



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ
ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΑ ΠΟΤΑ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ**

ΚΩΤΣΙΑ ΧΑΡΙΚΛΕΙΑ

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ: 18685076

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΚΕΧΑΓΙΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

ΑΘΗΝΑ, 2023



UNIVERSITY OF WEST ATTICA

SCHOOL OF FOOD SCIENCE

DEPARTEMENT OF WINE, VINE AND BEVERAGE
SCIENCES

BACHELOR THESIS

**QUANTIFICATION OF VOLATILE COMPOUNDS FROM
ALCOHOLIC BEVERAGES WITH GAS CHROMATOGRAPHY**

KOTSIA CHARIKLEIA

REGISTRATION NUMBER: 18685076

SUPERVISOR: KECHAGIA DESPOINA

ATHENS, 2023



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΟΙΝΟΥ ΑΜΠΕΛΟΥ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ

ΔΙΑΣΑΦΗΣΕΙΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Οι υπογράφωντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει την διπλωματική εργασία με τίτλο «Ποσοτικοποίηση των πτητικών ουσιών από αλκοολούχα ποτά με αέρια χρωματογραφία» που παρουσιάσθηκε από την Κώτσια Χαρίκλεια και βεβαιώνουμε ότι έγινε δεκτή.

Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα Καθηγητή (1 ^{ου} Μέλους Επιτροπής)	
Ψηφιακή Υπογραφή Καθηγητή (2 ^{ου} Μέλους Επιτροπής)	
Ψηφιακή Υπογραφή Καθηγητή (3 ^{ου} Μέλους Επιτροπής)	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η υπογράφουσα Κώτσια Χαρίκλεια του Πετράκη με αριθμό μητρώου 18685076 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 σύνολο τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμένα 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,

Κώτσια Χαρίκλεια



(ονοματεπώνυμο & υπογραφή)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών για την δυνατότητα χρήσης του ερευνητικού εργαστηρίου «Χρήστος Σισμάνης», όπου διεξήχθησαν τα πειράματα της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες στην επιβλέπουσα καθηγήτρια Δρ. Κεχαγιά Δέσποινα για την καθοδήγηση και τις συμβουλές της ως προς την εκπόνηση και συγγραφή της εργασίας.

Ιδιαίτερο ευχαριστώ στο Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την παραχώρηση των δειγμάτων και της πειραματικής διαδικασίας.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψία διδάκτορα κα Τσάπου Ελιάνα για την σημαντική της βοήθεια κατά την ανάλυση των δειγμάτων στον αέριο χρωματογράφο - φασματόμετρο μάζας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αλκοολούχα ποτά, σύμφωνα με την νομοθεσία, χαρακτηρίζονται τα ποτά που περιέχουν αλκοόλη, ενδείκνυνται για ανθρώπινη κατανάλωση και παράγονται, μεταξύ άλλων, από απόσταξη πρώτων υλών που έχουν υποστεί ζύμωση. Συνεπώς τα αλκοολούχα ποτά από απόσταξη θα περιέχουν αλκοόλη και νερό, καθώς επίσης και δευτερεύοντα προϊόντα τα οποία συμβάλλουν στην δημιουργία του οργανοληπτικού τους χαρακτήρα. Στα δευτερεύοντα προϊόντα εντάσσονται οι πτητικές αρωματικές ενώσεις οι οποίες προσδίδουν το χαρακτηριστικό άρωμα στα ποτά.

Η παρούσα μελέτη στοχεύει στον ποσοτικό προσδιορισμό πτητικών ουσιών, οι οποίες εντοπίζονται σε αλκοολούχα ποτά που έχουν προκύψει από απόσταξη. Σε είκοσι δείγματα, από τα οποία έξι είναι αποστάγματα οίνου, οκτώ είναι αποστάγματα σταφυλιών και έξι είναι τσίπουρα, πραγματοποιήθηκε απομόνωση των ενώσεων αυτών μέσα από την διαδικασία της Υγρής Εκχύλισης (LLE), ενώ στην συνέχεια συμπυκνώθηκαν ώστε να αναλυθούν τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά μέσα από την Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας (GC-MS). Τα αποτελέσματα προβάλλονται σε πίνακες, ενώ τα συμπεράσματα προέκυψαν ύστερα από σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων. Η ανάλυση, η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των πτητικών ενώσεων απέδειξε πως στην πλειονότητα τους πρόκειται για αλκοόλες, εικοσιτέσσερις στον αριθμό, εικοσιπέντε εστέρες και επτά οξέα, αλλά και ενώσεις όπως τερπένια, λακτόνες, αλδεΐδες και κετόνες. Τα αρώματα που επικρατούν είναι φρουτώδη, αρώματα ψητού και μαγειρεμένου, ενώ υπάρχουν και κάποιες δυσάρεστες οσμές. Παρόλο που στα τσίπουρα εντοπίζονται οι περισσότερες ενώσεις με θετική επίδραση στο αρωματικό προφίλ, τα αποστάγματα σταφυλιών έχουν την καλύτερη αναλογία μεταξύ ενώσεων που προσδίδουν ευχάριστο άρωμα και εκείνων που προσδίδουν δυσάρεστο.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Αλκοολούχα Ποτά, Αποστάγματα, Πτητικές Ενώσεις, Αρωματικό Προφίλ, Υγρή Εκχύλιση (LLE), Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας (GC-MS)

ABSTRACT

Alcoholic beverages, according to legislation, are defined as beverages that contain alcohol, are suitable for human consumption and are produced among others from distillation of fermented raw materials. Therefore, alcoholic beverages from distillation will contain alcohol and water, as well as secondary products which contribute to the creation of their organoleptic character. To these secondary products, volatile aromatic compounds are included which give the beverages the characteristic aroma.

The particular study intends to the quantitative determination of volatile compounds, that are found in alcoholic beverages which come from distillation. In twenty distillate samples, of which six are wine spirits, eight are grape spirits and six are grape marc spirits, these compounds were isolated through the process of Liquid – Liquid Extraction (LLE), and later on they were condensed so that they could be analyzed both quantitatively and qualitatively by Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS). The results are presented in tables, while the conclusions came of the comparison between the samples. The analysis, identification and quantification of volatile compounds proved that the majority of them are alcohols, twenty-four in number, twenty-five esters and seven acids, but also compounds such as terpenes, lactones, aldehydes and ketones. The principal aromas are fruity, aromas of roasted and cooked, while there are also some unpleasant odors. Although most of the compounds with a positive effect on the aromatic profile are found in grape marc spirits, grape spirits have the best ratio between compounds that give a pleasant aroma and those that give an unpleasant aroma.

KEYWORDS: Alcoholic Beverages, Distillates, Volatile Compounds, Aromatic Profile, Liquid – Liquid Extraction (LLE), Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	7
ΠΙΝΑΚΕΣ	9
ΕΙΚΟΝΕΣ	9
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
1.1 Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ	10
1.2 ΤΑ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ	12
1.2.1 ΤΣΙΠΟΥΡΟ.....	12
1.2.2 ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΣΤΑΦΥΛΙΩΝ.....	13
1.2.3 ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΟΙΝΟΥ	13
2. ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	13
2.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΑΡΩΜΑΤΑ.....	13
2.2 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΑΡΩΜΑΤΑ	14
2.3 ΤΡΙΤΟΓΕΝΗ ΑΡΩΜΑΤΑ	14
3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	14
3.1 ΠΥΡΑΖΙΝΕΣ.....	16
3.2 ΤΕΡΠΕΝΙΑ	16
3.3 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	17
3.4 ΑΛΚΟΟΛΕΣ	17
3.5 ΕΣΤΕΡΕΣ	19
3.6 ΛΑΚΤΟΝΕΣ.....	21
3.7 ΑΛΔΕΥΔΕΣ.....	22
3.8 ΚΕΤΟΝΕΣ.....	23
3.9 ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	24
3.10 ΑΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	24
4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	25
4.1 ΥΓΡΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ (LLE).....	25
4.2 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC).....	28
4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (MS).....	29
4.4 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ - ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)	30
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	32
5.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ	32
5.2 ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	33
5.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΜΗΧΑΝΗΜΑ GC - MS	34

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	35
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	40
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	44

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1: Όρια αναγνώρισης πτητικών ουσιών σε νερό και αιθανόλη.....	15
Πίνακας 2: Περιγραφή αρώματος ορισμένων λακτόνων.....	21
Πίνακας 3: Κωδικός που αντιστοιχεί σε κάθε δείγμα.....	33
Πίνακας 4: Ποσοτικά αποτελέσματα αλκοολών σε mg/L.....	35
Πίνακας 5: Ποσοτικά αποτελέσματα εστέρων σε mg/L.....	35
Πίνακας 6: Ποσοτικά αποτελέσματα οξέων σε mg/L.....	36
Πίνακας 7: Ποιοτικά αποτελέσματα και περιγραφή αρώματος.....	37
Πίνακας 8: Κατηγοριοποίηση των ενώσεων ανάλογα με την επίδραση τους στο αρωματικό προφίλ.....	42

ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1: Διάταξη αέριου χρωματογράφου, GC.....	29
Εικόνα 2: Διάταξη φασματομέτρου μάζας, MS.....	30
Εικόνα 3: Διάταξη αέριου χρωματογράφου-φασματομέτρου μάζας, GC-MS.....	31

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αλκοολούχα ποτά από απόσταξη παράγονται μέσα από ένα ευρύ φάσμα πρώτων υλών όπως σπόροι, φρούτα, μίσχοι και φύλλα. Τα χαρακτηριστικά των αποσταγμάτων διαμορφώνονται ανάλογα την πρώτη ύλη, τον τρόπο επεξεργασίας της, και τις διαδικασίες ζύμωσης, απόσταξης, ωρίμανσης και ανάμειξης. (Palmer, G. 2016). Τα αποστάγματα λαμβάνονται από απόσταξη οίνου, χυμού άλλων φρούτων ή φρούτων που έχουν υποστεί ζύμωση. Ζύμωση καλείται η διάσπαση πολυσύνθετων οργανικών υλών σε απλούστερες, και πραγματοποιείται με την βοήθεια ενζύμων τα οποία λαμβάνουν μέρος της παραγόμενης ενέργειας (Τσακίρης, Α. 2007). Βασική διαδικασία στην παραγωγή αλκοολούχων ποτών από απόσταξη είναι η αλκοολική ζύμωση, η οποία στη φύση συμβαίνει αυθόρμητα όπου υπάρχει το απαραίτητο υπόστρωμα υδατανθράκων, δηλαδή σάκχαρα, και ζύμες, οι οποίες μεταφέρονται με τον αέρα και τα έντομα από το χώμα στο σταφύλι . Οι ζύμες είναι βλαστικοί μικροοργανισμοί οι οποίοι μετατρέπουν τα σάκχαρα, όπως η γλυκόζη, σε αιθυλική αλκοόλη ή αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα (Τσακίρης, Α. 2006).

1.1 Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ

Τα αλκοολούχα ποτά ύστερα από την απόσταξη έχουν συγκέντρωση σε αιθανόλη μεγαλύτερη από το προς απόσταξη προϊόν. Η απόσταξη βασίζεται στα διαφορετικά σημεία βρασμού, η αιθανόλη έχει χαμηλότερο σημείο βρασμού από το νερό (Κουράκου - Δραγώνα, Σ. 1997). Ευρέως διαδομένα τα απαραίτητα συστατικά για την αλκοολική ζύμωση, δεν είναι τυχαίο που πολιτισμοί σχεδόν από όλο τον κόσμο ανέπτυξαν κάποιο είδος αλκοολούχου ποτού εξαιρετικά νωρίς στην ιστορία τους. Οι Κινέζοι, οι Άραβες, οι Έλληνες, οι Ρωμαίοι και πολλοί άλλοι πολιτισμοί έχει αναφερθεί ότι παρήγαγαν αλκοολούχα ποτά μέσα από διάφορες μεθόδους απόσταξης. Ωστόσο, η εδραίωση της μεθόδου της απόσταξης και της χρήσης των αποσταγμάτων συμβαίνει κατά τον 14ο αιώνα (Τσακίρης, Α. 2007). Τα πρώτα αλκοολούχα ποτά από απόσταξη παρασκευάστηκαν από υλικά που είχαν βάση τα σάκχαρα, κυρίως σταφύλια και μέλι, για παραγωγή μπράντι και υδρόμελου αντίστοιχα. Οι πρώτες αποστακτικές συσκευές αποτελούνταν από ένα θερμαινόμενο κλειστό δοχείο, από έναν συμπυκνωτή και ένα δοχείο για την παραλαβή του αποστάγματος. Με περαιτέρω βελτιώσεις της διαδικασίας δημιουργήθηκαν τα καζάνια απόσταξης και οι στήλες, οι οποίες αποτελούνται από μία σειρά θαλάμων εξάτμισης στοιβαγμένων ο ένας πάνω στον άλλον. Το καύσιμο που χρησιμοποιούνταν ήταν αναλόγως το διαθέσιμο σε κάθε χρόνο και τόπο. Παλαιότερα τα χρησιμοποιούμενα καύσιμα ήταν η τύρφη, ο άνθρακας και το ξύλο, ενώ σήμερα είναι ο άνθρακας, το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο.

Δευτερεύοντα προϊόντα που εντοπίζονται στα αποστάγματα σε μέρη ανά εκατομμύριο είναι αυτά που συμβάλλουν στην δημιουργία του οργανοληπτικού προφίλ των ποτών. Ωστόσο, η έλλειψη αναλυτικών μεθόδων και τα κατώτερα όρια ανίχνευσης των ουσιών αυτών εμπόδιζαν την ποσοτικοποίησή τους. Κατηγορίες ενώσεων όπως οι αλδεΐδες, οργανικά οξέα, εστέρες και οι αλκοόλες μπορούσαν να προσδιοριστούν εύκολα με συμβατικές μεθόδους, ενώ ο προσδιορισμός πολλών άλλων ενώσεων έγινε μετά την ανάπτυξη της αέριας χρωματογραφίας. (Thomas & Shipman, 1998)

Τα αλκοολούχα ποτά, ανάλογα με τον τρόπο που παρήχθη η αλκοόλη, κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες, τα φυσικά αποστάγματα και τα ποτά με προσθήκη αιθυλικής αλκοόλης. Φυσικά αποστάγματα ονομάζονται τα ποτά που παράγονται από απόσταξη προϊόντων ζύμωσης, στα οποία ίσως έχει υπάρξει κάποια επεξεργασία και τα οποία μπορούν να παλαιωθούν με σκοπό τον εμπλουτισμό των οργανοληπτικών τους χαρακτηριστικών. Τα αλκοολούχα ποτά με προσθήκη αιθυλικής αλκοόλης έχουν ως βάση την καθαρή αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης, και μπορούν να αναμειχθούν με χρωστικές, αρωματικές ή και γευστικές ουσίες, ή να συναποσταχθούν με σπόρους και βότανα. (Μανούδης, 2012). Τα αποστάγματα σακχάρων προέρχονται από απόσταξη ζυμωμένης ζαχαρούχου ύλης και χωρίζονται σε αμπελοοινικά αποστάγματα, αποστάγματα φρούτων, ζαχαροκάλαμου και άλλων ζαχαρούχων υλών. Στα αμπελοοινικά αποστάγματα εντάσσονται το τσίπουρο, το απόσταγμα σταφυλής, ή σταφίδας, το απόσταγμα οίνου. (Σουφλερός & Ροδοβίτης, 2004)

Η απόσταξη πραγματοποιείται σε ειδικές δεξαμενές, τους άμβυκες, και το αρωματικό προφίλ του λαμβανόμενου αποστάγματος θυμίζει την προέλευση του (Τσακίρης, Α. 2007). Ο άμβυκας ή αποστακτήρας αποτελείται από τον βραστήρα ή καζάνι όπου τοποθετείται το ζυμωμένο προϊόν και υποβάλλεται σε θέρμανση ώστε να έρθει σε βρασμό. Ο βραστήρας συνδέεται με έναν κυλινδρικό σωλήνα μέσα από τον οποίο οδηγούνται οι ατμοί στον ψυκτήρα, ώστε να ψυχθούν, να υγροποιηθούν και τέλος να παραληφθεί το απόσταγμα. (Τσακίρης, Α. 2006)

Η γλυκόζη, η φρουκτόζη, χρωστικές και σταθερά οξέα όπως το τρυγικό οξύ βρίσκονται στην πρώτη ύλη αλλά δεν θα περάσουν στο απόσταγμα. Αντίθετα, πτητικά οξέα όπως το οξικό οξύ, τερπένια, εστέρες, αλδεΐδες περνούν στο μεγαλύτερο μέρος τους στο απόσταγμα. Επίσης, στο απόσταγμα εντοπίζονται και ενώσεις που παρήχθησαν από την αλκοολική ζύμωση, όπως εστέρες και ανώτερες αλκοόλες. Τέλος, με την παλαίωση των αποσταγμάτων σε βαρέλια, μπορεί να υπάρξει οξειδωση ορισμένων συστατικών, ενώ μπορούν να εμπλουτιστούν από το ξύλο των βαρελιών με αρωματικές ενώσεις όπως η βανιλίνη και γευστικά συστατικά (Τσακίρης, Α. 2006)

