



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ ΜΕ ΤΙΤΛΟ:
«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ
ΠΟΙΟΤΗΤΑ-ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΥΔΑΤΩΝ & ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ»
ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ-ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΘΕΜΑ:

**«Προσδιορισμός πτητικών ενώσεων σε
αποστάγματα με πιθανή τοξική δράση για
την ανθρώπινη υγεία στο Νομό Έβρου.»**

ΜΠΙΟΝΤΣΙΔΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ, του ΑΝΤΩΝΙΟΥ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, Τ.Ε.Ι ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

2018



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ ΜΕ ΤΙΤΛΟ:
«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ
ΠΟΙΟΤΗΤΑ-ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΥΔΑΤΩΝ & ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ»
ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ-ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΘΕΜΑ:

**«Προσδιορισμός πτητικών ενώσεων σε
αποστάγματα με πιθανή τοξική δράση για
την ανθρώπινη υγεία στο Νομό Έβρου.»**

ΜΠΙΟΝΤΣΙΔΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ, του ΑΝΤΩΝΙΟΥ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, Τ.Ε.Ι ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

2018

2

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΜΠΕΖΙΡΤΖΟΓΛΟΥ ΕΥΓΕΝΙΑ

ΠΛΕΣΣΑΣ ΣΤΑΥΡΟΣ

ΧΑΤΖΗΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΟΥ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Είκοσι δείγματα αποστάγματος, γνωστό ως τσίπουρο, τα όποια παράχθηκαν από διάφορους τοπικούς παραγωγούς συλλέχθηκαν από την περιοχή του Έβρου. Τα δείγματα προορίζονταν για ιδιωτική κατανάλωση και αναλύθηκαν όσον αφορά κυρίως κύριες πτητικές ενώσεις όπως ακεταλδεΰδη, οξικός αιθυλεστέρας, μεθανόλη, 1-προπανόλη, 2-μεθυλ-1-προπανόλη, αμυλικές αλκοόλες, γαλακτικό αιθυλεστέρα, 1-εξανόλη, φουρφουράλη και 2-φαινυλ αιθανόλη μέσω GC (αέριας χρωματογραφίας) και GC-MS (αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρία μάζας) ανάλυσης. Το κύριο αποτέλεσμα αυτής της ερευνητικής προσπάθειας ήταν να αξιολογηθεί η ασφάλεια των προϊόντων, καθώς ορισμένες από τις προαναφερθείσες ενώσεις θεωρούνται τοξικές σε συγκεκριμένα επίπεδα συγκεντρώσεων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπήρχαν δείγματα από σπιτικό τσίπουρο που θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία, αφού η μεθανόλη και οι ανώτερες αλκοόλες ανιχνεύθηκαν σε υψηλότερες ανιχνευμένες από τα αποδεκτά νομικά όρια. Επιπλέον, υψηλότερες συγκεντρώσεις ορισμένων άλλων ενώσεων όπως ο οξικός αιθυλεστέρας και η 1-προπανόλη σε μερικά δείγματα δείχνουν βακτηριακή αλλοίωση.

ABSTRACT

Twenty strong distilled spirit samples well known as tsipouro produced from different local producers were collected from Evros region. The samples were homemade and were analyzed regarding mainly principal volatile compounds such as acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, amyl alcohols, ethyl lactate, 1-hexanol, furfural and 2-phenyl ethanol through GC (gas chromatography) and GC-MS (gas chromatography- mass spectrometry) analysis. The main outcome from this research effort was to evaluate the safety of the products since some of the aforementioned compounds are considered as toxic in specific concentrations levels. The results showed that there were samples of homemade tsipouro that could be considered as hazard for human health since the methanol and higher alcohols were higher detected above the acceptable legal limits. In addition, higher concentrations of some other compounds such as ethyl acetate and 1- propanol that were detected in some samples indicate bacterial spoilage.

