



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

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Τεχνητή παλαίωση τσίπουρου με τη χρήση  
μεθόδου PEF**

**Γεωργάκη Ελένη**

AM: 151090

**Τζουβάρα Ευαγγελία**

AM: 151015

Επιβλέπων Καθηγητής

**Ντουρτόγλου Γεώργιος**

ΑΘΗΝΑ, 2023



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

**ΔΗΛΩΣΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ**

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει την πτυχιακή εργασία με τίτλο:  
«**Τεχνική παλαίωση τσίπουρου με τη χρήση μεθόδου PEF**» και βεβαιώνουμε ότι  
γίνεται δεκτή.

<b>1. Ψηφιακή Υπογραφή</b> <b>Ντουρτόγλου Γεώργιος</b>	
<b>2. Ψηφιακή Υπογραφή</b> <b>ΕΥΘΑΛΙΑ ΝΤΟΥΡΤΟΓΛΟΥ</b>	
<b>3. Ψηφιακή Υπογραφή</b> <b>ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΤΣΑΠΟΥ</b>	

## ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογράφουσα **Γεωργάκη Ελένη** του Δημητρίου με αριθμό μητρώου **151015** και η κάτωθι υπογράφουσα **Τζουβάρα Ευαγγελία** του Παναγιώτη με αριθμό μητρώου **151090** φοιτήτριες του **Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής** της **Σχολής Επιστημών Τροφίμων του τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου** δηλώνουμε υπεύθυνα ότι:

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

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

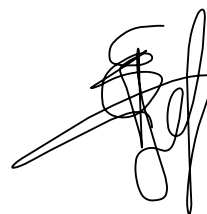
Η Δηλούσα

Γεωργάκη Ελένη



Η Δηλούσα

Τζουβάρα Ευαγγελία





## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο στόχος της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη των διαφορών που παρουσιάζει ως προς τις εκχυλισμένες του ουσίες ένα δείγμα τσίπουρου που έχει εκχυλιστεί με ξυλάκια βελανιδιάς χωρίς την εφαρμογή της μεθόδου PEF, με ένα δείγμα στο οποίο έχει εφαρμοστεί αυτή η μέθοδος. Αρχικά πραγματοποιήθηκε φυσική εκχύλιση τσίπουρου με ξυλάκια βελανιδιάς, σε δυο ερμητικά κλειστά δοχεία. Το πρώτο δοχείο αφέθηκε ως έχει, ενώ στο δεύτερο δοχείο δείγματος εφαρμόστηκε η μέθοδος της PEF με σκοπό την επιτάχυνση της εκχύλισης. Η εκχύλιση διήρκησε δυο εβδομάδες. Πραγματοποιήθηκαν τρεις δειγματοληψίες: την 1<sup>η</sup>, την 7<sup>η</sup> και τη 14<sup>η</sup> ημέρα. Δείγματα ελήφθησαν και από τα δυο δοχεία, ώστε να είναι εφικτή η σύγκρισή τους. Για πιο ακριβή αποτελέσματα αφαιρέθηκαν αναλογικά και από τα δυο δοχεία ξυλάκια έτσι ώστε να γίνει πιο σωστή εκχύλιση. Κατά την ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση υγρού-υγρού και στη συνέχεια τα εκχυλίσματα που παραλήφθηκαν οδηγήθηκαν σε αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι συγκριτικά με το τυφλό δείγμα, το οποίο ήταν τσίπουρο το οποίο δεν είχε υποστεί οποιαδήποτε επεξεργασία, από τα ξυλάκια βελανιδιάς εκχυλίστηκαν διάφορες ουσίες, εκ των οποίων οι σημαντικότερες είναι η βανιλίνη, η φουρφουράλη και η βενζαλδεΐδη. Οι ουσίες αυτές είναι χαρακτηριστικές νότες ξύλου, χαρακτηριστικές της διαδικασίας της παλαίωσης. Επίσης, παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση των συγκεκριμένων συστατικών στα δείγματα που εφαρμόστηκε η μέθοδος PEF, επιβεβαιώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα των ηλεκτρικών πεδίων.

**Λέξεις κλειδιά:** τσίπουρο, ξυλάκια βελανιδιάς, εκχύλιση, παλμικά ηλεκτρικά πεδία

## ABSTRACT

The aim of this thesis is to study the differences between a sample of tsipouro that has been extracted with oak sticks without the application of the PEF method and a sample that has been applied this method. Initially, a natural extraction of tsipouro was carried out with oak sticks, in two hermetically sealed containers. The first container was left as is, while the PEF method was applied to the second sample container in order to speed up the extraction. The extraction lasted two weeks. Three samplings were performed: on the 1st, 7th and 14th day. Samples were taken from both containers so that they could be compared. For more accurate results, sticks were removed proportionally from both containers so that a more correct extraction was done. During the analysis of the samples, liquid-liquid extraction was performed and then the obtained extracts were subjected to gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that compared to the blank sample, which was tsipouro which had not undergone any treatment, various substances were extracted from the oak sticks, the most important of which are vanillin, furfural and benzaldehyde. These substances are characteristic notes of wood, characteristic of the aging process. Also, an increased concentration of the specific components is observed in the samples where the PEF method was applied, thus confirming the effectiveness of the electric fields.

**Keywords:** tsipouro, oak sticks, extraction, pulsed electric fields

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία έγινε με προσπάθεια, όρεξη για δουλεία, λάθη, απογοητεύσεις, αλλά το αποτέλεσμα μας δικαίωσε. Είναι σημαντικό να βρίσκει κανείς ανθρώπους στη ζωή του που θα τον βοηθήσουν θα τον εμπιστευτούν και θα εξελιχθούν μαζί τόσο σε προσωπικό, όσο και σε επαγγελματικό επίπεδο. Ευχαριστούμε λοιπόν, τον καθηγητή μας Γιώργο Ντουρτόγλου που πίστεψε σε μας και μας βοήθησε να μάθουμε και να βγάλουμε εις πέρας μια έρευνα που αποτελεί αρχή της χρήσης νέων τεχνολογιών πάνω στο αντικείμενο των σπουδών μας. Εξαιρετικός καθηγητής και επιστήμονας με όρεξη και ικανότητες κι γι' αυτό τον ευχαριστούμε. Ακόμα ευχαριστούμε την Ελιαννα για την πρακτική της βοήθεια με τον εξοπλισμό του εργαστηρίου και την υπομονή της. Τέλος, ευχαριστούμε τους δικούς μας αγαπημένους ανθρώπους ξεχωριστά για την στήριξη τους και την γεμάτη αισιοδοξία διάθεσή τους κάθε φορά που απογοητευόμασταν.

# Πίνακας περιεχομένων

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ii</b>
<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....</b>	<b>iii</b>
<b>1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ.....</b>	<b>2</b>
2.1 Ιστορική Εξέλιξη .....	2
2.2 Ορισμός.....	3
2.3 Τσίπουρο.....	4
2.3.1 Ιστορική αναδρομή .....	4
2.3.2 Ονομασίες .....	5
2.3.3 Διαδικασία παραγωγής τσίπουρου .....	5
2.4 Γεωγραφικές ενδείξεις τσίπουρου .....	7
2.5 Χημική σύσταση τσίπουρου .....	11
2.5.1 Νερό.....	13
2.5.2 Αιθυλική αλκοόλη .....	13
2.5.3 Μεθανόλη .....	13
2.5.4 Ανώτερες αλκοόλες .....	15
2.5.5 Οξέα.....	15
2.5.6 Αλδεΐδες.....	16
2.5.7 Εστέρες .....	18
<b>3. ΠΑΛΛΑΙΩΣΗ.....</b>	<b>20</b>
3.1 ΠΑΛΛΑΙΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΗΧΟΥ: .....	20



3.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΛΑΙΩΣΗΣ: ΞΥΛΑΚΙΑ .....	21
3.2.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΞΥΛΟΥ .....	22
3.2.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΞΥΛΟΥ .....	24
3.3 ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΑΛΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΠΕΔΙΩΝ - PEF.....	24
<b>4 Υλικά και Μέθοδοι.....</b>	<b>28</b>
<b>5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΙΝΑΚΑΚΙΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ .....</b>	<b>39</b>
<b>6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>43</b>
<b>6.1 Μειονεκτήματα πειραματικής διαδικασίας.....</b>	<b>45</b>
<b>6.2 Μελλοντικές προοπτικές.....</b>	<b>45</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>46</b>

## **ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ- ΠΙΝΑΚΕΣ**

Πίνακας 1 Γεωγραφικές ενδείξεις ΠΓΕ τσικουδιάς και τσίπουρου .....	7
Πίνακας 2 Οριοθέτηση περιοχών και ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τσίπουρου και τσικουδιάς που φέρουν ΠΓΕ .....	10
Πίνακας 4 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν .....	35
Πίνακας 5 .....	36
Πίνακας 6 Σκεύη εργαστηρίου .....	36
Πίνακας 7 Αναλύσεις και τιμές των τριών κύριων ουσιών που βρέθηκαν στα δείγματα του πειράματος.....	39

## **ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ- ΓΡΑΦΗΜΑ**

Γράφημα 1 Όλες οι ουσίες με βάση τον πίνακα 6.....	40
Γράφημα 2 Η ουσία φουρφουράλη κατά την διάρκεια του πειράματος .....	40
Γράφημα 3 Βανιλίνη σε διάστημα 15 ημερών του πειράματος .....	41
Γράφημα 4 Η ουσία της Σύριγγαλδεΰδης .....	41

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ- ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1: Παραγωγή μεθανόλης από μόρια πηκτίνης με την επίδραση των ενζύμων μεθυλεστερασών της πηκτίνης.....	14
Εικόνα 2 Σχηματική διάταξη της συσκευής PEF.....	26
Εικόνα 3 Η ποικιλία μοσχάτο Αμβούργου .....	28
. Εικόνα 4 Η διαδικασία καβουρδίσματος στα ξυλάκια. ....	29
Εικόνα 5 σχηματική παρουσίαση της Gc-MS.....	31
Εικόνα 6 Τα δυο δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα.....	32
Εικόνα 7 Διάταξη της Pef στο εργαστήριο .....	33
Εικόνα 8 Δείγμα από τα γραφήματα που αναλύθηκαν με την χρήση GCMS. <b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>	
Εικόνα 9 ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> OCHO .....	43
Εικόνα 10 ΒΑΝΙΛΛΙΝΗ C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> .....	44
Εικόνα 11 4-υδροξυ-3,5-διμεθοξυ-βενζαλδευδη .....	44

# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ωρίμανση των αλκοολούχων ποτών αποτελεί για χρόνια σημαντικό κεφαλαίο της ποτοποιίας και της οινολογίας. Οι τρόποι αξιοποίησης κάθε πιθανής πρώτης ύλης με σκοπό την χρήση τους ως αποστάγματα για φαρμακευτικούς σκοπούς αποτέλεσε για χρόνια αφορμή βελτιστοποίηση αυτών τόσο ποιοτικά όσο και οργανοληπτικά. Η παλαίωση αποτέλεσε τρόπος αποθήκευσης αλλά και συντήρησης των αποσταγμάτων. Οι ουσίες του ξύλου που εκχυλίστηκαν ήταν τόσο ευδιάκριτες τόσο σε χρώμα όσο και στα υπόλοιπα οργανοληπτικά χαρακτηρίστηκα.

Οι μέθοδοι παλαίωσης ήταν πολλοί ανά τα χρόνια και καθώς η τεχνολογία βελτιωνόταν τόσο η ανάγκη αξιοποίησης της και εύρεση τεχνητών μεθόδων παλαίωσης αποτέλεσε αφορμή ερευνών. Στην παρούσα εργασία, αντικείμενο μελέτης είναι η μέθοδος την τεχνητής παλαίωσης μέσω παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων (pulsive electric field, PEF) στο ελληνικό απόσταγμα, το τσίπουρο. Η μέθοδος είναι

Το τσίπουρο νομοθετικά θεσπίστηκε τέλη του 19ου αιώνα, όπου και δόθηκαν οι πρώτες άδειες. Από τότε έχει αποτελέσει σημαντικό ελληνικό προϊόν καθώς έχει γίνει αναπόσπαστο κομμάτι της ελληνικής παράδοσης. Παρακάτω θα αναλυθεί η ιστορική εξέλιξη των αποσταγμάτων και του τσίπουρου.

Η πολυπλοκότητα του αποστάγματος αυτού οδήγησε στη έρευνα με σκοπό την ανακάλυψη των σημαντικότερων ουσιών που προέρχονται από το σταφύλι αλλά και παράγονται κατά την μέθοδο παλαίωσης, που πιθανόν εφαρμόζεται.

## 2. ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ

### 2.1 Ιστορική Εξέλιξη

Στην προϊστορική εποχή, υπάρχουν εικασίες ότι ο άνθρωπος είχε ανακαλύψει την αλκοόλη, είτε σε πόσιμη μορφή, είτε σε αέρια. Πιθανά στοιχεία θα μπορούσαν να θεωρηθούν η πληθώρα καρπών τα οποία είχαν στην διατροφή τους και υπό κατάλληλες συνθήκες θα μπορούσαν να ζυμωθούν με αποτέλεσμα την παραγωγή αλκοόλης. Ωστόσο κάποιοι λαοί που μπορεί να είχαν ανακαλύψει μια μορφή απόσταξης, είναι οι Μάγια ή οι Αζτέκοι χωρίς όμως να έχουν διασωθεί αντίστοιχα στοιχεία. Με την πάροδο των αιώνων ο άνθρωπος άρχισε να χρησιμοποιεί προϊόντα ζύμωσης καθώς και να επεξεργάζεται υλικά που έως τότε ήταν άγνωστα. Σημαντική οικιακή ανακάλυψη αποτέλεσαν οι χύτρες από πηλό, εύχρηστες ως προς την ζύμωση ή ακόμα και την απόσταξη. Η αξιοποίηση του χαλκού όμως, ήταν η σπουδαία ανακάλυψη που οδήγησε την σταδιακή ανάπτυξη και εξέλιξη των αλκοολούχων υγρών. Οι λαοί που ιστορικά ήταν οι πρώτοι που ανέπτυξαν αξιόλογα είδη αποσταγμάτων είχαν εμφανή εξέλιξη στην τεχνολογία κατεργασίας χαλκού.

Οι αποστακτήρες - άμβυκες είχαν γίνει πλέον απαραίτητοι στην καθημερινότητα αρχικά, πολλών αρωματοποιών και αλχημιστών, οι οποίοι πειραματιζόντουσαν με τις ποικίλες ιδιότητες των «διάφανων υγρών».

Η παράδοση απόσταξης στην Ελλάδα συνεχίστηκε μέσα από τους αιώνες από το Βυζάντιο στο Άγιο όρος και στα χρόνια της τουρκοκρατίας φτάνοντας μέχρι και σήμερα. Η πληθώρα καρπών, φρούτων, βοτάνων που ευδοκιμούν στην ελληνική γη έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αποσταγμάτων όπως ούζο, τσικουδιά, τεντούρα, μαστίχα, κουμ κουατ και πλήθος άλλων ποτών. Αξιοσημείωτες είναι οι διακρίσεις και η φήμη που κατά καιρούς τα αποστάγματα αυτά έχουν αποκτήσει, πολλά από τα οποία ανήκουν και στον πίνακα με τις Προστατευόμενες Γεωγραφικές Ενδείξεις των αλκοολούχων ποτών της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

## 2.2 Ορισμός

Σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΕ) 2019/787 τροποποίηση 15.08.2022, ως απόσταξη θεωρείται η «διαδικασία θερμικού διαχωρισμού που περιλαμβάνει ένα ή περισσότερα στάδια διαχωρισμού με σκοπό την επίτευξη ορισμένων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών ή υψηλότερης αλκοολικής συγκέντρωσης ή και των δύο, ανεξάρτητα από το αν τα βήματα αυτά εκτελούνται υπό κανονική πίεση ή υπό κενό, εξαιτίας της συσκευής αποστάξεως που χρησιμοποιείται και μπορεί να είναι μονή ή πολλαπλή απόσταξη ή επαναπόσταξη» [Κανονισμός (ΕΕ) 2019/787].

Το απόσταγμα εξ ορισμού είναι προϊόν της απόσταξης, μια σειράς, δηλαδή, διαδικασιών που βασίζεται στο διαφορετικό σημείο ζέσεως των στοιχείων του υγρού που έχει ζυμωθεί. Έτσι δημιουργούνται αλκοολούχα αέρια από πτητικές ενώσεις που στην πορεία συμπυκνώνονται με αποτέλεσμα την δημιουργία αποστάγματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δευτερεύοντα προϊόντα, όπως οι εστέρες που εσωκλείονται στο προϊόν διαφοροποιούν την ταυτότητα του αποστάγματος άμεσα. Οργανοληπτικά λοιπόν, το απόσταγμα έχει άμεση σύνδεση με την πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή. Τα αποστάγματα μπορούν να διαχωριστούν σε δυο κατηγορίες .

- Τα φυσικά αποστάγματα (φυσική αλκοόλη) στα οποία συγκαταλέγονται για παράδειγμα και τα αποστάγματα οίνου, μηλίτη καθώς και αυτά που έχουν παραχθεί από τη ζύμωση διαφόρων φρούτων. Μπορούν να χαρακτηριστούν από το ευχάριστο άρωμα τους και καλύπτονται από ένα ευρύ νομοθετικό πλαίσιο ως προς το ποσοστό αλκοολικού τίτλου που μπορεί να φέρουν ή των συστατικών.
- Τα βιομηχανικά αποστάγματα ή βιομηχανικές αλκοόλες οι οποίες χαρακτηρίζονται από δυσάρεστες γεύσεις. Οι αλκοόλες αυτές μπορούν να διορθωθούν με διάφορες κατεργασίες με σκοπό την χρήση τους στην παραγωγή αποσταγμάτων. Ως ουδέτερες αλκοόλες πλέον μπορούν να αναμιχθούν με ποικίλα αρωματικά εκχυλίσματα ή με συν απόσταξη με αρωματικά φυτά. Έτσι δημιουργήθηκαν ποτά όπως το ούζο το τζιν .

## 2.3 Τσίπουρο

Το τσίπουρο για την Ελλάδα αποτελεί ένα σημαντικό προϊόν στον κλάδο των οινοπνευματώδη ποτών καθώς ταυτίζεται με την φιλοξενία της, την παράδοση, το φαγητό αλλά και τα ιδιαίτερα τοπία της. Λόγω της πλούσιας ιστορίας του, το τσίπουρο κατέχει βασική θέση στην επιλογή του καταναλωτικού κοινού τις τελευταίες δεκαετίες. Αποτελεί κληρονομιά η οποία συνεχώς εξελίσσεται ποιοτικά και γευστικά, κρατώντας αναλλοίωτη την παραδοσιακή του υπόσταση.

### 2.3.1 Ιστορική αναδρομή

Η απόσταξη στέμφυλων, έχει παρατηρηθεί από τα αρχαία χρόνια και ειδικότερα στην Ελλάδα χωρίς να υπάρχει ακρίβεια για την χρονολογική περίοδο. Αποτελεί παραδοσιακό προϊόν που οι ρίζες του φαίνεται ότι φθάνουν στον 7<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. σύμφωνα με τον Ησίοδο. Αναφορές σε παρασκευή αποστάγματος από στέμφυλα γίνονται τον 5<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ από τον Ιπποκράτη και τον 4<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. από τον Αριστοτέλη. Κατά τη διάρκεια των Ελληνιστικών χρόνων, γίνονται αναφορές σε ένα ποτό το οποίο λεγόταν <<τρίμμα>> το οποίο παρασκευαζόταν από το βράσιμο των φλοιών των σταφυλιών. Η διαδικασία της απόσταξης και της παρασκευής τσίπουρου βελτιώθηκε στη βυζαντινή περίοδο, όπου πολλές καταγραφές για απόσταξη στέμφυλων υπάρχουν και από το Άγιο Όρος, στο οποίο ήταν μια πολύ διαδεδομένη τεχνική, την Κωνσταντινούπολη και τη Σμύρνη.