1.2 ΤΑ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ

1.2.1 ΤΣΙΠΟΥΡΟ

Τσίπουρο ονομάζεται το απόσταγμα που λαμβάνεται από την απόσταξη ζυμωμένων στεμφύλων σταφυλιών (Τσακίρης, Α. 2006). Τα στέμφυλα προέρχονται από λευκά ή ερυθρά σταφύλια που έχουν υποστεί συμπίεση. Αποτελούνται από ένα ποσοστό βοστρύχων (κοτσάνια) ανάλογα τον βαθμό αποβοστρύχωσης που προηγήθηκε, από γίγαρτα (κουκούτσια), φλοιούς σταφυλιών, καθώς επίσης και ένα ποσοστό γλεύκους ζυμωμένο, αζύμωτο ή κρασί. Τα στέμφυλα χαρακτηρίζονται αζύμωτα, όταν προέρχονται από πίεση λευκών σταφυλιών ή από συμπίεση ερυθρών σταφυλιών για παραγωγή ροζέ οίνου ή από πίεση ερυθρών σταφυλιών για παραγωγή λευκού οίνου. Ζυμωμένα χαρακτηρίζονται τα στέμφυλα που προέρχονται από ερυθρή οινοποίηση, ενώ υπάρχουν και τα ημιζυμωμένα στέμφυλα που περιέχουν ταυτόχρονα αζύμωτα σάκχαρα και αλκοόλη (Τσακίρης, Α. 2007). Μετά τον τρύγο, τα στέμφυλα παραμένουν για πολλές εβδομάδες σε περιβάλλον απουσία οξυγόνου, για τον λόγο αυτό το δοχείο που θα γίνει η ζύμωση και η φύλαξη των στέμφυλων πρέπει να διαθέτει καπάκι το οποίο να μπορεί να εισχωρεί στο δοχείο. Αυτό γίνεται ώστε όσο παραμένουν τα στέμφυλα σε επαφή με τα ζυμωμένα υγρά να είναι προφυλαγμένα από αλλοιώσεις που θα μπορούσαν να υποστούν λόγω επαφής με τον αέρα. Με την διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται η εκχύλιση και η παραλαβή τόσο αρωματικών όσο και φαινολικών ενώσεων, όπως τανίνες και ανθοκυάνες. Οι αρωματικές ενώσεις που υπήρχαν στα στέμφυλα με την απόσταξη θα περάσουν στο απόσταγμα και θα δώσουν το χαρακτηριστικό οργανοληπτικό προφίλ (Τσακίρης, Α. 2006). Στην παραγωγή του τσίπουρου διαχωρίζεται το απόσταγμα σε τρία μέρη, στις κεφαλές, την καρδιά και τις ουρές. Οι κεφαλές, το πρώτο κλάσμα της απόσταξης, διαθέτει τον μεγαλύτερο αλκοολικό βαθμό και περιέχει οξικό αιθυλεστέρα και ακεταλδεΐδη, τα οποία παράγονται σε υψηλά επίπεδα αρχικά και στην συνέχεια μειώνονται σχετικά απότομα. Καθώς συνεχίζεται η απόσταξη και παραλαμβάνεται η καρδιά, στο απόσταγμα έχουν περάσει η αιθυλική αλκοόλη, ανώτερες αλκοόλες και αρωματικές ενώσεις όπως η φουρφουράλη (Apostolopoulos et al, 2005). Τέλος, στις ουρές περιέχεται μεθανόλη, ουσία τοξική για τον ανθρώπινο οργανισμό, ανώτερες αλκοόλες και έλαια με ανεπιθύμητες οσμές. Οι κεφαλές και οι ουρές απορρίπτονται και η καρδιά αποτελεί το κύριο απόσταγμα. Με σκοπό την βελτίωση του τσίπουρου μπορεί να γίνει δεύτερη απόσταξη, όπου πάλι οι κεφαλές και οι ουρές απορρίπτονται, και η καρδιά περιέχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε αιθανόλη από πριν και είναι απαλλαγμένη από πολλές ανεπιθύμητες ουσίες (Τσακίρης, Α. 2007).

1.2.2 ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΣΤΑΦΥΛΙΩΝ

Απόσταγμα Σταφυλιών καλείται το αλκοολούχο ποτό στην παραγωγική διαδικασία του οποίου τα σταφύλια τρυγούνται και μεταφέρονται άμεσα στο οινοποιείο όπου σπάζονται, αποραγίζονται και τοποθετούνται στη δεξαμενή ζύμωσης. Δεν προστίθεται διοξείδιο του θείου οπότε για την αποφυγή οξειδώσεων προστίθενται ζύμες για γρήγορη έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης. Αμέσως μετά το πέρας της ζύμωσης ξεκινά η απόσταξη, σε απλούς άμβυκες με άμεση θέρμανση ή σε ασυνεχείς που θερμαίνονται με ατμό. Είναι σημαντικό τα στέμφυλα να τεθούν σε αιώρηση, κάνοντας μια ανακύκλωση του περιεχομένου, καθώς μετά την ζύμωση κατακάθονται στον πυθμένα (Τσακίρης, Α. 2007).

1.2.3 ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΟΙΝΟΥ

Κατά την παραγωγή αποστάγματος οίνου ο τρύγος και η μεταφορά των σταφυλιών στο οινοποιείο γίνεται ταχύτατα. Τα σταφύλια συμπιέζονται και στην συνέχεια τα στέμφυλα απομακρύνονται και λαμβάνεται ο χυμός ο οποίος αφήνεται να ζυμωθεί ανεξάρτητα, χωρίς καμία παρέμβαση. Όπως και στο απόσταγμα σταφυλιών, δεν γίνεται καμιά προσθήκη οινολογικού προϊόντος, για τον λόγο αυτό η απόσταξη γίνεται όσο το δυνατόν γρηγορότερα. Ο οίνος που προκύπτει από την ζύμωση αυτή συνήθως έχει πολύ υψηλή οξύτητα, μικρή περιεκτικότητα σε τανίνες και χαμηλό αλκοολικό τίτλο. Τις περισσότερες φορές στην παραγωγική διαδικασία το λαμβανόμενο απόσταγμα επαναποστάζεται με σκοπό την αύξηση του αλκοολικού τίτλου, ενώ η απόρριψη των κεφαλών και των ουρών και η συλλογή της καρδιάς είναι επίσης χρησιμοποιούμενη τεχνική (Τσακίρης, Α. 2007).

2. ΠΗΗΤΙΚΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι πηητικές ενώσεις που γίνονται αντιληπτές από το οσφρητικό όργανο μέσω των υποδοχέων του, ονομάζονται αρωματικές ουσίες. Καταλήγουν στον οσφρητικό ιστό της ρινικής κοιλότητας με την εισπνοή καθώς επίσης και από τον λαιμό αφού απελευθερωθούν με την μάσηση (Ντουρτόγλου, Ε. 2020). Οι αρωματικές ενώσεις παράγονται στα σταφύλια, όπου έχουμε το ποικιλιακό άρωμα, ή και καθ' όλη την διάρκεια της οινοποίησης. Για την καλύτερη κατανόηση τους ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες σύμφωνα με την περίοδο σχηματισμού τους (Σουφλερός, Ε. 2015).

2.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΑΡΩΜΑΤΑ

Τα σταφύλια είναι φρούτα τα οποία από την φύση τους δεν έχουν ιδιαίτερο άρωμα, ενώ εξαίρεση αποτελούν οι Μοσχάτες ποικιλίες όπου εντοπίζεται πλήθος από μονοτερπενόλες. Ωστόσο, πολλές φορές παράγονται αρωματικοί οίνοι ποιότητας, και

αυτό συμβαίνει λόγω της παρουσίας μη οσμηρών ενώσεων στα σταφύλια. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται πρόδρομες και μπορούν μέσα από την οινοποίηση να παράγουν αρωματικές ενώσεις τυπικές της ποικιλίας σταφυλιών που χρησιμοποιήθηκε (Clarke & Bakker, 2004). Οι αρωματικές ενώσεις στα σταφύλια μπορούν να υπάρχουν σε δύο μορφές, την ελεύθερη και την δεσμευμένη. Στην ελεύθερη μορφή οι ενώσεις αυτές είναι πτητικές και άρα οι οσφρητικοί υποδοχείς τις αντιλαμβάνονται απευθείας. Δεσμευμένη μορφή είναι η κατάσταση κατά την οποία επικρατεί ομοιοπολικός δεσμός με ένα μη πτητικό τμήμα, το οποίο μπορεί να είναι αμινοξύ, σάκχαρα κ.α. Ο Η χημικός δεσμός μπορεί να διασπαστεί κατά την διάρκεια της οινοποίησης και να δημιουργηθεί το λεγόμενο ποικιλιακό άρωμα όπου το οποίο διατηρείται ακόμα και αν ο μηχανισμός διάσπασης οφείλεται στις ζύμες, ή σε κάποιες περιπτώσεις στις θειόλες (Roland et al, 2011).

2.2 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΑΡΩΜΑΤΑ

Εδώ ανήκουν τα αρώματα που σχηματίζονται πριν την αλκοολική ζύμωση και κατά την διάρκεια της. Πριν από την ζύμωση, αρώματα προκύπτουν μέσα από ενζυμικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την συγκομιδή, καθώς συνθλίβονται πολλές φορές τα σταφύλια. Αρώματα που εμφανίζονται κατά την διάρκεια της ζύμωσης οφείλονται κυρίως στους εστέρες και στις ανώτερες αλκοόλες (Roland et al, 2011). Οι ενώσεις αυτές είναι δευτερεύοντα προϊόντα του μεταβολισμού μικροοργανισμών, ζυμών ή βακτηρίων, και είναι υπεύθυνες για τον φρουτώδη χαρακτήρα στο αρωματικό προφίλ των οίνων (Grainger, K. 2009).

2.3 ΤΡΙΤΟΓΕΝΗ ΑΡΩΜΑΤΑ

Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται τα αρώματα που εμφανίζονται στον οίνο κατά την ωρίμανση και την παλαίωση του. Ο σχηματισμός των αρωμάτων αυτών ενώσεων γίνεται μέσα από χημικές ή βιομηχανικές μετατροπές των πτητικών ενώσεων και καθίστανται υπεύθυνες για την πολυπλοκότητα του αρωματικού προφίλ των παλαιωμένων οίνων (Roland et al, 2011).

3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Παρόλο που η ποσότητα των πτητικών ενώσεων στα τρόφιμα είναι αρκετά μικρή (10-15 mg/kg) ο αριθμός των πτητικών ενώσεων είναι αρκετά μεγάλος, με προϊόντα που έχουν περάσει από κάποια θερμική επεξεργασία ή ζύμωση να περιέχουν πάνω από 800 ενώσεις. Από την ερευνητική ομάδα του Nijssen δημιουργήθηκε μια συλλογή πινάκων στην οποία ταξινομούνται όλες οι γνωστές πτητικές ενώσεις και η οποία συλλογή ανανεώνεται συνεχώς. Στην έκδοση του 1997 περιέχονται οχτώ χιλιάδες

ενώσεις για πάνω από τρακόσια τρόφιμα, ωστόσο από όλες αυτές τις πτητικές ενώσεις είναι περιορισμένος ο αριθμός εκείνων που επιδρούν στο άρωμα. Αρωματικές ορίζονται οι ουσίες των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι πάνω από το όριο αναγνώρισης οσμής ή και γεύσης, ενώ ιδιαίτερα σημαντικές είναι εκείνες που δίνουν το χαρακτηριστικό άρωμα του τροφίμου. Σε πολλές περιπτώσεις, μια ένωση μπορεί να συνεισφέρει θετικά στο άρωμα του τροφίμου, ενώ για ένα άλλο η ίδια ένωση να προκαλεί κάποιο ελάττωμα. Αποτελούν αισθητηριακούς δείκτες και παραμέτρους ποιότητας για αλκοολούχα ποτά. Η ποικιλία των σταφυλιών, οι μέθοδοι οινοποίησης και απόσταξης επηρεάζουν τις πτητικές ενώσεις (Wei et al, 2017). Όριο αναγνώρισης ονομάζεται η συγκέντρωση μια ουσίας, η οποία καθίσταται επαρκής για να αναγνωριστεί η οσμή της. Όριο ανίχνευσης ορίζεται η συγκέντρωση, χαμηλότερη στην προκειμένη, η οποία χρειάζεται για να ανιχνευθεί η ουσία. Η συγκέντρωση που αφορά το όριο ανίχνευσης δεν επαρκή για να αναγνωριστεί η οσμή της ουσίας (Ντουρτόγλου, Ε. 2020).

Πίνακας 1: Όρια αναγνώρισης πτητικών ουσιών σε νερό και αιθανόλη (Ντουρτόγλου, Ε. 2020)

Ένωση	Όριο αναγνώρισης (μg/L)	
	Νερό	10% αιθανόλη (w/w)
Ακεταλδεΐδη	10	500
3-μεθυλοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας	0,03	3
Οξικό οξύ	22000	20000
Λιναλόλη	1,5	15
Γερανιόλη	7,5	30
Οξικός αιθυλεστέρας	7500	7500
Εξανοϊκός αιθυλεστέρας	0,5	5
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	0,1	2

Οι πτητικές ενώσεις μπορούν, επίσης, να διαχωριστούν σε εκείνες που προέρχονται από το σταφύλι και σε εκείνες που δημιουργούνται κατά την αλκοολική ζύμωση. Κατά κύριο λόγο ενώσεις όπως οι πυραζίνες, τα τερπένια και φαινολικές ενώσεις μπορούν να εντοπιστούν στο σταφύλι. Ύστερα από την αλκοολική ζύμωση μπορούν να εντοπιστούν ενώσεις όπως αλκοόλες, οξέα, εστέρες, αλδεΐδες και άλλες. Οι πτητικές αρωματικές ενώσεις σχεδόν πάντα παρούσες σε αλκοολούχα ποτά, έχουν την μεγαλύτερη επιρροή στον σχηματισμό του οργανοληπτικού προφίλ των ποτών. Έχει αποδειχθεί πως ένα μικρό ποσοστό ανώτερων αλκοολών έχει θετική επίδραση στις αισθητηριακές ιδιότητες σε αποστάγματα. Ωστόσο, υψηλότερες συγκεντρώσεις 1-

προπανόλης, για παράδειγμα, μπορεί να υποδεικνύουν επιμόλυνση από κάποιο βακτήριο. Η μεγαλύτερη ομάδα πτητικών ενώσεων που εντοπίζεται σε αποστάγματα είναι οι εστέρες, ενώ ακολουθούν οι ανώτερες αλκοόλες και οι αλδεΐδες (Plutowska et al, 2010).

3.1 ΠΥΡΑΖΙΝΕΣ

Οι πυραζίνες αποτελούνται από έναν ετεροκυκλικό δακτύλιο με δύο άτομα άνθρακα, ενώ διαφορετικοί υποκαταστάτες, όπως αλκύλια και αλκόξυ ομάδες, μπορούν να δώσουν μεγάλο αριθμό αρωματικών ενώσεων (Heyman et al, 1986). Πρόσφατα εκτιμήθηκε η σημασία τους στο οργανοληπτικό προφίλ των οίνων, ενώ θεωρούνται υπεύθυνες για την χαρακτηριστική φυτική οσμή των Καμπερνέ, ενώ έχουν εντοπιστεί και σε άλλες ποικιλίες όπου η συγκέντρωσή τους, όμως, ήταν μικρότερη από το κατώφλι αντίληψης και εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τις κλιματικές συνθήκες (Allen et al, 1994). Μπορούν να βρεθούν ως πρωτογενείς ουσίες στα τρόφιμα ή να σχηματιστούν με την θέρμανση των τροφίμων. Στο σταφύλι η περιεκτικότητά σε πυραζίνες είναι αρκετά αυξημένη στα πρώτα στάδια της ωρίμανσης αλλά μειώνεται στην πορεία της. Κατά την ανάπτυξη της ράγας, εντοπίζονται στον βλαστό ενώ με την ωρίμανση ο εντοπισμός τους γίνεται στους φλοιούς και στα γίγαρτα. Μέσα από την διαδικασία της οινοποίησης μπορούν να περάσουν στον οίνο. Οι μεθόξυ πυραζίνες έχουν δύο πλευρικές αλυσίδες, η μία είναι ένα αλκύλιο με τρία ή τέσσερα άτομα άνθρακα (προπύλ- ή βουτύλ-) και η άλλη είναι μια μεθόξυ ομάδα (-OCH₃). Οι πιο συχνές μεθόξυ πυραζίνες και αυτές που δίνουν το χαρακτηριστικό άρωμα φυτικού, πράσινης πιπεριάς είναι η 3-ισοβουτυλο-2-μεθοξυπυραζίνη, η 3-sec-βουτυλο-2-μεθοξυπυραζίνη και η 3-ισοπροπυλο-2-μεθοξυπυραζίνη (Karaklis, A. 2014).

3.2 ΤΕΡΠΕΝΙΑ

Το 1956 εντοπίστηκε η παρουσία τερπενίων σε οίνο από μοσχάτες ποικιλίες με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας. Με την ανάπτυξη μεθόδων αέριας χρωματογραφίας ανιχνεύθηκαν πάνω από εβδομήντα ενώσεις κυρίως μονοτερπένια, που μπορεί να είναι αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες, υδρογονάνθρακες, ή ακόμα και σεσκιτερπένια (Mateo et al, 2000). Πάνω από 4.000 τερπενικές ενώσεις έχουν εντοπιστεί και τους αποδίδεται σημαντική επίδραση στον οργανοληπτικό χαρακτήρα μοσχάτων ποικιλιών, προσθέτοντας έντονο και ευχάριστο άρωμα λουλουδιών (Dimitriades et al, 1984). Στην ρόγα των μοσχάτων μπορούν να εντοπιστούν κυρίως στον φλοιό, και παρατηρείται αύξηση τους κατά την ωρίμανση ενώ μείωση τους στην υπερωρίμανση (Gunata et al, 1985b) Ωστόσο, τα παραπάνω δεν ισχύουν για το Μοσχάτο Αλεξανδρείας καθώς η παρουσία τους παρατηρείται σε περισσότερη ποσότητα στη σάρκα, επομένως ο χυμός

δεν είναι απαραίτητο να παραμείνει με τα στέμφυλα. Σύμφωνα με έρευνα, των Gunata και συνεργατών (1985a), που ασχολήθηκε με τις πρόδρομες αρωματικές ενώσεις, αυτές μπορεί να είναι λιπαρά οξέα, καρτενοειδή, μονοτερπενόλες, τερπενικές δυόλες και πολυόλες. Αυτές οι ενώσεις έχουν κοινή προέλευση με τα τερπένια, αλλά μεγαλύτερο μοριακό βάρος και μπορούν να αποικοδομηθούν (Sprurgeon et al, 1980).