Περιεχόμενα

| | |
|---|------------|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 4 |
| ABSTRACT | 5 |
| ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ | 8 |
| ΠΙΝΑΚΕΣ | 9 |
| ΕΙΚΟΝΕΣ | 11 |
| ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ- ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ | 12 |
| Διάγραμμα 1. Ταξινόμηση των αποσταγμάτων με κριτήριο το είδος της αλκοόλης και την προέλευση της πρώτης ύλης..... | 17..... 12 |
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 13 |
| 1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ | 14 |
| 1.2 Ο ΚΛΑΔΟΣ ΤΩΝ ΠΟΤΩΝ | 17 |
| 1.3 Η ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ | 19 |
| 2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ (ΤΣΙΠΟΥΡΟ)..... | 21 |
| 2.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ | 23 |
| 2.2 ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ | 24 |
| 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ | 25 |
| 3.1 ΤΟ ΝΕΡΟ | 25 |
| 3.2 Η ΑΙΘΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ Ή ΑΙΘΑΝΟΛΗ | 26 |
| 3.3 Η ΜΕΘΑΝΟΛΗ Ή ΜΕΘΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ | 27 |
| 3.4 ΟΙ ΑΝΩΤΕΡΕΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ | 29 |
| 3.5 ΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ | 30 |
| 3.6 ΟΙ ΑΛΔΕΪΔΕΣ..... | 31 |
| 3.7 ΤΑ ΟΞΕΑ..... | 32 |
| 3.7 Η ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ | 33 |
| 3.8 ΔΙΑΦΟΡΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ..... | 34 |
| 4. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ | 35 |
| 4.1 Η ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ ΣΗΜΕΡΑ..... | 37 |
| 4.2 Η ΘΕΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΗΣ ΧΩΡΑΣ | 38 |
| 5. Η ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΤΟΥ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ | 39 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.1 | ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΤΣΙΠΟΥΡΟ | 39 |
| 6. | ΕΞΕΛΙΞΗ ΕΓΧΩΡΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΜΠΕΛΙΩΝ | 41 |
| 6.1 | ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΟΛΙΚΩΝ ΣΤΡΕΜΜΑΤΩΝ ΤΟΣΟ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΕΒΡΟΥ ΟΣΟ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ..... | 45 |
| 7. | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ..... | 46 |
| 7.1 | ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ..... | 46 |
| 7.2 | ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΥΡΙΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ | 48 |
| 7.3 | ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ..... | 48 |
| 7.4 | GC-FID ΜΕΘΟΔΟΣ | 50 |
| | | 53 |
| 7.4 | ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ | 54 |
| 7.4.1 | ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΤΗ..... | 54 |
| 7.4.2 | ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ | 55 |
| 8. | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ | 57 |
| 8.1 | ΓΕΝΙΚΑ Η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ..... | 57 |
| 8.2 | ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ..... | 58 |
| 8.3 | ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΑΝΩΤΕΡΩΝ ΑΛΚΟΟΛΩΝ..... | 60 |
| 8.4 | ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΑΛΔΕΨΔΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΚΕΤΑΛΗΣ 67 | |
| 8.5 | ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ | 68 |
| 8.6. | ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΥΠΟΛΟΙΠΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ | 72 |
| 9. | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 76 |
| 10. | ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 78 |

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες αρχικά στους επιβλέποντες καθηγητές της μεταπτυχιακής μου διπλωματικής, Κ. Πλέσσα Σταύρο, την Κα. Μπεζιρτζόγλου Ευγενία καθώς και τον Κ. Χατζηχριστοδούλου Χρήστο για την συμβολή, την σωστή καθοδήγηση, τη συμπαράσταση τόσο σε ψυχολογικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών αλλά και κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Κ. Μαλούχο Αθανάσιο για την συμβολή του στο κομμάτι των πειραμάτων τόσο στο θεωρητικό όσο και στο πρακτικό επίπεδο για τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους τοπικούς παραγωγούς για την εμπιστοσύνη και την εχεμύθεια που μου έδειξαν όσον αναφορά τη συνεργασία μας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την στήριξη, την υπομονή αλλά και την ορθή καθοδήγηση όλων αυτών των χρόνων.

ΠΙΝΑΚΕΣ

| | |
|--|----|
| Πίνακας 1. Παρουσίαση αλκοολούχων ποτών με την προσθήκη αλκοόλης αλλά και φυσικών αποσταγμάτων..... | 18 |
| Πίνακας 2. Παρουσίαση εγχώριας παραγωγής αμπελιών του έτους 2011 από την Ελληνική Στατιστική Αρχή..... | 41 |
| Πίνακας 3. Παρουσίαση εγχώριας παραγωγής αμπελιών του έτους 2012 από την Ελληνική Στατιστική Αρχή..... | 42 |
| Πίνακας 4. Παρουσίαση εγχώριας παραγωγής αμπελιών του έτους 2013 από την Ελληνική Στατιστική Αρχή..... | 43 |
| Πίνακας 5. Παρουσίαση εγχώριας παραγωγής αμπελιών του έτους 2014 από την Ελληνική Στατιστική Αρχή..... | 43 |
| Πίνακας 6. Παρουσίαση εγχώριας παραγωγής αμπελιών του έτους 2015 από την Ελληνική Στατιστική Αρχή..... | 44 |
| Πίνακας 7. Παρουσίαση του είδους της ποικιλίας του κάθε δείγματος που συλλέχθηκε από τοπικούς παραγωγούς στο Ν. Έβρου..... | 47 |
| Πίνακας 8. Πρότυπες ουσίες και οι mg/L συγκεντρώσεις τους στα πρότυπα διαλύματα..... | 50 |
| Πίνακας 9. Παρουσίαση αποτελεσμάτων συγκέντρωσης μεθανόλης σε g/hL AA, των 20 δειγμάτων που μελετήθηκαν με τη μέθοδο GC..... | 59 |
| Πίνακας 10. Παρουσίαση των συγκεντρώσεων 2-βουτανόλη και 1-βουτανόλη gr/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20..... | 61 |
| Πίνακας 11. Παρουσίαση τιμών συγκέντρωσης προπανόλης-1 σε gr/hL AA από το A1 δείγμα έως το A20..... | 63 |
| Πίνακας 12. Παρουσίαση συγκέντρωσης της ουσίας 2-μεθυλο-προπανόλης-1 σε gr/hL AA, στα δείγματα A1 έως A20..... | 64 |
| Πίνακας 13. Παρουσίαση συγκεντρώσεων των 2-μεθυλο-βουτανόλη-1 και 3-μεθυλο-βουτανόλη-1 σε gr/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20..... | 66 |
| Πίνακας 14. Παρουσίαση συγκεντρώσεων της ακεταλδεΐδης και της ακετάλης που καταγράφηκαν από την ανάλυση των δειγμάτων σε g/hL, των δειγμάτων A1 έως A20..... | 67 |
| Πίνακας 15. Παρουσίαση συγκέντρωσης οξικού αιθυλεστέρα σε gr/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20..... | 69 |
| Πίνακας 16. Παρουσίαση συγκεντρώσεων των εστέρων σε ppm, στα δείγματα A1 έως A10 με τη μέθοδο GC-MS..... | 71 |
| Πίνακας 17. Παρουσίαση συγκεντρώσεων των εστέρων σε ppm, στα δείγματα A11 έως A20 με τη μέθοδο GC-MS..... | 72 |

