών χρησιμοποιήθηκαν ξύλα από διαφορετικά είδη δέντρων. Επιλεγόταν συνήθως το δέντρο εκείνο που ευδοκίμωσε περισσότερο στην περιοχή όπου κατασκευάζονταν τα βαρέλια. Ωστόσο κατά τη διάρκεια του 16^{ου} αιώνα επικράτησε η χρήση του ξύλου της δρυός και της καστανιάς, καθώς είχαν μεγαλύτερη αντοχή, ευελιξία και σχετική στεγανότητα. Στη σημερινή εποχή, στη βαρελοποιία χρησιμοποιείται σχεδόν κατά αποκλειστικότητα το ξύλο δρυός. Σε πολύ μικρότερο βαθμό χρησιμοποιείται, επίσης, η καστανιά (*Castanea sativa*), η ακακία (*Robinia pseudoacacia*), η κερασιά (*Prunus avium*), η κοινή τέφρα (*Fraxinus excelsior*), το *Pinus canariensis* (είδος πεύκου που ευδοκίμει στις Κανάριους Νήσους).

Η βελανιδιά θεωρείται ιδανική επιλογή για την παλαίωση οίνου και αποσταγμάτων λόγω της σκληρότητάς της, της διαπερατότητάς της, της συμβολής χαρακτηριστικών αρωμάτων, της ορισμένης ικανότητας να αναστέλλει την ανάπτυξη μούχλας και ζύμης, των μηχανικών του ιδιοτήτων της και της παράδοσης (παραδοσιακή χρήση). Κατά την παλαίωση των αποσταγμάτων συνηθίζεται για διαφορετικά αποστάγματα να χρησιμοποιούνται δρύινα βαρέλια διαφορετικού τύπου ξύλου δρυός και προέλευσης. Για παράδειγμα, το γαλλικό κονιάκ παλαιώνεται κατά κύριο λόγο σε βαρέλια από δρύες της γειτονικής περιοχής Limousin, ενώ το ουίσκι συνήθως προτιμάται να ωριμάζει σε βαρέλια από βελανιδιές της Αμερικής.

Τα δρύινα βαρέλια που χρησιμοποιούνται στην Αμερική έχουν ποικίλο μέγεθος, το οποίο ξεκινάει από τα 190 λίτρα και φθάνει τα 558 λίτρα. Βαρέλια ή δεξαμενές μεγαλύτερης χωρητικότητας είναι κατάλληλα για αποθήκευση ή μεταφορά, όχι όμως για παλαίωση αποσταγμάτων.



Εικόνα: Στάδια κατασκευής βαρελιών
Πηγή: Mosedale & Puech, 1998

Τα στάδια κατασκευής βαρελιών συνοπτικά είναι:

- **Επιλογή και κόψιμο δέντρου:** Η κατασκευή βαρελιών ξεκινάει από την επιλογή και την κοπή των κατάλληλων δέντρων. Το ξύλο δρυός που προορίζεται για βαρελοποιία συνήθως προέρχεται από δάση όπου η υλοτομία είναι αυστηρά ελεγχόμενη. Τα δέντρα που επιλέγονται να κοπούν είναι συνήθως μεγαλύτερα από 100 ετών

(συνήθως 120- 160 ετών) και έχουν φθάσει το κατάλληλο ύψος. Τα δέντρα που κόβονται πρέπει να αντικαθίστανται από νέα.

Αφού απομακρυνθούν τα κλαδιά, οι κορμοί των κομμένων δέντρων πριονίζονται σε μικρότερα κομμάτια, το μήκος των οποίων είναι ανάλογο του μεγέθους και του όγκου του βαρελιού για το οποίο προορίζονται. Στη συνέχεια, τα κομμάτια αυτά διαμορφώνονται σε δούγιες, είτε με τη βοήθεια υδραυλικής σφήνας, η οποία εισέρχεται στον κορμό και ο κορμός με φυσικό τρόπο διαχωρίζεται είτε με τη βοήθεια πριονιού, όπου ο κορμός κόβεται κατά μήκος συνήθως με τη βοήθεια ηλεκτρικής ταινίας ή τροχού. Η υδραυλική σφήνα δίνει δούγιες πιο ανθεκτικές, με μικρότερο κίνδυνο να υπάρξει διαρροή των υγρών αλλά έχει μικρότερη απόδοση από το πριόνι. Για παράδειγμα, για 1m³ δούγιες απαιτούνται 5 m³ ξυλείας με την πρώτη τεχνική και μόλις 3m³ με τη δεύτερη τεχνική.

Ξήρανση και ωρίμανση ξύλου: Οι δούγιες για να είναι κατάλληλες για χρήση στη βαρελοποιία θα πρέπει να στεγνώσουν. Η αρχική υγρασία είναι περίπου 35 ως 40%. Παραδοσιακά, αφήνονται σε στοίβες στην ύπαιθρο για δύο ή τρία χρόνια όπου εκτίθενται στις καιρικές συνθήκες, μέχρι να αποκτήσουν την επιθυμητή υγρασία (~18-20%). Έτσι, οι δούγιες βρέχονται από το νερό της βροχής και στεγνώνουν από τον αέρα και τον ήλιο.

Κατά την παραμονή του στην ύπαιθρο, το ξύλο υφίσταται μία διαδικασία φυσικής ωρίμανσης. Οι βροχές απομακρύνουν ορισμένες ουσίες, οι οποίες αν παρέμεναν θα εκχυλίζονταν στον οίνο ή στο απόσταγμα μελλοντικά. Παράλληλα μπορούν να αναπτυχθούν ορισμένοι μικροοργανισμοί, συνήθως μύκητες, οι οποίοι παράγουν ένζυμα που οδηγούν στην αποικοδόμηση ή μετατροπή ορισμένων ενώσεων του ξύλου. Έτσι κατά τη διαδικασία της ξήρανσης και της ωρίμανσης, η χημική σύσταση του ξύλου μεταβάλλεται. Σύμφωνα με έρευνες, η φυσική ωρίμανση οδηγεί στη μείωση της περιεκτικότητας των φαινολικών ενώσεων και σε αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών ενώσεων.

Ο χρόνος ξήρανσης μπορεί να μειωθεί σημαντικά με τη χρήση θαλάμων ξήρανσης. Εκεί, όμως, πραγματοποιείται απλώς αφυδάτωση, δηλαδή απομάκρυνση της υγρασίας του ξύλου και όχι ωρίμανση. Κατά συνέπεια, το βαρέλι από τεχνητό αποξηραμένο ξύλο θα απελευθερώσει διαφορετικά χημικά συστατικά (λιγότερα πολύπλοκα, με πιο δριμύ και πικρή γεύση) στο οίνο ή στο απόσταγμα που θα παλαιωθεί

στο εσωτερικό του.

Συναρμολόγηση βαρελιού και ψήσιμο: Η συναρμολόγηση του βαρελιού είναι μία δύσκολη διαδικασία που απαιτεί γνώση, εμπειρία και δεξιότητες. Οι δούγκες επιλέγονται προσεκτικά μία προς μία. Με τη βοήθεια ενός μεταλλικού δακτυλίου (hoops), τοποθετούνται κυκλικά το ένα δίπλα στο άλλο. Για να βοηθηθεί η κάμψη των σανίδων, θερμαίνονται και αυξάνει η ευελιξία τους. Αφού σχηματιστεί το βαρέλι, η θερμική επεξεργασία συνεχίζεται. Η θερμότητα στην οποία εκτίθεται το ξύλινο βαρέλι οδηγεί σε αλλαγές της χημικής σύνθεσης του ξύλου αλλά και της φυσικής δομής του.

Η διαδικασία κάμψης των ξύλων ολοκληρώνεται σε 15 περίπου λεπτά, ενώ η διαδικασία ψήσιματος του ξύλου διαρκεί ανάλογα με τα χαρακτηριστικά που θέλει κάποιος να αποδοθούν στο απόσταγμα. Το ψήσιμο διακρίνεται σε ελαφρύ (20 min), μέτριο (30 min) και βαρύ (40 min). Οι χρόνοι μπορούν να διαφέρουν από βιομηχανία σε βιομηχανία, ανάλογα το πρωτόκολλο που ακολουθεί.

Κατά τη διάρκεια του ψήσιματος, οι αλλαγές που υφίσταται το ξύλο είναι:

- Η σύνθεση των πτητικών ενώσεων αλλάζει, άρα και ο οργανοληπτικός χαρακτήρας του οίνου και των αποσταγμάτων που θα παλαιώσουν στο βαρέλι. Όσο το φρυγάνισμα γίνεται πιο έντονο, οι β-μεθυλο-γ-οκτα-λακτόνες μειώνονται, ενώ σημειώνεται αύξηση της συγκέντρωσης των φουρανικών ενώσεων και των πτητικών φαινολών. Η βανιλίνη με ελαφρύ και μέτριο ψήσιμο αυξάνεται, ενώ σε μεγαλύτερης διάρκειας έκθεση στη θερμότητα, μειώνεται.
- Ορισμένες ενώσεις υφίστανται θερμική αποικοδόμηση. Για παράδειγμα, οι υδατάνθρακες παράγουν φουρφουράλη και υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη, η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη σχηματίζουν φαινολικά παράγωγα και οξέα, τα οποία στη συνέχεια μετασχηματίζονται σε λακτόνες.

Οι αλλαγές στη σύνθεση του ξύλου κατά το ψήσιμο οδηγούν σε αλλαγές στην ποσότητα και το είδος των συστατικών που θα απελευθερωθούν στον οίνο ή το απόσταγμα, άρα θα επηρεάσουν και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα, το ελαφρύ ψήσιμο οδηγεί σε απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων ελλαγιταννινών, οπότε η νότα καρύδας είναι πιο έντονη. Το μέτριο ψήσιμο οδηγεί σε ένα ισορροπημένο μπουκέτο αρωμάτων καρύδας, βανίλιας και αρώματος ψημένου. Αν έχει χρησιμοποιηθεί ξύλο *Q. petraea* τότε προστίθενται στον αρωματικό χαρακτήρα του τελικού προϊόντος και νότες μπαχαρικών. Το βαρύ ψήσιμο αυξάνει τα αρώματα του καπνού και του ψημένου.

2.2. Συνθήκες παλαίωσης στο βαρέλι

Αρκετοί είναι οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τα χαρακτηριστικά ενός αποστάγματος που οδηγείται για παλαίωση, όπως είναι οι συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας του περιβάλλοντα χώρου, οι συνθήκες παλαίωσης, αλλά και ο χρόνος που παραμένει το οινοπνευματώδες στο βαρέλι. Ωστόσο, ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει το προϊόν προς παλαίωση είναι το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο το βαρέλι και η επεξεργασία που έχει υποστεί.

2.3. Εκχύλιση συστατικών από το ξύλο στο ποτό προς παλαίωση

Το ξύλο της βελανιδιάς διαχωρίζεται σε τρία κύρια μεγάλα αδιάλυτα πολυμερή, την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Το ξύλο αυτό εμπεριέχει και άλλες πιο μικρές ενώσεις όπως πτητικά και μη πτητικά οξέα, στεροειδή, σάκχαρα, τερπένια, πτητικές φαινόλες και λακτόνες. Η πραγματοποίηση ορισμένων μελετών έδειξαν πως η φουρφουράλη, η ούισκι λακτόνη, η ευγενόλη και η βανιλίνη είναι αυτές οι ενώσεις που εμπεριέχονται στο ξύλο της βελανιδιάς και επηρεάζουν πιο πολύ τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ενός κρασιού. Οι λακτόνες του δρυός είναι οι πιο σπουδαίες πτητικές ενώσεις όσον αφορά την συμβολή τους στην γεύση των παλαιωμένων ποτών.