Η θέσπιση του πρώτου νόμου για τη φορολόγηση της αλκοόλης στην Ελλάδα έγινε το 1883 και το 1896, όπου δόθηκαν οι πρώτες επίσημες άδειες για την παραγωγή τσίπουρου αλλά μέχρι και τις τελευταίες δεκαετίες του 20<sup>ου</sup> αιώνα, η παραγωγή αυτή περιοριζόταν στο σπίτι και όχι σε βιομηχανική κλίμακα. Το 1917 ξεκίνησε η ποτοαπαγόρευση με το νόμο 971, όπου και δημιουργήθηκαν πολλά προβλήματα στη βιομηχανία οινοπνευματωδών. Ο νομοθέτης της εποχής εκείνης έθεσε τα ποτά από στέμφυλα εκτός νόμου, και αυτό είχε ως αποτέλεσμα οι βιομηχανίες να μην μπορούν να παράγουν τσίπουρο. Έτσι έδωσε το δικαίωμα παραγωγής αλκοόλης από στέμφυλα μόνο στους οινοπνευματοποιούς Α κατηγορίας όπου είχαν άμβυκες απόσταξης πάνω από 150 κιλά, οι οποίοι μετά την πρώτη απόσταξη, έδιναν την σούμα στους οινοπνευματοποιούς Β κατηγορίας οι οποίοι την καθάριζαν και την έκαναν καθαρό οινόπνευμα. Το 1928 επετράπη η απόσταξη των στέμφυλων σε άμβυκες χωρητικότητας πάνω

από 130 κιλά αλλά μόνο για δύο μέρες μέσα στο χρόνο, κάτι το οποίο ισχύει. Το 1989 όμως θεσπίστηκε Εθνική και Ευρωπαϊκή νομοθεσία για τα αποστάγματα (Ν. 1802/1988 και Καν. 1576/1989), όπου επιτράπηκε πλέον η παραγωγή και η εμφιάλωση τσίπουρου από αποσταγματοποιίες.

### 2.3.2 Ονομασίες

Στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα τα ποτά τα οποία προέρχονταν από στέμφυλα διαφοροποιούνταν κυρίως από τον παραδοσιακό τοπικό τρόπο παρασκευής τους, όπου τους έδινε διαφορετική γεύση και όνομα, κάποιες από τις παραδοσιακές ονομασίες είναι:

- Το **τσίπουρο**-ονομασία τούρκικης προέλευσης, ‘sapre’
- Η **ρακή** οπου προέρχεται από το αραβικό arak που σημαίνει απόσταγμα αλλά και πολύ πιθανή εξήγηση μπορεί να είναι και από το ρήμα ρήγνυμι που σημαίνει σπάω και ραξ που είναι η ρόγα των σταφυλιών. Το συγκεκριμένο απόσταγμα είναι προϊόν μονής απόσταξης.
- Η **τσικουδιά**. Χρησιμοποιήθηκε στην Κρήτη και ετυμολογικά αναφέρεται οτι προέρχεται από το τσίκουδο.
- Το **ντουζικο** τούρκικη προέλευση ‘duz’, σε Ελληνική μετάφραση, ‘ίσιος’ ονομασία αναφερόμενη στην κατάσταση των ατόμων όταν το έπιναν.
- Η **σούμα**. Πρόκειται για μεσαιωνική λέξη και σημαίνει άθροισμα, αναφορά στο πρώτο απόσταγμα των στέμφυλων που επαναποσταζόταν)
- Το **ούζο**, αποτελεί μία πιο πρόσφατη ονομασία του και πλέον αναφέρεται σε ενα διαφορετικό ποτό.

### 2.3.3 Διαδικασία παραγωγής τσίπουρου

Το τσίπουρο, έχει ως πρώτη ύλη τα στέμφυλα και αυτό έχει ως συνέπεια η ποιότητα του να εξαρτάται άμεσα από την ποιότητα των σταφυλιών, την ποικιλία από την οποία προέρχονται αλλά και τον τρόπο παραγωγής του. Έτσι το τσίπουρο μπορεί να είναι μονοποικιλιακό ή πολυποικιλιακό με βάση την πρώτη ύλη.

Με σκοπό την παραγωγή του αποστάγματος που καλείται τσίπουρο πρέπει πρώτα να παραχθεί γλεύκος. Το γλεύκος αυτό παράγεται έπειτα από πίεση στο οινοποιείο και παραμένει πάνω από τα τσάμπουρα. Μπορεί να παραχθεί είτε από ζυμωμένα από ερυθρής οινοποίησης

προέλευση στέμφυλα, που περιέχουν ήδη κάποια ποσότητα κρασιού, είτε από λευκής οινοποίησης προέλευση στέμφυλα όπου πρέπει να προηγηθεί πρώτα ζύμωση.

Η απόσταξη για την παραγωγή του τσίπουρου ή της τσικουδιάς πραγματοποιείται συνήθως κατά το διάστημα αρχές Οκτώβρη ως τέλη Δεκέμβρη. Ο αποσταγματοποιός μπορεί να επιλέξει αν θα πραγματοποιήσει μονή ή διπλή απόσταξη.

Στην πρώτη απόσταξη μεταφέρονται στον παραδοσιακό χάλκινο άμβυκα (συνήθης χωρητικότητας 130 λίτρων) τα ζυμωμένα στέμφυλα, οι παραγόμενες οινολάσπες, μία ποσότητα κρασιού ή νερού ίση με το 25 – 30% του συνολικού όγκου του προς απόσταξη υλικού, καθώς και οι ουρές που πιθανόν να έχουν προκύψει από αποστάξεις που προηγήθηκαν. Το προς απόσταξη προϊόν δεν πρέπει να υπερβαίνει τα  $\frac{3}{4}$  της συνολικής χωρητικότητας του άμβυκα. Ο άμβυκας, πριν την έναρξη της διαδικασίας της απόσταξης, σφραγίζεται με ζύμη ή πολτό που έχει δημιουργηθεί από στάχτη, ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος διαρροής ατμών. Η διαδικασία της απόσταξης ξεκινάει όταν το προς απόσταξη προϊόν φθάσει σε θερμοκρασία 80-90 °C, οπότε ξεκινάει να ρέει το πρώτο απόσταγμα από την έξοδο του άμβυκα. Από το απόσταγμα, τα πρώτα 500 ως 1000 ml καλούνται κεφαλές και απορρίπτονται. Στη συνέχεια, για περίπου 2,5 ώρες σε χάλκινο άμβυκα 130 λίτρων συλλέγεται το κύριο προϊόν, με αλκοολικό τίτλο μικρότερο των 86% v/v αλκοόλης. Στην ηπειρωτική Ελλάδα, η καρδιά συλλέγεται μέχρι τα 18 γράδα που αντιστοιχεί σε έναν αλκοολικό τίτλο ίσο με 45,5% v/v σε αλκοόλη, ενώ οι ουρές λαμβάνονται μέχρι τα 32 % v/v, οπότε η απόσταξη σταματάει. Η τσικουδιά στην περιοχή της Κρήτης ακολουθεί παρόμοια διαδικασία, όμως η διάκριση της καρδιάς από τις ουρές πραγματοποιείται σε διαφορετικούς αλκοολικούς βαθμούς, οι οποίοι είναι χαμηλότεροι και συνήθως είναι μέχρι 32 % v/v αλκοόλης για την καρδιά και ως 11 % v/v για τις ουρές, όπου και η διαδικασία της απόσταξης διακόπτεται οριστικά.

Κατά την πρώτη απόσταξη, παραλαμβάνουμε το 15 με 20 % του αρχικού όγκου το οποίο ονομάζεται σούμα, και στο τέλος της απόσταξης, το υπόλειμμα το οποίο ονομάζεται ουρά απορρίπτεται. Σε περίπτωση που αποφασιστεί να αποσταχθεί δεύτερη φορά το προϊόν, ο άμβυκας θα γεμιστεί κατά 80 με 90% με σούμα έτσι ώστε να παρθεί ένα πιο καθαρό και λεπτό σε άρωμα και γεύση προϊόν από ό,τι αυτό της μονής απόσταξης. Επίσης, κατά τη δεύτερη απόσταξη, υπάρχει η δυνατότητα να προστεθούν διάφορες αρωματικές πρώτες ύλες όπως ο γλυκάνισος, ο μάραθος, η μαστίχα, το γαρύφαλλο. Στην δεύτερη απόσταξη, γίνεται ο τελικός διαχωρισμός του αποστάγματος σε κεφαλές, καρδιά και ουρές. Οι κεφαλές είναι τα αρχικά λίτρα του αποστάγματος ενώ το 50 % του αρχικού όγκου είναι η καρδιά. Τέλος έχουμε τις



ουρές, όπου είναι το τελευταίο κομμάτι της απόσταξης. Η καρδιά περιέχει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά για το τελικό προϊόν, ενώ τα υπόλοιπα ξανά αποστάζοντας μαζί με τα στέμφυλα. Ο κατάλληλος αλκοολικός βαθμός, που είναι 38-45%, επιτυγχάνεται ύστερα από αραίωση του κλάσματος της καρδιάς.

Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και για την παλαίωση του τσίπουρου, η οποία προσδίδει ιδιαίτερα στοιχεία σε αυτό, όπως αρωματικά και γευστικά χαρακτηριστικά τα οποία προέρχονται από το βαρέλι στο οποίο παλαιώνεται και του δίνουν μία πιο πλούσια και σύνθετη νότα σε σύγκριση με το αρχικό προϊόν. Συνήθως η παλαίωση γίνεται σε δρύινα βαρέλια από μερικούς μήνες μέχρι και κάποια χρόνια, ανάλογα την ένταση που θέλει να δοθεί στο προϊόν από τους παραγωγούς του. Οι περιοχές οι οποίες ασχολούνται με την παλαίωση τσίπουρου, είναι κυρίως η Θεσσαλία και η Ήπειρος οι οποίες έχουν αποκτήσει πιστούς καταναλωτές, ενώ στην Κρήτη διατηρούν την παράδοση της τσικουδιάς. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το παλαιωμένο τσίπουρο διαφοροποιείται ως προς τον τρόπο κατανάλωσης αφού τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά το συνδέουν με μια πιο περιορισμένη γαστρονομική παλέτα ενώ παράλληλα αναβαθμίζει την ποιότητα του τσίπουρου δίνοντας μια νέα προσέγγιση στον χώρο της αποσταγματοποιίας.

## 2.4 Γεωγραφικές ενδείξεις τσίπουρου

Σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΚ) 110/2008 σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης, οι αναγνωρισμένες γεωγραφικές ενδείξεις για το απόσταγμα στέμφυλων σταφυλής παρουσιάζονται στον πίνακα. Ως γεωγραφική ένδειξη ορίζεται «η ένδειξη που δηλώνει ότι ένα αλκοολούχο ποτό κατάγεται από την επικράτεια χώρας ή από περιοχή ή από τοποθεσία αυτής της επικράτειας, εφόσον μίαν δεδομένη ποιότητα, φήμη ή άλλο χαρακτηριστικό του αλκοολούχου ποτού μπορεί να αποδοθεί κατά κύριο λόγο στη γεωγραφική του καταγωγή» (Φ.Ε.Κ 1946/Β/31-8-2011, Άρθρο 5). Σύμφωνα με το Φ.Ε.Κ. 1946 /β/ 31-8-2011 γεωγραφική ένδειξη αποτελεί η τσικουδιά Κρήτης, το τσίπουρο Μακεδονίας, το τσίπουρο Θεσσαλίας και το τσίπουρο Τυρνάβου.

Σημειώνεται ότι σύμφωνα με τον ισχύοντα Κανονισμό (ΕΕ) 2019/787 άρθρο 22, οι τεχνικοί φάκελοι που έχουν υποβληθεί πριν από τις 8 Ιουνίου 2019 δυνάμει του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 110/2008 θεωρούνται προδιαγραφές προϊόντος [Κανονισμός (ΕΕ) 2019/787].

*Πίνακας 1 Γεωγραφικές ενδείξεις ΠΓΕ τσικουδιάς και τσίπουρου*

Κατηγορία αλκοολούχου ποτού	Γεωγραφική ένδειξη	Όροι χρήσης
6. Απόσταγμα Στέμφυλων Σταφυλής	1. Τσικουδιά	Φ.Ε.Κ 1946/B/31- 8-2011, αρ.4 (B)
	2. Τσικουδιά Κρήτης	
	3. Τσίπουρο	Φ.Ε.Κ 1946/B/31- 8-2011, αρ.4 (B)
	4. Τσίπουρο Μακεδονίας	
	5. Τσίπουρο Θεσσαλίας	
	6. Τσίπουρο Τυρνάβου	

Πηγή: ΑΑΔΕ [τελευταία πρόσβαση 21/04/2023]

Ένα αλκοολούχο ποτό για να μπορεί να λάβει γεωγραφική ένδειξη πρέπει να πληροί ορισμένες προδιαγραφές. Το τσίπουρο και η τσικουδιά πρέπει πρώτα από όλα να ακολουθούν τις προδιαγραφές για τα αποστάγματα στέμφυλων σταφυλής όπως ορίζονται από τον Κανονισμό (ΕΚ) 110/2008), αλλά και ορισμένες ειδικές προδιαγραφές που διαμορφώνουν τον ιδιαίτερο χαρακτήρα αυτών των αποσταγμάτων. Οι γενικές προδιαγραφές που πρέπει να τηρούνται από το τσίπουρο και την τσικουδιά είναι (Τεχνικός φάκελος, 2017):

- Υγρό, διαφανές και άχρωμο με οργανοληπτικό χαρακτήρα που διαμορφώνεται από την πρώτη ύλη, τον τρόπο παραγωγής και τον παραδοσιακό τρόπο αρωματισμού.
- Οι πτητικές ουσίες που περιέχει να είναι σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη ή ίση από 140 g / hl αλκοόλης 100% vol.
- Η περιεκτικότητα σε μεθανόλη να μην υπερβαίνει τα 1000 g / hl αλκοόλης 100% vol.
- Ο αλκοολικός τίτλος θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 37,5% κατ' όγκο.
- Δεν επιτρέπεται η προσθήκη αλκοόλης

Οι ειδικές προδιαγραφές για το τσίπουρο και την τσικουδιά είναι (Τεχνικός Φάκελος, 2017):

- Δεν επιτρέπεται η προσθήκη καραμελοχρώματος, εκτός και αν το τσίπουρο οδηγείται για παλαίωση

- Επιτρέπεται όμως να προστίθενται γλυκαντικές ουσίες πριν την εμφιάλωση αρκεί να μην υπερβαίνουν τα 20 g/l, εκφρασμένων σε ιμπερτοσάκχαρο.
- Επιτρέπεται κατά τη διαδικασία της απόσταξης και της επαναπόσταξης να προστίθενται αρωματικά φυτά ή/και σπόροι, σύμφωνα με την παραδοσιακή πρακτική. Συνήθως προστίθεται μάραθος και σπόροι, όπως γλυκάνισου, αν και το κυρίαρχο αρωματικό στοιχείο είναι ο μάραθος.
- Η μεθανόλη συνήθως κυμαίνεται σε αρκετά χαμηλά επίπεδα.

Για να φέρει ένα απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής τον χαρακτηρισμό τσίπουρο ή τσικουδιά πρέπει να παράγεται κατά αποκλειστικότητα στην Ελλάδα. Έτσι, το τσίπουρο και η τσικουδιά παράγονται από ποικιλίες αμπέλου που μπορούν να οινοποιηθούν που καλλιεργούνται εντός της Ελλάδας, η οινοποίηση, η παραλαβή, η ζύμωση και η απόσταξη των στεμφύλων και των οινολασπών παρουσία ή μη αρωματικών πρώτων υλών πραγματοποιείται στον ελληνικό χώρο, όπως και η παλαίωση, η προσθήκη γλυκαντικών υλών, η πιθανή αραίωση με νερό και η εμφιάλωση. Επίσης, οι όροι «τσίπουρο» και «τσικουδιά» αποτελούν γεωγραφικές ενδείξεις συγκεκριμένων περιοχών της ελληνικής επικράτειας. Έτσι:

- «τσίπουρο» καλείται το αντίστοιχο απόσταγμα που παράγεται σε όλη την Ελλάδα εκτός από την Κρήτη
- «τσικουδιά» καλείται το αντίστοιχο απόσταγμα που παράγεται στην Κρήτη
- «τσίπουρο» ή «τσικουδιά» για τα νησιά των Κυκλάδων, με την προϋπόθεση ότι μία ποτοποιία επιτρέπεται να χρησιμοποιήσει μόνο έναν από τους δύο όρους.

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται τα γεωγραφικά όρια ώστε να μπορεί ένα απόσταγμα να φέρει την Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη (ΠΓΕ).

Πίνακας 2 Οριοθέτηση περιοχών και ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τσίπουρου και τσικουδιάς που φέρουν ΠΓΕ

Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη (ΠΓΕ)	Οριοθετημένη γεωγραφική περιοχή	Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά	Πηγή
<b>Τσίπουρο Μακεδονίας</b>	Περιφέρειες Δυτικής και Κεντρικής Μακεδονίας και περιφερειακές ενότητες Δράμας και Καβάλας της περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας-Θράκης	Δύο τύποι τσίπουρου: Α. Με γλυκάνισο. Ο αρωματισμός πραγματοποιείται κατά την απόσταξη με μάραθο ή μακεδονικό γλυκάνισο όπως είναι πιο γνωστός ( <i>Foeniculum vulgare</i> ) και γλυκάνισο ( <i>Pimpinella anisum</i> ). Β. Χωρίς γλυκάνισο	Τεχνικός Φάκελος, 2016α
<b>Τσικουδιά Κρήτης</b>	Νήσος Κρήτη	Δεν προστίθενται κατά την απόσταξη στέμφυλων ή/και την επαναπόσταξη του προϊόντος αρωματικά φυτά ή/και σπόροι	Τεχνικός Φάκελος, 2016β
<b>Τσίπουρο Θεσσαλίας</b>	Περιφέρεια Θεσσαλίας	-Ελάχιστος αλκοολικός τίτλος 40% vol -Ανώτατο όριο περιεκτικότητας σε μεθανόλη 600 g / hl άνυδρης αλκοόλης	Τεχνικός Φάκελος, 2017α
<b>Τσίπουρο Τυρνάβου</b>	Περιοχή Τυρνάβου που περιλαμβάνει τον Δήμο Τυρνάβου και τη Δημοτική Ενότητα Γιάννουλης του Δήμου Λαρισαίων	-Επιτρέπεται η προσθήκη αρωματικών φυτών ή/και σπόρων κατά την απόσταξη των στέμφυλων ή/και την επαναπόσταξη του προϊόντος. Ο αρωματισμός πραγματοποιείται με σπόρους γλυκάνισου, μάραθου ή/και αστεροειδούς γλυκάνισου -Απαιτείται η χρήση στεμφύλων σε ποσοστό μεγαλύτερο από 50% της ποικιλία «Μοσχάτο Μαύρο Τυρνάβου»	Τεχνικός Φάκελος, 2017β

## 2.5 Χημική σύσταση τσίπουρου

Το τσίπουρο είναι ένα απόσταγμα στέμφυλων που, όπως αναφέρθηκε, διακρίνεται από παρόμοια προϊόντα, καθώς πληροί συγκεκριμένες προδιαγραφές που ορίζονται από την ελληνική νομοθεσία. Ωστόσο, παρουσιάζει παρόμοια οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και χημική σύσταση με τα υπόλοιπα ευρωπαϊκά αποστάγματα στεμφύλων, ιδιαίτερα με αυτά που παράγονται στη λεκάνη της Μεσογείου, όπως είναι το grappa (Ιταλία), το orujo (Ισπανία), ζιβανία (Κύπρος), το bagaceira (Πορτογαλία) ή το eau-de-vie de marc (Γαλλία). Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη σύσταση αυτών των αποσταγμάτων και κατά συνέπεια των οργανοληπτικό χαρακτήρα τους είναι:

- η πρώτη ύλη, δηλαδή η ποικιλία σταφυλιού που επιλέγεται, όπως για παράδειγμα είναι το Μοσχάτο Τυρνάβου, η Μαλαγουζιά ή ο Ροδίτης
- η ωριμότητα των σταφυλιών κατά τη συγκομιδή
- οι κλιματικές συνθήκες
- οι συνθήκες και οι μέθοδοι αποθήκευσης των στεμφύλων
- η μέθοδος και οι συνθήκες ζύμωσης
- η μέθοδος απόσταξης που χρησιμοποιείται (χάλκινος άμβυκας ή κλασματική απόσταξη)
- η παλαίωση σε ξύλινα βαρέλια. Αν τα αποστάγματα προορίζονται για άμεση κατανάλωση, χωρίς παλαίωση, οι ενώσεις που προσφέρουν γεύση και άρωμα στο τελικό προϊόν προέρχονται είτε από τα σταφύλι είτε αποτελούν δευτερογενή προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης είτε παράγονται κατά την απόσταξη μέσω αντιδράσεων μετασχηματισμού ενώσεων, φαινόμενο που ενισχύεται από τις υψηλές θερμοκρασίες και την παρουσία αιθανόλης.