| | |
|--|----|
| Πίνακας 18. Συγκεντρώσεις οξέων, αλκοολών, φουρφουράλης, τερπενίων ανηθόλης και ανισαλδεΐδης στα δείγματα A1 έως A10 με τη μέθοδο GC-MS | 74 |
| Πίνακας 19. Συγκεντρώσεις οξέων, αλκοολών, φουρφουράλης, τερπενίων ανηθόλης και ανισαλδεΐδης στα δείγματα A11 έως A20 με τη μέθοδο GC-MS | 75 |

ΕΙΚΟΝΕΣ

| | |
|--|----|
| Εικόνα 1 Λαογραφικό μουσείου Καλλιμασίας , Χίος, αρχές 1900. | 16 |
| Εικόνα 2 Απεικόνιση σύγχρονου άμβυκα απόσταξης στέμφυλων με ενσωματωμένη στήλη ανακαθαρισμού | 25 |
| Εικόνα 3. Απεικόνιση μορίου νερού από άτομα δύο υδρογόνου και ένα άτομο νερού, που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς..... | 26 |
| Εικόνα 4. Απεικόνιση της οργανικής χημικής ένωσης, αιθανόλης , που περιέχει άνθρακα, υδρογόνο, και οξυγόνο με μοριακό τύπο C_2H_6O | 27 |
| Εικόνα 5 Απεικόνιση μοριακού τύπου υδρογόνων, οξυγόνου και άνθρακα της μεθυλικής αλκοόλης ή μεθανόλης με χημικό τύπο CH_4O | 29 |
| Εικόνα 6. Απεικόνιση μοριακού τύπου Φουρανίου με 4 άτομα υδρογόνου, 4 άνθρακες και 1 άτομο οξυγόνου. | 33 |
| Εικόνα 7. Απεικόνιση θολότητας σε απόσταγμα ούζου. | 34 |
| Εικόνα 8. Απεικόνιση αποθήκευσης των δειγμάτων σε αποστειρωμένο γυάλινο δοχείο | 46 |
| Εικόνα 9. Απεικόνιση δειγμάτων αποσταγμάτων σε ειδικά δοχεία Falcon..... | 47 |
| Εικόνα 10. Απεικόνιση αέριου χρωματογράφου Shimadzu GC -2010 Plus με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας FID | 50 |
| Εικόνα 11. Πρόγραμμα θερμοκρασίας φούρνου κατά την ανάληψη των κύριων πτητικών ουσιών των άγνωστων δειγμάτων με GC- FID..... | 51 |
| Εικόνα 12. Απεικόνιση οργανικού εκχυλίσματος | 55 |
| Εικόνα 13. Πρόγραμμα θερμοκρασίας φούρνου κατά την ανάλυση δευτερευόντων πτητικών με GC- FID..... | 56 |
| Εικόνα 14. Πρόγραμμα θερμοκρασίας φούρνου και στοιχεία στήλης κατά την ανάλυση GC- MS..... | 57 |

ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ- ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

| | |
|--|----|
| Γράφημα 1. Γραφική απεικόνιση των συνολικών εκτάσεων αμπελιών του Ν. Έβρου από το έτος 2011 έως το έτος 2015..... | 42 |
| Γράφημα 2. Γραφική απεικόνιση των συνολικών εκτάσεων αμπελιών της Ελλάδας από το έτος 2011 έως το έτος 2015..... | 43 |
| Γράφημα 1. Απεικόνιση γραφικών παραστάσεων 1-7, όπου επιβεβαιώνεται η γραμμικότητα της απόκρισης από τις καμπύλες βαθμονόμησης..... | 52 |
| Γράφημα 4. Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης μεθανόλης σε g/hl AA, των δειγμάτων A1 έως A20..... | 58 |
| Γράφημα 5. Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων βουτανόλη-1 και βουτανόλη-2 σε gr/hL AA των δειγμάτων A1 έως A20..... | 60 |
| Γράφημα 6. Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης προπανόλης-1 σε gr/hL AA των δειγμάτων A1 έως A20..... | 62 |
| Γράφημα 7. Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων της ουσίας 2-μεθυλοπροπανόλη-1 σε gr/hL AA, στα δείγματα των αποσταγμάτων A1 έως A20..... | 63 |
| Γράφημα 8. Γραφική παράσταση των συγκεντρώσεων των ουσιών 2-μεθυλοβουτανόλης-1 και 3-μεθυλοβουτανόλης-1 σε gr/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20..... | 64 |
| Γράφημα 9. Γραφική παράσταση των συγκεντρώσεων των ουσιών ακεταλδεΐδης και ακετάλης σε gr/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20..... | 66 |
| Γράφημα 10. Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων του οξικού αιθυλεστέρα σε gr/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20..... | 68 |
| Διάγραμμα 1. Ταξινόμηση των αποσταγμάτων με κριτήριο το είδος της αλκοόλης και την προέλευση της πρώτης ύλης..... | 17 |