3.3 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι φαινολικές ενώσεις εντοπίζονται σε μικρές ποσότητες στο γλεύκος, αλλά η συγκέντρωσή τους αυξάνεται κατά την διάρκεια της ζύμωσης και στην συνέχεια κατά την ωρίμανση σε βαρέλια. Εκτός από τη ζύμωση, πτητικές φαινόλες μπορούν να παραχθούν και από ενζυμική υδρόλυση ή από εστεροποίηση φαινολικών οξέων, όπως ο κινναμωμικός αιθυλεστέρας (Voirin et al, 1990). Οι σημαντικότερες πτητικές φαινόλες είναι οι βινυλ-φαινόλες και οι αιθυλ-φαινόλες. Στις βινυλ-φαινόλες ανήκουν η 4-βινυλγουαϊκόλη, με χαρακτηριστικό άρωμα τριαντάφυλλου, και η 4-βινυλφαινόλη, με φαρμακευτικές οσμές. Παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση και έχουν θετική συνεισφορά στο άρωμα του οίνου, ωστόσο πάνω από κάποιες συγκεντρώσεις προκαλούν δυσοσμία (Clarke & Bakker, 2004). Κατά την ωρίμανση εμφανίζονται οι αιθυλ-φαινόλες, η 4-αιθυλφαινόλη και η 4-αιθυλγουαϊκόλη, με αρώματα στάβλου, αλόγου και καπνιστού, πικάντικου αντίστοιχα. Επίσης, στην παλαίωση σε δρύινα βαρέλια κάνουν την εμφάνισή τους ενώσεις όπως η ευγενόλη, και οι κρεσόλες σε μικρότερες συγκεντρώσεις, ενώ με την καύση των βαρελιών αυξάνονται οι συγκεντρώσεις της φουρφουράλης (Jackson, R. 2002). Η έρευνα του Etievant (1981) απέδειξε πως φαινολικά οξέα, π.χ. καφεϊκό οξύ, παρόλο που δεν είναι αρωματικές ενώσεις, μπορούν να μετατραπούν σε τέτοιες, μέσα από χημικές αντιδράσεις, εμφανίζοντας αρώματα ξύλου, καπνού ή δέρματος.

3.4 ΑΛΚΟΟΛΕΣ

Κύριο προϊόν του μεταβολισμού των ζυμών αποτελεί η αιθυλική αλκοόλη. Διαθέτει αρκετά χαρακτηριστική και δριμεία οσμή. Οι ανώτερες αλκοόλες παράγονται, επίσης, από την αλκοολική ζύμωση αλλά ως δευτερεύοντα προϊόντα, εξαιρούνται οι εξανόλες οι οποίες προέρχονται από το σταφύλι, ενώ άλλες παραμένουν αμετάβλητες κατά την ζύμωση όπως η βενζυλική αλκοόλη, η 2-αιθυλ-1-εξανόλη, η 3-οκτανόλη, η 1-οκτεν-3-όλη και η 2-φαινυλοαιθανόλη. Σε αυτή την κατηγορία κατατάσσονται οι ενώσεις που στο μόριο τους περιέχεται μια υδροξυλική ομάδα (-OH) και πάνω από δύο άτομα άνθρακα. Μέσα από διάφορους μηχανισμούς, οι ζύμες μπορούν να σχηματίσουν από σάκχαρα πυροσταφυλικό οξύ ή από αμινοξέα α-κετονοξέα, τα οποία στην συνέχεια σχηματίζουν ανώτερες αλκοόλες (Σουφλερός, Ε. 2015). Για τον σχηματισμό

ανώτερων αλκοολών με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα ιδιαίτερα σημαντική καθίσταται η αποαμίνωση των αμινοξέων. Η σύνθεση ανώτερων αλκοολών γίνεται παράλληλα με εκείνη της αιθανόλης και ο παραγόμενος αλκοολικός τίτλος είναι ανάλογος της συγκέντρωσής τους. Η περιεκτικότητα ενός γλεύκους σε αζωτούχα συστατικά, ο μεταβολισμός των αμινοξέων και το είδος των ζυμών επηρεάζουν άμεσα την παραγωγή ανώτερων αλκοολών (Jiranek et al, 1990). Περίσσεια ανόργανου αζώτου σε γλεύκη οδηγεί σε παραγωγή λιγότερων ανώτερων αλκοολών, πέραν της προπανόλης που παράγεται κατά την βιοσύνθεση κετοξέων από τα σάκχαρα, παραγωγή περιορισμένη αφού τα σάκχαρα μετατρέπονται κατά κύριο λόγο σε αιθανόλη (Nykanen, L. 1986). Λιγότερο πτητικές από την αιθυλική αλκοόλη, οι ανώτερες αλκοόλες κατά την απόσταξη οίνου περνούν στο απόσταγμα ύστερα από αυτήν, είναι επίσης πιο τοξικές και καθυστερούν την αποικοδόμηση της στον ανθρώπινο οργανισμό. Οι ανώτερες αλκοόλες ευθείας αλυσίδας προσδίδουν οξεία, διαπεραστική οσμή και η συγκέντρωσή τους στους οίνους κυμαίνεται από 150 έως 500 mg/L. Πέρα από την 2-φαινυλοαιθανόλη η οποία έχει χαρακτηριστική οσμή τριαντάφυλλου, οι ανώτερες αλκοόλες παρόλο που θεωρείται ότι προσδίνουν ανεπιθύμητα αρώματα καθίστανται αναγκαίες για έναν ισορροπημένο αρωματικό χαρακτήρα και την δημιουργία οσφρητικής πολυπλοκότητας (Jiranek et al, 1990). Σε υψηλές συγκεντρώσεις επικαλύπτουν το συνολικό άρωμα, ενώ σε χαμηλότερες ασκούν επίδραση στη διαμόρφωση του μπουκέτου μαζί με τους εστέρες. Σε αποστάγματα, όπως το μπράντι και το ουίσκι, δίνουν το μεγαλύτερο κομμάτι του χαρακτηριστικού αρώματος του ποτού. Παραδείγματα σημαντικών ανώτερων αλκοολών ευθείας αλυσίδας: 2-φαινυλοαιθανόλη (ή αλλιώς φαινυλαιθύλ αλκοόλη, η πιο σημαντική από τα φαινολικά παράγωγα), 1-προπανόλη, 2-μεθυλ-1-προπανόλη (ισοβουτυλική αλκοόλη), 2-μεθυλ-1-βουτανόλη, 3-μεθυλ-1-βουτανόλη. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό τους κατά την ζύμωση είναι ο αυξημένος αλκοολικός τίτλος, η έλλειψη φωσφορικού αμμωνίου, το υψηλό pH σε χαμηλές θερμοκρασίες ζύμωσης, ο αερισμός, τα γένη και είδη ζυμών καθώς επίσης και η προσβολή των σταφυλιών από μικροοργανισμούς επιμόλυνσης (Ντουρτόγλου, Ε. 2020). Ωστόσο, η προσβολή από μικροοργανισμούς δεν επιφέρει πάντα δυσάρεστα αποτελέσματα, αλλά μπορούν να δημιουργήσουν ανώτερες αλκοόλες που φέρουν ευχάριστη οσμή. Παραδείγματος χάρη, κατά την ευγενή σήψη των σταφυλιών τα οποία έχουν προσβληθεί από *Botrytis cinerea*, παράγεται η 1-οκτεν-3-όλη ή αλκοόλη του μανιταριού (Ribereau et al, 2006).

Παράλληλα, στον οίνο μπορούν να εντοπιστούν και κορεσμένες πολυσθενείς αλκοόλες. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται οι διόλες και οι πολυόλες, και πιο

συγκεκριμένα η 2,3-βουτανοδιόλη, η 1,2,3 προπανοτριόλη ή γλυκερίνη και η ακετυλομεθυλο-καρβινόλη ή ακετοΐνη. Ξεκινώντας με την 2,3-βουτανοδιόλη, αποτελεί την πιο σημαντική διόλη πλέον στον οίνο, χωρίς ωστόσο να έχει μεγάλη επίδραση στο αρωματικό προφίλ. Διαθέτει το πλεονέκτημα να μην προσβάλλεται από βακτήρια, ενώ η παρουσία της στον οίνο αποτελεί κριτήριο για ενδυνάμωση του (Ντουρτόγλου, Ε. 2020). Πρόκειται για δευτερεύον προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης, καθώς σχηματίζεται από την μετατροπή του πυροσταφυλικού οξέος σε ακετοΐνη, η αναγωγή της οποίας δίνει 2,3-βουτανοδιόλη. Η γλυκερίνη είναι η ουσία που στους ξηρούς οίνους έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση μετά το νερό και την αιθανόλη, και αποτελεί σημαντικό θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη των ζυμομυκήτων κατά την παραγωγή των οίνων “sherry”. Το όριο ανίχνευσης της είναι πάνω από 5 g/L, ενώ σε συγκεντρώσεις πάνω από 26 g/L συμβάλλει στο ιξώδες του οίνου. Η περιεκτικότητα της γλυκερίνης στο σταφύλι επηρεάζεται από την ποικιλία, την υγεία του και την ωριμότητα. (Ribereau et al, 2006). Η σύνθεση της κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης επηρεάζεται από την θερμοκρασία, το διοξείδιο του θείου, το pH καθώς και το γένος και είδος της ζύμης. Τέλος, η ακετοΐνη είναι ένωση με υψηλές συγκεντρώσεις σε επιδόρπιους οίνους και οίνους “sherry”. Αυτό συμβαίνει επειδή ο σχηματισμός της κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης λαμβάνει μέγιστη τιμή στο μέσο της, όπου η ζύμωση διακόπτεται με προσθήκη αλκοόλης. Ωστόσο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον δίδεται στην παρουσία της σε αποστάγματα και στην οσμή της η οποία είναι έντονη, λιπαρή, κρεμώδης και θυμίζει βούτυρο (Τσακίρης, Α. 2005).

3.5 ΕΣΤΕΡΕΣ

Αποτελούν χημικές ενώσεις των οποίων η προέλευση μπορεί να είναι είτε από το σταφύλι, ή από την διαδικασία της αλκοολικής ζύμωσης και ονομάζονται ουδέτεροι εστέρες, ή από την χημική αντίδραση της εστεροποίησης και ονομάζονται όξινοι εστέρες. Εστεροποίηση ονομάζεται η αντίδραση ανάμεσα σε ένα οξύ του οίνου και μία αλκοόλη, σε χαμηλές τιμές pH. Πτητικοί ονομάζονται οι ουδέτεροι εστέρες, ενώ οι όξινοι, κυρίως εκείνοι του τρυγικού και του μηλικού οξέος, ονομάζονται μη πτητικοί εστέρες. Οι εστέρες είναι οι ενώσεις που βρίσκονται πιο συχνά στον οίνο, προσδίδουν φρουτώδη οσμή και συμβάλλουν κυρίως στην δημιουργία αρωματικού προφίλ στα φρέσκα, λευκά κρασιά. Από χημική άποψη, χωρίζονται στους αλειφατικούς εστέρες και τους κυκλικούς (ή φανολικούς). Οι φαινολικοί εστέρες έχουν μικρή πτητικότητα και χαμηλό κατώφλι αντίληψης, επηρεάζοντας ελάχιστα το άρωμα του οίνου. Εξαιρέση αυτής της κατηγορίας αποτελεί ο μεθυλεστέρας του ανθρακικού οξέος ο οποίος δίνει χαρακτηριστικό άρωμα. Από την άλλη, οι αλειφατικοί εστέρες αποτελούν την πλειονότητα στον οίνο και διαχωρίζονται μόνο- καρβοξυλικούς σε δι- και τρι-

καρβοξυλικούς, αναλόγως τις καρβοξυλομάδες που περιέχουν τα οξέα από τα οποία σχηματίστηκαν. Αλειφατικοί εστέρες είναι και οι υδρόξυ εστέρες, όπου το οξύ από το οποίο προέρχονται περιέχει ένα υδροξύλιο, και οι όξο εστέρες, όπου το οξύ περιέχει μια κετονομάδα στο μόριο του. Οι ζύμες μπορούν να μειώσουν την εξυλική αλδεϋδη σε εξανόλη και ύστερα να την μετατρέψουν σε οξικό εξυλεστέρα. Τα κύρια πτητικά που επιδρούν στο άρωμα των νέων λευκών οίνων είναι οι ανώτερες αλκοόλες και οι οξικοί εστέρες της αιθανόλης (Boulton, R. 2018). Ιδιαίτερα σημαντικοί για την συμβολή τους στο αρωματικό προφίλ καθίστανται οι μόνο- καρβοξυλικοί εστέρες που σχηματίζονται από κορεσμένα οξέα, όπως το εξανοϊκό, το οκτανοϊκό και το δεκανοϊκό, με αιθανόλη, καθώς επίσης και οι εστέρες από οξικό οξύ με ανώτερες αλκοόλες, όπως η ισοαμυλική και η ισοβουτυλική. Εστέρες με μικρό μοριακό βάρος προσδίδουν ευχάριστο, άρωμα φρούτων, ενώ όσο αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, παρατηρείται μετατροπή του αρώματος που προσδίδουν από φρουτώδες σε άρωμα σαπουνιού, καταλήγοντας σε λιπαρές οσμές, όπως οι εστέρες των λιπαρών των λιπαρών οξέων με δεκαέξι έως δεκαοχτώ άτομα άνθρακα. Στους δι- και τρι- καρβοξυλικούς εστέρες εντάσσονται ο αιθυλεστέρας του γαλακτικού οξέος, εστέρες του μηλικού, του τρυγικού, ηλεκτρικού και γαλακτικού οξέος, καθώς επίσης αιθυλ- και μεθυλ- εστέρες των αμινοξέων (Σουφλερός, E. 2015).

Οι πτητικοί εστέρες σχηματίζονται κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης και βρίσκονται σε περίσσεια μετά το τέλος της. Η θερμοκρασία ζύμωσης επηρεάζει τον σχηματισμό εστέρων, με τον οξικό ισοβουτυλεστέρα, τον οξικό ισοαμυλεστέρα και τον οξικό εξυλεστέρα να ευνοούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοείται ο σχηματισμός εστέρων μεγαλύτερου μοριακού βάρους, όπως ο οξικός φαινυλοαιθυλεστέρας, ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας και ο δεκανοϊκός αιθυλεστέρας. Ωστόσο, σε υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με χαμηλό pH ευνοείται η υδρόλυση, χημική αντίδραση κατά την οποία η περίσσεια συγκέντρωση εστέρων μειώνεται και επέρχεται χημική ισορροπία. Κατά την υδρόλυση, για παράδειγμα, εστέρες του οξικού οξέος μπορούν να υδρολυθούν προς οξικό οξύ και τις αντίστοιχες αλκοόλες. Η σύνθεση των εστέρων, επίσης, αυξάνεται λόγω υψηλής συγκέντρωσης αμινοξέων στις ζύμες, λόγω χαμηλών επιπέδων θειώδους ανυδρίτη, διαύγασης, καρβονικής εκχύλισης και απουσίας οξυγόνου κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Γενικά, κάθε παράγοντας που μειώνει την ταχύτητα ζύμωσης, ευνοεί και την παραγωγή εστέρων, όπως η απουσία στερεών αιωρημάτων, η χαμηλή θερμοκρασία, το είδος των ζυμών, συνθήκες όπως είναι εμφανές που επικρατούν κατά την σύγχρονη λευκή οινοποίηση (Mateo & Jimenez, 2000). Από τους εστέρες που έχουν διερευνηθεί περισσότερο, ο οξικός αιθυλεστέρας, πάντα με συνοδεία οξικού

οξέος δίνει ευχάριστο άρωμα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Αντίθετα, σε υψηλές συγκεντρώσεις η οσμή του προδίδει κάποιο ελάττωμα, το οποίο μπορεί να οφείλεται στο σταφύλι, στον μούστο ή ακόμα και σε επιμόλυνση από οξικά βακτήρια. Τα βακτήρια αυτά μπορούν να συνθέσουν απευθείας οξικό αιθυλεστέρα, ωστόσο, το οξικό οξύ που παράγουν αντιδρά με αιθανόλη και μέσα από μια μη ενζυμική αντίδραση μπορεί επίσης να σχηματιστεί οξικός αιθυλεστέρας (Ντουρτόγλου, Ε. 2020).

3.6 ΛΑΚΤΟΝΕΣ

Πρόκειται για κυκλικούς εστέρες, των οποίων ο σχηματισμός πραγματοποιείται από εστεροποίηση ανάμεσα σε μια καρβοξυλομάδα και ένα υδροξύλιο αλειφατικού υδροξυοξέος. Όπως στην περίπτωση των εστέρων, έτσι και στις λακτόνες υπάρχει ισορροπία με το υδροξυοξύ εκ του οποίου προέρχονται. Το υδροξύλιο που λαμβάνει μέρος στην εστεροποίηση, ανάλογα την θέση που κατέχει στο υδροξυοξύ, τέταρτη ή πέμπτη θέση, μπορεί να δώσει τις ονομασίες στις λακτόνες, γ-λακτόνες και δ-λακτόνες αντίστοιχα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που το υδροξύλιο βρίσκεται στην πέμπτη θέση του υδροξυοξέος, από την εστεροποίηση παράγεται εξαμελής δακτύλιος, η δ-λακτόνη (Carey & Giuliano, 2010). Εντοπίζονται, μεταξύ άλλων, και στα τρόφιμα όπου προσδίδουν χαρακτηριστικά αρώματα. Ωστόσο, όσο αυξάνεται το μοριακό τους βάρος, τόσο μειώνεται το όριο αναγνώρισης τους.