Τα κυριότερα από τα συστατικά των αποσταγμάτων στέμφυλων είναι:

- Νερό
- Αιθυλική αλκοόλη
- Μεθανόλη
- Ανώτερες αλκοόλες
- Οξέα
- Αλδεΐδες

- Εστέρες
- Τερπένια
- Λοιπές ενώσεις όπως ακετάλες, κετόνες, υδρογονάνθρακες και ετεροκυκλικές ενώσεις

Κατά την απόσταξη του τσίπουρου ή της τσικουδιάς γίνεται διάκριση του αποστάγματος σε τρία κλάσματα, τα οποία διαφέρουν σημαντικά ως προς τη χημική σύστασή τους :

- Κεφαλές. Οι κεφαλές διαχωρίζονται από την καρδιά όταν η περιεκτικότητα του αποστάγματος φθάσει το 70-80% v/v αιθανόλη. Δεν είναι τόσο διαυγές κλάσμα όσο τα υπόλοιπα κλάσματα απόσταξης. Συνήθως απορρίπτεται ή μαζί με τις ουρές οδηγείται σε δεύτερη απόσταξη. Περιλαμβάνει αρκετά ανεπιθύμητα συστατικά που μπορούν να αλλοιώσουν τον οργανοληπτικό χαρακτήρα των αποσταγμάτων, καθώς προσδίδουν δυσάρεστες οσμές, όπως είναι η μεθανόλη, η ακεταλδεΐδη, ο οξικός αιθυλεστέρας, η 2-βουτανόλη, ορισμένα οξέα (οξικό και βουτυρικό) και εστέρες λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας.
- Καρδιά. Είναι το κύριο εμπορικά εκμεταλλεύσιμο προϊόν. Συχνά, πραγματοποιείται δεύτερη απόσταξη ώστε να απαλλαγεί από τη μεθανόλη που τυχόν περιέχει.
- Ουρές. Η συλλογή του τρίτου και τελικού μέρους του αποστάγματος ξεκινάει όταν η συγκέντρωση της αιθανόλης που αποστάζει κυμαίνεται από 35 -50%. Όπως και οι κεφαλές, το απόσταγμα αυτό συνήθως απορρίπτεται ή οδηγείται σε επαναπόσταξη.

Σε μελέτη που πραγματοποίησαν οι Soufleros et al (2005) προσπάθησαν να αξιολογήσουν την ποιότητα των αποσταγμάτων τσίπουρου και τσικουδιάς. Ανέλυσαν 23 δείγματα με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφία και της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση των ανώτερων αλκοολών ήταν 140 g/hl σε απόλυτη αλκοόλη, τιμή η οποία ήταν υψηλότερη από το επίσημο κατώτερο όριο, ενώ οι αμυλικές αλκοόλες κυμαίνονταν σε τιμές χαμηλότερες από 300 g/hl σε απόλυτη αλκοόλη. Σε ορισμένα δείγματα, εντοπίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις οξικού ή/και γαλακτικού αιθυλεστέρα, οι οποίες αποδόθηκαν σε ανεπιθύμητες ζυμώσεις.

### 2.5.1 Νερό

Το νερό (H<sub>2</sub>O) είναι το συστατικό που περιέχεται στη μεγαλύτερη αναλογία στο τσίπουρο. Συνήθως η ποσότητα του αντιστοιχεί στο 44 -58% του συνολικού όγκου του αποστάγματος. Το νερό που περνάει στο απόσταγμα στο μεγαλύτερο ποσοστό του είναι προερχόμενο από την πρώτη ύλη, το οποίο στην περίπτωση του τσίπουρου ή της τσικουδιάς είναι το σταφύλι. Μία ποσότητα νερού μπορεί να προστεθεί στο απόσταγμα ώστε να αραιωθεί κατάλληλα για κατανάλωση.

### 2.5.2 Αιθυλική αλκοόλη

Η αιθανόλη ή αιθυλική αλκοόλη (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) είναι η χημική ένωση που περιέχεται στην μεγαλύτερη αναλογία στο τσίπουρο μετά το νερό. Έχει μοριακή μάζα 46,7 και σημείο βρασμού 78,37°C. Η περιεκτικότητα των αποσταγμάτων σε αιθανόλη εκφράζεται σε % όγκο κατ' όγκο (vol) στους 20 βαθμούς Κελσίου και αποτελεί τον αλκοολικό βαθμό του.

Στον οίνο, η αιθανόλη αποτελεί το προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης της γλυκόζης και της φρουκτόζης. Κατά τη ζύμωση, παράγεται αιθανόλη σε μέση συγκέντρωση περίπου 14% v/v. Κατά τη διαδικασία της απόσταξης η ανάκτηση της αλκοόλης αγγίζει το 99%.

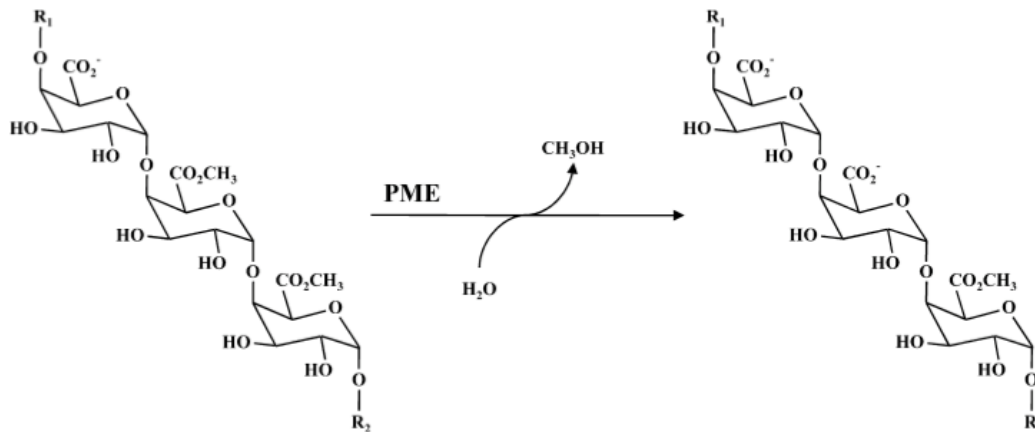
Σύμφωνα με το εθνικό νομοθετικό πλαίσιο, το τσίπουρο ή η τσικουδιά έχει περιεκτικότητα σε αιθανόλη από 35–40 % v/v ως 86% v/v στους 20 °C, η οποία προέρχεται από την απόσταξη των στεμφύλων και δεν αποτελεί πρόσθετη ουσία.

Η αιθανόλη διαμορφώνει τον οργανοληπτικό χαρακτήρα των αποσταγμάτων και η περιεκτικότητά ενός αποστάγματος σε αιθανόλη αποτελεί συνδυασμό του αλκοολικού τίτλου της πρώτης ύλης που οδηγήθηκε για απόσταξη, της μεθόδου απόσταξης που ακολουθήθηκε, αλλά και της τελικής αραιώσης που πραγματοποιήθηκε.

### 2.5.3 Μεθανόλη

Η μεθανόλη ή μεθυλική αλκοόλη (CH<sub>3</sub>OH) είναι το πρώτο μέλος της ομόλογης σειράς των πρωτοταγών αλκοολών με σημείο βρασμού τους 64,7°C. Είναι μία πτητική τοξική ένωση του εν ζυμώσει γλεύκους ή των στεμφύλων σταφυλιού, η οποία μπορεί να παραχθεί με τη βοήθεια ορισμένων ενζύμων, των μεθυλ-εστερασών της πηκτίνης (pectin methylesterases), οι οποίες χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα τις πηκτίνες του σταφυλιού. Οι πηκτίνες είναι

διακλαδισμένοι πολυσακχαρίτες που περιέχουν γαλακτουρόνες μακράς αλυσίδας και μόρια ουδέτερων σακχάρων όπως αραβινόζη, ξυλόζη, ραμνόζη ή γαλακτόζη. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, οι μεθυλεστεράσες της πηκτίνης διασπούν τους δεσμούς μεθυλεστερά των μονάδων γαλακτουρονικού οξέος που βρίσκονται στο μόριο των πηκτινών και ελευθερώνεται η μεθανόλη στο εν ζυμώσει γλεύκος. Το χαμηλό σημείο βρασμού της εξασφαλίζει ότι θα περάσει και στο απόσταγμα.



Εικόνα 1: Παραγωγή μεθανόλης από μόρια πηκτίνης με την επίδραση των ενζύμων μεθυλεστερασών της πηκτίνης

Πηγή: Jolie et al., 2010

Τόσο από την ευρωπαϊκή νομοθεσία για την παραγωγή των αποσταγμάτων στεμφύλων, όσο και από την εθνική νομοθεσία για την παραγωγή τσίπουρο ή τσικουδιάς έχουν τεθεί ανώτερα όρια για την περιεκτικότητα των τελικών προϊόντων σε μεθανόλη, τα οποία κυμαίνονται από 600 (τσίπουρο Θεσσαλίας) ως 1000 g / hl απόλυτης αλκοόλης (αποστάγματα στεμφύλων).

Η ποσότητα μεθανόλης που περιέχεται στον οίνο και μεταφέρεται στο απόσταγμα εξαρτάται από παράγοντες που σχετίζονται με την ποικιλία, αλλά και με την υγιεινή κατάσταση του σταφυλιού, καθώς και με ορισμένες από τις οινοποιητικές πρακτικές που χρησιμοποιούνται. Ποικιλίες σταφυλιού με χοντρή φλούδα είναι συνήθως ποικιλίες με αυξημένη περιεκτικότητα σε πηκτίνες, άρα με αυξημένη παραγωγή μεθανόλη. Σταφύλια που έχουν προσβληθεί από βοτρυτή και έχουν υποστεί σήψη, συνήθως παράγουν οίνους με περισσότερη μεθανόλη. Κατά την οινοποιητική διαδικασία, η παρουσία βοστρύχων, αλλά και η αύξηση του χρόνου παραμονής των στεμφύλων με το γλεύκος, μπορεί να αυξήσει την παραγόμενη μεθανόλη. Μείωση της παραγόμενης μεθανόλης μπορεί να σημειωθεί αν ελαχιστοποιηθεί η ποσότητα βοστρύχων που μένουν σε επαφή με το γλεύκος και αν πριν τη



διαδικασία της οиноποίησης το γλεύκος υποστεί θέρμανση, ώστε τα πηκτινολυτικά ένζυμα να αδρανοποιηθούν.

Σύμφωνα με την νομοθεσία, το τσίπουρο ή η τσικουδιά έχουν μέγιστη περιεκτικότητα σε μεθανόλη 1000 g/hl άνυδρης αιθανόλης, ενώ στο τσίπουρο Θεσσαλίας έχει περιοριστεί στα 600 g/hl άνυδρης αιθανόλης.

#### 2.5.4 Ανώτερες αλκοόλες

Οι αλκοόλες που περιέχουν περισσότερα από δύο άτομα άνθρακα στο μόριο τους καλούνται ανώτερες αλκοόλες (higher alcohols ή fusel alcohols) και παρουσιάζουν υψηλότερο σημείο βρασμού από τη μεθανόλη και την αιθανόλη.

Οι ανώτερες αλκοόλες παράγονται από αμινοξέα (μέσω της οδού Ehrlich) ή σάκχαρα (μέσω αναβολικής οδού), με το σχηματισμό του α-κετοξέος ως ζωτικό βήμα. Οι κύριες ανώτερες αλκοόλες που παράγονται στο κρασί είναι η 3-μεθυλοβουτανόλη (ισοαμυλική αλκοόλη, 2-μεθυλβουτανόλη (δραστική αμυλική αλκοόλη), 2-μεθυλπροπανόλη (ισοβουτυλική αλκοόλη) και 1-προπανόλη (ν-προπυλική αλκοόλη). Οι ανώτερες αλκοόλες έχουν δυνητικά αρωματική δράση στο κρασί (είτε θετικό είτε αρνητικό) και περιορισμένη αισθητηριακή επίδραση. Ωστόσο, η αρωματική επίδραση μπορεί να είναι μεγάλης σημασίας στα αποστάγματα λόγω της αυξημένης συγκέντρωσής τους.

Παράγοντες που μπορούν να αυξήσουν την περιεκτικότητα των ανώτερων αλκοολών σε ένα απόσταγμα, άρα και στο τσίπουρο, είναι το επιλεγμένο στέλεχος ζυμών, οι συνθήκες ζύμωσης, όπως το pH, η θερμοκρασία, ο αερισμός του εν ζυμώσει γλεύκους. Η παραγωγή ανώτερων αλκοολών ευνοείται σε pH 3-4, σε χαμηλή θερμοκρασία ζύμωσης και με επαρκή αερισμό. Επίσης, η παραγωγή των ανώτερων αλκοολών επηρεάζεται από την ποικιλία σταφυλιού και από τη τεχνική απόσταξης.

Ορισμένες από τις ανώτερες αλκοόλες που εντοπίστηκαν στο τσίπουρο είναι: προπανόλη-1, ισοπροπάνολη, βουτανόλη-1, ισοβουτανόλη, πεντανόλες ή αμυλικές αλκοόλες, εξανόλη-1, επτανόλη-1, 2-φαινυλο-αιθανόλη, τυροσόλη, οκτάνολη, εννεανόλη, δεκανόλη.

#### 2.5.5 Οξέα

Τα οργανικά οξέα που μπορούν να βρεθούν στα αποστάγματα που προέρχονται από στέμφυλα, μπορεί να είναι :

A) Οργανικά οξέα που βρίσκονται στον οίνο σε υψηλές συγκεντρώσεις και παρασύρονται από τους ατμούς, όπως τρυγικό, μηλικό, κιτρικό, γαλακτικό. Η ποσότητα των οξέων αυτών που θα παρασυρθεί στα αποστάγματα είναι συνήθως σε μικρές συγκεντρώσεις.

B) Πτητικά οξέα, όπως οξικό, μυρμηκικό, προπιονικό, βουτυρικό ή βουτανοϊκό, ισοβουτυρικό ή ισοβουτανοϊκό, βαλεριανικό ή πεντανοϊκό. Τα οργανικά οξέα των αποσταγμάτων είναι κυρίως πτητικά και αποτελούν κυρίως ενώσεις που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ή και της μηλογαλακτικής ζύμωσης ως δευτερογενή προϊόντα.

Ορισμένα από τα πτητικά οξέα, όπως το γαλακτικό, το οξικό και το βουτυρικό, παράγονται ως προϊόντα ανεπιθύμητων δευτερογενών ζυμώσεων που συνήθως συντελούνται από βακτήρια που αναπτύχθηκαν στην πρώτη ύλη, λόγω ακατάλληλων συνθηκών ζύμωσης ή αποθήκευσης. Οι υψηλές θερμοκρασίες και το υψηλό pH, ο έντονος αερισμός ή η καθολική έλλειψη αερισμού μπορούν να διευκολύνουν την ανάπτυξη βακτηρίων και την παραγωγή οργανικών πτητικών οξέων.

## 2.5.6 Αλδεΐδες

Οι κυριότερες αλδεΐδες που περιέχονται στο τσίπουρο είναι η ακεταλδεΐδη και η φουρφουράλη. Επίσης, έχουν τακτοποιηθεί η βουτυραλδεΐδη, η ισοβουτυροαλδεΐδη, η προπανάλη, η εξανάλη, η πεντανάλη και η οινική αλδεΐδη.

Η ακεταλδεΐδη ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ ) είναι μία ένωση που έχει έντονο οργανοληπτικό χαρακτήρα και αποτελεί συστατικό ενός σημαντικού αριθμού αλκοολούχων ποτών αλλά και άλλων τροφίμων, όπως είναι για παράδειγμα ο μηλίτης, ο χυμός μήλου, η μύρα, το κρασί και τα αποστάγματα. Αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν της διαδικασίας της αλκοολικής ζύμωσης που πραγματοποιείται από τις ζύμες. Οι ζύμες χρησιμοποιούν τα σάκχαρα (κυρίως γλυκόζη, φρουκτόζη) ως υπόστρωμα για το σχηματισμό της ακεταλδεΐδης. Η παραγωγή της εξαρτάται σημαντικά από το στέλεχος των ζυμών που χρησιμοποιούνται. Έτσι ο *Saccharomyces cerevisiae* παράγει 0,5–286 mg/L ακεταλδεΐδης, ενώ το *Kloeckera apiculata* παράγει 9,5–66 mg/L ακεταλδεΐδης. Επίσης, ακεταλδεΐδη μπορεί να παραχθεί και από το μεταβολισμό των αμινοξέων, όπως η αλανίνη. Η θερμοκρασία ζύμωσης, το οξυγόνο και η προσθήκη διοξειδίου του θείου ( $\text{SO}_2$ ) στα στέμφυλα μπορεί να επηρεάσει την παραγωγή ακεταλδεΐδης.

Συνεπώς, η ακεταλδεΐδη που εντοπίζεται στα αποστάγματα προέρχεται από το σταφύλι κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης και η ποσότητά της αυξάνει με την απόσταξη και κατά την ωρίμανση του αποστάγματος. Μπορεί, επίσης, να παραχθεί από αυθόρμητη ή

μικροβιακή οξείδωση της αιθανόλης. Ιδιαίτερα αν η συγκέντρωση της ακεταλδεΐδης είναι πολύ υψηλότερη από την αναμενόμενη, μπορεί να υποθέσει κανείς ότι το αρχικό προς απόσταξη προϊόν είχε υποστεί μικροβιακή μόλυνση. Η ακεταλδεΐδη μπορεί να παραχθεί και από βακτήρια οξικού οξέος τα οποία είτε από τα σταφύλια είτε από τον μηχανολογικό εξοπλισμό του χώρου όπου γίνεται η ζύμωση των στεμφύλων, δρουν στο προς απόσταξη υλικό και μετατρέπουν την παραγόμενη αιθανόλη σε ακεταλδεΐδη, αυξάνοντας την συγκέντρωσή της ακόμη ως 250 mg/l.