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην ιστορία των αποσταγμάτων το απόσταγμα των στέμφυλων, ειδικότερα το Τσίπουρο αποτελεί ένα παραδοσιακό ελληνικό προϊόν. Επικρατούν και άλλες ονομασίες όπως η Τσικουδιά, η Ρακή, και η Σούμα, ανάλογα με την γεωγραφική περιοχή συνοδεύεται και η κάθε παραπάνω ονομασία αποστάγματος.

Αντίστοιχα αποστάγματα, μπορεί να εντοπίσει κανείς και στο εξωτερικό, όπως η 'grappa' που έχει κατοχυρωθεί στην Ιταλία, η 'rakija' στις σλαβικές χώρες, το 'aguardente' στη Ισπανία, το 'bagaceira' στη Πορτογαλία καθώς και το 'eau-de-vie de marc de raisin' ή 'marc' στη Γαλλία. Όλες αυτές οι εθνικές ονομασίες ποτών αποτελούν ονομασίες αποσταγμάτων στέμφυλων. (Apostolopoulou, et.al., 2005)

Προϊόντα, από τα αρχαιότερα φυτά πάνω στη γη, την άμπελο, όπου κύριο προϊόν της είναι το σταφύλι. Ο χυμός από το σταφύλι μέσω της αλκοολικής ζύμωσης, μετατρέπεται σε οίνο, τα στέμφυλα με τη σειρά τους που έχουν κατακάτσει από την διαδικασία της οινοποίησης με την τεχνική της απόσταξης μπορούν να μας δώσουν τα παραπάνω ονομαζόμενα αποστάγματα.

Εύλογο, είναι το γεγονός πως η ποιότητα των αποσταγμάτων εφόσον προσδιορίστηκαν τόσες τεχνικές, να επηρεάζεται από ποικίλες παραμέτρους μέχρι το τελικό προϊόν. Χαρακτηριστικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη ποιότητα των αποσταγμάτων είναι, αρχικά, η ποικιλία που επιλέγεται για τη δημιουργία αμπέλου, η διαχείριση του εδάφους αλλά και ολόκληρου του αμπελώνα, οι κλιματολογικές συνθήκες της κάθε περιοχής, η χρήση, η συχνότητα της όσο αναφορά τα λιπάσματα και φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται αλλά και το είδος τους, το υδατικό δυναμικό του πρέμνου. Όσο αναφορά τις τεχνικές παραμέτρους παίζουν ρόλο και οι γνώσεις που έχει ο κάθε αποσταγματοποιός όσο αναφορά την δημιουργία εγκατάστασης οινοποιείου – αποστακτηρίου καθώς και τις τεχνικές μεθόδων αντίστοιχα. Τέλος, η συντήρηση των στέμφυλων μέχρι την απόσταξη παίζει μεγάλο ρόλο για την ποιότητα του τσίπουρου. (Falque, et.al., 2001).

Όλοι οι παραπάνω παράγοντες που αναφέρθηκαν συμβάλλουν στο τελικό προϊόν, όσον αναφορά αρχικά το πόσο ασφαλή είναι αυτό το προϊόν ως προς κατανάλωση καθώς και το πόσο ποιοτικό είναι. Στην περίπτωση της κακής ποιότητας του τελικού προϊόντος, εφόσον καταναλώνεται έχει ως αποτέλεσμα την επίδραση στην ανθρώπινη υγεία αρνητικά είτε άμεσα είτε έμμεσα.

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός ορισμένων πτητικών συστατικών σε δείγματα ελληνικών αποσταγμάτων, από τοπικές και μη, ποικιλίες στέμφυλων, που συλλέχθηκαν από 20 διαφορετικές περιοχές τοπικών παραγωγών στο Νομό Έβρο. Η ανάλυση των πτητικών ενώσεων (αλδεϋδες, ανώτερες αλκοόλες, οξικός αιθυλεστέρας, αλκοόλη μεθανόλη καθώς και άλλων πτητικών ενώσεων) των τσίπουρων (20 δείγματα) επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας GC

(Gas Chromatography) , με βάση το πρωτόκολλο της Ευρωπαϊκής Κοινότητας (EC) Νο 2870/2000 of December 2000 όπου μας παραθέτει τις κοινοτικές πηγές μεθόδων για την ανάλυση των αλκοολούχων ποτών. Ακόμη, έχει ως στόχο τον ποσοτικό προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων των δειγμάτων (τσίπουρων) , και εύρεση πιθανής τοξικής δράσης στην ανθρώπινη υγεία με βάση την σύγκριση που θα γίνει από τα Ευρωπαϊκά νομοθετικά όρια. Τέλος , θα γίνει γνωστό το προφίλ της σωστής τεχνικής της απόσταξης στους τοπικούς παραγωγούς προς αποφυγή ανεπιθύμητων διεργασιών (αυτοσχέδια αποστακτήρια) που μπορούν να βλάψουν την ανθρώπινη υγεία.