Πίνακας 2: Περιγραφή αρώματος ορισμένων λακτόνων (Ντουρτόγλου, Ε. 2020)

Ένωση	Άρωμα
γ-εννεαλακτόνη	έλαιο καρύδας
γ-δεκαλακτόνη	φρουτώδες, ροδάκινο
δ-δεκαλακτόνη	κρεμώδες, γλυκό
γ-εντεκαλακτόνη	ελαιώδες, ροδάκινο
ουίσκι λακτόνη	φοινικοκαρύδα

Οι λακτόνες μπορούν να εντοπιστούν στα σταφύλια, μπορούν επίσης να σχηματιστούν κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης και της ωρίμανσης, αλλά μπορούν και να εκχυλιστούν από τα δρύινα βαρέλια. Όσο αφορά τις λακτόνες που εντοπίζονται στο σταφύλι, δεν συμμετέχουν στη δημιουργία ποικιλιακού αρώματος, με εξαίρεση την 5-βινυλο-5-μεθυλο τετραυδροφουρανόνη, η οποία εντοπίζεται στις μοσχάτες ποικιλίες και στην ποικιλία Riesling. Μια από τις πιο σημαντικές λακτόνες που έχει ταυτοποιηθεί και εντοπιστεί σε οίνους, μπράντι και ουίσκι, είναι η 4-μεθυλο-5-βουτυλδιυδρο- 2-φουρανόνη, ή αλλιώς ουίσκι λακτόνη. Η συγκεκριμένη λακτόνη περιέχει δύο άτομα άνθρακα ασύμμετρα, επομένως μπορούν να παρουσιαστούν δύο διαστερεοϊσομερείς

ενώσεις, ανάλογα την κάθε μορφή (cis και trans). Οι δύο αυτές ισομερείς ενώσεις διαφέρουν όσο αφορά τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά. Τα cis διαστεροϊσομερή έχουν πολύ μικρότερο όριο αναγνώρισης από τα trans, ενώ το χαρακτηριστικό άρωμα καρύδας οφείλεται κυρίως στα cis ισομερή (Ντουρτόγλου, Ε. 2020).

3.7 ΑΛΔΕΥΔΕΣ

Εντοπίζονται στον οίνο σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις, με εξαίρεση την ακεταλδεΐδη και την ακετοΐνη (3-υδροξυβουταν-2-όνη). Κατά τον σχηματισμό της αλκοόλης αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα. Συντίθενται κατά την αποκαρβοξυλίωση του ακετοξέος, περνούν στον οίνο όπου και ενζυμικά ανάγονται σε αλκοόλες. Η συγκέντρωσή τους στον οίνο επηρεάζεται από το στέλεχος της ζύμης αλλά και από το θρεπτικό υλικό που καταναλώθηκε κατά την ζύμωση, καθώς θρεπτικό υλικό φτωχό σε άζωτο οδηγεί σε οίνους με αυξημένη περιεκτικότητα σε ακεταλδεΐδη (Nykanen, L. 1986). Σημαντικές αλδεΐδες που περιέχονται στο γλεύκος είναι η εξα-2,4-διενάλη, η (E)-εξ-2-ενάλη, η (E,E)-δεκα-2,4-διενάλη, η (Z)-εξ-3-ενάλη και η εξανάλη. Οι αλδεΐδες αυτές μπορεί να προέρχονται από το σταφύλι, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις προκύπτουν κατά την έκθλιψη των σταφυλιών, από ενζυμική οξειδωση του λινελαϊκού και του λινολενικού οξέος (Schreier, P. 1979). Οι αλδεΐδες μικρής αλυσίδας προέρχονται από την οξείδωση ανώτερων αλκοολών. Καθίστανται ιδιαίτερα σημαντικές για τα παλαιωμένα ή οξειδωμένα κρασιά όπου βρίσκονται και σε υψηλές περιεκτικότητες. Παραδείγματα τέτοιων ενώσεων είναι η 2-μεθυλπροπανάλη, η 2- και η 3- μεθυλβουτανάλη, οι οποίες χαρακτηρίζονται από οσμές αποξηραμένων φρούτων, γλυκών και ζυμελαίων. Αλδεΐδες μεσαίας αλυσίδας, όπως η οκτανάλη και η εννεανάλη, παρουσιάζουν αρώματα εσπεριδοειδών. Άλλες αλδεΐδες, όπως η εξανάλη, και οι εξενάλες trans εξεν-2-άλη και cis εξεν-3-άλη, έχει αναφερθεί πως προέρχονται από άγουρα σταφύλια και προσδίδουν πράσινη, χλωδή οσμή. Συνδεδεμένες με παλαιωμένους ή οξειδωμένους οίνους είναι και οι αλδεΐδες μεθειονάλη και φαινυλακεταλδεΐδη. Προκύπτουν από την οξείδωση αλκοολών που προέρχονται από τα αμινοξέα μεθειονίνη και φαινυλαλανίνη αντίστοιχα, και δίνουν αρώματα μελιού και μαγειρεμένων λαχανικών (Τσακίρης, Α. 2007). Σε οίνους που παλιώνουν σε δρύινα βαρέλια εντοπίζονται η βανιλίνη και η κινναμική αλδεΐδη. Η βενζαλδεΐδη, παράλο που συχνά χαρακτηρίζεται ως ελάττωμα, δίνει χαρακτηριστική οσμή πικραμύγδαλου σε οίνους από σταφύλια μιας συγκεκριμένης ποικιλίας. Σε οίνους που παλιώνουν σε φιάλες μπορούν να εντοπιστούν η 2-φουρφουράλη και η (5-

υδροξυμεθυλο) -2-φουρφουλαδεΐδη, οι οποίες προκύπτουν από οξείδωση υδατανθράκων.

Η πιο σημαντική αυτής της κατηγορίας, η ακεταλδεΐδη η οποία έχει μελετηθεί περισσότερο από όλες τις άλλες και βρίσκεται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στον οίνο. Η σύνθεση της ακεταλδεΐδης πραγματοποιείται κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, καθίσταται ιδιαίτερα σημαντική τόσο για τις οργανοληπτικές ιδιότητες της όσο και για άλλες χημικές ιδιότητες, ενώ μικρές συγκεντρώσεις της δίνουν ευχάριστο, φρουτώδες άρωμα αλλά σε υψηλότερες (Miyake & Shibamoto, 1993). Αντίθετα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζει δριμεία, ενοχλητική οσμή και δίνει το χαρακτηριστικό άρωμα των οξειδωμένων οίνων το οποίο επικαλύπτει όλα τα υπόλοιπα αρώματα. Ανάλογα την θερμοκρασία ζύμωσης, το στέλεχος της ζύμης και την αρχική συγκέντρωση του γλεύκους σε θειώδη ανυδρίτη, μπορεί να συνδεθεί με αυτόν. Επιπρόσθετη συγκέντρωση ακεταλδεΐδης μετά την ζύμωση μπορεί να προκύψει από την οξείδωση της αιθανόλης μέσα από την αντίδραση Fenton. Σε μικρές συγκεντρώσεις συνεισφέρει θετικά στο αρωματικό προφίλ του οίνου προσδίδοντας φρουτώδες άρωμα, μήλου. Ωστόσο, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχει οξεία, διαπεραστική οσμή, η οποία προδίδει κάποιο ελάττωμα (Ντουρτόγλου, Ε. 2020). Επίσης σημαντικές χημικές ενώσεις αυτής της κατηγορίας, η φουρφουράλη, η βενζαλδεΐδη και οι φαινολικές αλδεΐδες, κινναμωμική αλδεΐδη και βανιλίνη. Η βενζαλδεΐδη προκύπτει κυρίως από την οξείδωση της βενζυλικής αλκοόλης (Spillman et al, 1998).

3.8 KETONES

Οι κετόνες αποτελούν οργανικές ενώσεις οι οποίες διαθέτουν ένα καρβονύλιο στην αλυσίδα τους, όπως και οι αλδεΐδες. Αυτό που τις κάνει να διαφέρουν είναι πως στις αλδεΐδες η χαρακτηριστική ομάδα εντοπίζεται στο άκρο της αλυσίδας, ενώ στις κετόνες μέσα στην αλυσίδα (Smith & March, 2007). Μπορούν να εντοπιστούν στο σταφύλι, αλλά κυρίως σχηματίζονται κατά την σύνθλιψη των σταφυλιών. Σημαντικές ενώσεις αυτής της κατηγορίας είναι η δαμασκηνόνη, η α- και η β- ιονόνη, οι οποίες δίνουν αρώματα δαμάσκηνου, βιολέτας και βατόμουρου αντίστοιχα, και προκύπτουν από την αποικοδόμηση τερπενοειδών ενώσεων οι οποίες βρίσκονται στα σταφύλια και διαθέτουν μεγάλο μοριακό βάρος. Οι κετόνες μπορούν, επίσης, να σχηματιστούν κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, ενώ μπορεί κάποιες να αποτελούν προϊόντα αλλοίωσης, λόγω πιθανής δράσης των βακτηρίων του γαλακτικού οξέος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της περίπτωσης είναι η ακετοΐνη και το

διακετύλιο. Οι ενώσεις αυτές προσδίδουν γαλακτώδη και βουτυρώδη αρώματα και θεωρούνται ελλαπτωματικές οσμές (Moreno & Polo, 2009).

3.9 ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Χωρίζονται σε διάφορες ομάδες, όπωςθειοεστέρες, σουλφίδια, ετεροκυκλικές ενώσεις, μερκαπτάνες στις οποίες ανήκει το υδρόθειο και οι θυόλες. Έχουν αρνητική επίδραση στο αρωματικό προφίλ των οίνων και ευθύνονται για την χαρακτηριστική οσμή του κλούβιου αυγού, έχουν μικρό μοριακό βάρος και συνήθως βρίσκονται σε μικρές ποσότητες στους οίνους οπότε δεν προσδίδουν δυσάρεστο οσφρητικό χαρακτήρα (Lavigne et al, 1993). Το υδρόθειο σε πολύ μικρές ποσότητες είναι υψίστης σημασίας για τις ζύμες, γιατί είναι συνδεδεμένο με τον μεταβολισμό του αζώτου και συμβάλλει στην παραγωγή ενώσεων που είναι απαραίτητες για αυτές, όπως η κυστεΐνη, η θειαμίνη και η μεθειονίνη (Guidici et al, 1993). Μπορεί να προέλθει από τις ζύμες κατά την αποικοδόμηση πρωτεϊνών όταν το αφομοιώσιμο άζωτο βρίσκεται σε έλλειψη. Συμμετοχή στην πολυπλοκότητα του αρωματικού προφίλ λαμβάνει και το διμεθυλοσουλφίδιο το οποίο παράγεται κατά τον μεταβολισμό του θείου που λαμβάνεται από την κυστεΐνη (De Mora et al, 1986).

3.10 ΑΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οξέα. Σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται τα κεκορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα (λιπαρά οξέα) με δύο έως δώδεκα άτομα άνθρακα. Λιπαρά οξέα όπως το βουτυρικό και ισοβαλεριανικό δίνουν οσμές τυριού, ενώ εκείνα με πέντε έως δώδεκα άτομα άνθρακα δίνουν πιο ουδέτερες οσμές. Οξέα όπως το λινελαϊκό και λινολενικό είναι αυτά από τα οποία προέρχονται η εξανόλη και η εξανάλη και προσδίδουν φυτικές οσμές. Εν γένει τα οξέα θεωρούνται υπεύθυνα για δυσάρεστα αρώματα, ιδιαίτερα το οξικό οξύ, το οποίο παρά την φήμη αυτή συμβάλλει σημαντικά στην πολυπλοκότητα του αρωματικού προφίλ (Dubois, P. 1994).

Πτητικά αζωτούχα συστατικά εντοπίζονται σε πολύ μικρές ποσότητες. Μέσα από την αλκοολική ή την μηλογαλακτική ζύμωση παράγονται αμίνες, οι οποίες βρίσκονται σε ελάχιστη ποσότητα και δεν είναι πτητικές. Οι ζύμες ακετυλιώνουν τις πρωτοταγείς αμίνες σε ακεταμίδια τα οποία είναι πτητικά (Ough & Daudt, 1981).

Οι υδρογονάνθρακες εντοπίζονται σε μικρές ποσότητες στα σταφύλια, συγκεκριμένα σε συστατικά του κηρώδους της επιδερμίδας (Τσακίρης, Α. 2017). Το βενζόλιο είναι ένας άχρωμος υδρογονάνθρακας σε υγρή μορφή, ο οποίος εξατμίζεται στον αέρα πολύ γρήγορα και διαλύεται ελαφρώς στο νερό, ενώ είναι εξαιρετικά εύφλεκτος. Αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη χημική ουσίας η οποία μπορεί να σχηματιστεί

μέσα από φυσική διεργασία καθώς επίσης και από ανθρώπινη δραστηριότητα. Εντάσσεται στις είκοσι χημικές ουσίες με τον μεγαλύτερο όγκο παραγωγής. Η απευθείας εισπνοή βενζολίου μπορεί να προκαλέσει ζάλη, υπνηλία, ακόμα και απώλεια αισθήσεων. Η μακροχρόνια έκθεση σε βενζόλιο επιδρά αρνητικά στον μυελό των οστών, ενώ μπορεί δυνητικά να προκαλέσει αναιμία και λευχαιμία (Wexler, P. 2014 a).

Η μεθανόλη είναι τοξική και προκύπτει από τις πηκτίνες κατά την απομεθυλίωση τους από τα πηκτινολυτικά ένζυμα. Οι συνθήκες που ευνοούν την αύξηση της συγκέντρωσης της είναι ίδιες με εκείνες που ευνοούν και την δράση των ενζύμων αυτών, όπως η οينوποίηση σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα, η επικράτηση υψηλών θερμοκρασιών και η διαδικασία της διαβροχής, καθώς επίσης και οίνοι που προέρχονται από ποικιλίες σταφυλιών που είναι υβρίδια (Τσακίρης, Α. 2017). Η έκθεση στην μεθανόλη προκύπτει από προϊόντα που περιέχουν μεθανόλη, φαγητό, εναλλακτικά καύσιμα και καπνό τσιγάρου. Κύριες πηγές έκθεσης αποτελούν τα νοθευμένα αλκοολούχα ποτά και η ακούσια ή εκούσια κατανάλωση τους. Η μεθανόλη απορροφάται εύκολα και είναι τοξική ύστερα από κατάποση, εισπνοή ή δερματική έκθεση (Wexler, P. 2014 b). Επιπτώσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα περιλαμβάνουν μακροπρόθεσμες νευρολογικές ελλείψεις. Η κατανάλωση της μπορεί να οδηγήσει σε τύφλωση, ενώ η υπερβολική έκθεση μπορεί να προκαλέσει κώμα ή και θάνατο. Για τον λόγο αυτό έχει τεθεί σύμφωνα με τον κανονισμό EC No. 1576/89, το ανώτερο όριο σε πρόσληψη μεθανόλης να είναι 50 - 1000 g/hL. Όσο αφορά την χρόνια έκθεση είναι λίγα τα διαθέσιμα δεδομένα αλλά γνωστές δυσμενείς επιδράσεις της είναι ο πονοκέφαλος και ο ερεθισμός των ματιών. Ωστόσο, η μεθανόλη δεν θεωρείται καρκινογόνος ή μεταλλαξιογόνος ουσία (Chung et al, 2015).

4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

4.1 ΥΓΡΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ (LLE)

Εφόσον σκοπός είναι η ανάλυση των αρωματικών ενώσεων σε ένα διάλυμα, θα πρέπει να επιτευχθεί οι ενώσεις αυτές να βρίσκονται στη μέγιστη δυνατή συγκέντρωση. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, τα δείγματα υποβάλλονται σε κάποιες διαδικασίες έτσι ώστε να παραληφθούν διαλύματα με τις επιθυμητές ενώσεις επί των πλείστων και στη μεγαλύτερη ποσότητα (Cortes et al, 2011).

Η μέθοδος της εκχύλισης χρησιμοποιείται με σκοπό τον διαχωρισμό των συστατικών ενός διαλύματος και την παραλαβή μίας ή περισσότερων ενώσεων από αυτό, στηρίζεται στην προσθήκη διαλύτη, είναι γρήγορη και απλή τεχνική, διαθέτει ευρύ

φάσμα εφαρμογής. Χωρίζεται σε δύο κατηγορίες ανάλογα την φάση των συστατικών του διαλύματος (Γαλάνη, Α. 2022).

Στην στερεό – υγρό εκχύλιση οι ουσίες περνούν από την στερεή στην υγρή φάση. Η διαλυμένη ουσία εκχυλίζεται από την στερεή στην υγρή φάση όπου περιέχεται ο διαλύτης και η στερεή φάση απομακρύνεται με διήθηση. Συχνή εφαρμογή αυτής της μεθόδου παρατηρείται σε περιβαλλοντικές αναλύσεις με ανόργανες τεχνικές (Rebière et al, 2009).

Στην εκχύλιση Soxhlet το στερεό διάλυμα τοποθετείται στο φίλτρο της συσκευής Soxhlet. Σε φιάλη στο κάτω μέρος της συσκευής τοποθετείται ο διαλύτης και γίνεται θέρμανση του μέχρι βρασμού. Οι ατμοί του διαλύτη περνούν στον ψυκτήρα όπου υγροποιούνται, βρέχοντας το στερεό διάλυμα και διαλύοντας την προς εκχύλιση ουσία, η οποία παραλαμβάνεται στην φιάλη του διαλύτη (Pati et al, 2021).

Στην υγρό – υγρό εκχύλιση υπάρχουν δύο υγρές φάσεις και οι ουσίες κατανέμονται σε αυτές. Μέσα από αυτή την μέθοδο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των συστατικών του διαλύματος. Οι δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία και αναμειγνύονται ελάχιστα έως καθόλου μεταξύ τους. Στο τέλος, παρατηρείται ότι η κατανομή έχει οδηγήσει στη μία φάση να βρίσκονται οι πολικές οργανικές ενώσεις και τα ανόργανα άλατα, την οποία ονομάζουμε υδατική φάση, ενώ στην άλλη βρίσκονται οι μη πολικές οργανικές ενώσεις και την ονομάζουμε οργανική φάση (Diamantidou et al, 2019).