Αντιστοιχεί σε ποσοστό περίπου 90% της συνολικής ποσότητας των αλδευδών που βρίσκονται στο τσίπουρο. Οργανοληπτικά, ανάλογα την ποσότητα που βρίσκεται στο απόσταγμα, μπορεί να προσδώσει αρώματα ξηρών καρπών ή σέρι, αλλά υπερώριμων, σάπιων μήλων. Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης, παράγονται μεγαλύτερες ποσότητες ακεταλδεΐδης, λόγω της χημικής οξείδωσης της περιεχόμενης αιθανόλης στο απόσταγμα, οι οποίες όμως μπορούν να οδηγήσουν σε νέες αντιδράσεις. Έτσι, αν η διαδικασία της οξείδωσης συνεχιστεί μπορεί να παραχθεί οξικό οξύ. Επίσης, η ακεταλδεΐδη μπορεί να αντιδράσει με την αιθανόλη προς την παραγωγή ακετάλης.

Η φουρφουράλη είναι μία ετεροκυκλική ένωση με μοριακό τύπο  $C_5H_4O_2$ . Η παραγωγή της πραγματοποιείται συνήθως κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της απόσταξης, όπου ορισμένες πεντόζες, οι οποίες είναι μη ζυμώσιμα σάκχαρα, αφυδατώνονται και σχηματίζουν δακτύλιους. Αιτία της παραγωγής φουρφουράλης είναι οι συνθήκες απόσταξης, όπου επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες και όξινο περιβάλλον.

Η φουρφουράλη σε επαφή με το οξυγόνο είναι άχρωμη ως καστανή. Αν στο απόσταγμα είναι σε μικρές συγκεντρώσεις τότε δημιουργεί μία ευχάριστη οσμή πικραμύγδαλου και κανέλλας. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, είναι τοξική για τον άνθρωπο άρα και ανεπιθύμητη. Επίσης, όταν έχει υψηλή συγκέντρωση δημιουργεί στο απόσταγμα δυσάρεστες οσμές, ενώ προσδίδει ανεπιθύμητο καφέ χρωματισμό.

Τα σημεία βρασμού των αλδευδών είναι μικρότερα των αντίστοιχων αλκοολών. Κατά τη διαδικασία της απόσταξης, η μεγαλύτερη ποσότητά τους απομακρύνεται με την απόρριψη των κεφαλών.

### 2.5.7 Εστέρες

Οι εστέρες στην πλειοψηφία τους θεωρούνται ως δευτερογενή προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης και συμβάλουν στη διαμόρφωση του οργανοληπτικού χαρακτήρα του οίνου, αλλά και των αποσταγμάτων οίνου. Είναι υπεύθυνοι για την παραγωγή αρωμάτων φρούτων και άνθεων.

Ωστόσο, ορισμένοι εστέρες όπως ο οξικός αιθυλεστέρας, ο γαλακτικός αιθυλεστέρας και ο ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας αποτελούν προϊόντα βακτηριακής αλλοίωσης της πρώτης ύλης και προσδίδουν όξινο χαρακτήρα στα αποστάγματα, ενώ παράλληλα μειώνουν σημαντικά την ποιότητα του τσίπουρου ή της τσικουδιάς:

- Ο οξικός αιθυλεστέρας αποστάζει στο μεγαλύτερο ποσοστό του στις κεφαλές. Είναι συνήθως ο εστέρας που έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στο απόσταγμα. Έχει δυσάρεστη γεύση σε υψηλές συγκεντρώσεις και χαμηλό κατώφλι αντίληψης το οποίο είναι περίπου στα 180 g/hl απόλυτης αλκοόλης.
- Ο γαλακτικός αιθυλεστέρας έχει οσμή αρτοποιητικής μαγιάς (ζυμών) και σε μικρές συγκεντρώσεις η παρουσία του στο απόσταγμα μπορεί να βοηθήσει στην σταθεροποίηση του αρώματος του αποστάγματος εξομαλύνοντας τα σκληρά αρωματικά στοιχεία που παρουσιάζουν ορισμένες ουσίες του αποστάγματος. Συλλέγεται κυρίως στις ουρές.
- Ο ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας, όπως και ο γαλακτικός αιθυλεστέρας, συλλέγεται κυρίως στις ουρές.

Επίσης, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας της πρώτης ύλης κατά τη διάρκεια της απόσταξης, κύτταρα ζύμης μπορούν να καταλυθούν. Τα κατεστραμμένα κύτταρα ζυμών επιτρέπουν σε μόρια εστέρων τα οποία είχαν δεσμευθεί προγενέστερα να ελευθερωθούν και να περάσουν στο απόσταγμα, όπως είναι ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας, ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας και ο δεκανοϊκός αιθυλεστέρας. Οι τρεις αυτοί εστέρες, ακόμη και σε μικρές ποσότητες συμβάλλουν στη διαμόρφωση ενός λεπτού αρωματικού χαρακτήρα στα αποστάγματα.

### 2.5.8 Ανόργανα συστατικά

Τα ανόργανα στοιχεία στο απόσταγμα μπορεί να προέρχονται από τον άμβυκα (Cu και Pb) ή από το νερό που πιθανόν χρησιμοποιείται για να αραιωθεί το απόσταγμα. Ορισμένα από τα στοιχεία αυτά απασχολούν τον αποσταγματοποιό, αλλά και τον καταναλωτή γιατί έχουν υψηλή τοξικότητα, όπως ο χαλκός και ο μόλυβδος, και σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να

δημιουργήσουν προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. Ορισμένα από τα κυριότερα μεταλλικά στοιχεία που εξετάζονται είναι:

- Σίδηρος (Fe).
- Ασβέστιο (Ca). Θεωρείται ότι η τυχόν παρουσία του στο απόσταγμα οφείλεται σε αραίωση του αποστάγματος με νερό που έχει υψηλή τιμή σκληρότητας.
- Χαλκός (Cu). Οι παραδοσιακοί άμβυκες είναι κατασκευασμένοι από χαλκό, κυρίως λόγω της ικανότητάς του να δεσμεύει ορισμένες πτητικές ενώσεις που είναι ιδιαίτερα δύσσομες. Έτσι, το τελικό προϊόν παρουσιάζει ένα βελτιωμένο αρωματικό χαρακτήρα. Στο απόσταγμα, ο χαλκός μπορεί να προέλθει από τον άμβυκα ή σε μικρότερο βαθμό από την προσθήκη θειικού χαλκού ( $\text{CuSO}_4$ ) στα στέμφυλα .
- Μόλυβδος (Pb). Κύρια πηγή του μόλυβδου στο απόσταγμα αποτελούν ορισμένα τμήματα του άμβυκα που έχουν οδηγηθεί για επισκευή. Η ημερήσια πρόσληψη μόλυβδου μέσω τροφίμων και ποτών για ένα ενήλικο άτομο συστήνεται να μην υπερβαίνει τα 250-300 mg,

### 3. ΠΑΛΑΙΩΣΗ

Η ωρίμανση αποτελεί μια σημαντική διαδικασία η οποία έχει μεγάλο όφελος στα οιοπνευματώδη ποτά τόσο στον οργανοληπτικό τους χαρακτήρα όσο και στη διατροφική τους κατάσταση, αφού εμπλουτίζονται με λειτουργικά συστατικά, όπως είναι τα πολυφαινολικά, τα οποία είναι από τα πιο μελετημένες ουσίες λόγω των χημικών ιδιοτήτων τους αλλά και της αντιοξειδωτικής τους δράσης. Ο παραδοσιακός τρόπος της παλαίωσης, γίνεται σε δρύινα βαρέλια, με πιο συνηθισμένα αυτά προέλευσης ξύλου βελανιδιάς. Το μη πτητικό κλάσμα των ουσιών του ξύλου που απελευθερώνονται στο εκχύλισμα αποτελείται κυρίως από ελαγιταννίνες οι οποίες είναι εστέρες εξαϋδροξυδιφαινοϊκού οξέος και μονοσακχαρίτη και ταξινομούνται σε υδρολύσιμες ταννίνες. Αναγνωρίζονται ως η μεγαλύτερη ομάδα ταννινών, με περισσότερες από 500 ενώσεις. Η γεωγραφική προέλευση καθώς και το σημείο δειγματοληψίας του εκάστοτε ξύλου βελανιδιάς επηρεάζουν την περιεκτικότητα των ταννινών. Ωστόσο τα μειονεκτήματα της παραδοσιακής παλαίωσης όπως ο μεγάλος χρόνος παραμονής, το υψηλό κόστος αλλά και ο αποθηκευτικός χώρος που καταλαμβάνουν τα βαρέλια, οδήγησαν στην ανάπτυξη νέων καινοτόμων τεχνολογιών παλαίωσης. Κάποιες από αυτές είναι η χρήση θραυσμάτων ξύλου (oak chips) αλλά και φυσικές τεχνολογίες, όπως οι υπέρηχοι και τα ηλεκτρικά πεδία, όπου δοκιμάστηκαν για να επιταχύνουν τις αντιδράσεις μέσα στο κρασί ή για να αυξήσουν την εκχύλιση φαινολικών ενώσεων από σταφύλι σε γλεύκος (τεχνικές εκχύλισης), οι οποίες βελτιώνουν τη διαδικασία περαιτέρω της ωρίμανσης.

#### 3.1 ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΗΧΟΥ:

Ο υπέρηχος είναι γνωστό ότι έχει σημαντική επίδραση στο ρυθμό διαφόρων διεργασιών στη βιομηχανία τροφίμων. Κύριο προτέρημα είναι η μείωση του χρόνου που απαιτείται για την ολοκλήρωση υψηλών αναπαραγωγικών διεργασιών του φαγητού (λεπτά ή δευτερόλεπτα). Η μείωση του κόστους επεξεργασίας, αλλά και η απλοποίηση του χειρισμού, πού δίνουν ένα τελικό προϊόν μεγαλύτερης καθαρότητας. Αυτή η διαφοροποίηση έχει ως αποτέλεσμα την εξάλειψη της επεξεργασίας των λυμάτων που θα είχαμε σε μια πιο χρονοβόρα διαδικασία, καταναλώνοντας μόνο κλάσμα του χρόνου και της ενέργειας που συνήθως απαιτείται για συμβατικές διαδικασίες. Πιο συγκεκριμένα στην επεξεργασία των τροφίμων, τα

πλεονεκτήματα που παρατηρούνται είναι: πιο αποτελεσματική ανάμιξη και μικρό-ανάμιξη, ταχύτερη μεταφορά ενέργειας και μάζας, μειωμένες θερμοκρασίες και κλίσεις συγκέντρωσης, μειωμένη θερμοκρασία, επιλεκτική εξαγωγή, μειωμένο μέγεθος εξοπλισμού, ταχύτερη απόκριση στον έλεγχο της εκχύλισης της διαδικασίας, ταχύτερη εκκίνηση -up, αυξημένη παραγωγή και εξάλειψη των σταδίων της διαδικασίας. Οι διεργασίες τροφίμων που εκτελούνται υπό τη δράση υπερήχων πιστεύεται ότι επηρεάζονται εν μέρει από φαινόμενα σπηλαιώσης και ενίσχυση μεταφοράς μάζας. Η σπηλαιώση ορίζεται ως η ατμοποίηση ενός υγρού υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, λόγω μείωσης της πίεσης κάτω από ένα συγκεκριμένο όριο που ονομάζεται πίεση ατμοποίησης. Η σπηλαιώση ξεκινάει με σχηματισμό κοιλοτήτων ατμού (vapor cavities) εντός ενός αρχικά ομοιογενούς υγρού.

## **3.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΛΑΙΩΣΗΣ: ΞΥΛΑΚΙΑ**

Ο χρόνος και το κόστος της χρήσης ξύλινων βαρελιών αποτελούσε συχνά πρόβλημα στον χώρο της ποτοποιίας. Εναλλακτικά λοιπόν δημιουργήθηκαν τα ξύλινα τεμάχια διαφόρων διαστάσεων, ποικιλιών ξύλου καθώς και διαφορετικής θερμικής επεξεργασίας. Η παραγωγή θραυσμάτων ξύλου περιλαμβάνει τεχνολογίες βιομηχανικού τύπου επομένως, είναι πιο οικονομική επιλογή από την επεξεργασία βαρελιών. Επιπλέον το ξύλο αν και από τα ίδια βοτανικά είδη στην περίπτωση των βαρελιών προέρχεται από το πιο πολύτιμο μέρος του κορμού, ενώ τα ξυλώδη θραύσματα συνήθως ανακτώνται από λιγότερο πολύτιμα μέρη ή απομεινάρια παραγωγής. Σύμφωνα με τον κατ'εξουσιοδότηση κανονισμό της Επιτροπής -ΕΕ- 2019/934 της 12ης Μαρτίου 2019 - (Παράρτημα 7) [3], οι κατασκευαστές διακρίνουν τα προϊόντα με βάση το βαθμό θέρμανσης του ξύλου, υποδηλώνοντας έτσι την καλύτερη χρήση τους σε διαφορετικές κατεργασίες. Πιο συγκεκριμένα μπορεί κανείς να βρει στο εμπόριο ξυλάκια χωρίς ή με θερμική επεξεργασία. Συνήθως το ξύλο που χρησιμοποιείται για παλαίωση είναι μικρά κομμάτια βελανιδιάς με διαστάσεις που κυμαίνονται από 2 mm έως περίπου 20 mm. Οι δόσεις κυμαίνονται κατά μέσο όρο μεταξύ 0,5 - 4 g/L για την οινοποίηση λευκού και 1-6 g/L για την κόκκινη οινοποίηση, ενώ η χρήση 2 g/L μπορεί να είναι μια ασφαλή επιλογή. Οι μικρές διαστάσεις των ξύλων εγγυώνται υψηλή επιφάνεια ανταλλαγής ουσιών και συνεπώς ο χρόνος παλαίωσης περιορίζεται από μερικές βδομάδες έως μερικούς μήνες, ανάλογα με το μέγεθος.

Ο βαθμός καψίματος επηρεάζει την εκχύλιση των πτητικών ουσιών που οδηγούν στην οργανοληπτική αλλοίωση του αλκοολούχου ποτού. Έτσι το περιβάλλον που δημιουργείται εσωτερικά των δεξαμενών στις οποίες έχουν προστεθεί τα ξυλάκια ομοιάζει με αυτό ενός βαρελιού. Η πίεση και η θερμοκρασία παίζουν καταλυτικό ρόλο σε αυτή τη μέθοδο ωρίμανσης, αλλά μπορούν να ελεγχθούν πολύ πιο εύκολα από ότι στην παραδοσιακή μέθοδο. Αδιαμφισβήτητα ο χρόνος ωρίμανσης, τελικά μειώνεται και τα ξύλινα τεμάχια αποκτούν φανατικούς οπαδούς, με την έγκριση μάλιστα της ΕΕ (Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 2165/2005 του Συμβουλίου της 20ής Δεκεμβρίου 2005).

### 3.2.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΞΥΛΟΥ

Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία το ξύλο που χρησιμοποιείται στην οινοποίηση πρέπει να προέρχεται αποκλειστικά από το γένος *Quercus* (Βελανιδιά). Αν και υπάρχουν 600 είδη βελανιδιάς, μόνο τα 6 χρησιμοποιούνται για την πιθανή παλαιώση ή ωρίμανση οίνου και αποσταγμάτων. Η χημική σύσταση του ξύλου της βελανιδιάς είναι ιδανική στην οιнологία, καθώς έχει χαμηλά ποσοστά υγρασίας αλλά και τις κατάλληλες χημικές ενώσεις που μπορούν να εκχυλιστούν,

Κατά καιρούς, έχουν διεξαχθεί έρευνες για τις ουσίες που περιέχουν τα ξύλα πριν την χρήση τους στη παλαιώση αποσταγμάτων και του κρασιού. Συνήθως η παραγωγή βαρελιών γίνεται με τα καλύτερα μέρη της βελανιδιάς σε αντίθεση με τους κόκκους ή τα θραύσματα ξύλου. Αυτό όμως δεν είναι αμελητέο μέρος του ξύλου βελανιδιάς, αλλά σχεδόν το 50-75% της συνολικής παραγωγής, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βαρελιού. Οποιοδήποτε μέρος του ξύλου όμως για να είναι υψηλής ποιότητα και να χρησιμοποιηθεί κατάλληλα θα πρέπει να υποστεί επεξεργασία. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται καρύκευμα, μια θεμελιώδης δηλαδή, διαδικασία χρήσιμη για την εξάλειψη της υπερβολικής υγρασίας. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να γίνει με φυσικό τρόπο αλλά και με τεχνητό.

Στην φυσική μέθοδος καρυκεύματος, οι πλάκες υγραίνονται περιοδικά για να αφαιρέσουν την περίσσεια στυπτικών και πικρών ενώσεων (τανίνες και κουμαρίνες) που υπάρχουν στο ξύλο. Έτσι αφαιρούνται δυσάρεστες μυρωδιές όπως αυτή του βρεγμένου ξύλου που είναι κυρίως η *trans-2-nonenal*. Από μικροβιολογική άποψη η μικροχλωρίδα που αναπτύσσεται λόγω της φυσικής διαδικασίας προάγει το σχηματισμό μυκητοκτόνων ουσιών, τον μετασχηματισμό φαινολικών του ξύλου και τελικά την εξέλιξη ορισμένων αρωματικών του



ξύλου. Έτσι η ευγενερόλη μειώνεται σημαντικά ενώ ταυτόχρονα αναπτύσσονται αρώματα όπως η βανιλίνη ή η λακτόνη.

Η τεχνητή μέθοδο καρύκευσης έχει ως πλεονεκτήματα, την μείωση του χρόνου και του κόστους της διαδικασίας σε σχέση με την φυσική μέθοδο και αρά είναι αρκετά πιο διαδεδομένη. Ωστόσο τα αποτελέσματα διαφέρουν από τον φυσικό τρόπο καθώς δεν γίνεται σωστή συσσώρευση ουσιών στο ξύλο όπως φαινόλες, φαινολικά, φαινολικών αλδεϋδών, φουρανικών ενώσεων και cis- και trans-β-oak lactone σε σύγκριση με την τεχνητή. Η απώλεια ορισμένων σημαντικών ενώσεων, πολυφαινολικών και ορισμένων αρωματικών ενώσεων (λακτόνες, φαινόλες, λιπαρά οξέα και νορισοπρενοειδή καθώς και ο σχηματισμός φουρανικών ενώσεων κατά την τεχνητή μέθοδο καρύκευσης είναι ανάλογη με την αρχική περιεκτικότητα του ξύλου σε υγρασία. Οι διαφορές σύνθεσης πτητικών ουσιών, βασίζονται στο διαφορετικό μέγεθος των ριζισμάτων του ξύλου καθώς και την ένταση καβουρδίσματος .

Η επόμενη διαδικασία που ακολουθείται είναι το κατάλληλο κόψιμο του ξύλου έτσι ώστε να μείνει το εγκάρδιο μέρος του. Έπειτα το ξύλο ψήνεται έτσι ώστε να αποκτήσει τα κατάλληλα οργανοληπτικά στοιχεία που είναι απαραίτητα για την παλαίωση των αποσταγμάτων. Ο βαθμός κουρδίσματός των εναλλακτικών προϊόντων του ξύλου είναι παρόμοιο με αυτό των ξύλινων βαρελιών. Επομένως, μπορούν να διακριθούν ως μη φρυγανισμένα ή με ελαφρύ, μεσαίο ή υψηλό (βαρύ) επίπεδο φρυγανίσματος. Σε αντίθεση με τα ξύλινα βαρέλια, τα παραπροϊόντα του ξύλου έχουν περισσότερες επιλογές ως προς την επεξεργασία ψήσιματος τους λαμβάνοντας όμως υπόψη τους οικονομικούς παράγοντες καθώς και την ποιότητα τυποποίησης. Οι εναλλακτικές μέθοδοι είναι:

- Με άμεση επαφή των τεμαχίων ξύλου με κατάλληλα θερμαινόμενη επιφάνεια
- Μέσω ενός κατάλληλα θερμαινόμενου αεριωθούμενου αέρα
- Με ακτινοβολία με ακτίνες IR, η οποία δεν επιτρέπει το υπερβολικό ψήσιμο των ξύλινων τεμαχίων
- με άμεση επαφή με φλόγα, που χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά για την παραγωγή εναλλακτικών πετρωμάτων.