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ

Η απόσταξη με τη πάροδο των χρόνων έχει περάσει από πολλά στάδια όσο αναφορά τη τεχνική της. Αποτελούσε μέθοδο διαχωρισμού του νερού και της αλκοόλης σε ένα αλκοολούχο υγρό, με σκοπό τη παραγωγή ενός προϊόντος που θα περιείχε μεγάλη περιεκτικότητα σε αλκοόλη. Για την παραγωγή ενός τέτοιου προϊόντος ο άνθρωπος δεν χρησιμοποιούσε , δεν ήξερε τον άμβυκα που χρησιμοποιείτε τώρα και δημιούργησε τις λεγόμενες ‘πρωτόγονες αποστάξεις’ (απόσταξη θερμών λίθων, απόσταξη με ψύχος, και τέλος απομάκρυνση του νερού με τη διήθηση του αλκοολούχου προϊόντος). Δεν αναφέρεται πουθενά τότε ακριβώς άρχισε η διαδικασία της τεχνικής της απόσταξης με τη βοήθεια άμβυκα. (Salle et Salle, 1982, Σουφλερός , Ροδοβίτης, 2004,).

Στην αρχαία Ελλάδα η απόσταξη ήταν γνωστή ως μέθοδος, ο Αριστοτέλης (4^{ος} αι. π.Χ.) στα Μετεωρολογικά Β’ αναφέρει τη δυνατότητα να εξατμίσουμε θαλασσινό νερό και να πάρουμε πόσιμο. Οι Έλληνες σοφοί της σχολής της Αλεξάνδρειας μελέτησαν την απόσταξη, η οποία είχε χρησιμοποιηθεί κυρίως για την παρασκευή καλλυντικών από τους Αιγύπτιους. Στην Αίγυπτο κατά το 5^ο αι. μ.Χ. υπήρχαν πάρα πολλά μοναστήρια, των οποίων το κυριότερο προϊόν τους ήταν ο οίνος. Η μεγάλη θερμοκρασία, η έλλειψη δοχείων και αποθηκευτικών χώρων οδήγησε στην ανάπτυξη τεχνικών για τη διατήρηση του. Το προϊόν απόσταξης του κρασιού, θεωρείται ότι ήταν ανακάλυψη αυτών των μοναχών, όπως και τα περισσότερα ποτά είναι ανακαλύψεις μοναχών (ουίσκι, μπράντι, σαμπάνια, βενεδικτίνη). Στην ιστορία των αποσταγμάτων το απόσταγμα στέμφυλων κατέχει την αρχαιότερη θέση , οι Αγιορείτες μοναχοί δεν τραβούσαν όλο το γλεύκος από τα στέμφυλα για να αυξάνουν την παραγωγή του στεμφυλοπνεύματος και για αυτό δεν χρησιμοποιούσαν στο Όρος χειροκίνητα πιεστήρια όπως στη νότια κυρίως Ελλάδα. Δεν είναι γνωστό πότε άρχισε η παραγωγή των αποσταγμάτων στο Άγιο όρος, αξίζει να σημειωθεί ότι η απόσταξη για του κονιάκ άρχισε μόλις το 1620, ενώ λέγεται ότι το ουίσκι παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1496, αλλά η παραγωγή του σε αποστακτήρα άρχισε τουλάχιστον δύο αιώνες αργότερα, μετά το 1700. Βοηθούς στην παραγωγή του τσίπουρου οι Αγιορείτες μοναχοί έχουν τους χαλκουργούς που

κατασκευάζουν τους άμβυκες. Στα Βυζαντινά χρόνια η μεταλλουργία γνωρίζει μεγάλη άνθηση και οι τεχνίτες είναι εγκατεστημένοι κυρίως στη Κωνσταντινούπολη και στη Θεσσαλονίκη. Μετά την Άλωση , Αγραφιώτες, που γνωρίζουν την κατεργασία του χαλκού, λόγω της ύπαρξης αυτοφυούς χαλκού στον Τυμφρηστό, μεταναστεύουν και εγκαθίστανται σε πόλεις, όπως στη Λάρισα, Κοζάνη , Θεσσαλονίκη και Κωνσταντινούπολη μέχρι τις Μικρασιατικές ακτές και Φιλιππούπολη, αυτό συμβαίνει για δύο λόγους , αρχικά η δυσκολία πρόσβασης στη περιοχή των Αγράφων, που τη καθιστά έπειτα ορμητήριο των κλεφτών και ο τέλος και σημαντικότερο η μεγάλη ζήτηση που επικρατούσε για χαλκουργούς στις παραπάνω περιοχές , όπου τα σταφύλια είναι από τις κύριες καλλιέργειες. Η παράδοση του χαλκουργού δημιουργήθηκε από τους Αρμένιους που είναι Χριστιανοί και πολύ καλοί τεχνίτες μαζί με τους Αγραφιώτες και τους ντόπιους τεχνίτες από Θεσσαλονίκη και Πόλη. Κατασκεύαζαν περίτεχνους άμβυκες για την απόσταξη των στέμφυλων, τον οποίο γνώριζαν ότι είναι καλός αγωγός θερμότητας και αντιστέκεται στη διάβρωση από την οξείδωση.