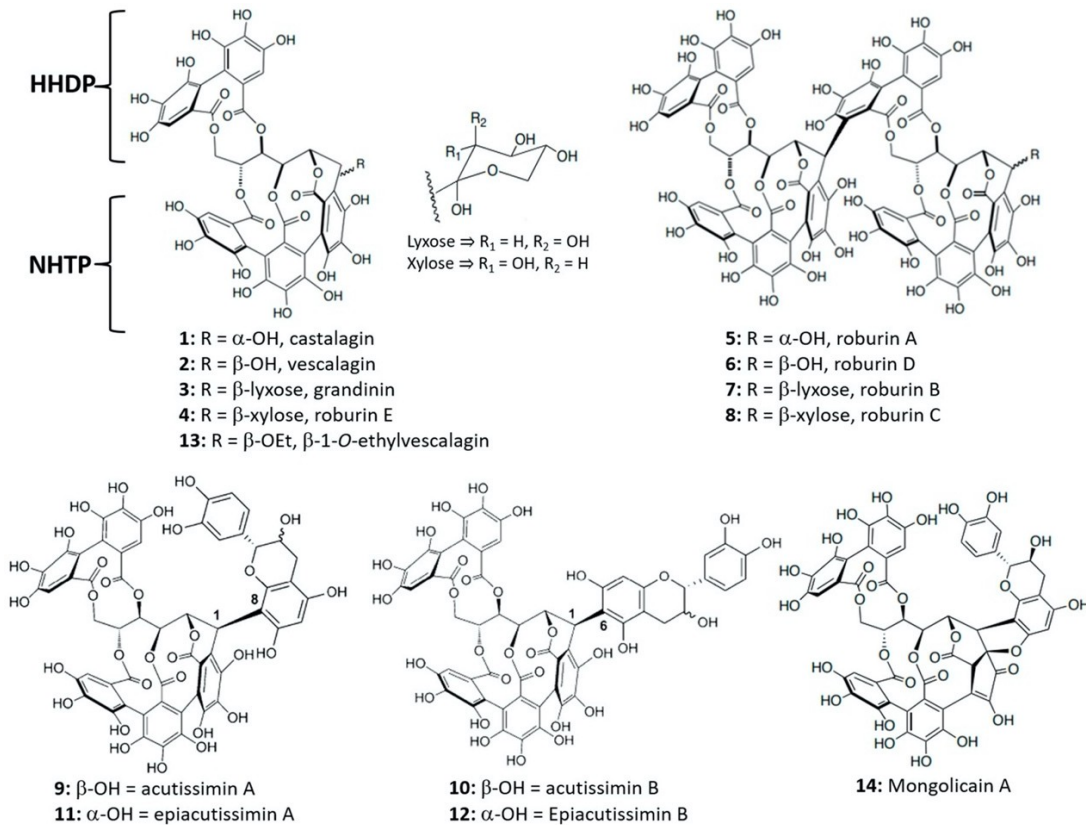
Ο τρόπος που το δρύινο βαρέλι επηρεάζει την παλαίωση ενός οίνου ή τη διαμόρφωση του οργανοληπτικού χαρακτήρα ενός αποστάγματος έχει προκαλέσει το αυξημένο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Οι περισσότερες από τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί εξετάζουν την εκχύλιση αρωματικών ενώσεων από το ξύλο της δρυός στον οίνο ή το απόσταγμα, την επίδραση στο αρωματικό προφίλ του προϊόντος, καθώς και τις συνθήκες που μπορούν να επηρεάσουν αυτή τη διαδικασία.

Οι πιο σημαντικές ουσίες που έχει εντοπισθεί εκχυλίζονται από το ξύλο της δρυός στο κρασί ή στα αποστάγματα είναι:

Ελλαγιταννίνες (ellagitannins): Αποτελούν τις κυριότερες φαινολικές ενώσεις που εκχυλίζονται από τα ξύλινα βαρέλια στα αποστάγματα. Κατά την επεξεργασία του ξύλου, στο στάδιο της θέρμανσης οι ελλαγιταννίνες αποικοδομούνται. Ανήκουν στην κατηγορία των υδρολυόμενων ταννινών και η περιεκτικότητά τους στο ξύλο της βελανιδιάς υπολογίζεται περίπου στο 10% (ξηρό βάρος). Οι ελλαγιταννίνες είναι εξαιρετικά ευδιάλυτες στο νερό, ενώ διαλύονται λιγότερο στις αλκοόλες. Σε ένα υδροαλκοολικό διάλυμα, όπως είναι τα

αλκοολούχα ποτά, εκχυλίζονται από το ξύλο με ευκολία.

Οι πρώτες ελλαγιταννίνες που έχουν απομονωθεί και ταυτοποιηθεί στο ξύλο της δρυός είναι δύο ισομερή, η βεσκαλαγίνη (vescalagin) και η κασταλαγίνη (2). Η δομή ορισμένων ελλαγιταννινών περιγράφονται στην εικόνα.



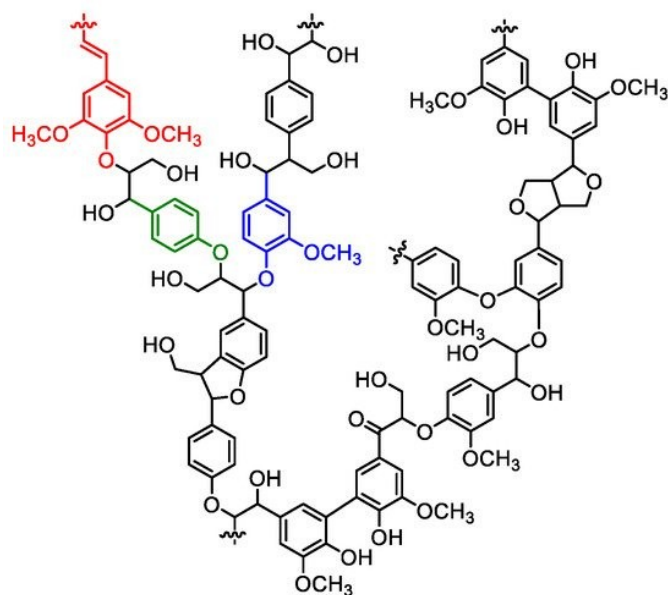
Σχήμα 1: Χημικές δομές ελλαγιταννινών. (1-8): C-γλυκοσιδικές ελλαγιταννίνες που βρέθηκαν στο είδος *Quercus* (9-13) δομές του παραγώγου βεσκαλαγίνης (vescalagin) (14): προϊόν οξείδωσης

Πηγή: Rasines-Perea et al., 2019

Όταν ο οίνος ή το απόσταγμα έρθουν σε επαφή με το ξύλο της δρυός, οι C-γλυκοσιδικές ελλαγιταννίνες ξεκινούν μία σειρά αντιδράσεων συμπύκνωσης, υδρόλυσης και οξείδωσης.

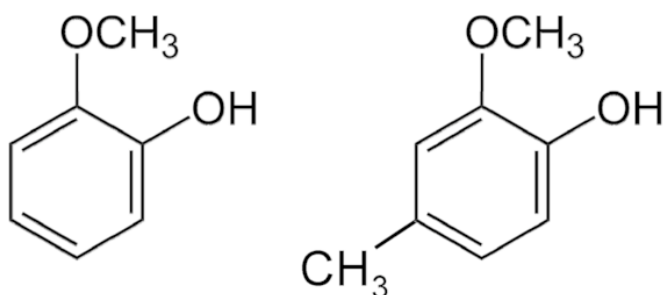
Γουαϊακόλη (guaiacol) και 4-μεθυλο-γουαϊακόλη (4-methylguaiacol): Τα δρύινα βαρέλια, όπως αναφέρθηκε, υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία (ψησίμο). Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αρχικά διάσπαση του σχηματισμού λιγνίνης – κυτταρίνης στο ξύλο της βελανιδιάς και στη συνέχεια η λιγνίνη (σχήμα 2) αποικοδομείται και εμφανίζονται προϊόντα θερμόλυσης. Από τα κυριότερα προϊόντα της θερμικής αποικοδόμησης της λιγνίνης είναι η γουαϊακόλη και η 4 μεθυλο – γουαϊακόλη (σχήμα 3) (Mosedale & Puech, 1998). Η 4-

μεθυλο-γουαϊακόλη έχει έντονη οσμή καμένου, η οποία είναι μη επιθυμητή.



Σχήμα 2: Χημική δομή λιγνίνης

Πηγή: Karunarathna & Smith, 2020



Guaiacol
Synonyms: 2-methoxyphenol, o-methoxyphenol
Molecular Formula: C₇H₈O₂
Molecular Weight: 124.1
CAS Number: 90-05-1

4-Methylguaiacol
Synonyms: 2-methoxy-4-methylphenol, creosol
Molecular Formula: C₈H₁₀O₂
Molecular Weight: 138.2
CAS Number: 93-51-6

Σχήμα 3: Χημικές δομές γουαϊακόλης και 4-μεθυλο-γουαϊακόλης

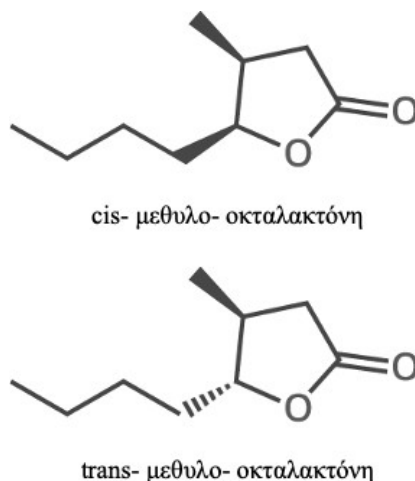
Πηγή: ETS Laboratories

Λακτόνες (lactones): Οι λακτόνες που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για το κρασί και τα αποστάγματα είναι οι cis- και trans-μεθυλο-οκταλακτόνες, οι οποίες είναι γνωστές ως ούισκι λακτόνες ή oak lactone (σχήμα 4). Οι ούισκι λακτόνες, ανακαλύφθηκαν στο μπέρμπον (bourbon) το 1970 από τους Suomalainen & Nykanen και προέρχονται από λιπίδια βελανιδιάς. Επηρεάζουν σημαντικά τον χαρακτήρα του κρασιού και των

αποσταγμάτων. Η cis ούσκι

λακτόνη έχει 2,5 ως 20 φορές χαμηλότερο όριο αναγνώρισης από το trans ισομερές και προσδίδει στο κρασί και τα αποστάγματα αρώματα ξύλου βελανιδιάς ή/και καρύδας. Σε υψηλές συγκεντρώσεις δίνουν το άρωμα της βανίλιας (Mosedale & Puech, 1998 - Arapitsas et al., 2004 - Dumitriu et al, 2019).

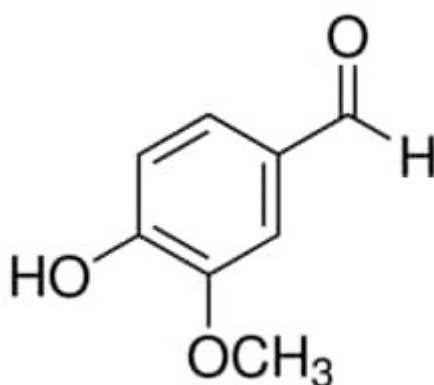
Οι ούισκι λακτόνες θεωρούνται επιθυμητές για τα αποστάγματα (Mosedale & Puech, 1998).