Γενικά το ψήσιμο των τεμαχίων έχει σκοπό τον πολυάριθμο μετασχηματισμό ενώσεων, όπως η μερική αποικοδόμηση των πολυοσιδίων του ξύλου που οδηγεί, στο σχηματισμό πολλών

οσμών. Ταυτόχρονα, ένα μεγάλο μέρος των ταννινών υφίσταται υποβάθμιση, με την έκταση του να εξαρτάται από τον βαθμό φρυγανίσματος του ξύλου.

### **3.2.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΞΥΛΟΥ**

Οι χημικές ιδιότητες των τεμαχίων των ξύλων αλλάζουν ανάλογα με το μέρος του δέντρου, την γεωγραφική προέλευση, την επεξεργασία που έχει υποστεί όπως τα βαθμό «καψίματος» καθώς και το βοτανικό είδος του. Συνεπώς, το ποσοστό των ουσιών που εμπεριέχονται είναι άμεσα εξαρτώμενο από τους παραπάνω παράγοντες. Όμως, αρκετά ενδιαφέρον έχει το εγκάρδιο κομμάτι της βελανιδιάς που είναι και αρκετά πιο διαδεδομένο όπως προαναφέρθηκε. Η πληθώρα των ενώσεων που υπάρχουν σε αυτό το τμήμα του ξύλου χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες.

Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από ορισμένα πολυμερή που αποτελούν το κυτταρικό τοίχωμα και τη μέση ελασματοποίηση των φυτικών κυττάρων με λειτουργίες υποστήριξης. Η δεύτερη ομάδα αποτελείται από αρκετές εκχυλίσσιμες ουσίες που συσσωρεύονται κατά τη διάρκεια του φυσικού μετασχηματισμού από εξωτερικό κομμάτι σε εγκάρδιο ξύλο. καθώς και αποθέσεις τανίνης που προστατεύουν από τα παράσιτα των φυτών. Η τρίτη ομάδα περιλαμβάνει, σε μικρότερες ποσότητες, αρκετά σύνθετα υπολείμματα κυτταρικού μεταβολισμού: αμινοξέα, λιπαρά οξέα, τερπενικές ενώσεις, καρκινοειδή και διάφορα μέταλλα.

Από ποσοτική άποψη, τα κύρια συστατικά του δρυός εγκάρδιος είναι η κυτταρίνη (40-45% του ξηρού βάρους), η ημικυτταρίνη (20-25%) και η λιγνίνη (25-30%) και, συνολικά, αντιπροσωπεύουν κατά βάρος, το κυρίαρχο τμήμα του ξύλου. Αυτά τα πολυμερή σχηματίζουν μια τρισδιάστατη δομή, παγιδεύοντας την κυτταρίνη σε μια αδιάλυτη και άκαμπτη μήτρα λιγνίνης και ημικυτταρίνης, η οποία δίνει στο ξύλο τα τυπικά τεχνολογικά χαρακτηριστικά του. Από αυτήν την άποψη, αξίζει να σημειωθεί ότι η σύνθεση ξύλου σε κάθε δέντρο είναι πολύ διαφορετική και εξαρτάται από τη θέση και την ανατομική θέση των ιστών.

### **3.3 ΠΑΛΑΙΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΑΛΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΠΕΔΙΩΝ - PEF**

Το σύστημα επεξεργασίας PEF, περιλαμβάνει μια συσκευή η οποία αποτελείται από πηγή υψηλής ηλεκτρικής τάσης, συνήθως συναντάμε και ένα σύνολο πυκνωτών, ένα διακόπτη και τον θάλαμο επεξεργασίας του υλικού. Η διαδικασία εξαρτάται από τον παλμικό αριθμό που εισέρχονται στο προϊόν το οποίο συγκρατείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Αυτά τα ηλεκτρόδια

έχουν ένα ειδικό κενό μεταξύ τους, το οποίο είναι γνωστό ως κενό επεξεργασίας του θαλάμου. Είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε το ηλεκτρικό πεδίο που ενεργεί στη μάζα του προς επεξεργασία προϊόντος να είναι όσο το δυνατόν πιο ομοιογενές. Το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε διάφορες μορφές όπως εκθετικά κύματα αποσύνθεσης, διπολικά κύματα ή παλμούς ταλαντώσεων. Η διαδικασία μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί σε διάφορα εύρη θερμοκρασίας όπως θερμοκρασίες περιβάλλοντος, υπο-περιβάλλοντος και άνω του περιβάλλοντος.

Η συσκευή αυτή λόγω των υψηλών εντάσεων των πεδίων, προκαλούν διαταραχές στην δομή των μικροβιακών ή φυτικών κυττάρων, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα κάποια σύνθετα φαινόμενα όπως η κυτταρική λύση, ή η σύντηξη των πρωτοπλαστών. Όταν το δυναμικό διαμεμβράνης υπερβαίνει μια κρίσιμη τιμή, γενικά περίπου 0,8 έως 1 V, εμφανίζεται σχηματισμός πόρων στην κυτταρική μεμβράνη και ορισμένοι μεταβολίτες διαχέονται στο έξω κυτταρικό μέσο. Αυτή η κατάσταση μπορεί να είναι παροδική και αναστρέψιμη εάν το εφαρμοσμένο πεδίο παραμένει κάτω από ένα συγκεκριμένο επίπεδο. Από την άλλη πλευρά, η ηλεκτροεπεξεργασία των κυττάρων πρέπει να είναι μη αναστρέψιμη όταν ο στόχος είναι η απενεργοποίηση μικροβιακών κυττάρων.

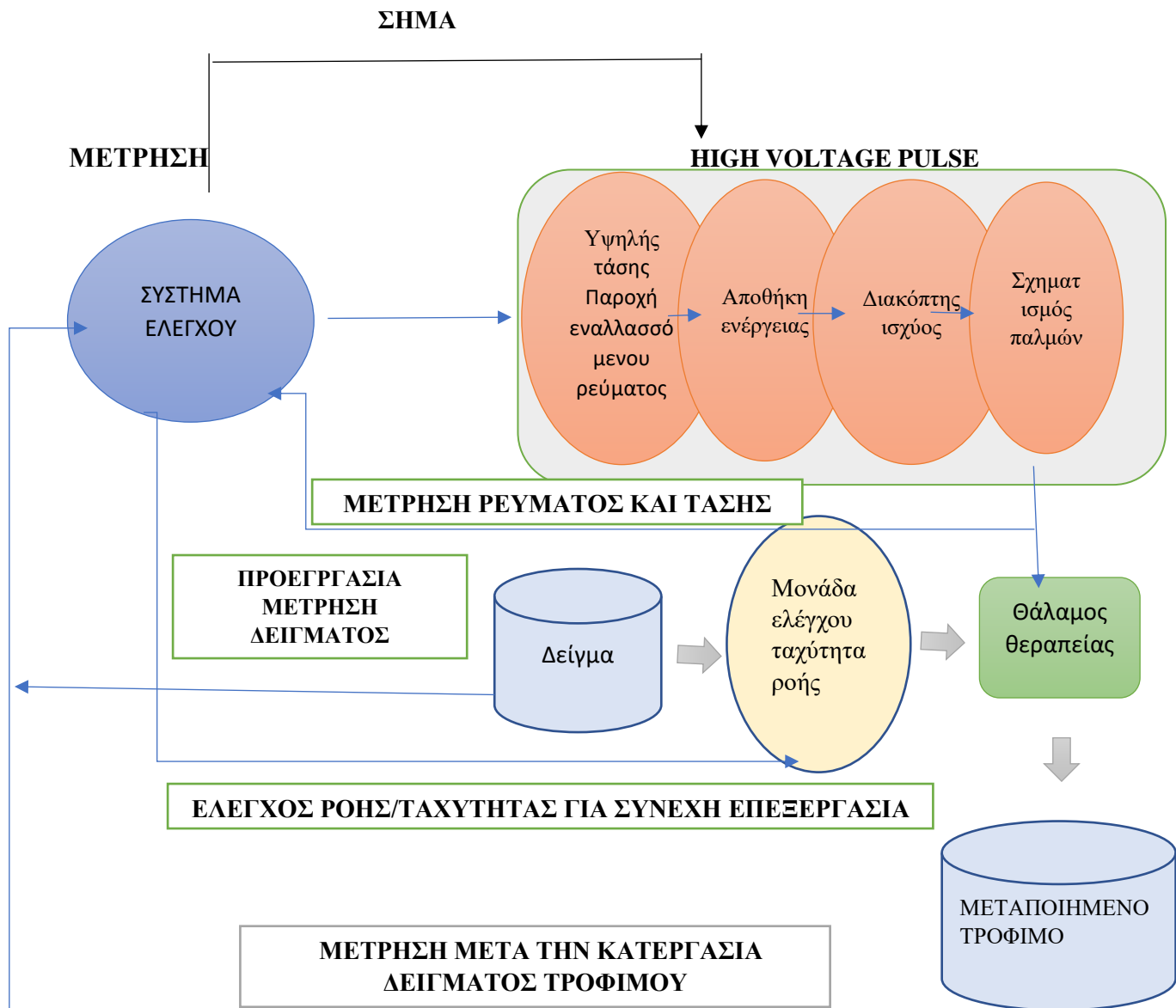
Η χρήση παλμικών ηλεκτρικών πεδίων είναι μια ανερχόμενη, ήπια τεχνολογία επεξεργασίας τροφίμων η οποία γίνεται μη θερμικά και είναι κατάλληλη για τη συντήρηση υγρών αλλά και ημι-υγρών τροφίμων. Ο λόγος που αυτή η τεχνική προτιμάται συνήθως για υγρά τρόφιμα είναι επειδή τα ιόντα που περιέχονται σε αυτά, παρέχουν ένα καθορισμένο επίπεδο ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο προϊόν στο οποίο το ηλεκτρικό ρεύμα ρέει πιο αποτελεσματικά. Η τεχνική της PEF, έχει το κύριο πλεονέκτημα να προσφέρει υψηλής ποιότητας τρόφιμα στους καταναλωτές διατηρώντας τα φυσικά, τα αισθητήρια και τα θρεπτικά χαρακτηριστικά τους, μειώνοντας τις επιβλαβείς αλλαγές που προσφέρουν άλλες τεχνικές θερμικής επεξεργασίας. Επίσης επεκτείνεται η διάρκεια ζωής στα τρόφιμα χωρίς την χρήση θερμικής επεξεργασίας μειώνοντας έτσι την ενέργεια κατανάλωσης, με αποτέλεσμα να γίνεται πιο οικονομική και πράσινη επιλογή.

Αυτή η τεχνική βασίζεται στην ευαισθησία που παρουσιάζουν οι κυτταρικές μεμβράνες, στην υψηλή τάση των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων, όπου έχουν σαν αποτέλεσμα την αποπόλωση τους από τα κύτταρα και κατ' επέκταση την αδρανοποίηση των κυττάρων και πολλές φορές τον θάνατο τους. Μικρότερη επίδραση βέβαια έχουν στα σπόρια των βακτηρίων τα οποία είναι αρκετά ανθεκτικά στη μέθοδο αυτή και για αυτό τον λόγο επικεντρώνεται σε

παθογόνους μικροοργανισμούς που προκαλούν αλλοιώσεις στα τρόφιμα. Για τον παραπάνω λόγο η PEF έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών με πιο συνηθισμένο αυτό της παστερίωσης, και πιο συγκεκριμένα τη συναντάμε σε γαλακτοκομικά προϊόντα, προϊόντα αυγών, χυμούς και άλλα, τα οποία έχουν υψηλό κίνδυνο επιμόλυνσης αλλά και ζύμωσης και χρειάζεται η αδρανοποίηση των μικροοργανισμών τους. Έτσι η επιλογή της PEF είναι αρκετά αποτελεσματική αφού μπορεί να αναστείλει την μη επιθυμητή δραστηριότητα των μικροβίων αλλά να διατηρεί παράλληλα και τα γευστικά χαρακτηριστικά που είναι επιθυμητά. Άλλη σημαντική εφαρμογή της, είναι και η δυνατότητά της για ενίσχυση εκχύλισης ουσιών, η οποία όμως είναι υπό μελέτη.

*Εικόνα 2 Σχηματική διάταξη της συσκευής PEF*

Στο σχήμα αυτό παρουσιάζεται η γενική διάταξη της μεθόδου PEF σε μια μονάδα επεξεργασίας τροφίμων. Τα επιμέρους και βασικά τμήματα που παρουσιάζονται είναι: 1) παροχή υψηλού δυναμικού πεδίου (High voltage pulse measurement) 2) ο θάλαμος επεξεργασίας (treatment chamber) 3) το σύστημα ελέγχου και παρακολούθησης (control and monitoring system) 4) το δείγμα πριν και μετά την επεξεργασία (sample food – processed food) .



## 4 Υλικά και Μέθοδοι

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθεί η διαδικασία για την φυσική και τεχνητή μέθοδο παλαίωσης που επιλέχθηκε καθώς και ο εξοπλισμός που χρειάστηκε για την διεξαγωγή του πειράματος. Το πείραμα διεξήχθη σε χώρο εργαστηρίου με ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφηκαν όλα τα επιμέρους βήματα. Ακόμα έγινε έρευνα για τον λόγο των πειραμάτων με σκοπό την πλήρη κατανόηση των τελικών αποτελεσμάτων αλλά και των αστοχιών που μπορεί να υπήρχαν. Τα αναλώσιμα καθώς και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα είχαν μελετηθεί από την αρχή της έρευνας έτσι ώστε να μειωθεί το κόστος της διαδικασίας.

### 4.1 Τσίπουρο

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήσαμε για το πείραμα μας, είναι τσίπουρο διπλής απόσταξης από τον Τύρναβο, το οποίο προέρχεται από την χαρακτηριστική ποικιλία της περιοχής Μοσχάτο Αμβούργου και αλκοολικό βαθμό 40%. Η απόσταξη του έγινε με αποστακτήρες ατμού υψηλής τεχνολογίας, ασυνεχείς με δυνατότητα πολλαπλής απόσταξης αξιοποιώντας έτσι το ποικιλιακό δυναμικό του Μοσχάτου.



Εικόνα 3 Η ποικιλία μοσχάτο Αμβούργου

### 4.2 Ξυλάκια (oak chips)

Τα ξυλάκια που χρησιμοποιήθηκαν στις τεχνητές μεθόδους παλαίωσης, είναι αγορασμένα από την Arobois και συγκεκριμένα από το Gagnac της Γαλλίας. Δεν είχαν υποστεί καβούρδισμα και προέρχονται από ξύλο βελανιδιάς, τα οποία έχουν τεμαχιστεί σε πολύ μικρά κομμάτια μεγέθους 8 εκατοστών σε μήκος και 3 εκατοστών σε πάχος. Το σχήμα τους δεν είναι ομογενές αλλά κατά προσέγγιση είναι ρομβοειδές. Με την χρήση του αναλυτικού ζυγού, ζυγίστηκαν 6g για κάθε δείγμα κι έπειτα καβουρδίστηκαν με φλόγιστρο χειρός έως ότου πάρουν το επιθυμητό καβουρδισμένο χρώμα



Εικόνα 4 Η διαδικασία καθουρδίσματος στα ξυλάκια.

## 4.3 Μηχανήματα Εργαστηρίου

### 4.3.1 Αέριος Χρωματογράφος

Η ταυτοποίηση των ουσιών που εκχυλίστηκαν κατά τις τεχνίτες μεθόδους παλαίωσης, χρησιμοποιήσαμε τον αέριο χρωματογράφο Agilent 6890 (Agilent Technologies, USA) . Είναι μια μέθοδος , που μας βοηθά να τακτοποιήσουμε ποιοτικά αλλά και ποσοτικά με αρκετή ακρίβεια τις ουσίες και βασίζεται στο διαχωρισμό των συστατικών ενός μίγματος λόγω της κατανομής τους μεταξύ μιας αέριας και μιας στατικής φάσης.

Τα βασικά μέρη το αέριου χρωματογράφου είναι τα εξής:

#### **A. Η κινητή φάση.**

Η κινητή φάση, είναι ένα αδρανές αέριο υψηλής καθαρότητας (99,999%), το οποίο βρίσκεται σε φιάλες υψηλής πίεσης (200 bar γενικά στη φιάλη και η πίεση εξόδου ρυθμίζεται αυτόματα από τον χρωματογράφο είτε χειροκίνητα στα 3-5 bar.) και ο ρόλος τους είναι να μετακινούν το δείγμα κατά μήκος της στήλης. Η υψηλή καθαρότητα της κινητής φάσης συμβάλει τόσο στην προστασία του χρωματογράφου όσο και στο σήμα του ανιχνευτή. Στην δική μας περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το Ήλιο με ρυθμό ροής 1.0 mL/min, ενώ γενικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν το H<sub>2</sub>, He ή Ar.

#### **B. Εισαγωγέας.**

Ο εισαγωγέας είναι το μέσον το οποίο συνδέεται με το φέρον αέριο και στο οποίο το υγρό μετατρέπεται σε αέρια φάση. Περιλαμβάνει ένα ελαστικό διάφραγμα που ονομάζεται septum το οποίο εμποδίζει την εξάτμιση ή την διάχυση δείγματος. Στο πείραμα γίνεται ένεση 1.0μL του εκχυλίσματος σε split mode 50:1.

### **Γ. Αναλυτική στήλη.**

Η αναλυτική στήλη είναι το βασικό μέρος του αέριου χρωματογράφου και αποτελείται από το υλικό του σωλήνα και τη στατική φάση. Βρίσκεται μέσα στο φούρνο και αυτό διότι για να γίνει ο διαχωρισμός των πτητικών ουσιών του δείγματος πρέπει να υπάρχουν υψηλές θερμοκρασίες για να μπορέσουν να εξατμιστούν. Ο διαχωρισμός των ουσιών εξαρτάται από τον χρόνο συγκράτησης κάθε ουσίας στην στατική και την κινητή φάση. Η συγκέντρωση μπορεί να υπολογιστεί από το εμβαδόν της κορυφής κάθε ένωσης όπως θα φαίνεται στο διάγραμμα. Στη περίπτωση μας ως αναλυτική στήλη είναι η Agilent HP-5MS τριχοειδής στήλη πυριτίου 30m μήκος x 0.32mm i.d. x 0.25μm πάχος φιλμ χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις όλων των δειγμάτων και η θερμοκρασία του θερμοθαλάμου όπου γίνεται η ένεση ρυθμίζεται στους 180°C. Η ανάλυση διεξάχθηκε σύμφωνα με το παρακάτω πρόγραμμα: παραμονή στους 50°C for 2.5 min, αυξάνεται στους 180 °C με ρυθμό 2.5 °C/min και από τους 180°C στους 230°C με ρυθμό 2 °C/min και αυξάνει στους 250 °C με ρυθμό 6 °C/min. Παραμένει στους 250°C για 5 min και τέλος αυξάνει στους 270 °C με 5 °C/min και παραμένει για 2 λεπτά στους 270 °C. Η θερμοκρασία του θαλάμου μεταφορά ρυθμίζεται στους 280 °C. Η φασματοσκοπία μάζας λειτουργεί στην ρύθμιση ιονισμού (EI) με τάση ιονισμού 70 eV σε εύρος μάζας 40-550 amu και σε θερμοκρασία 270 °C.