Στην πιο απλή εκδοχή, κατά την διαδικασία της εκχύλισης λαμβάνουν μέρος τρία συστατικά, η διαλυμένη ουσία, το υγρό - φορέας και ο διαλύτης. Η διαλυμένη ουσία αρχικά βρίσκεται στο υγρό - φορέα και με την προσθήκη του διαλύτη γίνεται ανάμιξη του διαλύματος. Εφόσον το υγρό και ο διαλύτης είναι μη αναμίξιμα και η διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας είναι μεγαλύτερη στον διαλύτη παρά στο υγρό, τότε η διαλυμένη ουσία θα περάσει από το υγρό στον διαλύτη (Zhang et al, 2018). Η φάση με την μεγαλύτερη πυκνότητα θα βρεθεί στον πυθμένα. Οι οργανικοί διαλύτες στις περισσότερες των περιπτώσεων έχουν μικρότερη πυκνότητα από το νερό και άρα βρίσκονται στην πάνω φάση. Ωστόσο, χλωριωμένοι διαλύτες, όπως το διχλωρομεθάνιο, έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη του νερού και βρίσκονται στην κάτω φάση (Cayot et al, 2016). Είναι πιθανό να μην περάσει όλη στον διαλύτη, αλλά να παραμένει ποσότητα της διαλυμένης ουσίας στο υγρό – φορέα. Ακριβώς για αυτό τον λόγο οι εκχυλίσεις επαναλαμβάνονται πολλές φορές με λίγη ποσότητα διαλύτη κάθε φορά, αποφεύγεται δηλαδή η πραγματοποίηση μιας και μόνο εκχύλισης με όλο τον όγκο του διαλύτη.

Για την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη λαμβάνονται υπόψη κάποια κριτήρια. Χαρακτηριστικά ενός διαλύτη τα οποία είναι επιθυμητά αφορούν (Fontana et al, 2018):

- διαλυτότητα μόνο ως προς την ουσία που επιθυμούμε να εκχυλιστεί, και όχι προς άλλες που τυγχάνει να συνυπάρχουν
- μεγάλη διαφορά στην πυκνότητα σε σχέση με την άλλη φάση, για να γίνει εύκολα διαχωρισμός μεταξύ τους
- χαμηλό σημείο ζέσεως με σκοπό την εύκολη απομόνωση της διαλυμένης ουσίας

Είναι θεμιτό να αποφεύγονται διαλύτες που διαθέτουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- αντιδρούν με την διαλυμένη ουσία
- είναι τοξικοί και εύφλεκτοι
- διαλύονται στην άλλη φάση σχηματίζοντας γαλάκτωμα

Στην περίπτωση που υπάρχει σχηματισμός γαλακτώματος δεν μπορεί να γίνει διαχωρισμός των φάσεων. Για τον λόγο αυτό προστίθεται χλωριούχο νάτριο με σκοπό τον αποφορτισμό των κολλοειδών και την καταστροφή του γαλακτώματος (Zhang et al, 2018).

Κατά την διαδικασία της εκχύλισης είναι απαραίτητη η χρήση μιας διαχωριστικής χοάνης, μέσα στην οποία τοποθετείται το διάλυμα και σκοπός της είναι να καθίσταται οπτικά εμφανής ο διαχωρισμός των φάσεων έτσι ώστε η παραλαβή του να γίνεται εύκολα. Όταν τοποθετείται το πώμα στην χοάνη θα πρέπει να γίνεται τακτικός εξαερισμός καθώς δημιουργείται πίεση από την τάση ατμών των υγρών κατά την ανάμιξη τους και αυτό μπορεί να οδηγήσει το πώμα να πεταχτεί προκαλώντας έτσι κάποιο ατύχημα. Οι πιθανότητες να συμβεί αυτό αυξάνονται κατά την χρήση πτητικών διαλυτών, όταν είναι ζεστό το προς εκχύλιση διάλυμα και όταν στην υδατική φάση υπάρχουν ανθρακικά άλατα οπότε σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα το οποίο προκαλεί μεγάλη πίεση (Γαλάνη, Α. 2022).

Το διχλωρομεθάνιο είναι άχρωμη, αλογονωμένη ένωση αλειφατικού υδρογονάνθρακα με οσμή που παραπέμπει σε αιθέρα. Ευρέως γνωστό ως αποτελεσματικός διαλύτης, χρησιμοποιείται εκτεταμένα ως τέτοιος, αλλά όπως και άλλοι αλογονωμένοι διαλύτες, έτσι και το διχλωρομεθάνιο θεωρείται επιβλαβές. Όσο αφορά την τοξικότητα του στον άνθρωπο, σε εκτεταμένη και επαναλαμβανόμενη χρήση είναι ύποπτο για πρόκληση καρκίνου και βλαβών στα όργανα. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι απαραίτητο ο διαλύτης που θα χρησιμοποιηθεί να διαθέτει ορισμένα χαρακτηριστικά. Το διχλωρομεθάνιο έχει αποδειχθεί πολύ καλός διαλύτης και είναι δύσκολο να βρεθεί

υποκατάστατο που να διαθέτει τις ιδιότητες του, κάποιες από τις οποίες είναι η μη αναμιξιμότητα με το νερό, η πτητικότητα του και το γεγονός ότι δεν είναι εύφλεκτο (Bigus et al, 2016).

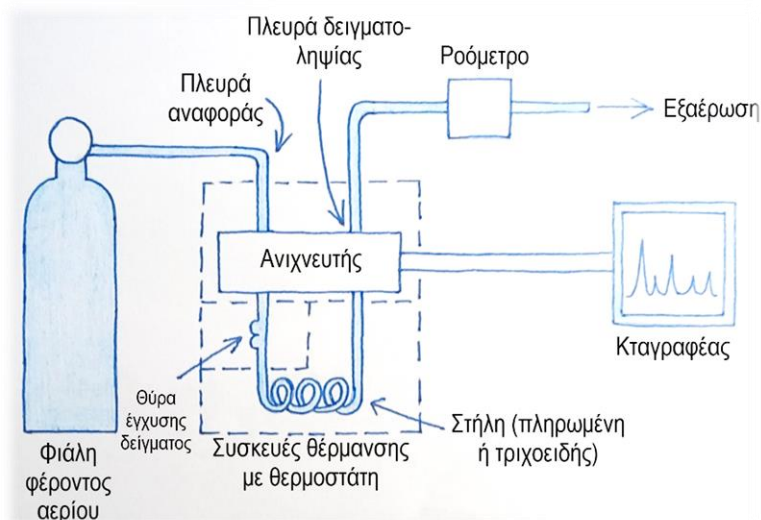
4.2 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC)

Η εφεύρεση της αέριας χρωματογραφίας αποδίδεται στους James και Martin κατά τα τέλη της δεκαετίας του 1940. Η χρήση της ξεκίνησε την δεκαετία του 1950, σε μία περίοδο όπου η ανάγκη για αναβαθμισμένες τεχνικές αναλύσεις ήταν επιτακτική από την βιομηχανία πετρελαίων (Bartle & Myers, 2002). Με την πάροδο των χρόνων η αέρια χρωματογραφία εξελίχθηκε, με αποτέλεσμα σήμερα να αποτελεί κύρια μέθοδο διαχωρισμού περίπλοκων μειγμάτων. Η αέρια χρωματογραφία είναι μια γρήγορη και αποδοτική μέθοδος, ιδιαίτερα εύκολη στη χρήση, απαιτεί εξαιρετικά χαμηλή ποσότητα δείγματος, ενώ επίσης καθίσταται συμβατή προς όλες τις κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Αποτελεί ποιοτική αλλά και ποσοτική ανάλυση, καθώς σκοπός είναι η εύρεση της ταυτότητας των χημικών ενώσεων και ο προσδιορισμός τους.

Περίληπτικά, τα μέρη ενός αέριου χρωματογράφου αποτελούν η θύρα έγχυσης δείγματος, μια συσκευή θέρμανσης, το φέρον αέριο, η στήλη, ο ανιχνευτής, ένα ροόμετρο και ο καταγραφέας. Το δείγμα σε υγρή μορφή εισάγεται με μικροσύριγγα στον αέριο χρωματογράφο και λόγω των θερμοκρασιών που επικρατούν μετατρέπεται σχεδόν αμέσως σε αέρια μορφή. Έπειτα παρασύρεται από το φέρον αέριο (κινητή φάση) και φτάνει στην στήλη, η οποία αποτελεί την στατική φάση και είναι τις περισσότερες φορές τριχοειδής, και διαθέτει ρυθμισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Οι ενώσεις που υπάρχουν στο δείγμα κατανέμονται ανάμεσα στο φέρον αέριο και την στατική φάση και ισορροπούν και έτσι επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός τους (McNair et al, 2019). Στην συνέχεια το δείγμα περνά στον ανιχνευτή, όπου μετρείται ο χρόνος από την έγχυση του δείγματος έως την εμφάνιση της χρωματογραφικής κορυφής, ο λεγόμενος χρόνος κατακράτησης. Σε σύγκριση με τους πρότυπους χρόνους κατακράτησης μπορεί να γίνει η ταυτοποίηση της ουσίας, ενώ υπολογίζοντας το εμβαδό κάτω από την κορυφή καθορίζεται και η συγκέντρωση της (Poole, 2012).

Το σημαντικότερο μέρος ενός αέριου χρωματογράφου είναι η στήλη. Υπάρχουν οι στήλες πληρώσεως και οι τριχοειδής στήλες. Οι δεύτερες είναι πιο διαδεδομένες και έχουν υψηλότερη διακριτική ικανότητα σε σχέση με τις πρώτες, οι οποίες ωστόσο είναι χρηστικές και ιδιαίτερα για μεγάλου μεγέθους δείγματα. Η κατασκευή των τριχοειδών στηλών γίνεται συνήθως με συντηγμένη πυριτία και επικαλύπτονται εξωτερικά με μια στρώση κάποιου πολυαμιδικού πολυμερούς για προστασία, ενώ όσο πιο στενές είναι τόσο αυξάνεται η διακριτικότητα τους.

Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζουν και οι ανιχνευτές. Ο ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας είναι ο ευρέως χρησιμοποιούμενος και διαδεδομένος, με υψηλή ευαισθησία, ενώ ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας παρόλο που είναι οικονομικός και παρουσιάζει καλή απόκριση, δεν είναι ευαίσθητος (Christian et al, 2013).



Εικόνα 1: Διάταξη αερίου χρωματογράφου, GC (Christian et al, 2013)

4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (MS)

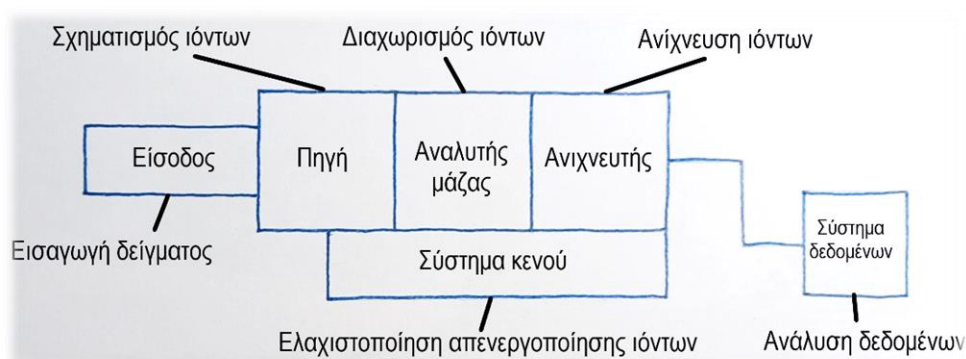
Άλλη μια αναλυτική μέθοδος, η φασματομετρία μαζών είναι μια τεχνική στην οποία μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός της ταυτότητας και της δομής μια οργανικής ένωσης, μέσα από την αναλογία μοριακής μάζας προς το ιοντικό φορτίο. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται σε μια γραφική παράσταση των ιόντων συναρτήσεως του λόγου μάζας προς φορτίο, η οποία καλείται φάσμα μάζας. Με πιο απλά λόγια η μέθοδος της φασματομετρίας μαζών μετρά την μάζα και κατ' επέκταση την σχετική μοριακή μάζα ενός μορίου σε ποσότητα δείγματος μικρότερη ακόμα και από ένα μιλιγραμμάριο (McMurry, 2017).

Σε γενικό πλαίσιο, το δείγμα με την εισαγωγή του στο φασματόμετρο μαζών ιοντίζεται και στη συνέχεια τα ιόντα διαχωρίζονται ανάλογα τον λόγο μάζα προς φορτίο και, τέλος, καταγράφονται. Ένα φασματόμετρο μαζών απαρτίζεται από (Gross, J. 2011):

- ένα σύστημα για την εισαγωγή του δείγματος
- την πηγή ιοντισμού, όπου γίνεται ο σχηματισμός των ιόντων
- τον αναλυτή μάζας, που διαχωρίζει τα ιόντα
- τον ανιχνευτή, όπου γίνεται η ανίχνευση
- ένα σύστημα κενού, για την ελαχιστοποίηση απενεργοποίησης των ιόντων
- ένα σύστημα δεδομένων, όπου γίνεται η ανάλυση των αποτελεσμάτων

Με την εισαγωγή του δείγματος στο όργανο μέσα από κάποιο σύστημα εισόδου, έρχεται σε επαφή με την πηγή ιοντισμού. Το σύστημα εισόδου και η πηγή μπορεί να διαφέρει αναλόγως την φύση και φάση του δείγματος, έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικότερα για την δημιουργία ιόντων. Στην συνέχεια, τα ιόντα μεταφέρονται στο σύστημα κενού όπου εφαρμόζονται ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία και επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός τους (λόγος μάζας προς φορτίο). Ύστερα από τον διαχωρισμό τους τα ιόντα συγκρούονται καταναγκαστικά με τον ανιχνευτή, ο οποίος τα μετατρέπει σε σήματα τα οποία φτάνουν στο σύστημα δεδομένων.

Η φασματομετρία μαζών είναι μια ευαίσθητη μέθοδος, αρκετά εξειδικευμένη για την ταυτοποίηση μια ένωσης, ενώ χαρακτηρίζεται και από υψηλή διακριτική ικανότητα, καθώς είναι σε θέση να ξεχωρίσει δύο ουσίες των οποίων οι μάζες βρίσκονται πολύ κοντά, ακόμα και αν διαφέρουν κατά μία μονάδα. Ωστόσο, το κόστος για την συντήρηση και την λειτουργία του οργάνου, και το γεγονός ότι απαιτείται εκπαιδευμένος χειριστής για την επίτευξη της σωστής λειτουργίας και ερμηνείας των αποτελεσμάτων, αποτελούν μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής (Christian et al, 2013).



Εικόνα 2: Διάταξη φασματομέτρου μάζας, MS (Christian et al, 2013)

4.4 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ - ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)

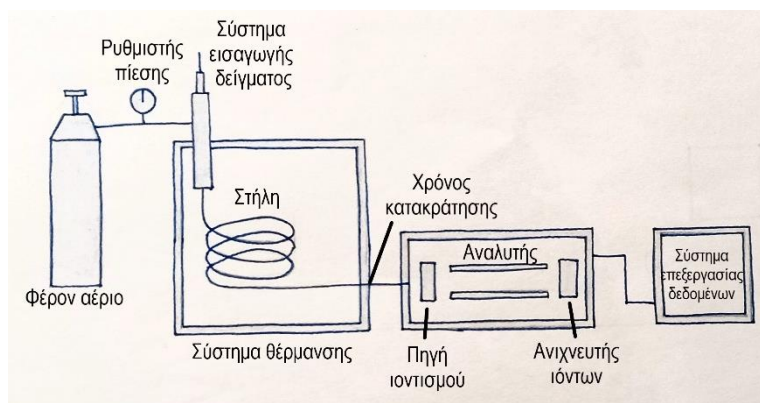
Παρόλο που σε ένα χρωματογράφημα ο χρόνος κατακράτησης για μια ουσία μπορεί να είναι ίδιος με τον χρόνο κατακράτησης μιας πρότυπης, αυτό δεν αποδεικνύει πλήρως την ταυτότητα της. Ο συνδυασμός της αέριας χρωματογραφίας με την φασματομετρία μάζας δημιουργεί μια τεχνική εξαιρετικά δραστική στην ταυτοποίηση ενώσεων. Η ακριβής ποσοτική ανάλυση του αέριου χρωματογράφου, η εξειδικευμένη ποιοτική ανάλυση του φασματομέτρου μάζας, οι αρκετά οικονομικές τιμές στις οποίες διατίθεται στο εμπόριο και το πρακτικό πλέον μέγεθος της, έχουν καταστήσει την GC-MS απαραίτητο κομμάτι ενός εργαστηρίου. Κύρια σημεία ενός αέριου χρωματογράφου – φασματομέτρου μάζας αποτελούν το φέρον αέριο, η στήλη, ο ανιχνευτής, ο θάλαμος

ιοντισμού, ο αναλυτής μαζών, ο ανιχνευτής και το σύστημα επεξεργασίας δεδομένων (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001)

Για να χρησιμοποιηθεί ένα αέριο ως φέρον αέριο είναι απαραίτητο να είναι αδρανές και σε εξαιρετικά καθαρή μορφή. Η απαλλαγή, δηλαδή, από προσμίξεις προστατεύει το όργανο και επιτυγχάνει τα αποτελέσματα να είναι άρτια στον μέγιστο δυνατό βαθμό. Η παρουσία οξυγόνου καταστρέφει την στήλη, ειδικά στην περίπτωση που αυτή είναι τριχοειδής, οξειδώνοντας την στατική φάση η οποία βρίσκεται σε ελάχιστη ποσότητα, ενώ η υγρασία μπορεί να την απενεργοποιήσει (Χατζηγιάννου & Κουππάρης, 2014).