Σχήμα 4: Χημικές δομές των cis-μεθυλο-οκταλακτόνη και trans-μεθυλο-οκταλακτόνη

Πηγή: Compound Interest 2015- www.compoundchem.com

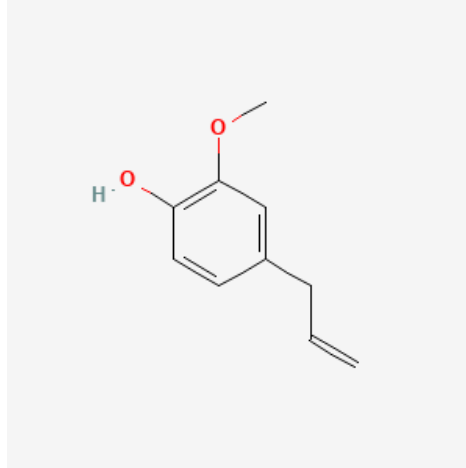
Βανιλίνη (vanillin): Η βανιλίνη (4-υδροξυ-3-μεθοξυβενζαλδεΐδη) προέρχεται από την αποικοδόμηση της λιγνίνης και μπορεί να παραχθεί συνθετικά από ευγενόλη ή γουαϊακόλη. Επηρεάζει το άρωμα του κρασιού άμεσα και ευχάριστα αποδίδοντας ένα χαρακτήρα βανίλιας.



Σχήμα 5: Χημική δομή βανιλίνης

Πηγή : Merck KGaA - <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en>

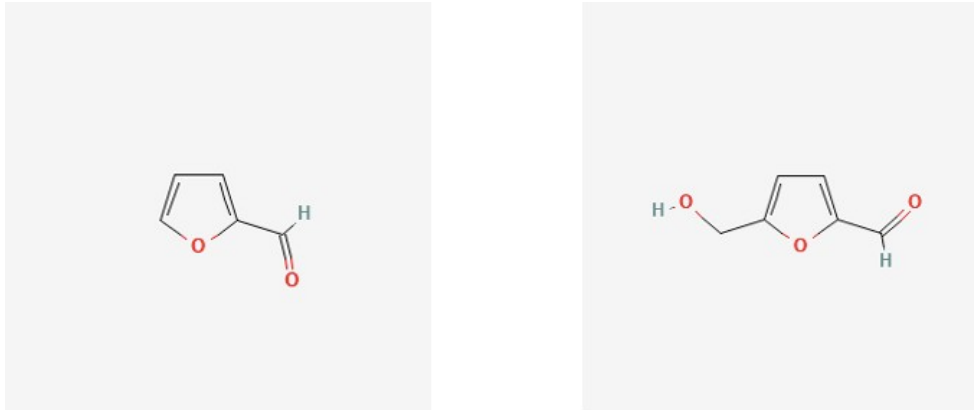
Ευγενόλη: Η ευγενόλη (2-μεθοξυ-4-(2-προπενυλ) φαινόλη), μια πτητική φαινόλη, παράγεται από τη διάσπαση της λιγνίνης κατά τη διάρκεια που ψήνεται το ξύλο και συμβάλλει στη διαμόρφωση του χαρακτήρα των μπαχαρικών, του γαρίφαλου και του καπνού.



Σχήμα 6: Χημικός τύπος ευγενόλης

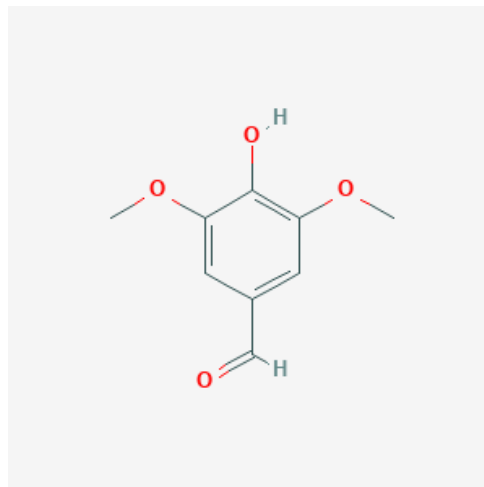
Πηγή :PubChem - <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

Φουρφουράλες (furfurals): Η ημικυτταρίνη που περιέχεται στο ξύλο της βελανιδιάς είναι εκείνο το δομικό συστατικό του ξύλου που αποικοδομείται πιο εύκολα. Αρχικά, η ημικυτταρίνη υδρολύεται και σχηματίζονται μονοσακχαρίτες, όπως γλυκόζη, αραβινόζη, μαννόζη και ξυλόζη. Οι παραγόμενοι μονοσακχαρίτες με τη σειρά τους αποικοδομούνται και σχηματίζουν παράγωγα φουρανίου, όπως φουρφουράλη (2-φουρανκαρβοξυαλδεΐδη) και 5-υδροξυμεθυλο-φουρφουράλη. Οι φουρφουράλες προσδίδουν στα αποστάγματα και στον οίνο άρωμα αμυγδάλου (φουρφουράλη) και άρωμα καβουρντισμένου αμυγδάλου (5-υδροξυμεθυλο-φουρφουράλη- HMF) (σχήμα 7). Οι ενώσεις αυτές έχουν υψηλό όριο αναγνώρισης και έτσι ο ρόλος τους στη διαμόρφωση του αρώματος των οίνων και των αποσταγμάτων είναι περιορισμένος. Ωστόσο, έχουν την ικανότητα να ενισχύουν το άρωμα άλλων εκχυλιζόμενων ενώσεων, όπως, για παράδειγμα, της λακτόνης.



Σχήμα 7: Χημικός τύπος φουρφουράλης (αριστερά) και 5-υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη (δεξιά) Πηγή: PubChem - <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

Συριγγαλδεΐδη : Η συριγγαλδεΐδη (υδροξυ-3,4-διμεθοξυβενζαλδεΐδη) σχηματίζεται από τη διάσπαση της λιγνίνης κατά το ψήσιμο του ξύλου και σχετίζεται με τον χαρακτήρα βανίλιας του κρασιού.



Σχήμα 8: Χημική δομή συριγγαλδεΐδη
Πηγή: PubChem - <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

Στον πίνακα 2, παρουσιάζονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις ορισμένων φαινολικών ενώσεων που έχουν προσδιοριστεί στο ξύλο της δρυός.

Πίνακας 2: Μέγιστες συγκεντρώσεις ορισμένων φαινολικών ουσιών στο ξύλο δρυός

Φαινολική ένωση	Μέγιστη συγκέντρωση (mg/l)	Φαινολική ένωση	Μέγιστη συγκέντρωση (mg/l)
Βανιλίνη	2,4	Σκοπολετίνη	0,5
Συριγγαλδεΰδη	3,1	Γαλλικό οξύ	17
Βανιλικό οξύ	2,0	Ελλαγικό οξύ	60
Συριγγικό οξύ	2,4	Ελαγιτανίνες	127
Κονιφεραλδεΰδη	2,2	Λιγνίνες	840
Σιναπαλδεΰδη	1,1		

Πηγή: Viriot et al., 1993

Η παλαίωση ενός αποστάγματος είναι ένα σημαντικό στάδιο που θα καθορίσει τον οργανοληπτικό χαρακτήρα του τελικού προϊόντος, καθώς και την αποδοχή ή την απόρριψη του από το καταναλωτικό κοινό. Ωστόσο, η παλαίωση στο δρύινο βαρέλι παρουσιάζει ορισμένα προβλήματα, που πρέπει κάποιος να λάβει υπόψιν. Τα κυριότερα από τα προβλήματα της παλαίωσης του οίνου ή των οινοπνευματωδών ποτών σε δρύινα βαρέλια είναι ο χρόνος, ο οποίος είναι μεγάλος και το υψηλό κόστος. Η αγορά των βαρελιών αυξάνει σημαντικά το κόστος παραγωγής. Η χρήση βαρελιών τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ξανά είναι μία οικονομικότερη λύση που αντιμετωπίζεται με επιφύλαξη καθώς μπορεί να μη δώσει το επιθυμητό αποτέλεσμα, αφού ήδη οι περισσότερες από τις ενώσεις του ξύλου έχουν εκχυλιστεί ενώ μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό ανεπιθύμητων ενώσεων, με δυσάρεστο οργανοληπτικό χαρακτήρα. Για παράδειγμα, οι αιθυλοφαινόλες είναι ενώσεις που προέρχονται από την προσβολή του ξύλου από μύκητες *Brettanomyces bruxellensis*. Ο μύκητας προσβάλλει το ξύλο της δρυός και σχηματίζει τις αιθυλοφαινόλες με αποκαρβοξυλίωση των κινναμωμικών οξέων.

3. Τσιπς βελανιδιάς

Το υψηλό οικονομικό κόστος και το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την παλαίωση των οίνων και των αποσταγμάτων έχει οδηγήσει στην αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων. Μία εναλλακτική μέθοδος παλαίωσης, οικονομικότερη και ταχύτερη, που

εφαρμόζεται στην οινολογία και την ποτοποιία είναι τα τσιπ βελανιδιάς. Τα τσιπ βελανιδιάς

προστίθενται στη μάζα του οίνου και των αποσταγμάτων. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι:

- μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμη και αν το προϊόν είναι αποθηκευμένο σε δεξαμενή
- τα αρωματικά συστατικά που απελευθερώνονται στον οίνο ή στα αποστάγματα από τα τσιπς βελανιδιάς είναι παρόμοια με τα αρώματα παλαίωσης από το βαρέλι ακόμη και αν το προϊόν είναι αποθηκευμένο σε δεξαμενή
- ο χρόνος εφαρμογής άρα και παλαίωσης μειώνεται σημαντικά. Η επιφάνεια επαφής μεταξύ ξύλου και προϊόντος αυξάνεται σημαντικά, και η απελευθέρωση ενώσεων από το ξύλο στο κρασί ή το απόσταγμα αυξάνονται σημαντικά.
- δεν χάνεται ποσότητα αιθανόλης ή πτητικών συστατικών λόγω εξάτμισης
- μειώνονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, καθώς μειώνονται οι απαιτήσεις και η ζήτηση σε ξύλο.

Η μέθοδος ουσιαστικά πραγματοποιείται με τοποθέτηση των νιφάδων ξύλου στο μπουκάλι με το αλκοολούχο ποτό έχοντας σαν αποτέλεσμα παρόμοιες επιδράσεις στα ποτά όπως αυτές που προσφέρει η παλαίωση στο βαρέλι για αρκετά χρόνια. Δεδομένου ότι το ξύλο μπαίνει σε κρασί ή απόσταγμα και όχι το κρασί ή απόσταγμα σε ξύλο, ολόκληρη η επιφάνεια είναι αξιοποιήσιμη και όχι μόνο το 40% αυτής.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που συμμετέχουν στη διαμόρφωση του οργανοληπτικού χαρακτήρα του τελικού προϊόντος κατά την παλαίωση με τσιπς βελανιδιάς είναι: το είδος της βελανιδιάς, η γεωγραφική προέλευση, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του ξύλου βελανιδιάς (κοκκώδης, πορώδης και διαπερατότητα), η επεξεργασία του ξύλου, η χημική σύνθεση, οι δοσολογίες τσιπς, το ψήσιμο του ξύλου και ο χρόνος επαφής με το κρασί.