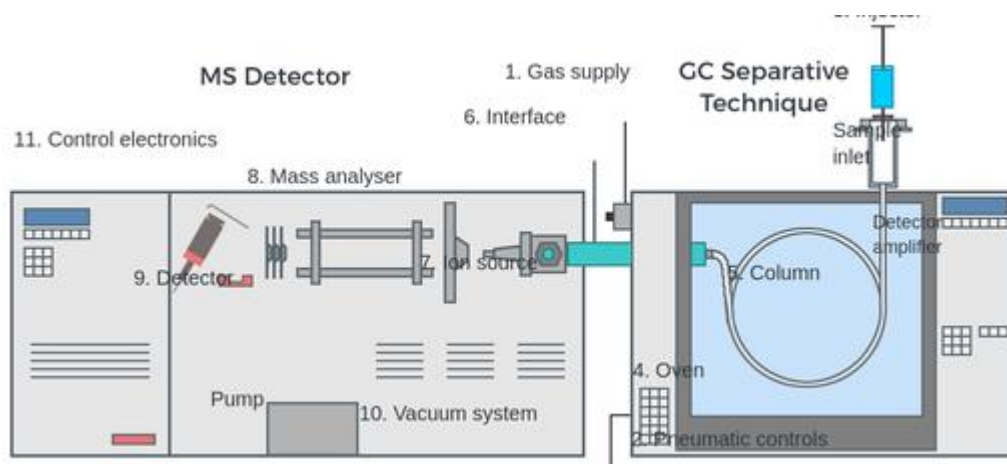
### **Δ. Ανιχνευτής.**

Ο ανιχνευτής ουσιαστικά είναι αυτός που αναγνωρίζει την κάθε ένωση και πρέπει να πληρεί κάποιες προϋποθέσεις για να μας δώσει ένα ακριβές αποτέλεσμα. Κάποια από τα χαρακτηριστικά είναι η ικανοποιητική ευαισθησία και εκλεκτικότητα, η γραμμική απόκριση, η σταθερότητα και η επαναληψιμότητα, η αντοχή, η ευκολία στη λειτουργία, το αρχικό και λειτουργικό κόστος. Ο ανιχνευτής μας είναι φασματοσκοπία μάζας Agilent 5975CVLMSD (Agilent Technologies, USA) λειτουργίας EI (Electron Impact).

### **Ε. Καταγραφέας.**

Ο ανιχνευτής αφού τελειώσει την ταυτοποίηση των ενώσεων, στέλνει ηλεκτρικό σήμα στον κατάγραφέ ο οποίος τροποποιεί τη μορφή των αποτελεσμάτων, ώστε τα δεδομένα της ανάλυσης να είναι σε χρωματογραφημένη μορφή με H/Y και να μπορεί ο χρήστης να τα κατανοήσει και να βγάλει τα συμπεράσματα που χρειάζεται. Μέσω του H/Y, υπάρχουν κάποιες διευκολύνσεις όπως την αυτόματη εύρεση χρόνων κατακράτησης (tR) εμβαδόν κορυφών και ποσοτική σύγκρισή τους, αυτόματη εύρεση ύψος κορυφών, βαθμονόμηση, εκτύπωση πληροφοριών και χρωματογραφημάτων. Στην περίπτωση μας χρησιμοποιήθηκε η βιβλιοθήκη δεδομένων φασματοφωτομετρικών μαζών (NIST 2000) και η ποσοτικοποίηση πραγματοποιήθηκε σε κλίμακα mg/L.





Εικόνα 5 σχηματική παρουσίαση της Gc-MS

1. παροχή αερίου 4. φουρνος 7. πηγη τροφοδοσίας 10. σύστημα κενού
2. πνευματικά χειριστήρια 5. στηλη 8. Αναλυτής μάζας 11. Ηλεκτρονικό χειριστήριο
3. Ενισχυμένος ανιχνευτής 6. διεπαφή 9. Ανιχνευτής

#### 4.3.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ PEF

Η μέθοδος επεξεργασίας με τη χρήση παλμικών ηλεκτρικών πεδίων (ΠΗΠ) χρησιμοποιείται, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή για την επεξεργασία και συντήρηση τροφίμων αλλά και την παλαίωση. Η μέθοδος αυτή ουσιαστικά βασίζεται στην μεταφορά της μάζας μέσω της κυτταρικής μεμβράνης. Για τον σκοπό αυτό, της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης εφαρμόζονται ηλεκτρικά πεδία ανάλογα το προϊόν και τον θάλαμο επεξεργασίας.

Το πείραμα διεξήχθη σε δυο δοχεία δείγματος (τσίπουρο με ξυλάκια), στο ένα από τα οποία εφαρμόστηκε η μέθοδος της τεχνητής παλαίωσης PEF. Ο εξοπλισμός PEF που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα στατικό σύστημα κλίμακας πάγκου ο οποίος βασίστηκε και έχει αναλυθεί στην (G.NTOURTOGLOU). Τα επιμέρους τμήματα του συστήματος είναι, μια γεννήτρια ισχύος υψηλής τάσης (Eisco, Ινδία), ένα ψηφιακό παλμοσκόπιο (UTD 2062C, ELV Elektronik AG, Γερμανία), και μια γεννήτρια παλμών (UPG 100, ELV Elektronik AG). Η γεννήτρια ευθύνεται για την παραγωγή υψηλής τάσης, ενώ η γεννήτρια παλμών ευθύνεται για την μετάδοσή των παλμών στον θάλαμο επεξεργασίας του δείγματος. Τέλος, το ψηφιακό παλμοσκόπιο είναι απαραίτητο καθώς παρακολουθούνται τα σήματα τάσης ρεύματος, συχνότητας και παλμικής κυματομορφής.



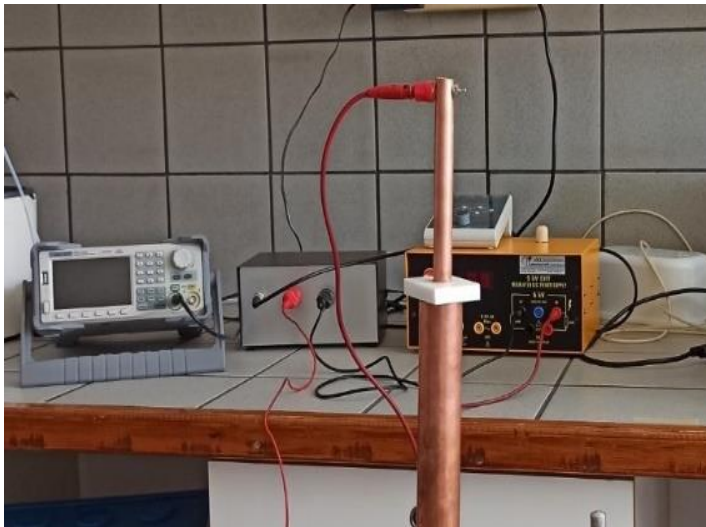
Εικόνα 6 Τα δυο δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα.

Ο θάλαμος επεξεργασίας αποτελεί σημαντικό παράγοντά από τον οποίο εξαρτάται η αποτελεσματικότητα της διάταξης. Έτσι υστερά από έρευνά ο θάλαμος που επιλέχθηκε, είναι ο ομοαξονικός, ο οποίος αποτελείται από δυο κυλίνδρους κάθετους ως προς τον άξονα του ηλεκτρικού πεδίου ενώ το δείγμα κινείται προς τον άξονα. Τα υλικά της κυψελίδας που εν τέλει επιλέχθηκαν για την κατασκευή της, ήταν αρκετά περιοριστικά καθώς θα έπρεπε να είναι κατάλληλα να αντέχουν την υψηλή τάση ρεύματος και να μπορούν να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα. Το πιλοτικό αυτό μοντέλο, ουσιαστικά χρησιμοποιήθηκε δυο φορές εφαρμόζοντας την ίδια τάση ρεύματος, συχνότητας και παλμικής κυματομορφής, τα σήματα των οποίων παρακολουθούνταν από το ψηφιακό παλμοσκόπιο.

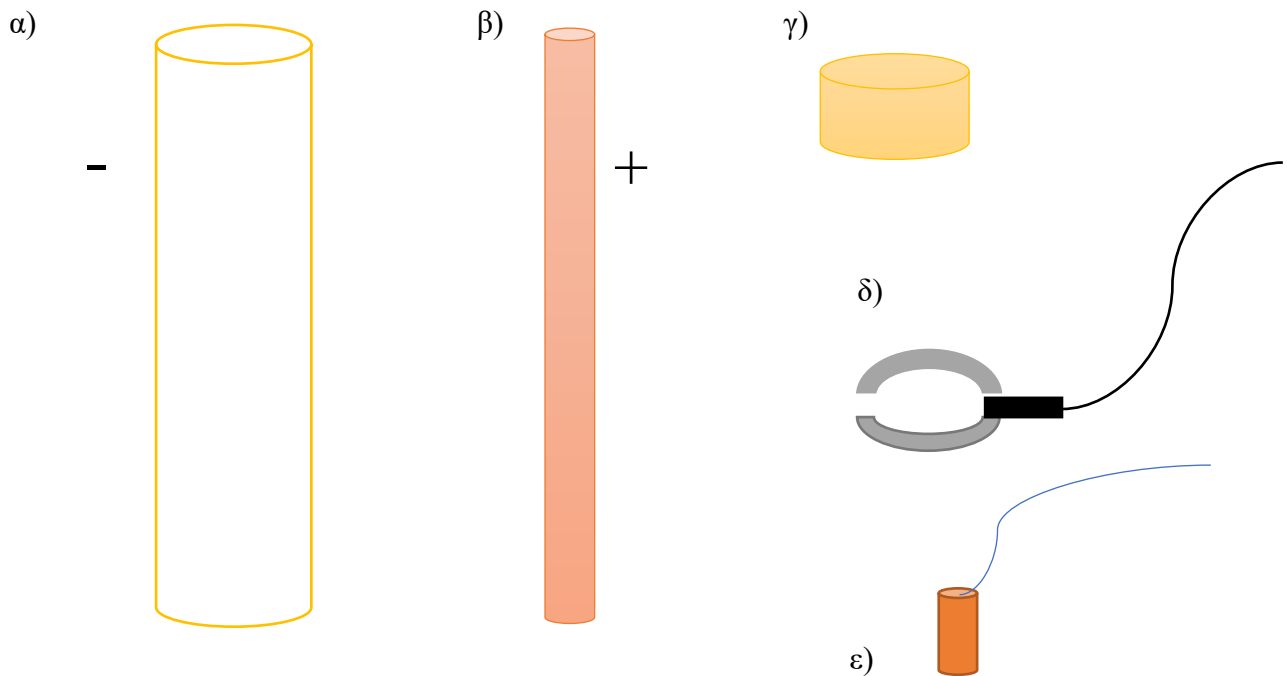
Το εξωτερικό μέρος, όπως φαίνεται παρακάτω στο σχήμα κατασκευάστηκε με σωλήνα χαλκού ύψους 100cm, διαμέτρου 30mm και πάχους 2mm. Αν και αρχικά προμηθευτήκαμε, από μαγαζί με υδραυλικά είδη, σωλήνα 150cm θεωρήσαμε ότι το ιδανικό μέγεθος κατασκευής ήταν το 1m έτσι ώστε να υπάρχει επαρκής χωρητικότητα για την διεξαγωγή του πειράματος. Χρησιμοποιήθηκε τροχός έτσι ώστε να κοπεί η σωλήνα στο επιθυμητό ύψος, ενώ στη συνέχεια λειάνθηκε το σημείο κοπής με υαλόχαρτα διαφόρων μεγεθών. Στη μια άκρη του σωλήνα δημιουργήθηκαν ραβδώσεις για βιδωτό πώμα. Έτσι πωματίστηκε αεροστεγώς από την μια πλευρά έτσι ώστε να μην υπάρχουν διαρροές κατά την διαδικασία. Περίπου στη μέση της κατασκευής προστέθηκε ανοξείδωτο δαχτυλίδι για να προσαρμοστεί ο υποδοχέας από το αρνητικά φορτισμένο καλώδιο της γεννήτριας όπως φαίνεται παρακάτω στο σχήμα. Το θετικά φορτισμένο καλώδιο τοποθετήθηκε με τον ίδιο τρόπο στο μικρότερης διαμέτρου, κύλινδρο σωλήνα χαλκού 10mm και ύψους 150cm. Το πάνω μέρος της σωλήνας δεν κλείστηκε αεροστεγώς αλλά τοποθετήθηκε ορθογώνιο κομμάτι καουτσούκ που έκλεινε ελαφρά την κατασκευή. Αφού τελείωσε η κατασκευή έγινε πλύση με ακετόνη για απολύμανση και έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τρόφιμα. Τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της κυψελίδας ήταν: τροχός, τρυπάνι, γυαλόχαρτο.

Αντοχή του ηλεκτρικού πεδίου  $E_s$  υπολογίζεται ως  $E_s = V/d$ , όπου  $E$  είναι η εφαρμοζόμενη τάση στο κύτταρο και  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ του αρνητικού ηλεκτροδίου και του χάλκινου κυλίνδρου.

Εικόνα 7 Διάταξη της  $Ref$  στο εργαστήριο



Θάλαμος επεξεργασίας δείγματος-κυψελίδα  
Α Σωλήνας χαλκού ύψος 100cm φορτισμένο με αρνητικό ηλεκτρόδιο  
Β Σωλήνας ανοξειδωτός με θετικό ηλεκτρόδιο  
Γ Τεφλον πάμα  
Δ ανοξειδωτός κρίκος με βάση για καλώδιο αρνητικά φορτισμένο  
Ε πάμα κόκκινο με καλώδιο θετικά φορτισμένο



#### 4.4 Πειραματική πορεία

Για την διεξαγωγή το πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 18 gr από ακατέργαστα ξυλάκια βελανιδιάς και καβουρδίστηκαν με την χρήση φλόγιστρου έως ότου πάρουν το επιθυμητό χρώμα. Με αυτό τον τρόπο ενισχύθηκε το αρωματικό προφίλ από τα ξυλάκια και κατ' επέκταση βοήθησε την διαδικασία παλαίωσης του τσίπουρου. Στη συνέχεια σε δυο γυάλινα δοχεία χωρητικότητας 2L προστέθηκαν 1,5L τσίπουρο σε κάθε ένα από αυτά, (εικόνα 6 ). Σημαντικό κριτήριο για τα γυάλινα δοχεία ήταν να σφραγίζουν αεροστεγώς. Από το τσίπουρο που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα, πάρθηκαν για ανάλυση 100ml χωρίς να έχουν υποστεί επεξεργασία και ονομάστηκε τυφλό δείγμα ή μάρτυρας. Για την παλαίωση του τσίπουρο υπολογίστηκαν ότι χρειάζονται 6gr/L στο πείραμα αυτό και αρά προστέθηκαν 9gr σε κάθε γυάλινο βάζο.

Στο ένα από τα δυο δείγματα έγινε η χρήση της PEF, δηλαδή μεταφέρθηκε το δείγμα 1,5L μαζί με τα ξυλάκια που είχαν ζυγιστεί και καβουρδιστεί στην κυψελίδα της Pef (εικόνα 7). Στο μεταλλικό δαχτυλίδι που είχε προστεθεί στην κυψελίδα, προσαρμόστηκε το αρνητικά φορτισμένο καλώδιο (μαύρο χρώμα). Ενώ, στον ψηλότερο και μικρότερης διαμέτρου σωλήνα τοποθετήθηκε το θετικά φορτισμένο καλώδιο. Τα δύο καλώδια συνδέθηκαν με το IGBT (INSULATED GATE BIPOlar TRANSISTOR) έτσι ώστε να εναλλάσσεται η τάση του ρεύματος. Η pef ρυθμίστηκε να παραξει τάση 1000V η οποία εφαρμόστηκε και στην κυψελίδα που είχε το δείγμα, για 30 λεπτά. Το δείγμα δεν υπέστη θερμική επεξεργασία, έτσι όταν η διαδικασία τελείωσε το δείγμα αφαιρέθηκε άμεσα από τον θάλαμο επεξεργασίας και μεταφέρθηκε σε γυάλινο δοχείο.

Τα δείγματα παρέμειναν σε σκιερό μέρος καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, προκειμένου να μην έρχεται σε επαφή με το φως για την αποφυγή της αλλοίωσης του δείγματος και κατά συνέπεια των αποτελεσμάτων.

Οι μετρήσεις που λήφθηκαν με σκοπό την ταυτοποίησή των ουσιών που εκχυλίστηκαν και με τους δυο τρόπους, ήταν μετά από 24 ώρες, μετά από μία εβδομάδα και μετά από δυο εβδομάδες. Σε κάθε μέτρηση ήταν σημαντικό να υπολογιστούν τα ml του τσίπουρου και να αφαιρεθούν τα αντίστοιχα γραμμάρια σε ξυλάκια (περίπου 0,63 gr) από τα συνολικά των δειγμάτων για την αποφυγή σφαλμάτων.

Παρακάτω στα πινακάκια αναφέρονται όλα τα όργανα σκευη και υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή του πειράματος.

#### **ΟΡΓΑΝΑ**

- Αναλυτικός ζυγός
- Μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαντική πλάκα
- Φούρνος αποστείρωσης
- Φυγόκεντρο
- Απαγωγός
- Αλκοολόμετρο
- Αέριος χρωματογράφος GC/MS

*Πίνακας 3 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν*

## ΣΚΕΥΗ

- Μεταλλικός δακτύλιος στήριξης
- Απιοειδή φιάλη με πώμα
- Χωνί διήθησης, χάρτινος ηθμός
- Στήλη Vigreux
- Υδατόλουτρο
- Πουάρ για πιπέτα
- Μικροπιπέτα των 10 μl
- Φιαλίδια
- Μαγνήτης ανάδευσης
- 2 Γυάλινα δοχεία με καπάκι
- Ποτηράκια ζέσεως των 250 ml
- Σιφόνι των 25 ml
- Falcon των 50 ml
- Υδροβολέας
- Ποτηράκια ζέσεως 50 ml
- Διαχωριστική χοάνη

Πίνακας 5 Σκεύη εργαστηρίου

## ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- πεντάνιο
- Διαιθυλεθέρας
- Άνυδρο θειικό νάτριο
- 3-οκτανόλη

Πίνακας 4

Αντιδραστήρια για την διεξαγωγή της εκχύλισης

### 4.4.1 Προετοιμασία δειγμάτων εκχύλισης

Το πείραμα συνέχισε, με την απομόνωση των αρωματικών ενώσεων του τσίπουρου με τη μέθοδο της εκχύλισης υγρού - υγρού και στην πορεία αναλυθήκαν στον αέριο χρωματογράφο του εργαστηρίου στη συνέχεια την ανάλυση αυτών με τον αέριο χρωματογράφο GCMS.