Αργότερα οι γνώσεις που μεταδόθηκαν στους φτωχούς αμπελουργούς από τους έμπειρους μοναχούς για την μέθοδο την απόσταξης, κάλυπτε όλες τις οικογενειακές ανάγκες τους και ανέπτυξαν την οικονομική τους κατάσταση. Οι αμπελουργοί στην αρχή και αργότερα οι ποτοποιοί ρακιτζήδες από την Πόλη , Μακεδονία , Θεσσαλία , Κρήτη και Μ. Ασία χρησιμοποιώντας τα στέμφυλα , που τα αποστάζουν είτε μόνα τους είτε με αρωματικές ουσίες όπως γλυκάνισος , μάραθο, κοριάνδρου και μαστίχα Χίου, παρασκευάζουν το ποτό από στεμφυλόπνευμα, που ανάλογα με την περιοχή παίρνουν το ανάλογο όνομα όπως τσίπουρο, τσικουδιά , ούζο, μαστίχα.

Η ονομασία τσίπουρο που χρησιμοποιείται στη Θεσσαλία και στη Μακεδονία προέρχεται από την πρώτη ύλη τα στέμφυλα των σταφυλιών και έχει προέλευση από το τουρκοταταρικό *sapre*. Αλλά στην αρχαία Ελλάδα ένας από τους πιο ξακουστούς οίνους ήταν ο σαπρίας οίνος, ο οποίος γινόταν με προσθήκη ρόδων, άλλων ανθέων και αρωματικών φυτών που σάπιζαν μέσα σε αυτόν.

Γενικά τα προϊόντα απόσταξης στέμφυλων μπορεί να τα βρει κανείς και σε άλλες χώρες. Ενδεικτικά στην Ιταλία η ‘grappa’ κατοχυρώθηκε ως προϊόν χωρίς αρωματισμό, στις σλαβικές χώρες παράγεται η ‘rakija’ και στη πρώην Γιουγκοσλαβία παράγεται η ‘komponica’ , στη Γαλλία το ‘eau-de-vie de marc de raisin ή marc , στη Πορτογαλία το ‘bagaceira’ το οποίο η απόσταξη των στέμφυλων γίνεται στον ατμό (Apostolopoulou et al., 2005, Σουφλερός και Ροδοβίτης 2004).

Παρασκευάζονταν όπως ακόμη και τώρα και ανισούχα ποτά με αρωμάτιση δηλαδή της ουδέτερης αιθυλικής αλκοόλης γεωργικής προέλευσης. Η πρόσθεση των αρωματικών φυτών, γίνεται με την προσθήκη Άνισου το αστεροειδές (*Illicium verum*) , το Άνισο το κοινό (*Pimpinella anisum*) και τέλος με Μάραθο (*Foeniculum vulgare*) ή οποιοδήποτε φυτό με βασικό συστατικό την ανηθόλη. Στη Γαλλία κατοχυρώθηκαν δύο κατηγορίες : τα αποστάγματα με την ονομασία «Anis» και

εκείνα με την ονομασία «Anisette». Στις χώρες της Ιβηρικής χερσονήσου κατοχυρώθηκαν τα αλκοολούχα ποτά, «anisado» στην Πορτογαλία, στην Ισπανία «anis», στην Ιταλία η ονομασία «sambuca», στην Τουρκία παράγεται το «raki» όπου μπορεί να το βρει κανείς με τις ονομασίες yeni raki, klub rakisi, atlinbas rakisi και tekel rakisi. (Dictionnaire du Vin, 1962). Στο Λίβανο και στη Συρία κατοχυρώθηκε η ονομασία «arrak», στην Αίγυπτο η ονομασία «zebib», στην πρώην Γιουγκοσλαβία η «anisetta» και τέλος στην Ελλάδα το «ούζο».

Η ονομασία ούζο, αρχικά χρησιμοποιήθηκε για το διπλό – απεσταγμένο, αρωματισμένο με γλυκάνισο τσίπουρο, αλλά τα τελευταία χρόνια δόθηκε στο εθνικό μας ποτό το ούζο, το οποίο είναι ένα διαφορετικό ποτό από το τσίπουρο. Η ονομασία «ούζο» προήλθε από ένα περιστατικό το οποίο έγινε τα τελευταία χρόνια της τουρκοκρατίας όταν στον Τύρναβο βρισκόταν ένας γιατρός του τουρκικού στρατού, Αρμένιος, ονόματι Σταυράκ –μπέης, ο οποίος είχε δύο φίλους Τυρναβήτες, τον Αντώνιο Μακρή, υφασματέμπορο και το Δημήτριο Δουμεκιώτη, ποτοποιό. Ο Σταυράκ –μπέης και οι δύο φίλοι έπιναν κάθε μέρα «μεταβρασμένο ρακί» ως που μία μέρα λόγω της αδυναμίας του ποτού αυτού σύστησε ο Σταυράκ –μπέης να προστεθεί στην επαναπόσταξη γλυκάνισος για να υπάρξει καλύτερη ποιότητα. Ο Αντώνιος Μακρής το δοκίμασε πρώτος και επειδή απέναντι του είχε κάποια κιβώτια των εξαιρετικά ποιότητας κουκουλιών που εξάγονταν από τη Θεσσαλία στη Μασσαλία της Γαλλίας, είχαν πάνω μια επιγραφή λόγω της αποστολής τους, «Uso Massalia» μένοντας έκπληκτος από την ποιότητα του ποτού που δοκίμαζε είπε «μωρέ τι είναι αυτό; Αυτό είναι ‘uso Massalia’» είναι δηλαδή εξαιρετικής ποιότητας σαν την ποιότητα των κουκουλιών. Έτσι βγήκε το όνομα του ούζου.