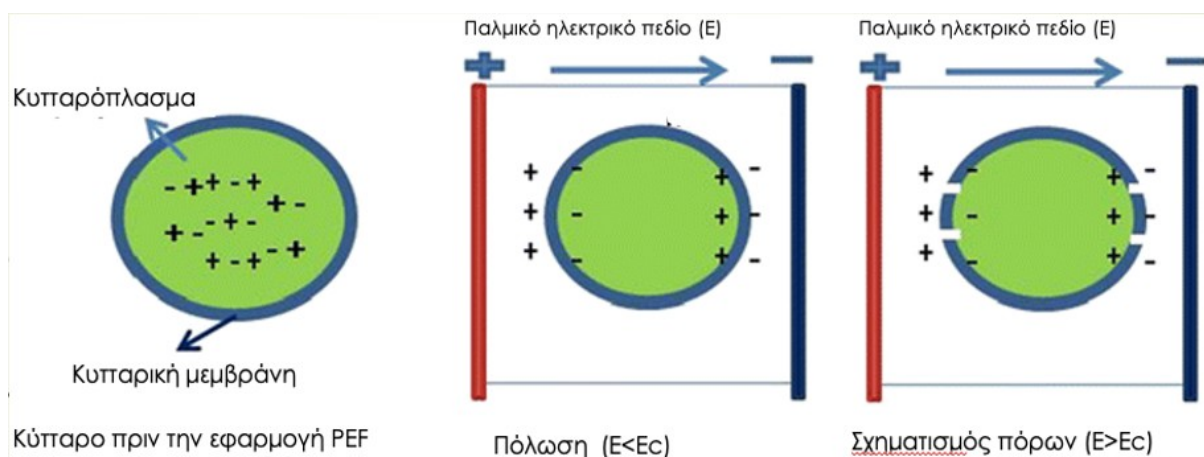
Οι Arapitsas et al. (2004) μελέτησαν την εκχύλιση ορισμένων χημικών συστατικών από τσιπς βελανιδιάς σε κρασί. Οι ουσίες που μελετήθηκαν ήταν η φουρφουράλη, η βανιλίνη, η γουαϊακόλη, η λακτόνη βελανιδιάς, η ευγενόλη και η συριγγαλδεΐδη. Τα επίπεδα αυτών των ενώσεων μελετήθηκαν με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας σε τακτά διαστήματα, για ένα σύνολο 14 ημερών. Σύμφωνα με την στατιστική ανάλυση που ακολούθησε, η συριγγαλδεΐδη, πρωτίστως, και στη συνέχεια η βανιλίνη, η γουαϊακόλη και η φουρφουράλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διάκριση τεχνητά παλαιωμένων οίνων από οίνου που έχουν παλαιωθεί σε βαρέλι παλαιωμένο κρασί.

4. Τεχνική παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων

1. Αρχή τεχνικής παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων

Η τεχνική με χρήση παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου (pulsed electric field – pef) βασίζεται στη χρήση παλμών υψηλής έντασης ηλεκτρικού πεδίου που προκαλούν τη διάσπαση της κυτταρικής μεμβράνης. Καθώς τα κύτταρα βρίσκονται εσωτερικά του ηλεκτρικού πεδίου, όταν το διαμεμβρανικό δυναμικό υπερβαίνει μια κρίσιμη τιμή, γενικά περίπου 0,8 έως 1 V η μεμβράνη αποσταθεροποιείται και παθαίνει διάτρηση, γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό πόρων στη διπλοστιβάδα των φωσφολιπιδίων ή στις περιοχές της μεμβράνης που βρίσκονται πρωτεΐνες (Σχήμα 9). Το φαινόμενο αυτό καλείται ηλεκτροδιάτρηση (electroporation). Αυτή η διαταραχή της αρχιτεκτονικής δομής της μεμβράνης και η αποδιοργάνωση της ακεραιότητας των μικροβιακών ή φυτικών κυττάρων, οδηγούν σε πολύπλοκα φαινόμενα όπως η λύση των κυττάρων ή η σύντηξη πρωτοπλαστών.

Η τεχνική παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων (PEF) έχει χρησιμοποιηθεί στην τεχνολογία τροφίμων κυρίως ως μη θερμική επεξεργασία υγρών τροφίμων με στόχο την αδρανοποίηση μικροοργανισμών. Άλλοι ερευνητές έχουν κάνει προσπάθεια να εφαρμόσουν αυτή την τεχνική για την επιτάχυνση της παλαίωσης του νεαρού κρασιού χάρη στην αύξηση της εκχύλισης ενώσεων από ξύλο.



Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση

ηλεκτροδιάτρησης Πηγή: Kumari et al.,

2018

2. Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα του ref

Οι κυριότεροι παράμετροι που καθορίζουν αν η τεχνική παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων(ref) είναι αποτελεσματική είναι:

- η ένταση και η διάρκεια του παλμού: καθορίζουν αν το φαινόμενο της ηλεκτροδιάτρησης είναι αντιστρέψιμο, οπότε οι πόροι που θα σχηματιστούν στα κύτταρα μπορούν να σφραγίσουν ξανά ή μη αντιστρέψιμο, οπότε τα κύτταρα θα οδηγηθούν σε λύση.
- το πλάτος παλμού
- ο αριθμός παλμού
- η συχνότητα
- το μέγεθος του μορίου: αν τα μόρια είναι μικρά τότε η εφαρμογή παλμού για μερικά msec ως msec είναι επαρκής. Αν τα μόρια είναι μεγάλα, όπως για παράδειγμα οι δεξτράνες ή τα μόρια DNA, τότε απαιτείται η εφαρμογή ισχυρότερων παλμών για χρόνους μερικών msec.

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου E αφορά την ένταση του πεδίου στο θάλαμο επεξεργασίας και δίνεται από τη σχέση:

$$E = U/d$$

Όπου:

U = εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων

d = απόσταση μεταξύ του ηλεκτροδίου και του γάλκινου κυλίνδρου.

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου εξαρτάται, όπως φαίνεται από τον τύπο, από την εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων, τη γεωμετρία του θαλάμου και τις διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού που τοποθετείται μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Ο χρόνος επεξεργασίας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$t = (t_i + t_p) \times P$$

t_i = διάρκεια παλμού

(s)tp = χρόνος παύσης

(s)

P = αριθμός παλμών.

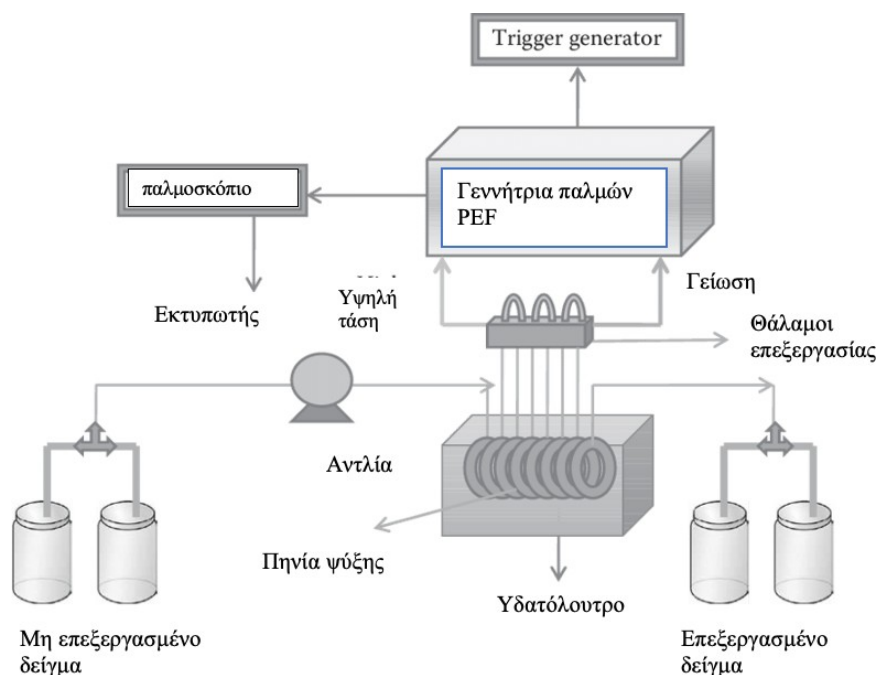
3. Περιγραφή συστήματος επεξεργασίας του pef

Τα βασικά μέρη ενός συστήματος επεξεργασίας με χρήση παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων είναι (σχήμα 10):

1. Πηγή ισχύος υψηλής τάσης
2. Αντλία
3. Θάλαμος επεξεργασίας
4. Συστοιχία πυκνωτών, οι οποίοι χρησιμεύουν για την αποθήκευση ενέργειας
5. Αντίσταση για τον περιορισμό του ρεύματος φόρτισης
6. Διακόπτης για την εκφόρτιση του πυκνωτή και την απόδοση ενέργειας στο σύστημα
7. Θάλαμος τροφοίμων και επεξεργασίας
8. Σύστημα ψύξης
9. Συσκευές μέτρησης τάσης και ρεύματος
10. Μονάδα ελέγχου
11. Σύστημα λήψης δεδομένων (παλμογράφος, εκτυπωτής, υπολογιστής)

Ο παλμογράφος (oscilloscope) ρυθμίζει την κυματομορφή του παλμού που εφαρμόζεται. Μέσω της οπτικής απεικόνισης των ηλεκτρικών σημάτων που παράγουν οι παλμοί επιτρέπεται καλύτερη ρύθμιση των επιθυμητών χαρακτηριστικών τους.

Η τάση της πηγής ενέργειας από μια γραμμή μονάδας μετατρέπεται σε εναλλασσόμενο ρεύμα υψηλής τάσης (AC) και στη συνέχεια σε συνεχές ρεύμα υψηλής τάσης (DC) από τη γεννήτρια ισχύος. Για να δημιουργηθούν τα παλλόμενα ηλεκτρικά πεδία (pef), χρησιμοποιούνται κατάλληλοι πυκνωτές οι οποίοι φορτίζουν με το συνεχές ρεύμα. Κατά την εκφόρτισή τους η ηλεκτρική ενέργεια που ελευθερώνεται δημιουργεί παλμό. Ο πυκνωτής πρέπει να εκφορτιστεί πολύ γρήγορα, σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η γεννήτρια παλμών (Pulse generator - PFN) φέρει λοιπόν ηλεκτρικό κύκλωμα που αποτελείται από ένα ή περισσότερα τροφοδοτικά με δυνατότητα φόρτισης τάσεων (έως 60 kV), διακόπτες (ignitron, thyatron, tetrode, spark gap και ημιαγωγοί), πυκνωτές (0,1 –10 μ F), αντιστάσεις (2 Ω έως 10 M Ω) και θάλαμοι επεξεργασίας επιτρέπουν τη λειτουργία ενός συστήματος παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων.