Η εκχύλιση υγρού-υγρού είναι μία τεχνική της οργανικής χημείας όπου στοχεύει στην απομόνωση μιας ουσίας από το διάλυμα της και βασίζεται στη διαφορετική κατανομή της ουσίας μεταξύ δυο φάσεων που δεν αναμειγνύονται. Συνήθως η μία φάση είναι υδατική ενώ η άλλη είναι ένας οργανικός διαλύτης. Για να πραγματοποιηθεί η εκχύλιση χρησιμοποιήθηκε διαχωριστική χοάνη. Μια απιοειδής φιάλη, δηλαδή της οποίας η άκρη περιλαμβάνει ένα στενό γυάλινο σωλήνα με στρόφιγγα για την εκτόνωση των ατμών που δημιουργούνται στον οργανικού διαλύτη και την απορροή του στη συνέχεια. Το τελικό προϊόν, συλλεγεται υστερα

από συμπύκνωση δείγματός σε υδατόλουτρο με στήλες vigeaux όπου και το τελικό προϊόν είναι περίπου 1ml. Σημαντικό σφάλμα και εμπόδιο στην συμπύκνωση αποτελεί η μεγάλη περιεκτικότητά του τσίπουρου σε αλκοόλ και γι' αυτό χρειάζεται αραίωση Έτσι ύστερα από υπολογισμούς διαπιστώθηκε, ότι στο συγκεκριμένο πείραμα ότι στο εκάστοτε δείγμα θα πρέπει να γίνεται αραίωση έως τους 13 βαθμούς αλκοόλ.

Δηλαδή, στο δείγμα, των 100 ml προς ανάλυση θα χρειαστούν 27 ml τσίπουρου και θα αραιώσουμε με 75 ml νερού για να φτάσουμε την επιθυμητή συγκέντρωση.

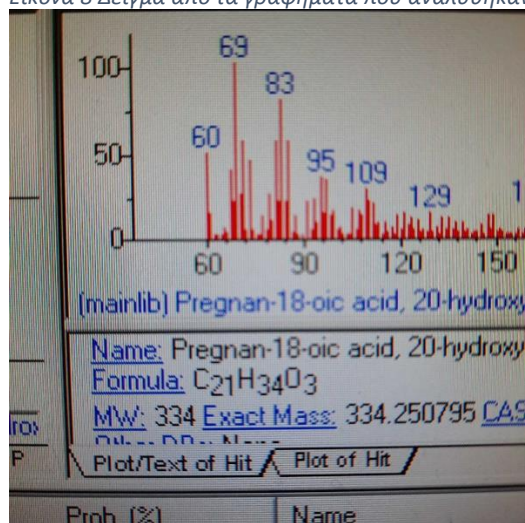
- Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 250 ml τοποθετούνται 50 ml τσίπουρο + 50 ml οργανικός διαλύτης ( 25 ml πεντάνιο + 25 ml διαιθυλεθέρας ).
- Το διάλυμα αναδεύεται για 10 λεπτά με μαγνητάκι που τοποθετήθηκε στο ποτήρι ζέσεως. Η δύνη ρυθμίστηκε σε ταχύτητα που δεν επιτρέπει την απώλεια δείγματος.
- Έπειτα το μείγμα μοιράζεται σε δυο falcon των 50ML και ζυγίζονται ξεχωριστά.
- Τα falcon τοποθετούνται στη φυγόκεντρο αντικριστά για σωστή κατανομή του βάρους. Το μηχάνημα ρυθμίστηκε στις 3500 στροφές για 10 λεπτά.
- Με σιφόνι των 20ML συλλέγεται η υδατική φάση, δηλαδή το υποκείμενο μέρος, στο αρχικό ποτήρι ζέσεως που χρησιμοποιήθηκε για την ανάδευση για την επανάληψη της διαδικασίας. Η επανάληψη της διαδικασίας στην υδατική φάση γίνεται με σκοπό τη περισυλλογή τυχόν περισευούμενης χρήσιμης ουσίας που δεν κατάφερε να αποδεσμευτεί στην πρώτη εκχύλιση. Η οργανική ουσία συλλέγεται ξεχωριστά σε ένα μικρότερο ποτήρι ζέσεως.
- Η οργανική ουσία απομονώνεται μετά την επανάληψη της παραπάνω διαδικασίας και μεταφέρεται σε κωνική χοάνη, με ποσοτική μεταφορά. Ακολουθεί προσεκτική εκτόνωση σε καλά αεριζόμενο χώρο. Μετά την παραμονή του δείγματος απομακρύνεται η υδατική φάση και η τελική οργανική φάση συλλέγεται σε ένα ποτήρι ζέσεως.
- Στο καθαρό ποτήρι ζέσεως που περιέχει την οργανική φάση προστίθεται άνυδρο θειικό νάτριο, για την απορρόφηση της περίσσειας υγρασίας και αναδεύεται για λίγα δευτερόλεπτα στο μαγνητικό αναδευτήρα με μαγνητάκι..
- Το μείγμα μεταφέρεται προσεκτικά σε απειωδη φιάλη με χρήση διηθητικού χαρτιού. Δεν απομακρύνεται το μαγνητακι νωρίτερα καθώς υπάρχει κίνδυνος να παρασυρθεί η στερεή ουσία. Οι φυαλες ζυγίζονται πριν από κάθε διαδικασία και το βάρος τους καταγράφεται.
- Στην απειωδή φιάλη προστίθενται 10 μl 3 οκτανολη με την χρήση μικροπιπετας.

- Η παραπάνω φυάλη πωματίζεται ερμητικά με την στήλη, τοποθετείται σε υδατόλουρο και έπειτα στον απαγωγό όπου απομακρύνονται με ασφάλεια οι ατμοί του οργανικού διαλύματος. Σκοπός της διαδικασίας είναι η συμπύκνωση της οργανικής ουσίας εκτιμώμενος χρόνος είναι περίπου 1 με 2 ώρες. Στο τέλος της διαδικασίας παραμένει στην φιάλη περίπου 1 ml το οποίο μεταφέρεται σε μικρό φιαλίδιο.
- Τα φιαλίδια ζυγίζονται χωριστά πριν εισαχθεί σε αυτά το δείγμα προς ανάλυση και φυλάσσονται σε περιβάλλον  $-4^{\circ}\text{C}$  έτσι ώστε να διατηρηθούν αναλλοίωτα.

#### 4.6 Καταγραφή και Επεξεργασία αποτελεσμάτων.

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε μέσα από το πρόγραμμα Microsoft excel, για να υπολογίσουμε τους μέσους όρους και τις τυπικές αποκλίσεις που βρήκαμε. Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων, δηλαδή η ποσοτικοποίηση, έγινε με εσωτερικό πρότυπο της 3-οκτανόλης, όπου η συγκέντρωσή της βρέθηκε μέσω του τύπου αραιώσης  $C1 \cdot V1 = C2 \cdot V2$ . Η αρχική συγκέντρωση του εσωτερικού πρότυπου ήταν 2.500 ppm.

Εικόνα 8 Δείγμα από τα γραφήματα που αναλύθηκαν με την χρήση GCMS



Με βάση τις κορυφές του διαγράμματος που παρουσιάζοταν σε κάθε φάσμα διακρίναμε τις ουσίες και από αυτές επιλέξαμε σε ποιές θα θέλαμε να αφοσιωθούμε και να αναλύσουμε.



## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΙΝΑΚΑΚΙΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Στο πείραμα, χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παλαίωση θραύσματα από ξύλο βελανιδιάς, τα οποία αποτελούνται κυρίως από τρία μεγάλα αδιάλυτα πολυμερή όπως η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Επίσης, περιέχονται και ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους όπως πτητικά και μη πτητικά οξέα, σάκχαρα, στεροειδή, τερπένια, πτητικές φαινόλες και λακτόνες που μπορούν να εκχυλιστούν σε υδροαλκοολικά διαλύματα. Μέσα από μελέτες τα οσφρητικά χαρακτηριστικά στο κρασί που οφείλονται στο ξύλο της βελανιδιάς επηρεάζονται κυρίως από τις ενώσεις φουρφουράλη, γουαϊακόλη, λακτόνη ούισκι, ευγενόλη, βανιλίνη και συριγγαλδεΐδη.

- Πιο συγκεκριμένα, η φουρφουράλη (2-φουρανκαρβοξαλδεΐδη) προέρχεται από την αποικοδόμηση μονοσακχαριτών που παράγονται από μερική υδρόλυση της ημικυτταρίνης. Συμβάλλει στον χαρακτήρα των αποξηραμένων φρούτων, και συγκεκριμένα σε αυτό των καμένων αμυγδάλων.

- Το Guaiacol (ο-μεθοξυφαινόλη) παράγεται από τη διάσπαση της λιγνίνης κατά το ψήσιμο ξύλου και είναι υπεύθυνη για την αίσθηση Καμμένου.

- Η Λακτόνη δρυός (cis και trans ισομερή της β-μεθυλ-κοκταλακτόνης), η οποία αναφέρεται συχνά ως λακτόνη ούισκι, προέρχεται από λιπίδια δρυός και επηρεάζει άμεσα τον χαρακτήρα του κρασιού (Mosedale et al., 1999). Η λακτόνη αποδίδει κυρίως έναν ξυλώδη χαρακτήρα και χαρακτήρα καρύδας.

- Ευγενόλη (2-μεθοξυ-4-(2-προπενυλ) φαινόλη), μια πτητική φαινόλη, παράγεται από τη διάσπαση της λιγνίνης κατά τη διάρκεια του φρυγανίσματος του ξύλου και συμβάλλει στον χαρακτήρα των μπαχαρικών, του γαρίφαλου και του καπνού.

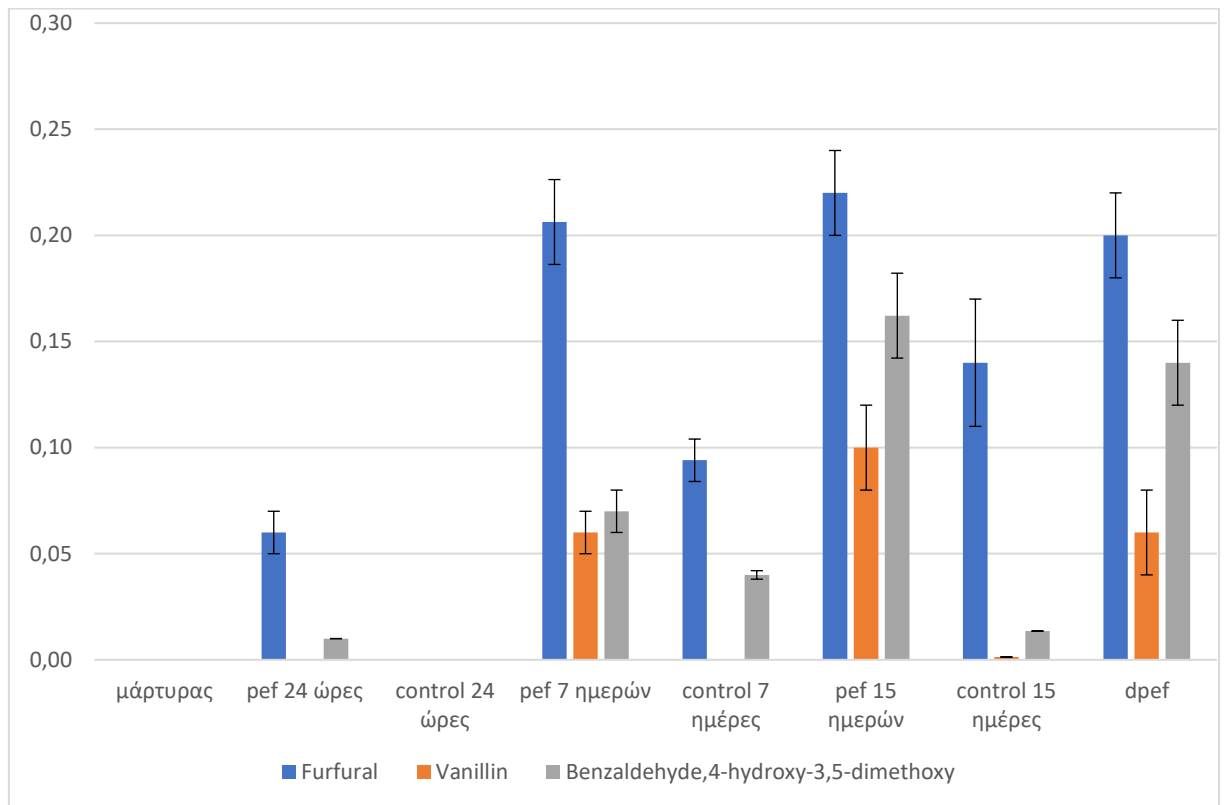
- Η βανιλίνη (4-υδροξυ-3-μεθοξυβενζαλδεΐδη) προέρχεται από την αποικοδόμηση της λιγνίνης και μπορεί να είναι συνθετικό, που παράγεται από ευγενόλη ή γουαϊακόλη. Επηρεάζει το άρωμα άμεσα και ευχάριστα αποδίδοντας έναν χαρακτήρα βανίλιας.

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

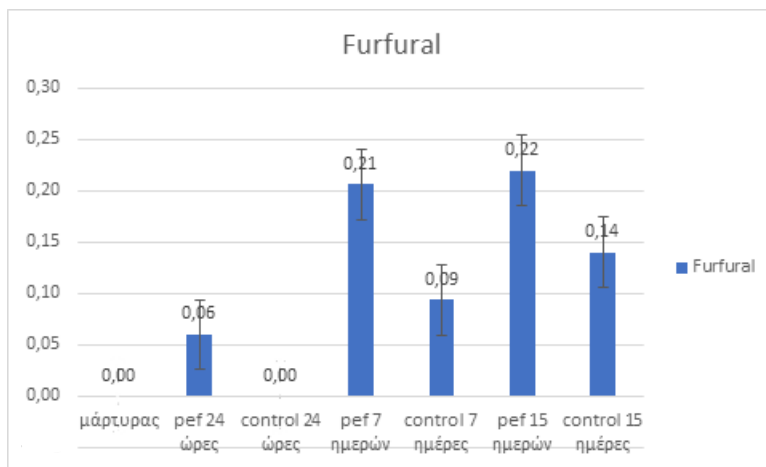
Ο στόχος της εργασίας αυτής είναι να ποσοτικοποιήσει τις αρωματικές ενώσεις που απελευθερώθηκαν από τα ξυλάκια κατά την εκχύλιση τους στο τσίπουρο με χρήση PEF και χωρίς. Στο παρακάτω πίνακάκι φαίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που βρέθηκαν:

	μάρτυρας	pef 24 ώρες	control 24 ώρες	pef 7 ημερών	control 7 ημέρες	pef 15 ημερών	control 15 ημέρες
Furfural	0,00	0,06	0,00	0,21	0,09	0,22	0,14
Vanillin	0,00	0	0,00	0,06	0,00	0,10	0,00
Benzaldehyde,4-hydroxy-3,5-dimethoxy	0,00	0,01	0,00	0,07	0,04	0,16	0,01
Furfural std	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,03
Vanillin std	0,00	0	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00
Benzaldehyde,4-hydroxy-3,5-dimethoxy std	0,00	0	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00

Πίνακας 6 Αναλύσεις και τιμές των τριών κύριων ουσιών που βρέθηκαν στα δείγματα του πειράματος.

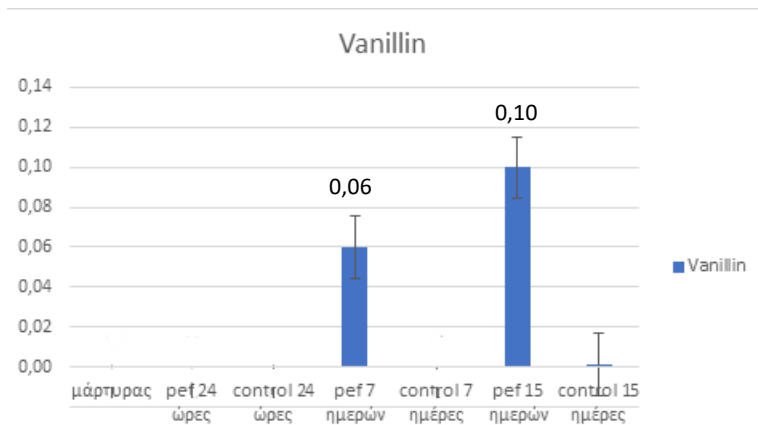


Γράφημα 1 Όλες οι ουσίες με βάση τον πίνακα 6



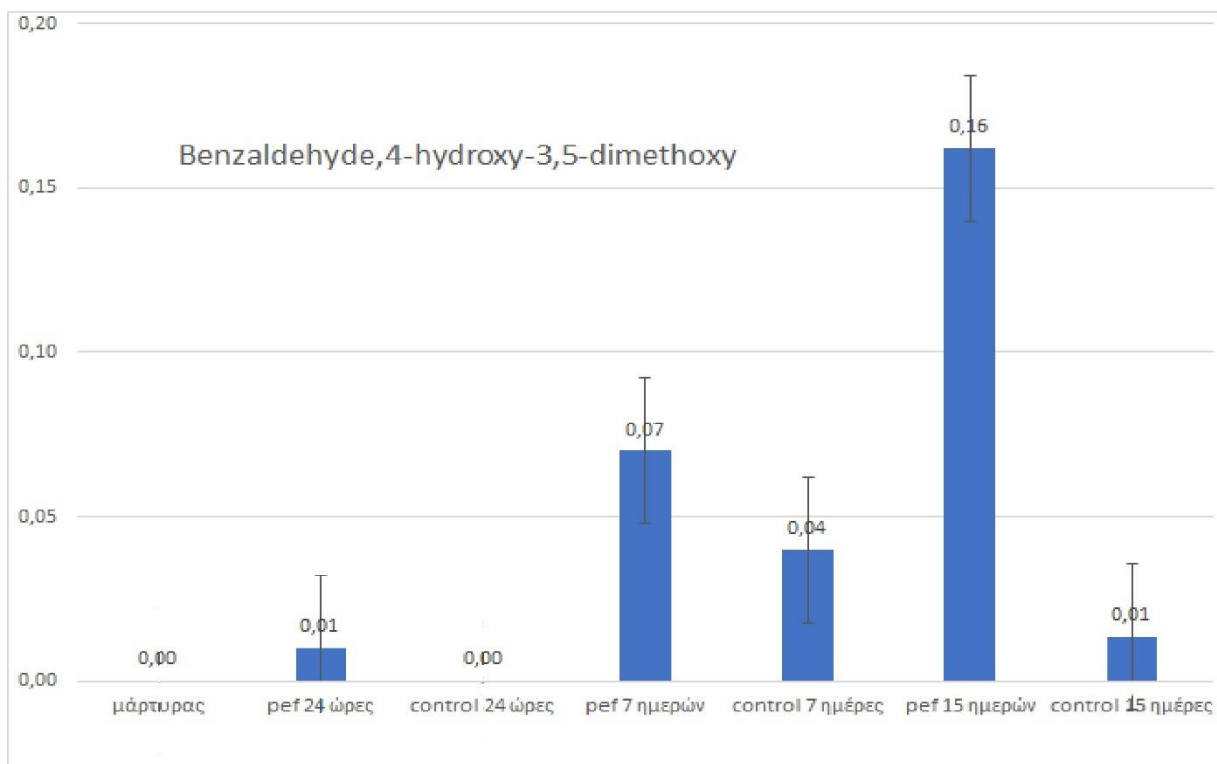
Γράφημα 2 Η ουσία φουρφουράλη κατά την διάρκεια του πειράματος

Η φουρφουράλη ως ουσία προερχόμενη από την παλαίωση, είχε αρκετά ενδιαφέρουσα ανοδική πορεία και ήταν αρκετά ευδιάκριτη στα γραφήματα ανάλυσης. Φαίνεται ότι η διαδικασία της PEF επίσπευσε αρκετά την διαδικασία εκχύλισης της ουσίας στο απόσταγμα και αυτό φαίνεται μάλιστα από τις πρώτες 24 ώρες. Η ουσία αυξήθηκε αρκετά και τις 7 μέρες. Ωστόσο, τα δείγματα της pef των 7 και των 15 ημερών δεν έχουν σημαντική στατιστική διαφορά αφού το  $p$  είναι μικρότερη από 0.05. Το δείγμα control παρόλο που είχαν την ίδια ποσότητα ξύλου, η ουσία εμφανίστηκε μετά από 7 μέρες, και αυξήθηκε λίγο και στις 15 μέρες. Εμφανές όμως είναι ότι η pef παρουσιάζει πιο γρήγορη και ποσοτική απόδοση.