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος ιοντισμού είναι ο ιοντισμός με ηλεκτρόνια (EI). Μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας εξαπολύεται στα μόρια του δείγματος τα οποία βρίσκονται σε αέρια φάση, μόλις αυτά εξέλθουν από την στήλη. Ο ιοντισμός με ηλεκτρόνια μπορεί να χαρακτηριστεί δυνατή μέθοδος καθώς πραγματοποιούνται αντιδράσεις κατακερματισμού της εσωτερικής ενέργειας που είχε παραχθεί. Μια ηπιότερη μέθοδος στην οποία δεν πραγματοποιείται κατακερματισμός είναι η μέθοδος του χημικού ιοντισμού (CI), όπου τον σχηματισμό ιόντων προκαλεί ένα αντιδρόν αέριο, όπως για παράδειγμα το μεθάνιο.

Μέσα από τις συνεχείς εξελίξεις της τεχνολογίας, η GC-MS κατάφερε να ξεπεράσει ένα πολύ σημαντικό εμπόδιο, την σύνδεση της εξόδου της στήλης με το φασματόμετρο. Καθώς το σύστημα του φασματόμετρου μάζας λειτουργεί σε περιβάλλον χαμηλών πιέσεων, υπερφορτωνόταν από τους μεγάλους όγκους δείγματος και φέροντος αερίου που χρησιμοποιούνταν αρχικά στην αέρια χρωματογραφία. Αρχική λύση ήταν η κατασκευή ειδικών διεπιφανειών, οι οποίες όμως με την εισαγωγή των τριχοειδών στηλών δεν ήταν πια απαραίτητες, καθώς πλέον με τον διαχωρισμό των μορίων και την έξοδο τους από την στήλη μπορούν να εισαχθούν απευθείας στον θάλαμο ιοντισμού όπου ταυτοποιούνται (Christian et al, 2013).



Εικόνα 3: Διάταξη αέριου χρωματογράφου-φασματόμετρου μάζας, GC-MS (Kolarpar, S. 2018)

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αναγράφεται αναλυτικά όλη η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων για να πραγματοποιηθεί η εισαγωγή τους στο μηχάνημα του αέριου χρωματογράφου – φασματομέτρου μάζας με σκοπό την ταυτοποίηση των πτητικών ενώσεων που περιέχονται σε αυτά, και έπειτα ο ποσοτικός προσδιορισμός τους.

5.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα προς ανάλυση είναι είκοσι στον αριθμό και προέρχονται από πειραματικές αποστάξεις του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Πίνακας 3: Κωδικός που αντιστοιχεί σε κάθε δείγμα

	Κωδικός	Δείγμα
1	MOSX. – AP. ON. A1 (81,45)	Απόσταγμα οίνου της ποικιλίας Μοσχάτο
2	MOSX. – AP. ON. A3 (76,3)	Απόσταγμα οίνου της ποικιλίας Μοσχάτο
3	MOSX. – AP. ON. A5 (44,9)	Απόσταγμα οίνου της ποικιλίας Μοσχάτο
4	MOSX. – AP. ON. Γ2 (65,8)	Απόσταγμα οίνου της ποικιλίας Μοσχάτο
5	MOSX. – AP. ON. Γ3 (59,3)	Απόσταγμα οίνου της ποικιλίας Μοσχάτο
6	MOSX. – AP. ON. Γ5 (38,85)	Απόσταγμα οίνου της ποικιλίας Μοσχάτο
7	MOSX. – AP. ST. A1 (81,8)	Απόσταγμα σταφυλιών ποικιλίας Μοσχάτο
8	MOSX. – AP. ST. A2 (81,0)	Απόσταγμα σταφυλιών ποικιλίας Μοσχάτο
9	MOSX. – AP. ST. A3 (76,8)	Απόσταγμα σταφυλιών ποικιλίας Μοσχάτο
10	MOSX. – AP. ST. A4 (70,75)	Απόσταγμα σταφυλιών ποικιλίας Μοσχάτο
11	MOSX. – AP. ST. A5 (53,7)	Απόσταγμα σταφυλιών ποικιλίας Μοσχάτο
12	MOSX. – AP. ST. Γ1 (70,85)	Απόσταγμα σταφυλιών ποικιλίας Μοσχάτο
13	MOSX. – AP. ST. Γ3 (59,3)	Απόσταγμα σταφυλιών ποικιλίας Μοσχάτο
14	MOSX. – AP. ST. Γ5 (45,55)	Απόσταγμα σταφυλιών ποικιλίας Μοσχάτο
15	MOSX. – TSIP. B1 (80,3)	Τσίπουρο (απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής) της ποικιλίας Μοσχάτο
16	MOSX. – TSIP. B3 (69,7)	Τσίπουρο (απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής) της ποικιλίας Μοσχάτο
17	MOSX. – TSIP. B5 (44,3)	Τσίπουρο (απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής) της ποικιλίας Μοσχάτο
18	MOSX. – TSIP. Γ1 (63,2)	Τσίπουρο (απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής) της ποικιλίας Μοσχάτο
19	MOSX. – TSIP. Γ3 (48,15)	Τσίπουρο (απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής) της ποικιλίας Μοσχάτο

20	MOSX. – TSIP. Γ5 (33,1)	Τσίπουρο (απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής) της ποικιλίας Μοσχάτο
----	-------------------------	---

5.2 ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Αντιδραστήρια:

- Απιονισμένο νερό
- Διαλύματα εσωτερικών προτύπων (3-οκτανόλη, επτανοϊκός αιθυλεστέρας, επτανοϊκό οξύ) σε άνυδρη αλκοόλη HPLC grade (περίπου 50 mg/L)
- Διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂)
- Άνυδρο θειικό νάτριο (Na₂SO₄)

Εξοπλισμός:

- ογκομετρική φιάλη 50 ml
- σифώνιο 20 ml
- υδροβολέας
- κωνική φιάλη 100 ml με εσμύρισμα και γυάλινο πώμα
- μαγνητικός αναδευτήρας και μαγνήτης
- διαχωριστική χοάνη 100 ml
- γυάλινοι σωλήνες φυγόκεντρου
- πιπέτα Pasteur
- γυάλινο φιαλίδιο 20 ml

Η πειραματική διαδικασία ξεκινάει με την προσθήκη ποσότητας δείγματος στην ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Η ποσότητα που προστίθεται διαφέρει ανά δείγμα καθώς σκοπός είναι η αραίωση του αλκοολικού τίτλου έτσι ώστε να γίνει 10%vol. Γίνεται, επίσης, η προσθήκη των τριών πρότυπων διαλυμάτων, των οποίων η τελική συγκέντρωση τους να είναι 10 mg/L. Συμπληρώνεται ο όγκος της φιάλης μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό.

Το περιεχόμενο της ογκομετρικής φιάλης μεταφέρεται στην κωνική των 100 ml όπου γίνεται η προσθήκη του διαλύτη, 5 ml διχλωρομεθάνιο. Προστίθεται ο μαγνήτης, η φιάλη κλείνει με το γυάλινο πώμα και τοποθετείται στον μαγνητικό αναδευτήρα, όπου ακολουθεί ισχυρή ανάδευση για δέκα λεπτά. Κατά την διάρκεια της ανάδευσης, ανά διαστήματα θα πρέπει να ανοίγει το πώμα της φιάλης, σκοπός είναι η εκτόνωση της πίεσης η οποία δημιουργείται από την τάση ατμών των υγρών.

Με το πέρας του χρόνου ανάδευσης, το περιεχόμενο της κωνικής μεταφέρεται στην διαχωριστική χοάνη όπου παραμένει σε αναμονή για δέκα λεπτά ώστε να γίνει ο διαχωρισμός των δύο φάσεων, η υδατική και η οργανική που περιέχει το διχλωρομεθάνιο και τις πτητικές ενώσεις. Ύστερα, παραλαμβάνεται η οργανική φάση, που αποτελεί την κάτω στοιβάδα, με πιπέτα Pasteur και μεταφέρεται σε γυάλινο σωλήνα φυγόκεντρου ο οποίος καλύπτεται. Η υδατική φάση επιστρέφει στην κωνική φιάλη και η διαδικασία της εκχύλισης επαναλαμβάνεται.

Σε αυτό το σημείο να αναφερθεί πως η χρήση πλαστικού αποφεύγεται αυστηρά καθώς το διχλωρομεθάνιο ως διαλύτης αντιδρά με το πλαστικό και αυτό μπορεί να έχει καταστροφικές συνέπειες για τα δείγματα και την όλη διαδικασία της ανάλυσης. Για τον λόγο αυτό το υλικό που χρησιμοποιείται είναι το γυαλί.

Ο σωλήνας με το σύνολο της οργανικής φάσης εισάγεται σε φυγόκεντρο και πραγματοποιείται φυγοκέντρωση για δέκα λεπτά στα 4000 rpm. Μετά το πέρας του χρόνου, η οργανική φάση παραλαμβάνεται προσεκτικά με πιπέτα Pasteur και συλλέγεται σε γυάλινο φιαλίδιο των 20 ml. Ικανή ποσότητα θειικού νατρίου προστίθεται με σκοπό την αφύγρανση του δείγματος και ακολουθεί προσεκτική μετάγγιση σε νέο φιαλίδιο για την αφαίρεση του άλατος. Πριν την εισαγωγή του στο μηχάνημα του αέριου χρωματογράφου – φασματόμετρου μάζας θα πρέπει να γίνει συμπύκνωση του δείγματος με άζωτο υπό ροή.

5.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΜΗΧΑΝΗΜΑ GC - MS

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος – φασματόμετρο μάζας Shimadzu GCMS-QP2020 NX, με αέριο χρωματογράφο της έκδοσης Nexis GC-2030. Η στήλη ήταν DB – WAX τριχοειδής polar με τα εξής χαρακτηριστικά: μήκος 50m, εσωτερική διάμετρος 0,20mm, και πάχος εσωτερικής στοιβάδας 0,20μm. Κατά την εισαγωγή του δείγματος εφαρμόστηκε η τεχνική splitless και ο όγκος του δείγματος που εισήχθη στο μηχάνημα ήταν 1μL. Το φέρον αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ήλιο (He) με ρυθμό ροής 2mL/min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα (injector) ρυθμίστηκε στους 250°C και του ανιχνευτή πηγής (detector) στους 240°C. Η ένταση της πηγής ήταν 70eV. Η θερμοκρασία του φούρνου παρέμεινε στους 40°C για 2 min και στην συνέχεια αυξήθηκε με ρυθμό 5 °C/min μέχρι τους 240°C και παρέμεινε σε αυτούς για 20 λεπτά. Η συνολική διάρκεια του θερμοκρασιακού προγράμματος ήταν 62 λεπτά.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα, όπως ελήφθησαν από τον αέριο χρωματογράφο – φασματοόμετρο μάζας, αποτελούν το εμβαδόν που καταλαμβάνει στο χρωματογράφημα η κάθε ένωση που εντοπίστηκε στα δείγματα. Γνωρίζοντας, επομένως, το εμβαδόν της κάθε ένωσης, το εμβαδόν των πρότυπων ενώσεων που προστέθηκαν στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας και την συγκέντρωση αυτών, κάνοντας την αναλογία βρίσκεται η συγκέντρωση των αλκοολών, των εστέρων και των οξέων. Στους παρακάτω πίνακες διαφαίνεται ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων για τις ενώσεις αυτές που βρέθηκαν στα αποστάγματα οίνου, στα αποστάγματα σταφυλιών και στα τσίπουρα.

Πίνακας 4: Ποσοτικά αποτελέσματα αλκοολών σε mg/L

Αλκοόλες	Αποστάγματα Οίνου	Αποστάγματα Σταφυλιών	Τσίπουρα
1-Βουτανόλη	0,07	0,06	0,12
1-Δεκανόλη		0,04	0,07
1-Δωδεκανόλη		0,02	0,02
1-Εξανόλη	0,47	1,73	2,40
1-Επτανόλη	0,61	0,09	0,09
1-Οκτανόλη	0,01	0,06	0,09
1-Οκτεν-3-όλη			0,15
1-Πεντανόλη	48,68	23,30	15,81
1-Πεντεν-3-όλη		0,17	0,05
2-αιθυλεξανόλη	0,04	0,04	0,04
2-Εξενόλη			0,06
2-μεθυλ-3-βουτεν-2-όλη	0,19	0,03	0,09
2-μεθυλ-1-βουτανόλη	56,08	43,68	48,66
3,7-διμεθυλ-1,5,7-οκτατριεν-3-όλη	1,37	1,41	0,58
3,7-διμεθυλ-2,6-οκταδιενόλη	0,16	0,49	1,39
3-Εξενόλη		0,05	0,27
3-μεθυλ-3-βουτενόλη	0,02	0,03	0,08
3-μεθυλοπεντανόλη	0,22		
3-Οκτανόλη	10,00	10,00	10,00
4-Επτενόλη			0,05
4-μεθυλοπεντανόλη	0,05	0,04	0,05
7-μεθυλ-3-μεθυλενο-6-Οκτενόλη			0,03
Βενζυλική αλκοόλη	0,01	0,06	0,21
Φαινυλαιθανόλη	6,85	4,43	5,32

Πίνακας 5: Ποσοτικά αποτελέσματα εστέρων σε mg/L

Εστέρες	Αποστάγματα Οίνου	Αποστάγματα Σταφυλιών	Τσίπουρα
2-φουρανκαρβοξυλικός αιθυλεστέρας	0,07	0,03	

9,12,15-Οκταδεκατριενοϊκός αιθυλεστέρας		0,07	0,24
dl-2-υδροξυκαπροϊκός αιθυλεστέρας	0,16	0,22	0,16
Αιθυλεστέρας λινολεϊκού οξέος		0,33	0,91
Βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας	1,06	1,37	2,16
Βουτανοϊκός 2-υδροξυ-3-μεθυλ-αιθυλεστέρας	0,02	0,03	0,05
Βουτανοϊκός 3-μεθυλ-αιθυλεστέρας		0,07	0,07
Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	0,19	0,37	0,32
Γερανικός αιθυλεστέρας		0,07	0,10
Γερανυλ αιθυλαιθέρας 1	0,07	0,05	0,11
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,29	3,68	4,34
Δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας		1,08	3,32
Εξαδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0,13	0,46	1,33
Εξανοϊκός αιθυλεστέρας	0,56	1,80	1,97
Εξανοϊκός ισοπεντυλεστέρας		0,15	0,08
Επτανοϊκός αιθυλεστέρας	10,00	10,00	10,00
Μεθοξυοξικός 3-μεθυλβουτυλεστέρας		0,07	0,13
Νονανοϊκός αιθυλεστέρας		0,02	0,06
Οκταδεκενοϊκός Αιθυλεστέρας			0,08
Οκτανοϊκός 3-μεθυλβουτυλεστέρας		0,13	
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	1,77	6,79	5,94
Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας	0,23		0,14
Πενταδεκανοϊκός 3-μεθυλβουτυλεστέρας		0,06	0,10
Προπανοϊκός 2-μεθυλ-3-μεθυλβουτυλεστέρας			0,04
Τετραδεκανοϊκός αιθυλεστέρας		0,07	0,16

Πίνακας 6: Ποσοτικά αποτελέσματα οξέων σε mg/L

Οξέα	Αποστάγματα Οίνου	Αποστάγματα Σταφυλιών	Τσίπουρα
n-δεκανοϊκό οξύ	1,87	0,80	1,88
n-Εξαδεκανοϊκό οξύ	0,35	0,25	0,33
Δωδεκανοϊκό οξύ	0,13	0,70	0,72

Επτανοϊκό οξύ	10,00	10,00	10,00
Νερικό οξύ		0,13	0,77
Παλμιτολεϊκό οξύ	0,27	0,18	0,05
Τετραδεκανοϊκό οξύ		0,06	0,08

Πίνακας 7: Ποιοτικά αποτελέσματα και περιγραφή αρώματος

Ενώσεις	Αποστάγματα Οίνου	Αποστάγματα Σταφυλιών	Τσίπουρα	Περιγραφή Αρώματος
Αλκοόλες				
1-Βουτανόλη	+	+	+	χαρακτηριστική οσμή αλκοόλης, φαρμακευτική
1-Δεκανόλη		+	+	ανθικό άρωμα, άνθη πορτοκαλιού, λιπαρό, κηρώδες
1-Δωδεκανόλη		+	+	δυσάρεστο άρωμα, φοινικέλαιο, λάδι καρύδας
1-Εξανόλη	+	+	+	ανθικό, άρωμα πράσινου, χορτάρι
1-Επτανόλη	+	+	+	φρουτώδες, εσπεριδοειδή
1-Οκτανόλη	+	+	+	δριμύ, λιπαρό άρωμα εσπεριδοειδών, λεμόνι, άνθη πορτοκαλιάς
1-Οκτεν-3-όλη			+	χορτώδης οσμή, μανιτάρια, τυρί (camembert)
1-Πεντανόλη	+	+	+	χαρακτηριστική οσμή αλκοόλης
1-Πεντεν-3-όλη		+	+	πράσινο άρωμα, χλωώδες
2-αιθυλεξανόλη	+	+	+	χορτώδης οσμή
2-Εξενόλη			+	οσμή πράσινου, φρουτώδης
2-μεθυλ-3-βουτεν-2-όλη	+	+	+	χαρακτηριστικά οσμή αλκοόλης
2-μεθυλ-1-βουτανόλη	+	+	+	αρώματα μαγειρεμένου, ψητού
3,7-διμεθυλ-1,5,7-οκτατριεν-3-όλη	+	+	+	άρωμα μούχλας
3,7-διμεθυλ-2,6-οκταδιενόλη	+	+	+	λεμόνι, άνθος γερανίου
3-Εξενόλη		+	+	έντονο χλωώδες άρωμα, φρεσκοκομμένο γρασίδι, φύλλα
3-μεθυλ-3-βουτενόλη	+	+	+	φρουτώδες, ανανάς
3-μεθυλοπεντανόλη	+			πικάντικο άρωμα, πιπεριές tabasco
3-Οκτανόλη	+	+	+	χορτώδης οσμή
4-Επτενόλη			+	άρωμα ελαίων, λιπών, γαλακτοκομικών
4-μεθυλοπεντανόλη	+	+	+	φρουτώδες άρωμα, τροπικά φρούτα