Σχήμα 10: Κυριότερα μέρη ενός συστήματος
pefΠηγή: Evrendilek, 2016

Το προϊόν προς επεξεργασία τοποθετείται στον θάλαμο επεξεργασίας, ο οποίος μπορεί να είναι είτε στατικός είτε συνεχής. Στον θάλαμο επεξεργασίας βρίσκονται συνδεδεμένα και δύο ηλεκτρόδια τα οποία συνδέονται με ένα μη αγώγιμο υλικό, ώστε να μην πραγματοποιείται ηλεκτρική ροή από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Οι παλμοί υψηλής τάσης που δημιουργούνται από τη γεννήτρια παλμών εφαρμόζονται στα ηλεκτρόδια που βρίσκονται στο θάλαμο επεξεργασίας και από εκεί μεταφέρονται στο προϊόν. Αρχικά οι θάλαμοι επεξεργασίας, ήταν κυρίως στατικοί. Ωστόσο οι στατικοί θάλαμοι παρουσιάζουν περιορισμούς, καθώς ο όγκος του θαλάμου επεξεργασίας καθορίζει τη μέγιστη ποσότητα δείγματος προς επεξεργασία. Οπότε σταδιακά αναπτύχθηκαν θάλαμοι συνεχούς επεξεργασίας, που επιτρέπουν την ταχύτερη επεξεργασία.

4. Εφαρμογή pef στην παλαιώση αποσταγμάτων

Οι Kumar et al. (2011) περιέγραψαν την επίδραση των παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων σε τσιπς βελανιδιάς. Παρατήρησαν ότι όταν εφαρμόστηκε στα τσιπς βελανιδιάς ηλεκτρικό πεδίο 1-10 kV/cm, το πορώδες των ιστών του ξύλου αυξήθηκε πιθανότατα λόγω υδρόλυσης της κυτταρίνης.

Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Kietbasa et al. (2021) όπου επεξεργάστηκαν ξηρά τσιπς κωνοφόρων δέντρων με παλλόμενα ηλεκτρικά πεδία (ref) τοποθετώντας τα μεταξύ δύο ηλεκτροδίων ανοξειδωτου χάλυβα υψηλής αγωγιμότητας. Οι παλμοί που εφαρμόστηκαν ήταν 25 και 30 KV/cm για διάστημα μεταξύ των διαδοχικών εκφορτίσεων 10s. Για κάθε μία παραλλαγή που πραγματοποίησαν μέτρησαν τη θερμότητα καύσης, όπου παρατηρήθηκε ότι όσο πιο υψηλός το παλλόμενο ηλεκτρικό φορτίο (30 KV/cm) και όσες περισσότερες εκκενώσεις (300) τόσο υψηλότερη θερμοκρασία καύσης επιτεύχθηκε, άρα πιθανότατα και τόσο πιο αυξημένο πορώδες.

Οι Ntourtoglou et al. (2021) πραγματοποίησαν μελέτη όπου αξιολόγησαν την επίδραση του παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου (ref) στην εκχύλιση πτητικών ενώσεων από ψημένα τσιπς βελανιδιάς (δρυς). Τα ψημένα τσιπς βελανιδιάς βυθίστηκαν σε υδροαλκοολικά διαλύματα διαφορετικών περιεκτικότητας σε αιθανόλη (5%, 12%, 50% και 70% v/v) όπου πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων (ultrasound-assisted extraction – UAE). Στη συνέχεια τα εκχυλίσματα οδηγήθηκαν σε αέρια χρωματογραφία – φασματομετρία μάζας (GC-MS). Κατά την επεξεργασία με παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο (ref), το εκχύλισμα που επηρεάστηκε περισσότερο ήταν το διάλυμα 5% σε αιθανόλη όπου παρουσιάστηκε σημαντική αύξηση της βανιλίνης (75%), της συριγγαλδεΐδης (371%), της cis- και trans-μορφή της λακτόνης της δρυός (13%) και της φουρφουράλης (50%). Το παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο (ref) δοκιμάστηκε, επίσης:

- σε ερυθρό κρασί της ποικιλίας Αγιωργίτικο, όπου μετά από εφαρμογή παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου (ref) 1,2kV/cm, η απόδοση της εκχύλισης των ενώσεων από τα τσιπς βελανιδιάς αυξήθηκε από 5% σε 200%
- σε βύνη, όπου η οργανοληπτική εξέταση έδειξε παρόμοια γνωρίσματα με ούισκι που έχει υποστεί παλαιώση καθώς παρουσίαζε αποχρώσεις φρυγανισμένης βελανιδιάς.
- σε αποστάγματα οίνου, όπου ανιχνεύθηκε επιπρόσθετα η ένωση 4-βινυλογουαϊακόλη.

5. Περιγραφή συστήματος επεξεργασίας ref της πειραματικής διαδικασίας

Το σύστημα ref που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πειραματική διαδικασία είναι ένα στατικό σύστημα στον εργαστηριακό πάγκο. Τα κυριότερα μέρη του είναι (Εικόνα 3):

- Igtp transistor (Insulated gate by polar transistor). Το τρανζίστορ είναι μία

διάταξη που αποτελείται από ημιαγωγούς σε στερεή κατάσταση, το οποίο

στοχεύει στην ενίσχυση της τάσης, τη σταθεροποίησή της, τη ρύθμιση της συχνότητας ενώ λειτουργεί ως διακόπτης και ως ωμική αντίσταση με μεταβλητό μέτρο. Σε μέρη που δεν εύκολη η πρόσβαση σε πρίζα, το Igrt μπορεί να λειτουργήσει ως σύστημα τροφοδοσίας του εξοπλισμού ενός κυκλώματος

- Μία γεννήτρια παλμών (pulse generator). Η γεννήτρια παλμών είναι ένα ηλεκτρικό κύκλωμα (σύνδεση τροφοδοτικών συνεχούς ρεύματος-πυκνωτών-αντιστάσεων-διακοπών) που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ορθογώνιων παλμών. Χρησιμοποιείται για τη μετάδοση των παλμών στο χώρο επεξεργασίας (κυψελίδα), όπου βρίσκεται το δείγμα το οποίο υποβάλλεται σε επεξεργασία. Ρυθμίζει τη διάρκεια και τη συχνότητα των παλμών.
- Μία γεννήτρια υψηλής τάσης (high voltage power generator). Παρέχει υψηλή τάση στο θάλαμο επεξεργασίας. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται ενέργεια αποθηκεύεται στους πυκνωτές και αποδίδεται στο δείγμα ως παλμός. Η κυψελίδα επεξεργασίας (εικόνα 4) έχει μεταλλικό τοίχωμα από χαλκό.



Εικόνα 3:Σύστημα επεξεργασίας ref της πειραματικής διαδικασίας



Εικόνα 4: Κυψελίδα ref πειραματικής διαδικασίας

Κεφάλαιο 3: Πειραματική διαδικασία

1. Σκοπός πειράματος

Σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος ήταν η σύγκριση αποτελεσμάτων δύο τεχνικών παλαίωσης. Δηλαδή σύγκριση παλαίωσης με χρήση τσιπς βελανιδιάς με την τεχνητή παλαίωση με τσιπς βελανιδιάς σε συνδυασμό με εφαρμογή παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων. Εξετάζονται η εφαρμογή του ref μπορεί να επηρεάσει την εκχυλιστική ικανότητα των τσιπς βελανιδιάς ποιοτικά ή ποσοτικά και αν μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία εκχύλισης.

2. Πειραματική πορεία

Στάδιο Α.

Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική πορεία.

Πίνακας 3: Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία εκχύλισης

<u>ΥΛΙΚΑ</u>
<ul style="list-style-type: none">• 4 μικρά ποτήρια ζέσεως• Αναλυτικός ζυγός• 60gr τσιπς βελανιδιάς• 2 λίτρα ζιβανία• Γεννήτρια τάσης• Γεννήτρια παλμών• Κυψελίδα ref• 4 γυάλινα σκεύη αποθήκευσης

Στάδιο Α1: Ημέρα 1^η

Κατά την 1η ημέρα του πειράματος, το πρώτο βήμα που πραγματοποιήθηκε ήταν το ζύγισμα 30gr τσιπς βελανιδιάς σε αναλυτικό ζυγό. Η διαδικασία αυτή διεκπεραιώθηκε δύο φορές. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν τα ξυλάκια σε ειδικό πυρίμαχο σκεύος όπου και πραγματοποιήθηκε η καύση τους.

Έπειτα σε 2 ποτήρια ζέσεως Α & Β μεταφέρθηκαν από 3gr τσιπς βελανιδιάς, όπου σε αυτά προστέθηκαν από 0,5L ζιβανίας και οδηγήθηκαν για αποθήκευση σε δροσερό και ξηρό

μέρος. Σε αυτά τα δύο δείγματα δεν γίνεται χρήση του ref. Τα δείγματα αυτά είναι τα δείγματα ελέγχου για παλαίωση μίας βδομάδας.

Μετά το τέλος της προηγούμενης διαδικασίας πραγματοποιήθηκε παραλαβή δειγμάτων με χρήση του ref. Στην κυψελίδα του ref τοποθετήθηκαν 0,5L ζιβανίας και 3gr τσιπςβελανιδιάς.

Προετοιμάστηκε το ref στις ρυθμίσεις: Γεννήτρια τάσης 1100V- Συνεχές ρεύμα. Ο θετικός πόλος της κυψελίδας συνδέθηκε στη γεννήτρια τάσης, ο αρνητικός πόλος της κυψελίδας στον διακόπτη και ο αρνητικός πόλος του διακόπτη στη γεννήτρια τάσης. Η γεννήτρια παλμών καθορίστηκε σε 10msec κλειστό κύκλωμα και 1sec ανοικτό κύκλωμα και για 30 λεπτά. Αφού πραγματοποιήθηκε η διαδικασία του ref στα δύο δείγματα, τα δείγματα τοποθετήθηκαν με ποσοτική μεταφορά σε δύο δοχεία αποθήκευσης.

Στάδιο A2: Μια εβδομάδα μετά

Μια εβδομάδα μετά, το δοχείο A-control με τα ξυλάκια φιλτράρεται διηθείται και οδηγείται στην κατάψυξη. (όνομα: A-Control-1 βδομάδας). Η ίδια διαδικασία ακολουθείται με το δοχείο Γ το οποίο είναι ένα εκ των οποίων έχει υποστεί ref και οδηγείται και αυτό στην κατάψυξη (όνομα: ref - 1 βδομάδας). Στη συνέχεια παίρνουμε το δείγμα Δ που έχει υποστεί ref ήδη μια φορά και πραγματοποιούμε τη διαδικασία του ref 2η φορά στο δείγμα. Μετά το τέλος τοποθετείται σε δοχείο με ποσοτική μεταφορά και οδηγείται για αποθήκευση.

Στάδιο A2: Δύο εβδομάδες μετά την έναρξη

Τα δείγματα Β και Δ διηθούνται, φιλτράρονται και έτσι δημιουργούνται το δείγμα ελέγχου Β (ονομασία: control 2 βδομάδων), και το δείγμα με την ονομασία ref-2 βδομάδων. Μαζί με τα δείγματα Α και Γ μπαίνουν και αυτά στην κατάψυξη μέχρι την έναρξη της επόμενης διαδικασίας.

Στάδιο Β.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την αέρια χρωματογραφία, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4: Υλικά για την μέτρηση των δειγμάτων στον αέριο χρωματογράφο

<u>ΥΛΙΚΑ</u>
<ul style="list-style-type: none">• 4 Μεγάλα ποτήρια ζέσεως.• 4 μαγνητάκια ανάδευσης.• 4 μικρά ποτήρια ζέσεως• 4 σιφών• 4 πουάρ• 8 falcon (τα οποία μπαίνουν στη φυγοκέντρηση)• 8 καπάκια για τα falcon.• 4 απιοειδής φιάλες• Αλκοολόμετρο• Δηθητικό χαρτί• Γυάλινα χωνιά• Διαχωριστική χοάνη• Απιονισμένο νερό• Άνυδρο θειικό νάτριο

Εκχύλιση υγρού-υγρού

Πραγματοποιήθηκε αραιώση των δειγμάτων, όπου 25 ml από κάθε δείγμα ζιβανίας μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και συμπληρώθηκε ο όγκος με απιονισμένο νερό (αραιώση 1:4).