Γράφημα 3 Βανιλίνη σε διάστημα 15 ημερών του πειράματος

Η καμπύλη της βανιλίνης ήταν αρκετά δύσκολη στον εντοπισμό της αλλά ταυτοποιήθηκε σε σημαντική ποσότητα στο δείγμα της PEF των 7 ημερών αλλά και των 15. Βοήθησε αρκετά στην πολυπλοκότητα του χαρακτήρα του παλαιωμένου, πλέον τσίπουρου τόσο αρωματικά όσο και γευστικά. Πιθανό είναι ότι η παραδοσιακή μέθοδος να χρειάζεται περισσότερο χρόνο εκχύλισης.



Γράφημα 4 Η ουσία της Σύριγγαλδεΐδης

Η Σύριγγαλδεΐδη (υδροξυ-3,4-διμεθοξυβενζαλδεΐδη) ήταν από τις ουσίες που εντοπιστήκαν σχεδόν σε όλο το διάστημα το 15 ημερών που διεξήχθη το πείραμα. Ωστόσο και σε αυτή την ουσία το τσίπουρο με την μέθοδο της pef εμφανίστηκε μεγαλύτερη ποσότητα η

οποία μάλιστα ξεκίνησε από τις πρώτες ώρες της διαδικασίας. Η ουσία εμφανίστηκε στην παραδοσιακή μέθοδο στις 7 μέρες παλαίωσης.

Συμπερασματικά τα ξυλάκια βελανιδιάς αποτέλεσαν θετικό εγχείρημα καθώς, είχε ως πλεονέκτημα επιπλέον διαθέσιμης γεύσης και αρώματος εξαιτίας της αξιοποίησης όλης της επιφάνειας του με αποτέλεσμα αυξημένο ποσοστό αρωματικών ενώσεων. Σε αντίθετη περίπτωση η χρήση των βαρελιών θα μας προσέφερε μόνο το 40% της επιφάνειας του που χρησιμοποιείται με την χρήση βαρελιών.

## 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με σκοπό την απομόνωση των αρωματικών ενώσεων σε τσίπουρο Τυρνάβου διπλής απόσταξης, το οποίο υπεβλήθη σε παλαίωση με τη βοήθεια τεμαχίων βελανιδιάς που υπέστησαν καβούρδισμα με τη βοήθεια φλόγιστρου. Εφαρμόστηκαν δύο τρόποι παλαίωσης:

I. ο φυσικός τρόπος, όπου τα τεμάχια δρυός παρέμειναν εμβαπτισμένα στο τσίπουρο για δύο βδομάδες

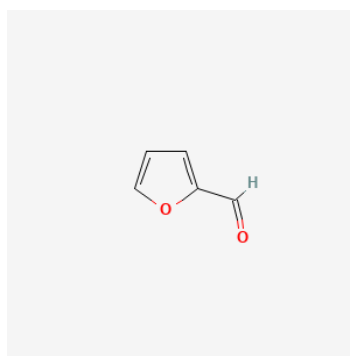
II. εφαρμογή παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων (PEF).

Μετά το πέρας της διαδικασίας παλαίωσης, οι αρωματικές ενώσεις των αποσταγμάτων απομονώθηκαν με εκχύλιση οργανικό διαλύτη πεντάνιο και διαιθυλαιθέρα σε αναλογία 1:1. Στα εκχυλίσματα πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των αρωματικών ενώσεων των δειγμάτων με τη βοήθεια αέριας χρωματογραφίας.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις δειγματοληψίες, στις 24 ώρες, στις 7 ημέρες και στις 15 ημέρες, όπου και έληξε η πειραματική διαδικασία.

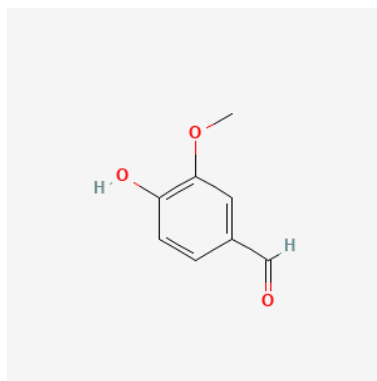
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας, οι κυριότερες ενώσεις που απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν από το τσίπουρο ήταν η φουρφουράλη (furfural), η βανιλίνη (vanillin) και η 4-υδροξυ-3,5-διμεθοξυ-βενζαλδεΐδη (benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy).

Οι συντακτικοί τύποι των συγκεκριμένων ενώσεων διακρίνονται στις παρακάτω εικόνες.



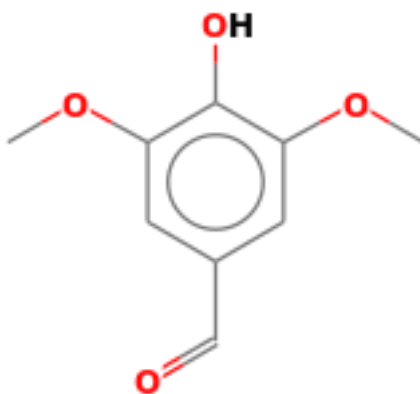
Εικόνα 9 ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>OCHO

Πηγή: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7362>



Εικόνα 10 ΒΑΝΙΛΛΙΝΗ C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>

Πηγή: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Vanillin#section=2D-Structure>



Εικόνα 11 4-υδροξυ-3,5-διμεθοξυ-βενζαλδευδη

Πηγή: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C134963&Mask=80>

Παρατηρείται:

- Η φουρφουράλη αυξήθηκε σημαντικά στο χρονικό διάστημα μεταξύ 1<sup>ης</sup> (0,06) και 7<sup>ης</sup> (0,21) ημέρας. Την χρονική περίοδο 7<sup>ης</sup> και 15<sup>ης</sup> (0,22) ημέρας διατηρήθηκε σχεδόν σταθερή.
- Η βανιλίνη αυξήθηκε σταδιακά κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παλαίωσης. Από 0,01 τις πρώτες 24 ώρες ανήλθε σε 0,06 κατά τη διάρκεια της πρώτης βδομάδας και στα 0,10 κατά τη διάρκεια της δεύτερης βδομάδας.
- Η 4-υδροξυ-3,5-διμεθοξυ-βενζαλδεΰδη αυξήθηκε σταδιακά κατά τη διάρκεια παλαίωσης. Όπως και η βανιλίνη, από 0,01 τις πρώτες 24 ώρες ανέβηκε σε 0,07 κατά τη διάρκεια της πρώτης βδομάδας και στα 0,16 κατά τη διάρκεια της δεύτερης βδομάδας. Όλες οι τιμές των δειγμάτων είναι στατιστικά απαραίτητες.

Η φουρφουράλη εξάγεται από το ξύλο δρυός με ταχείς ρυθμούς, ενώ οι δύο άλλες ενώσεις πιο αργά. Τέλος για οικονομικούς λόγους για την εκχύλιση της φουρφουράλης δεν χρειάζεται 15 μέρες, καθώς απ ότι διαπιστώθηκε η στατιστική τους διαφορά των δυο δειγμάτων τις pef, δεν είχαν διαφορά.

## **6.1 Μειονεκτήματα πειραματικής διαδικασίας**

Η παρούσα πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε δύο δείγματα τσίπουρου με τεμάχια ξύλου δρυός. Θα ήταν χρήσιμη η σύγκριση με ένα ακόμη δείγμα όπου θα είχε παλαιώσει σε βαρέλι ώστε με ασφάλεια να μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι τα μικρότερα τεμάχια, άρα η μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής δείγματος και ξύλου οδηγεί σε καλύτερη εκχύλιση ουσιών.

Επίσης, οι συνθήκες παλαίωσης ήταν συγκεκριμένες και δεν έγιναν προσπάθειες βελτιστοποίησης της διαδικασίας. Θα μπορούσε να ελεγχθεί η εκχύλιση σε διαφορετικές θερμοκρασίες ή διαφορετικές τάσεις κατά την εφαρμογή των PEF ή ακόμη και η διαδικασία να είχε παραταθεί χρονικά.

## **6.2 Μελλοντικές προοπτικές**

Θα ήταν χρήσιμο να επαναληφθεί η πειραματική πορεία και να γίνουν προσπάθειες βελτιστοποίησης των συνθηκών εκχύλισης, καθώς και να αναλυθούν παράμετροι που επηρεάζουν την παλαίωση.

Επιπλέον, η διαδικασία θα μπορούσε να συμπεριλάβει και μία οργανοληπτική δοκιμή, ώστε να ελεγχθεί η αποδοχή του τσίπουρου που υπέστη τεχνίτη παλαίωση από τον καταναλωτή ακόμα και σε σύγκριση με την παραδοσιακή μέθοδο.

## Βιβλιογραφία

• **ΑΑΔΕ** (Ανεξάρτητη Αρχή Δημοσίων Εσόδων). Γεωγραφικές ενδείξεις αλκοολούχων ποτών. Διαθέσιμο διαδικτυακά [21/04/2023]: <https://www.aade.gr/epiheiriseis/ypiresies-genikoy-himeioy-toy-kratoys-ghk/aithyliko-alkooli-kai-pota-me-alkooli/alkooloyha-pota/himeio/geografikes>

• **ΑΑΔΕ** (Ανεξάρτητη Αρχή Δημοσίων Εσόδων). Τεχνικοί φάκελοι γεωγραφικών ενδείξεων αλκοολούχων ποτών. Διαθέσιμο διαδικτυακά [21/04/2023]: <https://www.aade.gr/epiheiriseis/ypiresies-genikoy-himeioy-toy-kratoys-ghk/aithyliko-alkooli-kai-pota-me-alkooli/alkooloyha-pota/himeio/tehniko>

• **Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 110/2008** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 15<sup>ης</sup> Ιανουαρίου 2008 σχετικά με τον ορισμό, την περιγραφή, την παρουσίαση, την επισήμανση και την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων των αλκοολούχων ποτών και την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 1576/89 του Συμβουλίου (ΕΕ L 39 της 13.2. 2008. σ.16). EL 08.06.2019. Διαθέσιμο διαδικτυακά [21/04/2023]: [https://www.aade.gr/sites/default/files/2020-03/AI%20%20KAN%20EK%20110\\_2008\\_ENOI%2008\\_06\\_2019\\_0.pdf](https://www.aade.gr/sites/default/files/2020-03/AI%20%20KAN%20EK%20110_2008_ENOI%2008_06_2019_0.pdf)

• **Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 2019/787** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 17<sup>ης</sup> Απριλίου 2019 για τον ορισμό, την περιγραφή, την παρουσίαση και την επισήμανση των αλκοολούχων ποτών, τη χρήση των ονομασιώντων αλκοολούχων ποτών στην παρουσίαση και επισήμανση άλλων τροφίμων, την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων για τα αλκοολούχα ποτά, τη χρήση της αιθυλικής αλκοόλης και των προϊόντων απόσταξης γεωργικής προέλευσης σε ποτά με αλκοόλη, και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 110/2008 (ΕΕ L 130 της 17.5.2019. σ.1). EL 15.08.2022. Διαθέσιμο διαδικτυακά [21/04/2023]: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02019R0787-20220815>

•

• **Τεχνικός Φάκελος** για την Γεωγραφική ένδειξη «Τσίπουρο Μακεδονίας» (τροποποιημένος). (2/12/2016). (2016α) Διαθέσιμο διαδικτυακά [21/04/2023]: [https://www.aade.gr/sites/default/files/2020-03/TΦ%2011B%20tropfoldtsipmac\\_2\\_12\\_16.pdf](https://www.aade.gr/sites/default/files/2020-03/TΦ%2011B%20tropfoldtsipmac_2_12_16.pdf)



• **Τεχνικός Φάκελος** για την Γεωγραφική ένδειξη «Τσικουδιά Κρήτης» (τροποποιημένος). (30/12/2016). (2016β). Διαθέσιμο διαδικτυακά [21/04/2023]: <https://www.aade.gr/sites/default/files/2020-03/ΤΦ%2012Β%20tsikoudia.pdf>

• **Τεχνικός Φάκελος** για την Γεωγραφική ένδειξη «Τσίπουρο Θεσσαλίας» (τροποποιημένος). (27/01/2017). (2017α). Διαθέσιμο διαδικτυακά [21/04/2023]: [https://www.aade.gr/sites/default/files/2020-03/ΤΦ%2013Β%20Τροποροiimenos\\_texnikos\\_fakelos\\_tsipouro\\_thessalias\\_27-1-2017.pdf](https://www.aade.gr/sites/default/files/2020-03/ΤΦ%2013Β%20Τροποροiimenos_texnikos_fakelos_tsipouro_thessalias_27-1-2017.pdf)

• **Τεχνικός Φάκελος** για την Γεωγραφική ένδειξη «Τσίπουρο Τυρνάβου» (τροποποιημένος). (02/02 /2017). (2017β). Διαθέσιμο διαδικτυακά [21/04/2023]: [https://www.aade.gr/sites/default/files/2022-03/ΤΦ%2014Β%20Τροποροiimenos\\_technikos\\_fakelos\\_tsipouro\\_tyrnabou\\_2-2-2017.pdf](https://www.aade.gr/sites/default/files/2022-03/ΤΦ%2014Β%20Τροποροiimenos_technikos_fakelos_tsipouro_tyrnabou_2-2-2017.pdf)

• **Φ.Ε.Κ 1946/Β/31-8-2011, αρ.4 (Β)**. Αποφάσεις. Παραγωγή και διάθεση αλκοολούχων ποτών. Διαθέσιμο διαδικτυακά [21/04/2023]: [https://www.aade.gr/sites/default/files/2020-03/ΓΕ%20Ι%206\\_1%20ΤΣΙΚΟΥΔΙΑ%20ΦΕΚ1946Β2011.pdf](https://www.aade.gr/sites/default/files/2020-03/ΓΕ%20Ι%206_1%20ΤΣΙΚΟΥΔΙΑ%20ΦΕΚ1946Β2011.pdf)

- Athanasiadis, V., Lakka, A., Palaiogiannis, D., Pappas, V. M., Bozinou, E., Ntourtoglou, G., Makris, D. P., Dourtoglou, V. G., & Lalas, S. I. (2021). Pulsed electric field and salvia officinalis l. Leaves: A successful combination for the extraction of high value added compounds. *Foods*, 10(9). <https://doi.org/10.3390/foods10092014>
- Barbosa-Cánovas, G. V., & Altunakar, B. (2006). Pulsed Electric Fields Processing of Foods: An Overview. *Food Engineering Series*, 3–26. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-31122-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-31122-7_1)
- Barbosa-Cánovas, G. V., Góngora-Nieto, M. M., Pothakamury, U. R., & Swanson, B. G. (1999). Fundamentals of High-Intensity Pulsed Electric Fields (PEF). *Preservation of Foods with Pulsed Electric Fields*, 1–19. <https://doi.org/10.1016/B978-012078149-2/50002-7>
- Drosou, F., Yang, E., Marinea, M., Dourtoglou, E. G., Chatzilazarou, A., & Dourtoglou, V. G. (2017). An assessment of potential applications with pulsed electric field in wines. *BIO Web of Conferences*, 9, 02010. <https://doi.org/10.1051/BIOCONF/20170902010>
- Meglič, S. H., Miklavčič, D., & Vorobiev, E. (Eds.). (2021). *Pulsed Electric Fields in Biotechnology*. Frontiers Media SA. <https://doi.org/10.3389/978-2-88966-936-3>
- Ntourtoglou, G., Drosou, F., Chatzimitakos, T., Athanasiadis, V., Bozinou, E., Dourtoglou, V. G., Elhakem, A., Sami, R., Ashour, A. A., Shafie, A., & Lalas, S. I. (2022). Combination of Pulsed Electric Field and Ultrasound in the Extraction of Polyphenols and Volatile Compounds from Grape Stems. *Applied Sciences*, 12(12), 6219. <https://doi.org/10.3390/app12126219>

- Ntourtoglou, G., Drosou, F., Dourtoglou, V. G., Athanasiadis, V., Chatzimitakos, T., Bozinou, E., & Lalas, S. I. (2022). Hyphenated Extraction of Valuable Compounds from *Aesculus carnea*: Ultrasound Extraction with Pulsed Electric Field Pretreatment. *AgriEngineering*, 4(4), 847–854. <https://doi.org/10.3390/agriengineering4040054>
- Ntourtoglou, G., Tsapou, E. A., Drosou, F., Bozinou, E., Lalas, S., Tataridis, P., & Dourtoglou, V. (2020). Pulsed Electric Field Extraction of  $\alpha$  and  $\beta$ -Acids From Pellets of *Humulus lupulus* (Hop). *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00297>
- Ntourtoglou, G. V., Drosou, F., Enoch, Y., Tsapou, E. A., Bozinou, E., Athanasiadis, V., Chatzilazarou, A., Dourtoglou, E. G., Lalas, S. I., & Dourtoglou, V. G. (2021). Extraction of volatile aroma compounds from toasted oak wood using pulsed electric field. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(6). <https://doi.org/10.1111/jfpp.15577>
- Ohshima, T., Tamura, T., & Sato, M. (2007). Influence of pulsed electric field on various enzyme activities. *Journal of Electrostatics*, 65(3), 156–161. <https://doi.org/10.1016/J.ELSTAT.2006.07.005>
- Pappas, V. M., Lakka, A., Palaiogiannis, D., Bozinou, E., Ntourtoglou, G., Batra, G., Athanasiadis, V., Makris, D. P., Dourtoglou, V. G., & Lalas, S. I. (2021). Use of pulsed electric field as a low-temperature and high-performance “green” extraction technique for the recovery of high added value compounds from olive leaves. *Beverages*, 7(3). <https://doi.org/10.3390/beverages7030045>
- Pol, I. E., Mastwijk, H. C., Bartels, P. V., & Smid, E. J. (2000). Pulsed-electric field treatment enhances the bactericidal action of nisin against *Bacillus cereus*. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(1), 428–430. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.1.428-430.2000>
- Rubin, A. E., Levkov, K., Usta, O. B., Yarmush, M., & Golberg, A. (2019). IGBT-Based Pulsed Electric Fields Generator for Disinfection: Design and In Vitro Studies on *Pseudomonas aeruginosa*. *Annals of Biomedical Engineering*, 47(5), 1314–1325. <https://doi.org/10.1007/S10439-019-02225-0>
- Sitzmann, W., Vorobiev, E., & Lebovka, N. (2017). Pulsed electric fields for food industry: Historical overview. In *Handbook of Electroporation* (Vol. 4, pp. 2335–2354). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-32886-7\\_194](https://doi.org/10.1007/978-3-319-32886-7_194)
- Tsapou, E. A., Ntourtoglou, G., Drosou, F., Tataridis, P., Dourtoglou, T., Lalas, S., & Dourtoglou, V. (2020). In situ Creation of the Natural Phenolic Aromas of Beer: A Pulsed Electric Field Applied to Wort-Enriched Flax Seeds. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.583617>
- Tsapou, E. A., Ntourtoglou, G., Drosou, F., Tataridis, P., Lalas, S., & Dourtoglou, V. (2022). Pulsed electric field: A “green” extraction

technology for biomolecular products from glycerol with fermentation of non-Saccharomyces yeasts. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.964174>

- Tylewicz, U. (2020). How does pulsed electric field work? Pulsed Electric Fields to Obtain Healthier and Sustainable Food for Tomorrow, 3–21. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816402-0.00001-X>
-