Όσον αναφορά, την προέλευση του σημερινού άμβυκα πολλά στοιχεία μας δείχνουν ότι είναι ελληνικής επινοήσης και όχι αραβικής. Η λέξη «άμβυξ» είναι ελληνική και σημαίνει ένα είδος δοχείου με πλατιά κυκλική βάση που απολήγει σε στενό λαιμό και από αυτήν προέρχεται η λέξη «alambic» που χρησιμοποιείται από του Γάλλους για τον αποστακτήρα όπως και η χρησιμοποίηση της λέξης «alembic» από τους Άγγλους αλλά και άλλους πολιτισμούς. Με λίγα λόγια νοείται το μέρος της αποστακτικής συσκευής που περιέχει το προς απόσταξη υλικό. (Σουφλερός και Ροδοβίτης 2004.).



Εικόνα 1 Λαογραφικό μουσείο Καλλιμασίας, Χίος, αρχές 1900.

1.2 Ο ΚΛΑΔΟΣ ΤΩΝ ΠΟΤΩΝ

Σύμφωνα με τον ΚΑΝ (ΕΚ) 110/2008 ΚΕΦ. 1 άρθρο 2, αλκοολούχο ποτό νοείται το ποτό που προορίζεται για :

- i. Ανθρώπινη κατανάλωση
- ii. Αυτό που έχει ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά
- iii. Αυτό που έχει ελάχιστο αλκοολικό τίτλο 15% vol.
- iv. Αυτό που παράγεται είτε απευθείας με απόσταξη φυσικά ζυμωθέντων προϊόντων με ή χωρίς προσθήκη αρτυμάτων , είτε με ανάμειξη αλκοολούχου ποτού με ένα ή περισσότερα ποτά.

Σύμφωνα με τον τρόπο που παράχθηκε η αλκοόλη , χωρίζουμε τα αλκοολούχα ποτά σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Τα *φυσικά αποστάγματα*, τα οποία είναι τα αλκοολούχα ποτά που προκύπτουν από την απόσταξη των προϊόντων ζύμωσης και πιθανή περαιτέρω επεξεργασία. Τα φυσικά αποστάγματα μπορούν να μπαίνουν σε διαδικασία παλαίωσης, βελτιώνοντας έτσι κάποια οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους.
- Τα ποτά με *προσθήκη αιθυλικής αλκοόλης* , τα οποία είναι τα αλκοολούχα ποτά που έχουν ως βάση την καθαρή αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης είτε με ανάμειξη με ουσίες αρωματικές, χρωστικές , γλυκαντικές (λικέρ, βότκα, τζιν, κ.α) είτε με συναπόσταξη με βότανα και σπόρους (ούζο, αποσταγμένο τζιν κ.α).

Είναι καθοριστικός ο τρόπος που διαχωρίζονται τα αλκοολούχα ποτά διότι τα διαχωρίζεται το κόστος , ο τρόπος παραγωγής τους , τα συστατικά τους ακόμα και η ευαισθησία και ο χρόνος ζωής τους. Αυτά που προέρχονται από φυσικά προϊόντα είναι περισσότερο ευαίσθητα και απρόβλεπτα στη φάση παραγωγής όπως και στη φάση του τελικού προϊόντος τους, σε αντίθεση με εκείνα που έχουν προσθήκη αλκοόλης ,είναι προϊόντα σύνθεσης συνταγής και ως αποτέλεσμα τις περισσότερες φορές απλούστερα. (Νίκος Μανούδης., 2011). Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά στον Πίνακα 1, κάποια από τα αποστάγματα που προαναφέρθηκαν, τα πρώτα επτά είναι φυσικά αποστάγματα ενώ τα υπόλοιπα περιέχουν προσθήκη αλκοόλης.

Πίνακας 1. Παρουσίαση αλκοολούχων ποτών με την προσθήκη αλκοόλης αλλά και φυσικών αποσταγμάτων

| Αλκοολούχο ποτό | Πρώτη ύλη | Αλκοολικός βαθμός min | Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά |
|----------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|
| <i>Ρούμι</i> | Μελάσα ή ζάχαρη | 37,5 % | - |
| <i>Whisky</i> | Βυνοποιημένα σιτηρά | 40% | Παλαίωση |
| <i>Απόσταγμα οίνου</i> | Σταφύλια – Οίνος | 37,5% | * |
| <i>Brandy</i> | Απόσταγμα οίνου | 36% | Παλαίωση |
| <i>Απόσταγμα στέμφυλων</i> | Στέμφυλα κ.λπ. | 37,5% | ** |
| <i>Raisin Brandy</i> | Σταφίδα | 37,5% | - |
| <i>Απόσταγμα φρούτων</i> | Διάφορα φρούτα | 37,5% | - |
| <i>Βότκα</i> | Αιθυλική αλκοόλη | 37,5% | - |
| <i>Τζιν</i> | Αιθυλική αλκοόλη | 37,5% | Καρποί αρκεύθου |
| <i>Αποσταγμένο τζιν</i> | Αιθυλική αλκοόλη | 37,5% | Επαναπόσταξη τζιν |
| <i>Anis</i> | Αιθυλική αλκοόλη | 35% | Καρποί γλυκάνισου |
| <i>Αποσταγμένο Anis</i> | Αιθυλική αλκοόλη | 35% | Επαναπόσταξη *** |
| <i>Λικέρ</i> | Αιθυλική αλκοόλη | 15% | Ζάχαρη, αρώματα |