Στη συνέχεια, από το αραιωμένο διάλυμα μεταφέρθηκαν 50ml σε ποτήρια ζέσεως και έγινε προσθήκη 25ml διαιθυλαιθέρα και 25ml πεντάνιο, οι οποίοι λειτούργησαν ως οι οργανικοί διαλύτες εκχύλισης. Στα ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν μαγνήτες ανάδευσης και μεταφέρθηκαν στο μηχάνημα ανάδευσης για 10 λεπτά. Μετά το τέλος της ανάδευσης μεταφέρθηκαν τα δείγματα σε falcon και κατευθύνθηκαν για φυγοκέντρηση για 10 λεπτά στα 3500rpm.

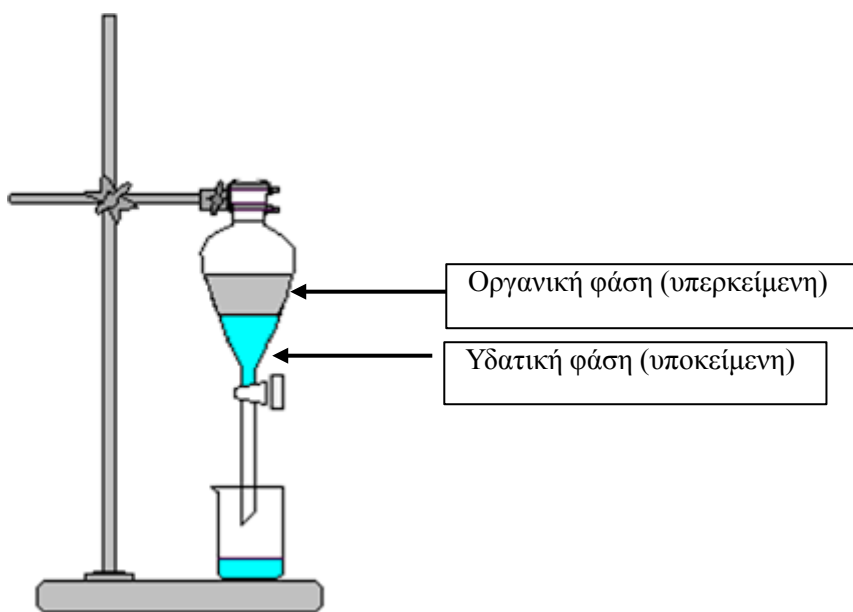
Μετά το τέλος της φυγοκέντρησης παρατηρήθηκε διαχωρισμός του δείγματος σε 2 φάσεις. Χρησιμοποιώντας σιφόν και πουάρ αφαιρέθηκε η υδατική φάση, η οποία βρισκόταν στο κάτω μέρος και τοποθετήθηκε σε ένα μεγάλο ποτήρι ζέσεως. Η οργανική φάση που βρισκόταν στο πάνω μέρος μεταφέρθηκε και διατηρήθηκε σε ένα μικρό ποτήρι ζέσεως.



Σχήμα 11: Απεικόνιση της διαδικασίας εκχύλισης, υγρού-υγρού στο ποτήρι ζέσεως

Στην υποκείμενη υδατική φάση επαναλήφθηκε η διαδικασία εκχύλισης, όπου προστέθηκαν ξανά διαλύτες, 25ml διαιθυλαιθέρα και 25ml πεντάνιο, ακολούθησε ανάδευση για 10 min και φυγοκέντρηση για ακόμη 10 min. Η υδατική φάση απομακρύνθηκε και η οργανική φάση συλλέχθηκε μαζί με την προηγούμενη.

Οι οργανικές φάσεις των τεσσάρων δειγμάτων μεταφέρθηκαν ποσοτικά με τη βοήθεια απιονισμένου νερού σε τέσσερις ξεχωριστές διαχωριστικές χοάνες. Οι χοάνες πωματίστηκαν και ακολούθησε ελαφριά ανάδευση. Ενδιάμεσα έγινε εκτόνωση του αέρα με τη βοήθεια της στρόφιγγας. Οι χοάνες αφέθηκαν σε ηρεμία και τα δείγματα διαχωρίστηκαν σε υδατικές και οργανικές φάσεις.



Σχήμα 12: Απεικόνιση της διαδικασίας εκχύλισης στη διαχωριστική χοάνη

Οι υδατικές φάσεις απομακρύνθηκαν και οι οργανικές τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως. Σε αυτά τα ποτήρια έγινε προσθήκη του μαγνήτη ανάδευσης και μια κοφτή κουταλιά άνυδρου θειικού νατρίου. Τοποθετήθηκαν τα δείγματα στους αναδευτήρες για 2 δευτερόλεπτα.

Μετά το τέλος της ανάδευσης με χρήση διηθητικού χαρτιού, έγινε διήθηση των δειγμάτων μέσα σε απιοειδής φιάλες.

Στα δείγματα προστέθηκε 10μL (μικρόλιτρα) πρότυπης ουσίας, η οποία δεν αντιδρά με το δείγμα και είναι ελαφρώς πτητική ώστε να μην εξατμιστεί όλη στη συμπύκνωση που θα ακολουθήσει. Έπειτα αυτή η ουσία πρέπει να είναι κάποια που δεν θα βρισκόταν στο δείγμα χωρίς προσθήκη. Το φάσμα της πρότυπης ουσίας μετά την αέρια χρωματογραφία, δίνει το ποσοστό επί τοις εκατό που θα αντιστοιχεί στα 10μL που προστέθηκαν. Έτσι, οι υπόλοιπες ουσίες θα μπορούν να μεταφραστούν σε πραγματικούς όγκους. Η πρότυπη ουσία που χρησιμοποιήθηκε είναι η N-αντεκάν.

Κατόπιν εφαρμόστηκαν οι απιοειδής φιάλες σε στήλες Vigret και τοποθετήθηκαν οι στήλες σε ζεστό λουτρό 50 °C, ώστε να συμπυκνωθεί το δείγμα και να φτάσει περίπου στο 1ml. Η διαδικασία ονομάζεται συμπύκνωση με στήλη Vigret.

Τέλος, με μια μικροπιπέτα έγινε λήψη των δειγμάτων τα οποία τοποθετήθηκαν σε μπουκαλάκια για τον αέριο χρωματογράφο.

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για τα 8 δείγματα, των control και τα δείγματα των

pef.

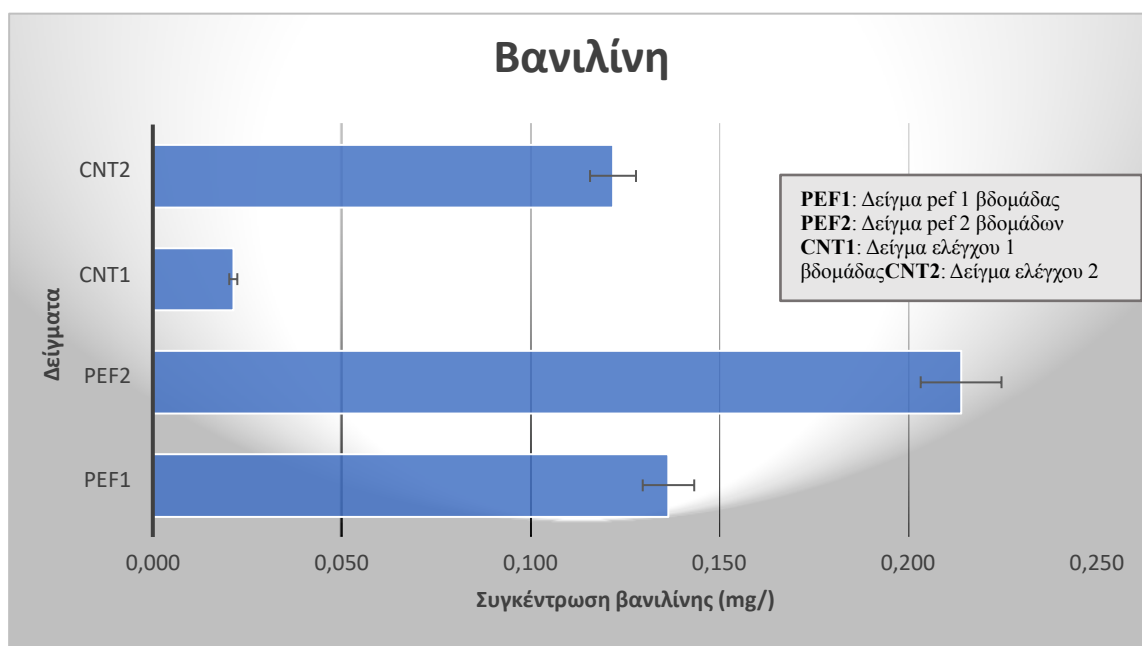
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Στα δείγματα που οδηγήθηκαν σε αέρια χρωματογραφία εντοπίστηκαν τρία κύρια συστατικά τα οποία προέρχονται από τα τσιπς βελανιδιάς:

- Βανιλίνη.
- Συριγγαλδεΐδη
- Φουρφουράλη

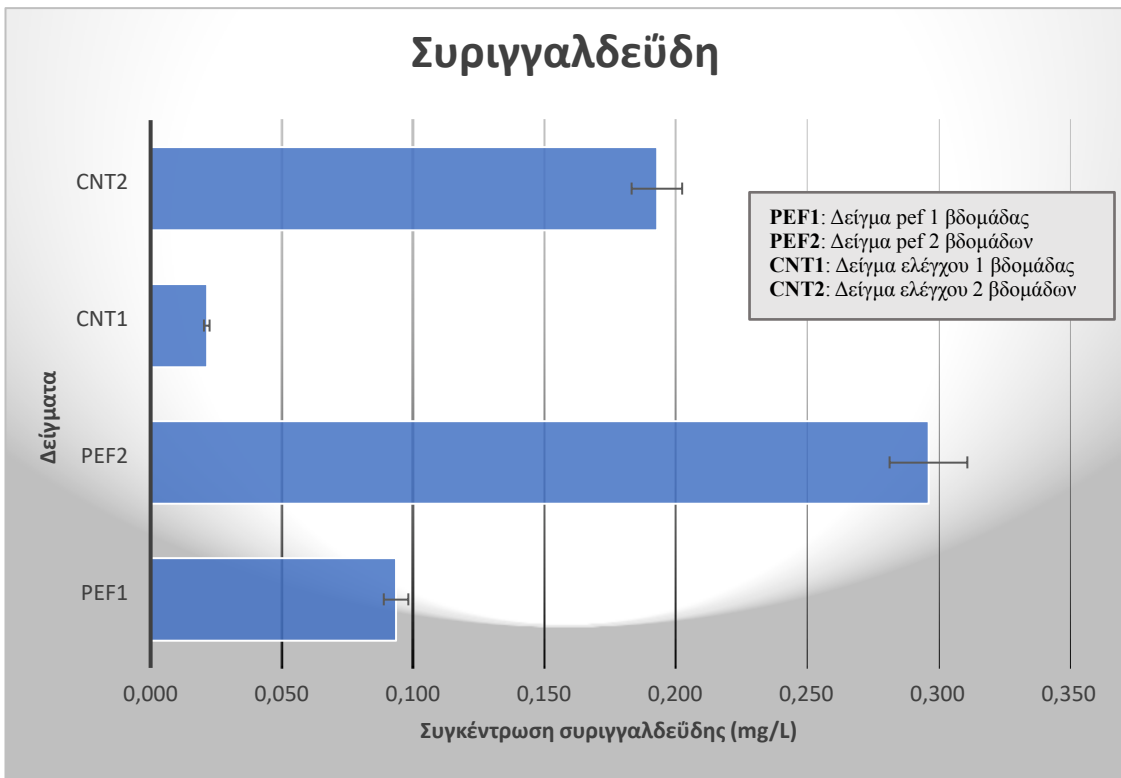
Στα σχήματα που ακολουθούν απεικονίζεται με τη βοήθεια ραβδογραμμάτων, η συγκέντρωση των τριών αυτών ουσιών στα τέσσερα δείγματα που αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία.