7-μεθυλ-3-μεθυλενο-6-Οκτενόλη			+	ανθικό, τριαντάφυλλο, γεράνι, λεμόνι
Βενζυλική αλκοόλη	+	+	+	χορτώδης οσμή
Φαινυλαιθανόλη	+	+	+	ανθικό, τριαντάφυλλο, ροδόνερο, νότες μελιού
Εστέρες				
2-φουρανκαρβοξυλικός αιθυλεστέρας	+	+		ανθικό άρωμα, ορχιδέα
9,12,15-Οκταδεκατριενοϊκός αιθυλεστέρας		+	+	φρουτώδες άρωμα, λιπαρό, ελαιώδες
dl-2-υδροξυκαπρωϊκός αιθυλεστέρας	+	+	+	φρουτώδες, ανανάς
Αιθυλεστέρας λινολεϊκού οξέος		+	+	ανθικό, φρουτώδες, εσπεριδοειδή, κίτρο
Βουτανοδιϊκός διαιθυλεστέρας	+	+	+	φρουτώδες, ευχάριστο άρωμα
Βουτανοϊκός 2-υδροξυ-3-μεθυλ-αιθυλεστέρας	+	+	+	φρουτώδες, ανανάς, φράουλα, τσάι, μέλι
Βουτανοϊκός 3-μεθυλ-αιθυλεστέρας		+	+	έντονο φρουτώδες άρωμα μήλου
Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	+	+	+	φρουτώδες, ανανάς, μπανάνα, πορτοκάλι
Γερανικός αιθυλεστέρας		+	+	ανθικό, τριαντάφυλλο
Γερανυλ αιθυλαιθέρας 1	+	+	+	ανθικό, τριαντάφυλλο
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	+	+	+	φρουτώδες άρωμα, μήλο, μπανάνα, ανανάς
Δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας		+	+	φρουτώδες άρωμα
Εξαδεκανοϊκός αιθυλεστέρας	+	+	+	κηρώδες άρωμα
Εξανοϊκός αιθυλεστέρας	+	+	+	φρουτώδες, μπανάνα, ανανάς
Εξανοϊκός ισοπεντυλεστέρας		+	+	φρουτώδες άρωμα, μήλο, μπανάνα, ανανάς
Επτανοϊκός αιθυλεστέρας	+	+	+	φρουτώδες, βερίκοκο
Μεθοξυοξικός 3-μεθυλβουτυλεστέρας		+	+	κηρώδες άρωμα, φρουτώδες, μπανάνα
Νονανοϊκός αιθυλεστέρας		+	+	λιπαρό, φρουτώδες άρωμα, κονιάκ
Οκταδεκενοϊκός Αιθυλεστέρας			+	σαπωνοειδής οσμή
Οκτανοϊκός 3-μεθυλβουτυλεστέρας		+		φρουτώδες άρωμα
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	+	+	+	φρουτώδες, μπανάνα, ανανάς
Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας	+		+	φρουτώδες, ανανάς

Πενταδεκανοϊκός 3-μεθυλβουτυλεστέρας		+	+	σαπωναειδές άρωμα
Προπανοϊκός 2-μεθυλ-3-μεθυλβουτυλεστέρας			+	σαπωναειδές άρωμα
Τετραδεκανοϊκός αιθυλεστέρας		+	+	κηρώδες άρωμα
Οξέα				
n-δεκανοϊκό οξύ	+	+	+	δυσάρεστο άρωμα
n-Εξαδεκανοϊκό οξύ	+	+	+	φοινικέλαιο, προϊόντα ζωικής προέλευσης
Δωδεκανοϊκό οξύ	+	+	+	έλαια καρύδας, δαφνέλαιο, φοινικέλαιο
Επτανοϊκό οξύ	+	+	+	δυσάρεστο άρωμα, ξινό, λιπαρό
Νερικό οξύ		+	+	λεμονόχορτο
Παλμιτολεϊκό οξύ	+	+	+	ηλιέλαιο, φουντουκέλαιο, αμυγδαλέλαιο
Τετραδεκανοϊκό οξύ		+	+	μοσχοκάρυδο, φοινικέλαιο, λάδι καρύδας, ζωικά λίπη
Διαλύτες				
Μεθυλενοχλωρίδιο	+	+	+	δριμύ, διαπεραστικό άρωμα
Τριχλωρομεθάνιο	+	+	+	δριμύ, χαρακτηριστικό άρωμα
Τερπένια				
1-μεθυλ-4-(1-μεθυλαιθυλ)-1,3-κυκλοεξαδιένιο			+	φρουτώδες άρωμα, εσπεριδοειδή, λεμόνι
4-μεθυλ-1-(1-μεθυλαιθυλ)-3-κυκλοεξεν-1-όλη		+		εκχύλισμα φύλλων τσαγιού
Γερανιόλη	+		+	ανθικό, τριαντάφυλλο, γεράνι, λεμόνι
Κιτρονελλόλη	+	+	+	λεμόνι, άνθος γερανίου
Λιναλόλη	+	+	+	λεβάντα, κόλιανδρος, βασιλικός
Υδρογονάνθρακες				
(+)-4-Καρένιο		+	+	βοτανικό, ανθικό άρωμα, νότες φρούτων, εσπεριδοειδή
(2R,5S)-2-Μεθυλ-5-(προπεν-2-υλ)-2-βινυλ τετραϋδροφουράνιο	+	+	+	πικάντικο, βοτανικό άρωμα, πεύκο
(2S,4R)-4-Μεθυλ-2-(2-μεθυλπροπεν-1-υλ) τετραϋδρο-2H-πυράνιο		+	+	ανθικό άρωμα, τριαντάφυλλο
(3R,6S)-2,2,6-Τριμεθυλ-6-βινυλτετραϋδρο-2H-πυραν-3-όλη		+	+	ανθικό άρωμα

2,6-Διμεθυλ-1,3,5,7-οκτατετραένιο	+			φρουτώδες, εσπεριδοειδή
2-αιθενυλτετραϋδρο-2,6,6-τριμεθυλ-2Η-πυράνιο	+	+	+	άρωμα μούχλας
Λακτόνες				
7,9-δι-τριπ-βουτυλ-1-οξασπειρο(4,5)δεκα-6,9-διενο-2,8-δiónη	+	+	+	άρωμα βουτύρου, έλαιο καρύδας
διυδρο-5-πεντυλ-2(3Η)-φουρανόνη			+	έντονο άρωμα καρύδας
Αλδεΐδες				
.alpha. 4-διμεθυλ-3-κυκλοεξενο-1-ακεταλδεΐδη		+		πικάντικο, βοτανικό άρωμα
Βενζαλδεΐδη			+	ξηροί καρποί, αμύγδαλο, πικραμύγδαλο, μανιτάρια, νότες καραμέλας
Κετόνες				
1-(2,6,6-τριμεθυλ-1,3-κυκλοεξαδιεν-1-υλ)-2-βουτεν-1-όνη		+		ανθικό, τριαντάφυλλο, βιολέτα
3-Οκτανόνη	+	+		φρουτώδες, βοτανικό, πικάντικο
Θειούχες Ενώσεις				
Δισουλφίδιο του διμεθυλίου			+	λάχανο, θειώδης, κρεμμυδοειδής νότα

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με την λήψη των αποτελεσμάτων από το μηχάνημα του αέριου χρωματογράφου – φασματομέτρου μάζας είναι εμφανές πως έχουν εντοπιστεί και ταυτοποιηθεί στο σύνολο εικοσιτέσσερις αλκοόλες, εικοσιπέντε εστέρες και επτά οξέα, είτε στα αποστάγματα οίνου, είτε στα αποστάγματα σταφυλιών, είτε στα τσίπουρα ή και στους τρεις τύπους δειγμάτων, όπου η συγκέντρωση τους βρέθηκε μέσα από τα πρότυπα διαλύματα που είχαν προστεθεί εξ αρχής.

Όσο αφορά τις αλκοόλες, παρατηρήθηκε ότι και στους τρεις τύπους δειγμάτων υπάρχουν η 1-βουτανόλη και η 2-μεθυλ-3-βουτεν-2-όλη με χαρακτηριστική οσμή αλκοόλης, η 1-εξανόλη με ανθικό άρωμα, η 1-επτανόλη με φρουτώδες άρωμα, η 1-οκτανόλη με άρωμα δριμύ και λιπαρό, η 1-πεντανόλη με χαρακτηριστική οσμή αλκοόλης, η 2-αιθυλεξανόλη και η βενζυλική αλκοόλη με χορτώδη οσμή, η 2-μεθυλ-1-βουτανόλη με άρωμα ψητού, μαγειρεμένου, η 3,7-διμεθυλ-1,5,7-οκτατριεν-3-όλη με άρωμα μούχλας, η 3,7-διμεθυλ-2,6-οκταδιενόλη με αρώματα λεμονιού και άνθεων γερανίου, η 3-μεθυλ-3-βουτενόλη και η 4-μεθυλοπεντανόλη με άρωμα τροπικών φρούτων, ανανά και η φαινυλαιθανόλη με χαρακτηριστικό ανθικό άρωμα τριαντάφυλλου (Baikov & Khachaturyan, 1973). Στα αποστάγματα σταφυλιών και στα τσίπουρα εντοπίζονται, επίσης, η 1-δεκανόλη με ανθικό άρωμα, η 1-δωδεκανόλη με δυσάρεστο άρωμα, η 1-πεντεν-3-όλη και η 3-εξενόλη με χλωώδες άρωμα. Μόνο στα τσίπουρα εντοπίστηκαν η 1-οκτεν-3-όλη και η 2-εξενόλη με άρωμα πράσινου, η 4-

επτενόλη με άρωμα ελαίων και η 7-μεθυλ-3-μεθυλενο-6-οκτενόλη με ανθικό άρωμα, ενώ μόνο στα αποστάγματα οίνου εντοπίστηκε η 3-μεθυλοπεντανόλη με πικάντικο άρωμα πιπεριών tabasco (Swiegers et al, 2008). Παρόλο που οι ενώσεις αυτές εντοπίζονται στα δείγματα, κάποιων οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το κατώφλι αντίληψης, όπου για παράδειγμα για την 1-εξανόλη είναι τα 5,2 mg/L (Amoore & Hautala, 1983), για την 3-εξενόλη τα 0,42 mg/L και για την φαινυλαιθανόλη τα 10 mg/L (Guth, 1997). Ωστόσο, τρεις από τις προαναφερθείσες ενώσεις εντοπίστηκαν σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από όριο αναγνώρισης. Η 1-πεντανόλη με κατώφλι αντίληψης τα 1,3 mg/L έχει μέση συγκέντρωση τα 29,26 mg/L, η 2-μεθυλ-1-βουτανόλη με κατώφλι αντίληψης τα 30 mg/L έχει μέση συγκέντρωση τα 49,47 mg/L και η 3,7-διμεθυλ-1,5,7-οκτατριεν-3-όλη με κατώφλι αντίληψης τα 0,54 mg/L έχει μέση συγκέντρωση τα 1,12 mg/L (Croy et al, 2009).

Οι εστέρες που εντοπίστηκαν και στους τρεις τύπους δειγμάτων είναι ο dl-2-υδροξυκαπροϊκός αιθυλεστέρας, ο βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας, ο βουτανοϊκός 2-υδροξυ-3-μεθυλ-αιθυλεστέρας, ο βουτανοϊκός αιθυλεστέρας, ο δεκανοϊκός αιθυλεστέρας, ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας και ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας, όλοι με άρωμα φρούτων, καθώς επίσης και ο γερανυλ αιθυλαιθέρας 1 με ανθικό άρωμα τριαντάφυλλου και ο εξαδεκανοϊκός αιθυλεστέρας με κηρώδες άρωμα (Niu et al, 2019). Στα αποστάγματα σταφυλιών και στα τσίπουρα βρέθηκαν, επίσης, ο αιθυλεστέρας του λινολεϊκού οξέος και ο γερανικός αιθυλεστέρας με ανθικό άρωμα, ο 9,12,15-οκταδεκατριενοϊκός αιθυλεστέρας, ο βουτανοϊκός 3-μεθυλ-αιθυλεστέρας, ο εξανοϊκός ισοπεντυλεστέρας, ο δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας και ο νονανοϊκός αιθυλεστέρας με άρωμα φρούτων, καθώς και ο μεθοξοξικός 3-μεθυλβουτυλεστέρας και ο τετραδεκανοϊκός αιθυλεστέρας με κηρώδες άρωμα και ο πενταδεκανοϊκός 3-μεθυλβουτυλεστέρας με σαπωνοειδές άρωμα (Delgado et al, 2022). Ο 2-φουρανκαρβοξυλικός αιθυλεστέρας με ανθικό άρωμα ορχιδέας βρέθηκε σε αποστάγματα οίνου και σταφυλιών, ενώ ο οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας φρουτώδες άρωμα ανανά βρέθηκε σε αποστάγματα οίνου και τσίπουρα. Τέλος, ο οκτανοϊκός 3-μεθυλβουτυλεστέρας με άρωμα φρουτώδες βρέθηκε μόνο στα αποστάγματα σταφυλιών, ενώ ο οκταδεκανοϊκός αιθυλεστέρας και ο προπανοϊκός 2-μεθυλ-3-μεθυλβουτυλεστέρας με σαπωνοειδή οσμή βρέθηκαν μόνο στα τσίπουρα. Οι περισσότεροι από τους προαναφερθέντες εστέρες βρίσκονται σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από το κατώφλι αντίληψης τους, όπως για παράδειγμα ο βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας που έχει τα 500.000 mg/L και ο οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας τα 0,25 mg/L. Ωστόσο, τρεις από τους εστέρες βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από όριο αναγνώρισης, ο δεκανοϊκός αιθυλεστέρας με κατώφλι αντίληψης τα 0,2 mg/L και μέση συγκέντρωση τα 2,77 mg/L, ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας με κατώφλι αντίληψης τα 0,014 mg/L και μέση συγκέντρωση τα 1,44 mg/L και ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας με κατώφλι αντίληψης τα 0,005 mg/L και μέση συγκέντρωση τα 4,83 mg/L (Niu et al, 2018).

Από τα οξέα που εντοπίστηκαν στα δείγματα, μόνο το n-δεκανοϊκό οξύ βρίσκεται σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από όριο αναγνώρισης, το 1 mg/L και έχει μέση συγκέντρωση τα 1,52 mg/L. Εντοπίστηκε σε δύο από τα έξι αποστάγματα οίνου, σε έξι από τα οκτώ αποστάγματα σταφυλιών και σε τρία από τα έξι τσίπουρα και προσδίδει σχετικά δυσάρεστο άρωμα. Επίσης και στους τρεις τύπους δειγμάτων, ωστόσο σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από το κατώφλι αντίληψης, βρέθηκαν το n-εξαδεκανοϊκό

οξύ με άρωμα φοινικέλαιου και προϊόντων ζωικής προέλευσης, το δωδεκανοϊκό οξύ με αρώματα ελαίου καρύδας και το παλμιτολεϊκό οξύ με αρώματα ελαίων σπόρων. Ακόμα, το τετραδεκανοϊκό οξύ με άρωμα μοσχοκάρυδου και το νερικό οξύ με άρωμα λεμονόχορτου εντοπίστηκαν μόνο στα αποστάγματα σταφυλιών και στα τσίπουρα (Doty, R. 2019).

Τέλος, πέρα από αλκοόλες, εστέρες και οξέα, τα δείγματα περιείχαν και άλλου είδους ενώσεις, όπως τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία και προσδίδουν χαρακτηριστικό άρωμα, δριμύ και διαπεραστικό.

Επόμενη κατηγορία που ταυτοποιήθηκε ήταν τα τερπένια. Η κιτρονελλόλη και η λιναλοόλη βρέθηκαν σε όλα τα δείγματα, προσδίδοντας άρωμα λεμονιού και λεβάντας αντίστοιχα, η γερανιόλη με ανθικό άρωμα τριαντάφυλλου βρέθηκε σε δύο από τους τρεις τύπους δειγμάτων, ενώ το 1-μεθυλ-4-(1-μεθυλαιθυλ)-1,3-κυκλοεξαδιένιο με φρουτώδες άρωμα βρέθηκε μόνο στα τσίπουρα και η 4-μεθυλ-1-(1-μεθυλαιθυλ)-3-κυκλοεξεν-1-όλη με άρωμα εκχυλίσματος φύλλων τσαγιού μόνο στα αποστάγματα σταφυλιών (Zhang et al, 2022).

Μια άλλη μεγάλη κατηγορία ενώσεων που εντοπίστηκε ήταν οι υδρογονάνθρακες, όπου το (2R,5S)-2-Μεθυλ-5-(προπεν-2-υλ)-2-βινυλ τετραϋδροφουράνιο με άρωμα πικάντικο, βοτανικό και το 2-αιθενυλτετραϋδρο-2,6,6-τριμεθυλ-2H-πυράνιο με γήινο άρωμα, μούχλας βρέθηκαν και στους τρεις τύπους δειγμάτων. Σε δύο από τους τρεις τύπους δειγμάτων βρέθηκαν το (+)-4-Καρένιο με βοτανικό άρωμα, το (2S,4R)-4-μεθυλ-2-(2-μεθυλπροπεν-1-υλ) τετραϋδρο-2H-πυράνιο και το (3R,6S)-2,2,6-τριμεθυλ-6-βινυλτετραϋδρο-2H-πυραν-3-όλη με ανθικό άρωμα, ενώ μόνο στα αποστάγματα οίνου βρέθηκε το 2,6-διμεθυλ-1,3,5,7-οκτατετραένιο με άρωμα φρουτώδες (Zhang & Lo, 2015).