Στο σχήμα 13, παρουσιάζεται η συγκέντρωση της βανιλίνης, εκφρασμένη σε mg/L ανά δείγμα. Παρατηρείται ότι το δείγμα ελέγχου 2 βδομάδων και το δείγμα ref 1 βδομάδας έχουν περίπου την ίδια συγκέντρωση βανιλίνης, ενώ η μεγαλύτερη ποσότητα βανιλίνης παρουσιάζεται στο δείγμα 2 βδομάδων, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο.



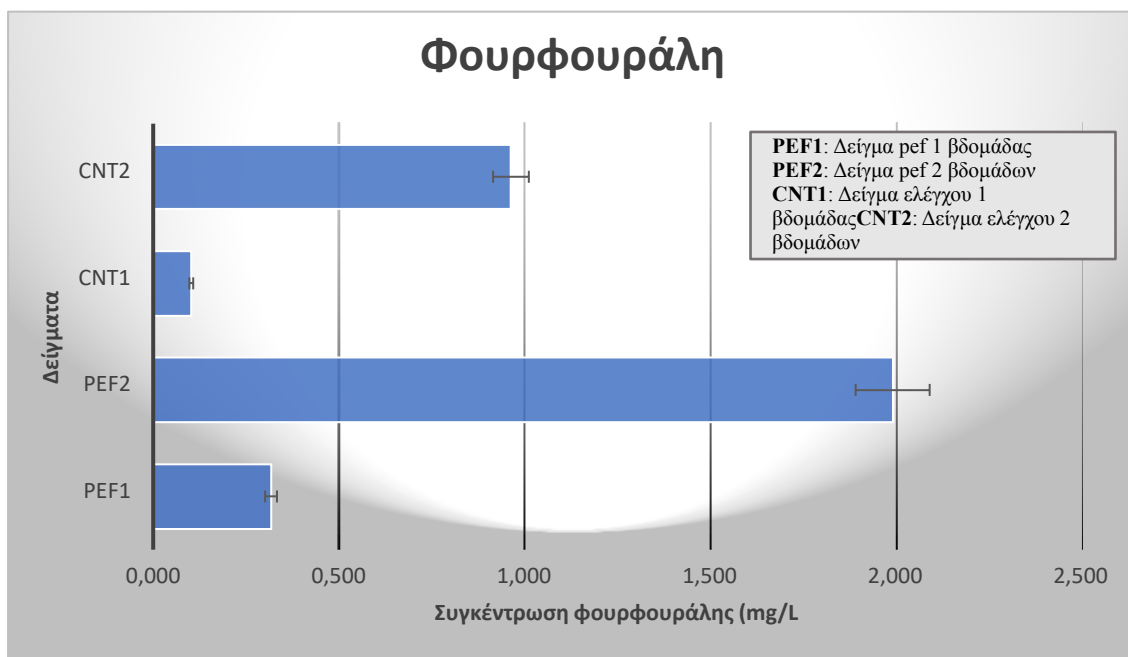
Σχήμα 13: Γράφημα συγκεντρώσεων βανιλίνης ανά δείγμα

Στο σχήμα 14 παρουσιάζεται η συγκέντρωση της συριγγαλδεΐδης εκφρασμένη σε mg ουσίας/L δείγματος. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση συριγγαλδεΐδης παρουσιάζεται στο δείγμα ref 2 βδομάδων.



Σχήμα 14: Γράφημα συγκεντρώσεων συριγγαλδεΐδης ανά δείγμα

Στο σχήμα 15 παρουσιάζεται η συγκέντρωση της φουρφουράλης εκφρασμένη σε mg ουσίας/L δειγματος. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση φουρφουράλης, όπως έγινε και στις δύο άλλες ουσίες, παρουσιάζεται στο δείγμα ref 2 βδομάδων.



Σχήμα 15: Γράφημα συγκεντρώσεων φουρφουράλης ανά δείγμα

Στον πίνακα 5, αναγράφονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας σε mg/L.

Πίνακας 5: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

	Βανιλίνη (vanillin) (mg/L)	Συριγγαλδεΰδη (syringaldehyde)(mg/L)	Λακτόνη βελανιδιάς (oaklactone) (mg/L)	φουρφουράλη (furfural) (mg/L)
pef 1	0,137	0,094	0,000	0,318
pef 2	0,214	0,297	0,000	1,993
cnt 1	0,021	0,021	0,000	0,103
cnt 2	0,122	0,193	0,000	0,964

Σύγκριση δειγμάτων ελέγχου με αντίστοιχα δείγματα ref

Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις, τα δείγματα ελέγχου παρουσιάζουν μικρότερη συγκέντρωση των τριών αυτών εκχυλιζόμενων συστατικών από τα αντίστοιχα δείγματα ref.

Πιο αναλυτικά, κάθε δείγμα στο οποίο είχε γίνει εφαρμογή ref παρουσίαζε πολλαπλάσια συγκέντρωση των συστατικών που ταυτοποιήθηκαν συγκριτικά με το αντίστοιχο δείγμα ελέγχου (πίνακας 6). Η μέγιστη εκατοστιαία αύξηση της συγκέντρωσης συγκριτικά με το αντίστοιχο δείγμα ελέγχου ήταν 640,9% για τη βανιλίνη στο δείγμα ref 1 βδομάδας, ενώ η ελάχιστη αύξηση ήταν 153,6% και παρουσιάστηκε για τη συριγγαλδεΰδη στο δείγμα ref 2 βδομάδων.

Πίνακας 6: Εκατοστιαία (%) αύξηση της συγκέντρωσης των ουσιών με την εφαρμογή ref

	Βανιλίνη (vanillin)	Συριγγαλδεΰδη (syringaldehyde)	φουρφουράλη (furfural)
Αύξηση (%) στο δείγμα ref 1 βδομάδας	640,9	436,6	309,1

Αύξηση (%) στο δείγμα ref 2 βδομάδων	175,6	153,6	206,6
---	-------	-------	-------

Μέγιστες και ελάχιστες τιμές συγκέντρωσης εκχυλιζόμενων συστατικών

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις της βανιλίνης (0,214 mg/L), της συριγγαλδεΐδης (0,297 mg/L) και της φουρφουράλης (1,993 mg/L) παρουσιάστηκαν στα δείγματα ref 2 βδομάδων. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις της βανιλίνης (0,021 mg/L), της συριγγαλδεΐδης (0,021 mg/L) και της φουρφουράλης (0,103 mg/L) παρουσιάστηκαν στα δείγματα ελέγχου μίας βδομάδας.

Θα ήταν ενδιαφέρον να έχει διατηρηθεί μία ποσότητα από τα δείγματα ref 1 βδομάδας σε επαφή με τα τσιπς βελανιδιάς μέχρι το τέλος της πειραματικής διαδικασίας. Θα μπορούσε να συγκρίνει κανείς τις ποσότητες των εκχυλιζόμενων ουσιών που ταυτοποιήθηκαν στην αέρια χρωματογραφία και να ελέγξει αν η παραμονή με τα τσιπς βελανιδιάς μετά την εφαρμογή ρεφείχε επίδραση στην εκχυλιστική ικανότητά τους.

Σύγκριση δειγμάτων ref 1 βδομάδας με δείγματα ελέγχου 2 βδομάδων

Επίσης, αν συγκριθούν τα αποτελέσματα των δειγμάτων ref 1 βδομάδας με τα αποτελέσματα των δειγμάτων ελέγχου 2 βδομάδων, παρατηρείται ότι για τη βανιλίνη οι τιμές είναι παρόμοιες (ref1: 0,137 mg/L έναντι cnt2: 0,121 mg/L), ενώ οι τιμές για τη συριγγαλδεΐδη και την φουρφουράλη διαφέρουν σημαντικά και είναι σημαντικά υψηλότερες στα δείγματα ελέγχου 2 βδομάδων. Αυτό σημαίνει ότι η εφαρμογή ref στη 1 βδομάδα μπορεί να μειώσει το χρόνο εκχύλισης ορισμένων ουσιών (βανιλίνη) για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 7 ημερών.

Ταξινόμηση συστατικών ανάλογα την ποσότητα τους στα δείγματα ref 1 βδομάδας και στα δείγματα ref 2 βδομάδων.

Στα δείγματα ref 1 βδομάδας, η ουσία με την μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι η φουρφουράλη (0,317 mg/L) και ακολουθεί η βανιλίνη (0,137 mg/L) και, τέλος η συριγγαλδεΐδη (0,094 mg/L).

Στα δείγματα ref 2 βδομάδων, η ουσία με την μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι η φουρφουράλη (1,993 mg/L) και ακολουθεί η συριγγαλδεΐδη (0,297mg/L) και, τέλος, η βανιλίνη (0,214 mg/L).

Σημειώνεται, ότι σε κανένα δείγμα είτε είχε εφαρμοστεί ref είτε όχι, δεν ταυτοποιήθηκε λακτόνη βελανιδιάς.

Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας πέρα από την μη ύπαρξη λακτόνης βελανιδιάς, ταυτίζονται με τα αποτελέσματα που βρέθηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία και είναι περίπου αυτά που περίμενε κανείς να συναντήσει,.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην πειραματική διαδικασία συμμετείχαν 4 δείγματα ζιβανιάς στα οποία προστέθηκε ποσότητα ψημένων τσιπς βελανιδιάς:

- Δείγμα όπου εφαρμόστηκε ref την 1^η και 8^η ημέρα (δείγμα ref 1 βδομάδας)
- Δείγμα όπου εφαρμόστηκε ref την 1^η και 15^η ημέρα (δείγμα ref 2 βδομάδων)
- Δείγμα ελέγχου 1 βδομάδας
- Δείγμα ελέγχου 2 βδομάδων

Τα δείγματα οδηγήθηκαν σε αέρια χρωματογραφία και σε κάθε περίπτωση ταυτοποιήθηκαν τρεις ουσίες, οι οποίες εκχυλίστηκαν από τα τσιπς βελανιδιάς:

- Βανιλίνη. Η βανιλίνη είναι προϊόν αποικοδόμησης της λιγνίνης που περιέχεται στο ξύλο και δημιουργεί ένα ευχάριστο άρωμα βανίλιας στο τελικό προϊόν. Αν το ψήσιμο των τσιπς είναι ελαφρύ και μέτριο η ποσότητά της αυξάνει, συγκριτικά με την περίπτωση όπου το ψήσιμο έχει μεγαλύτερη διάρκεια σε υψηλότερη θερμοκρασία.
- Συριγγαλδεΰδη. Η συριγγαλδεΰδη προκύπτει από τη διάσπαση λιγνίνης κατά το ψήσιμο.
- Φουρφουράλη. Η φουρφουράλη είναι προϊόν θερμικής αποικοδόμησης υδατανθράκων. Η ημικυτταρίνη υδρολύεται και παράγονται πιο απλά σάκχαρα που με τη σειρά τους δίνουν φουρφουράλη. Άρα, όσο η διάρκεια και η ένταση ψησίματος των τσιπς βελανιδιάς αυξάνει, τόσο αυξάνει και η ποσότητά της.