Ακόμα, και στους τρεις τύπους δειγμάτων βρέθηκε η λακτόνη 7,9-δι-τριπ-βουτυλ-1-οξασπειρο(4,5)δεκα-6,9-διενο-2,8-διόνη, η οποία προσδίδει άρωμα βουτύρου και ελαίων καρύδας, ενώ μόνο στα τσίπουρα βρέθηκε η διυδρο-5-πεντυλ-2(3H)-φουρανόνη με έντονο άρωμα καρύδας (Mehl et al, 2010).

Όσο αφορά τις αλδεΐδες, η βενζαλδεΐδη με την χαρακτηριστική οσμή αμυγδάλου, ξηρών καρπών και νότες καραμέλας εντοπίστηκε μόνο σε 5 από τα έξι δείγματα τσίπουρου, και σε ένα από τα έξι δείγματα αποστάγματος οίνου, ενώ η .alpha. 4-διμεθυλ-3-κυκλοεξενο-1-ακεταλδεΐδη με άρωμα πικάντικο και βοτανικό μόνο σε αποστάγματα σταφυλιών. Από τις κετόνες, η 3-οκτανόνη με άρωμα φρουτώδες και βοτανικό βρέθηκε σε πέντε από τα έξι δείγματα αποστάγματος οίνου, σε επτά από τα οκτώ αποστάγματα σταφυλιών και σε τρία από τα έξι τσίπουρα, ενώ η 1-(2,6,6-τριμεθυλ-1,3-κυκλοεξαδιεν-1-υλ)-2-βουτεν-1-όνη με άρωμα ανθικό, τριαντάφυλλου, εντοπίστηκε σε έξι αποστάγματα σταφυλιών και σε ένα μόνο τσίπουρο (Moldoveanu, 2029). Τέλος, σε ένα από τα έξι δείγματα αποστάγματος οίνου, σε ένα από τα οκτώ αποστάγματα σταφυλιών και σε πέντε από τα έξι τσίπουρα εντοπίστηκε η θειούχα ένωση δισουλφίδιο του διμεθυλίου, η οποία έχει χαρακτηριστική οσμή λάχανου και νότες κρεμμυδιού (Zang et al, 2017).

Πίνακας 8: Κατηγοριοποίηση των ενώσεων ανάλογα με την επίδραση τους στο αρωματικό προφίλ

	Συνολικός Αριθμός Ενώσεων	Αρώματα με Θετική Επίδραση	Αρώματα με Αρνητική Επίδραση
<i>Αποστάγματα Οίνου</i>	43	35	8

<i>Αποστάγματα Σταφυλιών</i>	62	52	10
<i>Τσίπουρα</i>	68	55	13

Συνεπώς, καθίσταται εμφανές πως σε σχέση με τα αποστάγματα οίνου και σταφυλιών, στα δείγματα τσίπουρου υπάρχουν οι περισσότερες σε αριθμό ενώσεις που προσδίδουν θετικά αρώματα, αλλά και οι περισσότερες που έχουν αρνητική επίδραση στο άρωμα, ευρισκόμενες σε μία αναλογία 80% θετικά αρώματα - 20% αρνητικά αρώματα. Σε καλύτερη αναλογία σε σχέση με τα τσίπουρα βρίσκονται τα ποσοστά για τα αποστάγματα οίνου, 82% - 18%, παρόλο που οι ενώσεις που δίνουν θετικά αρώματα είναι λιγότερες αλλά είναι λιγότερες και εκείνες που δίνουν αρνητικά. Εν κατακλείδι, τα αποστάγματα σταφυλιών έχουν την καλύτερη αναλογία ανάμεσα στις ενώσεις που έχουν θετική επίδραση στο άρωμα και σε αυτές που έχουν αρνητική καθώς τα ποσοστά είναι 84% - 16%.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

- Γαλάνη, Α. (2022) Σημειώσεις του μαθήματος «Οργανική Χημεία», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνική Σχολή Πανεπιστημίου Πατρών
- Κουράκου – Δραγώνα, Σ. (1997) «Οινηρές Επιλογές», Αθήνα: Εκδόσεις Τροχαλία
- Μανούδης, Ν. (2012) «Τσικουδιά και τσίπουρο», Αθήνα: Εκδόσεις Ψύχαλου
- Ντουρτόγλου, Ε. (2020). Σημειώσεις του μαθήματος «Χημεία οίνων και ποτών, πτητικές ενώσεις και ελαττώματα», Τμήμα Επιστημών Οίνου Αμπέλου & Ποτών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
- Παπαδογιάννης, Ι. & Σαμανίδου, Β. (2001) Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Πήγασος
- Σουφλερός, Ε. (2015) «Οινολογία, Επιστήμη και Τεχνογνωσία», Αθήνα: Εκδόσεις Σουφλερός
- Σουφλερός, Ε.; Ροδοβίτης, Β. (2004) «Το τσίπουρο και η τσικουδιά», Αθήνα: Εκδόσεις Σουφλερός
- Τσακίρης, Α. (2005). «Οινολογία, έρευνα και εφαρμογές», Αθήνα: Εκδόσεις Ψύχαλου
- Τσακίρης, Α. (2006). «Κάνω το δικό μου τσίπουρο και άλλα αλκοολούχα ποτά», Αθήνα: Εκδόσεις Ψύχαλου
- Τσακίρης, Α. (2007). «Ποτογραφία, πρώτες ύλες & παραγωγή αλκοολούχων ποτών», Αθήνα: Εκδόσεις Ψύχαλου
- Τσακίρης, Α. (2017). «Οινολογία: από το σταφύλι στο κρασί», Αθήνα: Εκδόσεις Ψύχαλου
- Χατζηγιάννου, Π. Θ. & Κουππάρης, Α. Μ. (2014) Ενόργανη Ανάλυση, Αθήνα: Ιδιωτική Έκδοση

Ξενόγλωσση

- Allen, M.; Lacey, M.; Boyd, S. (1994) «Determination of methoxypyrazine in red wine by stable isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry», J. Agric. Food. Chem.
- Amore, J. E. & Hautala, E. (1983) «Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution», J. Appl. Toxicol. 3(6): 272 - 290

- Apostolopoulos, A.; Flouros, A.; Dermetzis, P.; Akrida - Dermetzi, K. (2005) «Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates», *Food Control* 16, 157 – 164
- Baikov, B. K. & Khachatryan, M. (1973) «Hygiene assessment of the reflex effect exerted on the body by small concentrations of butyl alcohol inhaled from the atmosphere», *Gig. Sanit.* 12:7-11
- Bartle, K. & Myers, P. (2002) «History of Gas Chromatography, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*», Volume 21, Issues 9 - 10, Pages 547 – 557
- Bigus, P.; Namiesnik, J.; Tobiszewski, M.; (2016) «Application of multicriteria decision analysis in solvent type optimization for chlorophenols determination with a dispersive liquid - liquid microextraction», *Journal of Chromatography A*, 1446, 21 - 26
- Boulton, R. (2018) «Οινολογία, βασικές αρχές & μέθοδοι οινοποίησης», Λευκωσία: Broken Hill Publishers LTD
- Carey, A. Francis; Giuliano, M. Robert (2010) «Organic Chemistry, 8th Edition», New York, McGraw Hill Publishing
- Cayot, N.; Lafarge, C.; Bou-Maroun, E.; Cayot, P. (2016) «Substitution of carcinogenic solvent dichloromethane for the extraction of volatile compounds in a fat - free model food system», *Journal of Chromatography A*, 1456, 77 - 88
- Christian, G.; Dasgupta, P.; Schug, K. (2013) «Analytical Chemistry», Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd.
- Chung, Hyun; Yoon, Mi Kyung; Han, Jihye; Kim, Young-Suk. (2015) «Evaluation of volatile organic compounds in alcoholic beverages consumed in Korea», *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 58(3): 423 - 432
- Clarke, J.; Bakker, J. (2004) «Wine flavor chemistry», Oxford Blackwell Publishing Ltd.
- Cortes, S.; Rodriguez, R.; Salgado, J.; Dominguez, J. (2011) «Comparative study between Italian and Spanish grape marc spirits in terms of major volatile compounds», *Food Control* 22, 673 – 680
- Croy, I.; Lange, K.; Krone, F.; Negoias, S.; Seo, H.; Hummel, T. (2009) «Comparison between odor thresholds of phenyl ethyl alcohol and butanol», *Chemical Senses*, Volume 34, Pages 523 - 527
- Delgado, Juan; Alises, Maria Osorio; Alonso-Villegas, Rodrigo; Sanchez-Palomo, Eva; Gonzalez-Vinas, Miguel (2022) «Effects of the Irrigation of Chelva Grapevines on the Aroma Composition of Wine», License MDPI, Basel, Switzerland

- De Mora, S.; Eschenbruch, R.; Knowies, S.; Spedding, D. (1986) «The formation of dimethyl sulfide during fermentation using a wine yeast». *Food Microbiol.*
- 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
- Dimitriades, Williams, P. (1984) «The development and use of rapid analytical technique for estimation of free and potentially volatile monoterpene flavorants of grapes». *Am. J. Enol. Vitic.*
- Doty, L. Richard (2019) «Smell and Taste», Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Inc.
- Dubois, P. (1994) «Les arômes des vins et leurs défauts». *Rev. Fr. Oenol.*
- Etievant, P. (1981) «Volatile phenol determination in wine». *J. Agric. Food. Chem.*
- Fontana, A.; Rodriguez, 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
- Grainger, K. (2009) «Wine quality: tasting and selection», Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd.
- Gross, J. (2011) «Mass Spectrometry, A text book», Heidelberg, Germany: Springer - Verlag
- Guidici, P.; Zambonelli, C.; Kunkee, R. (1993) «Increased production of n-propanol in wine by yeast strains having an impaired ability to form hydrogen sulfide». *Am. J. Enol. Vitic.*
- Gunata, Z.; Bayonove, C.; Baumes, R.; Cordonnier, R. (1985) a: «The aroma of grapes. Localization and evolution of free and bound fractions of some grape aroma components cv Muscat during first development and maturation». *J. Sci. Food Agric.*
- Gunata, Z.; Bayonove, C.; Cordonnier, R. (1985) b: «The aroma of grapes. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some grape aroma components». *J Chromatogr.*
- Guth, A. H. (1997) «The Inflationary Universe», Basic Books, New York

- Heyman, H.; Noble, A.; Boulton, R. (1986) «Analysis of methoxy pyrazines in wines. Development of a quantitative procedure». J. Agric. Chem.
- Jackson, R. (2002) «Wine tasting: a professional handbook», San Diego: Elsevier Academic Press
- Jiranek, V.; Langrdge, P.; Henschke, P. (1990) «Nitrogen requirement of yeast during wine fermentation in: Proceedings of the Seventh Australian Wine Industry Technical Conference». Australian Industrial Publishers, Adelaide.
- Kapaklis, A. (2014) «Impact of specific volatile thiols on varietal aroma of wines produced from Greek and some international grape varieties», Doctoral thesis. Institute of Phytopathology, Justus Liebig University of Giessen
- Kolapkar, S. (2018) «Pyrolysis of Fiber – Plastic Waste Blends», Open Access Master’s Thesis, Michigan Technological University
- Lavigne, V.; Boidron, J.; Dubourdieu, D. (1993) «Dosage des composés soufrés volatils légers dans les vins par chromatographie en phase gazeuse et photométrie de flamme». J. Int. Sci. Vigne.
- Mateo, J.; Jimenez, M. (2000) «Monoterpenes on grape juice and wines». Journal of Chromatography
- McMurry, J. (2017) «Οργανική Χημεία», Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης
- McNair, H.; Miller, J.; Snow, N. (2019) «Basic Gas Chromatography», Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Ltd.
- Mehl, F.; Bombarda, I.; Vanthuynne, N.; Faure, R.; Gaydou, E. M. (2010) Hemisynthesis and odor properties of γ -hydroxy-lactones and precursors derived from linalool, Food Chemistry, Volume 121, Issues 1, Pages 98 - 104
- Miyake, T.; Shibamoto, T. (1993) «Quantitative analysis of acetaldehyde in foods and beverages», J. Agric. Food. Chem. 41: 1968 – 1970
- Moldoveanu, Serban C. (2019) Pyrolysis of aldehydes and ketones, Pyrolysis of organic molecules (2nd Edition), Applications to Health and Environmental Issues, Pages 391 - 418
- Moreno-Arribas, M. Victoria; Polo, M. Carmen (2009) Wine Chemistry and Biochemistry, Midtown Manhattan, New York City, Springer Publishing Company
- Nijssen, L.M. (1997). «Volatile compounds in food: qualitative and quantitative data», Zeist: TNO –CIVO Food Analysis Institute
- Niu, Y.; Wang, P.; Xiao, Z.; Zhu, J.; Sun, X.; Wang, R.; (2019) «Evaluation of the perceptual interaction among ester aroma compounds in cherry wines by

GC-MS, GC-O, odor threshold and sensory analysis: An insight at the molecular level», *Food Chemistry* 275, 143 – 153

- Niu, Y.; Yao, Z.; Xiao, Z.; Zhu, G.; Zhu, J.; Chen, J. (2018) «Sensory evaluation of the synergism among ester odorants in light aroma-type liquor by odor threshold, aroma intensity and flash GC electronic nose», *Food Research International*, Volume 113, Pages 102 – 114
- Nykanen, L. (1986) «Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages». *Am. J. Enol. Vitic.* 37: 84 – 96
- Ough, C.; Daudt, C. (1981) «Quantitative determination of volatile amines in grapes and wines. Effect of fermentation and storage temperature on amine concentrations». *Am. J. Enol. Vitic.*
- Palmer, G. (2016), «Reference module in food science: Distilled beverages», Amsterdam: Elsevier Ltd.
- Pati, S.; Tufariello, M.; Crupi, P.; Coletta, A.; Grieco, F.; Losito, I.; (2021) «Quantification of volatile compounds in wines by HS - SPME - GC - MS: Critical issues and use of multivariate statistics in method optimization», *Processes* 9, 662
- Plutowska, B.; Biernacka, P.; Wardencki, W.; (2010) «Identification of volatile compounds in raw spirits of different organoleptic quality», *J. Inst. Brew.* 116(4), 433 - 439
- Poole, C. (2012) «Gas Chromatography», Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Inc.
- Rebière, L.; Clark, A.; Schmidtke, L.; Prenzler, P.; Scollary, G. (2009) «A robust method for quantification of volatile compounds within and between vintages using headspace - solid - phase micro - extraction coupled with GC-MS application on Semillon wines», *Analytica Chimica Acta*, 660, 149 - 157
- Ribereau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D. (2006) «Handbook of Enology Volume 2: The chemistry of wine and stabilization and treatments». England: John Wiley & Sons Ltd.
- Roland, A.; Schneider, R.; Razungles, A.; Cavelier, F. (2011) «Varietal thiols in wine: discovery, analysis and applications». *Chemical Reviews.* 111(11): 7355- 7376
- Schreier, P. (1979) «Flavor composition of wines: a review». *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutrition* 12: 59 - 111
- Singleton, V.; Sieberhagen, P.; De Wet; Van Wyk, C. (1975) «Composition and sensory qualities of wines prepared from white grapes by fermentation with and without grape solids». *Am. J. Enol. Vitic.* 26:62-69

- Smith, B. Michael; March, Jerry (2007) «Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, 6th Edition», Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
- Spillman, J.P.; Pollnitz, P.A.; Liacopoulos, D.; Pardon, H.K.; Sefton, A.M. (1998) «Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methyl furfuryl alcohol, vanillyl alcohol and their ethyl ethers in barrel-aged wines», *J. Agric. Food Chem.* 46: 657 - 663
- Spurgeon, S.; Porter, J. (1980) «Carotenoids in: The biochemistry of plants» vol 4, Lipids: structure and function, Academic Press. NY.
- Swiegers, J. H.; Bartowsky, E. J.; Henschke, P. A.; Pretorius, I. S. (2008) «Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavor», *Australian Journal of Grape and Wine Research*, Volume 11, Issue 2
- Thomas, A.; Shipman, F. (1998) «Distilled spirit, alcoholic beverage», *Encyclopedia Britannica*
- Voirin, S.; Baumes, R.; Bitteur, S.; Gunata, Z.; Bayonove, C. Novel (1990) «disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes». *J. Agric. Food. Chem.*
- Wei, Xiao - Feng; Ma, Xue - Lei; Cao, Jian - Hong; Sun, Xiang - Yu; Fang, Yu - Lin; (2017) «Aroma characteristics and volatile compounds of distilled Crystal grape spirits of different alcoholic concentrations: wine sprits in the Shangri – La region of China», *Food Sci. Technol. Campinas*, 38 (Suppl. 1): 50 – 58
- Wexler, P. (2014) a: «Encyclopedia of Toxicology - third edition», Cambridge: Academic Press, Pages 415-418
- Wexler, P. (2014) b: «Encyclopedia of Toxicology - third edition», Cambridge: Academic Press, Pages 238-241
- Zang, Bing; Shuyan, Li; Michel, C. Frederick; Guoxue, Li; Difang, Zhang; Yangyang, Li (2017) «Control of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide odors during pig manure composting using nitrogen amendment», *Bioresource Technology*, Volume 224, Pages 419 - 427
- Zhang, Lin; Qianqian, Liu; Yuanyuan, Li; Shuzhen, Liu; Chunlong, Yuan (2022) «Characterization of wine volatile compounds from different regions and varieties by JS-SPME/GC-MS coupled with chemometrics», *Food Science*, Volume 6, 100418
- Zhang, Qing-Wen; Lin, Li-Gen; Ye, Wen-Cai (2018) «Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review», *Chin. Med. University of Macau, Macao, People's Republic of China*

- Zhang, Zhen & Lo, Irene M. C. (2015) «An integrated bioremediation process for petroleum hydrocarbons removal and odor mitigation from contaminated marine sediment», *Water Research*, Volume 83, Pages 21-30