Μελετώντας τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας, καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή του ref βελτιστοποιεί τη διαδικασία παλαίωσης και εκχύλισης ενώσεων από τα τσιπς βελανιδιάς στη ζιβανιά. Η τελική ποσότητα των ουσιών που εκχυλίζονται στο διάστημα των δύο βδομάδων είναι κατά μέσο όρο 178,4 % μεγαλύτερη στα δείγματα ref συγκριτικά με τα αντίστοιχα δείγματα ελέγχου. Επίσης, η διαδικασία εκχύλισης με την εφαρμογή του ref επιταχύνθηκε περισσότερο από μία βδομάδα για ορισμένες ουσίες (βανιλίνη).

Η πειραματική διαδικασία θα μπορούσε να εφαρμοστεί και σε άλλα αποστάγματα, όπως τσίπουρο, τσικουδιά, ουίσκι, κονιάκ ώστε να ελεγχθεί αν η διαδικασία παλαίωσης με ψημένα τσιπς βελανιδιάς σε συνδυασμό με την εφαρμογή παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα. Φέρει δύο βασικά πλεονεκτήματα

συγκριτικά με τη

παραδοσιακή μέθοδο παλαίωσης σε δρύινα βαρέλια, τον μικρότερο απαιτούμενο χρόνο εκχύλισης και το χαμηλότερο οικονομικό κόστος. Τέλος, θα ήταν ωφέλιμο μελλοντικά στο πείραμα να προστεθεί και οργανοληπτική δοκιμή των τελικών δειγμάτων που έχουν υποστεί παλαίωση, ώστε να αξιολογηθεί και η αποδοχή τους από τους καταναλωτές.

Βιβλιογραφία

- Arapitsas, P., Antonopoulos, A., Stefanou, E., Dourtoglou, V.G.** (2004). Artificial aging of wines using oak chips. *Food Chemistry*, 86: 563-570
- Cadahia, E., De Simon, B.F., Vallego, R., Sanz, M., Broto, M.** (2007). Volatile compound evolution in Spanish Oak Wood (*Quercus petraea* and *Quercus pyrenaica*) during Natural Seasoning. *American Journal of Enology and Viticulture*, 58: 163-172
- Canas, S.** (2017). Phenolic Composition and Related Properties of Aged Wine Spirits: Influence of Barrel Characteristics. A Review. *Beverages*, 3 (4): 55
- Carpena, M., Pereira, A., Prieto, M.A., Simal-Gandara, J.** (2020). Wine Aging Technology: Fundamental Role of Wood Barrels. *Foods*, 9 (9): 1160
- Cyprus University of Technology.** Wine-museum. Available online [30/8/2022]: <https://erachair-dch.com/wine-museum/>
- Doussot, F., De Jeso, B., Quideau, S., Pardon, P.** (2002). Extractives Content in Cooperage Oak Wood during Natural Seasoning and Toasting; Influence of Tree Species, Geographic Location, and Single-Tree Effects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (21): 5955-5961
- Dumitriu, G.D., Teodosiu, C., Gabur, I., Cotes, V.V., Peinado, R.A., de Lerma, N.L.** (2019). Evaluation of Aroma Compounds in the Process of Wine Ageing with Oak Chips. *Foods*, 8 (12): 662
- Evrendilek, G.A.** (2016). Pulsed Electric Field: Impact on Food Product Attributes. In the book: *Section V Pulse Electric Field Processing Technology Pulsed Electric Field: Impact on Food Product Attributes*. Taylor & Francis : 393 -444
- Garde-Cerdan, T. & Ancin-Azpilicueta, C.** (2006). Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. *Trends in Food Science & Technology*. 17(8): 438-477
- Jarauta, I. Cacho, J., Ferreira, V.** (2005). Concurrent Phenomena Contributing to the Formation of the Aroma of Wine during Aging in Oak Wood: An Analytical Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (10): 4166-4177
- Κανονισμός (ΕΟΚ) αρ. 1576/89** του Συμβουλίου, της 29ης Μαΐου 1989, για τη θέσπιση των γενικών κανόνων σχετικά με τον ορισμό, τον χαρακτηρισμό και την παρουσίαση των

αλκοολούχων ποτών. ΕΕ L 160, 12.6.1989. Διατίθεται στο διαδίκτυο [28/8/2022]: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:01989R1576-20070101&from=ES>

Karunarathna, M.S. & Smith, R.C. (2020). Valorization of Lignin as a Sustainable Component of Structure Materials and Composites: Advances from 2011-2019. *Sustainability*, 12 (2): 734

Κ.Δ.Π. 83/2000. (2000). Αριθμός 83. Ο περί Ρυθμίσεως και Ελέγχου της Βιομηχανίας Αμπελουργικών Προϊόντων (Ελεγχος Ζιβανίας) (Τροποποιητικοί) Κανονισμοί του 2000, οι οποίοι εκδόθηκαν από το Υπουργικό Συμβούλιο με βάση το άρθρο 13 των περί Ρυθμίσεως και Ελέγχου της Βιομηχανίας Αμπελουργικών Προϊόντων Νόμων του 1965 έως 1989, κατατεθέντες στη Βουλή των Αντιπροσώπων εγκρίθηκαν από αυτή και δημοσιεύονται στην Επίσημη Εφημερίδα της Δημοκρατίας. Ε.Ε. Παρ. III (I). Αρ. 3395, 24.3.2000: 341-343 Διατίθεται στο διαδίκτυο [28/8/2022]: http://www.cylaw.org/KDP/data/2000_1_83.pdf

Κ.Δ.Π 263/98. Κανονιστικές Διοικητικές Πράξεις. Αριθμός 263. Οι παρόντες Κανονισμοί θα αναφέρονται ως οι περί Ρυθμίσεως και Ελέγχου της Βιομηχανίας Αμπελουργικών Προϊόντων(Ελεγχος Ζιβανίας) Κανονισμοί του 1998, οι οποίοι εκδόθηκαν από το Υπουργικό Συμβούλιο με βάση το άρθρο 13 των περί Ρυθμίσεως και Ελέγχου της Βιομηχανίας Αμπελουργικών Προϊόντων Νόμων του 1965 έως 1989, κατατεθέντες στη Βουλή των Αντιπροσώπων εγκρίθηκαν από αυτή και δημοσιεύονται στην Επίσημη Εφημερίδα της Δημοκρατίας. Διατίθεται στο διαδίκτυο [28/8/2022]: http://www.cylaw.org/KDP/data/1998_1_263.pdf

Kietbasa, P., Drozd, T., Popardowski, E. (2021). Influence of Coniferous Wood Conditionig by Pulsed Electric Field on Its Combustion Heat Characteristics. *Applied Sciences*, 11 (3): 983

Krstic, J.D., Kostic-Stankovic, M.M., Veljovic, S.P. (2021). Traditional and innovative aging technologies of distilled beverages: the influence on the quality and consumer preferences of aged spirit drinks. *Journal of Agricultural Sciences (Belgrade)*, 66 (3): 209-230

Kumar, P., Barrett, D.M., Delwich, M.J. & Stroeve, P. (2011). Pulsed Electric Field Pretreatment of Switchgrass and Wood Chip Species for Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (19): 10996- 11001

Kumari B., Tiwari, B.K., Hossain, M.B., Brunton, N.P., Rai, D.K. (2018). Recent Advances on Application of Ultrasound and Pulsed Electric Field Technologies in the Extraction of

Bioactives from Agro-Industrial By-products. *Food Bioprocess Technologies*, 11: 223-241

- Κωνσταντίνου, Σ.** (2019). Ζιβανία. Το παραδοσιακό απόσταγμα της Κύπρου. Από: *Τμήμα Γεωργία. Υπουργείο Γεωργίας, Αγροτικής Ανάπτυξης και Περιβάλλοντος: 1-8*
- Mosedale, J.** (1995). Effects of oak wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whisky. *Forestry* 68 (3): 203-230
- Mosedale, J.R. & Puech, J.-L.** (1998). Wood maturation of distilled beverages. *Trends in Food Science & Technology*, 9: 95-101
- Nixon, K.C.** (1997). *Quercus*. In: *Morin NR (ed) Flora of North America*, Vol 3. Oxford University Press
- Ntourtoglou, G., Tsapou, E.A., Drosou, F., Bozinou, E., Lalas, S., Tataridis, P., Dourtoglou, V.** (2020). Pulsed Electric Field Extraction of α and β - Acids from Pellets of *Humulus lupulus* (Hop). *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8: 297
- Ntourtoglou, G.V., Drosou, F., Enoch, Y., Tsapou, E.A., Bozinou, E., Athanasiadis, V., Chatzilazarou, A., Dourtoglou, E.G., Lalas, S.I, Dourtoglou, V.G.** (2021). Extraction of volatile aroma compounds from toasted oak wood using pulsed electric field. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45 (6): e15577
- Τσακίρης, Α.Ν.** (2014). Οινολογία - Από το σταφύλι στο κρασί. Ψύχαλος. Αθήνα.
- Τεχνικός φάκελος Ζιβανίας.** Διαβίβαση καθιερωμένης γεωγραφικής ένδειξης αλκοολούχου ποτού. Ζιβανία/Τζιβανία/Ζιβάνα/Zivania Καταχωρισμένα Αμπελοϊνικά Προϊόντα από Αλκοολούχα Ποτά (ΠΟΠ, ΠΓΕ, ΓΕ). Αριθμός εγγράφου: PGI-CY-01942. Διατίθεται στο διαδίκτυο [28/8/2022]: [http://www.moa.gov.cy/moa/da/da.nsf/All/5890869AAC1E44A2C2258853002F33FE/\\$file/\(5\)PGI-ZIBANIA.pdf?OpenElement](http://www.moa.gov.cy/moa/da/da.nsf/All/5890869AAC1E44A2C2258853002F33FE/$file/(5)PGI-ZIBANIA.pdf?OpenElement)
- Puech, J.L.** (1987). Extraction of Phenolic Compounds from Oak Wood in Model Solution and Evolution of Aromatic Aldehydes in Wines Aged in Oak Barrels. *American Journal of Enology and Viticulture*, 38 (3): 236-238
- Rasines-Perea, Z, Jacquet, R. Jourdes, M., Quideau, S., Teissedre, P.-L.** (2019). Ellagitannins and Flavano-Ellagitannins: Red Wines Tendency in Different Areas, Barrel Origin and Ageing Time in Barrel and Bottle. *Biomolecules*, 9 (8):3 16
- Viriote, C., Scalbert, A., Lapierre, C., Moutounet, M.** (1993). Ellagitannins and Lignins in Aging of Spirits in Oak Barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41: 1872-1879

Zamora, F. (2019). Chapter 9 – Barrel Aging; Types of Wood. In the Book: Morata, A. (editor). *Red Wine Technology*. Academic Press. 125-147