* Το απόσταγμα οίνου που παράγεται στην περιοχή Cognac της Γαλλίας είναι το γνωστό κονιάκ.

** Το απόσταγμα στέμφυλων που παράγεται στην Ελλάδα μπορεί να ονομάζεται Τσίπουρο ή Τσικουδιά , Ζιβανία στην Κύπρο, Grappa στην Ιταλία , Marc στη Γαλλία , Baragaceira στην Πορτογαλία.

*** Το απεσταγμένο anis που παράγεται στην Ελλάδα και στην Κύπρο ονομάζεται Ούζο.

1.3 Η ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ

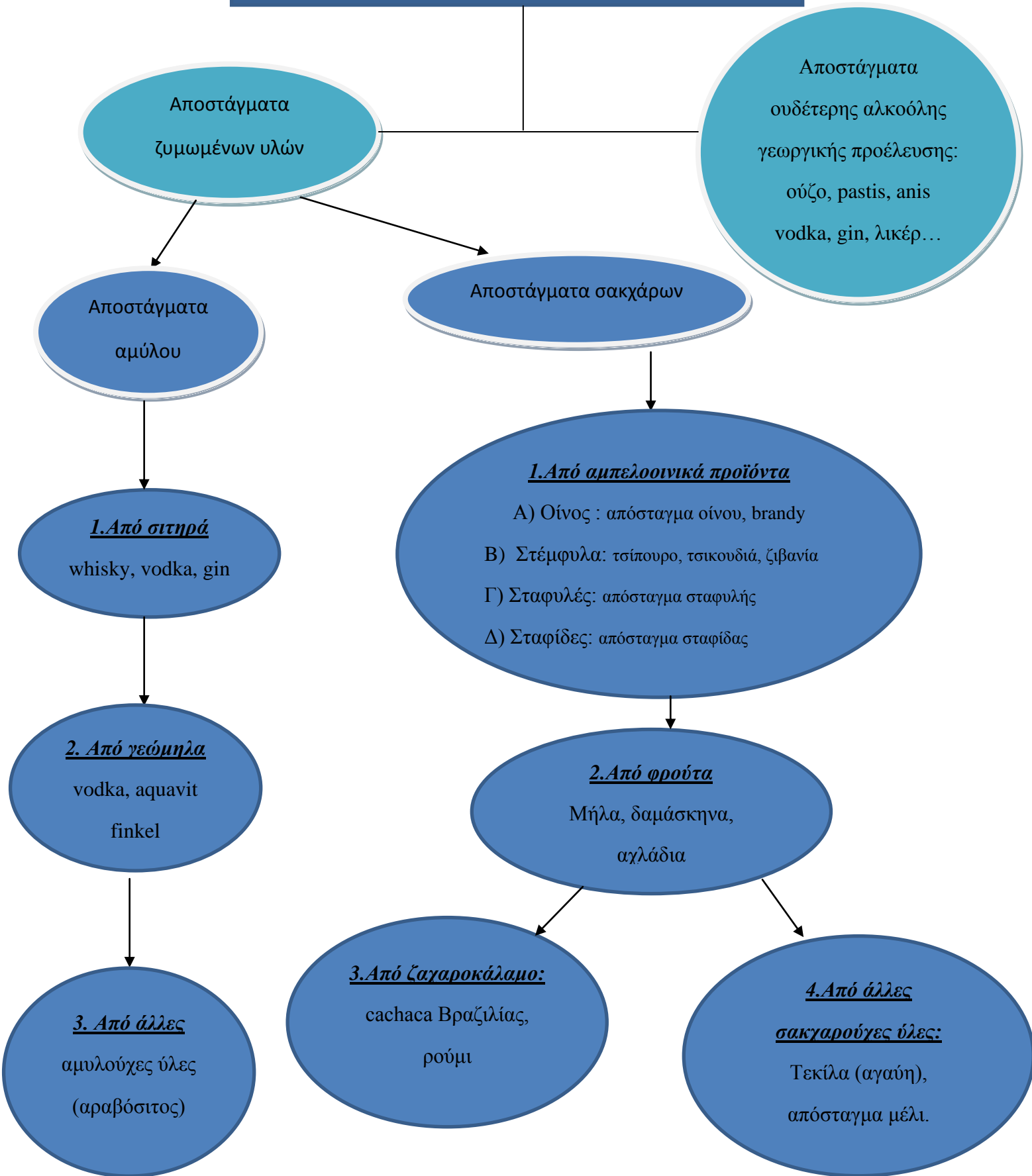
Αρχικά, όπως φαίνεται παραστατικά και στην Εικόνα 2, τα αποστάγματα χωρίζονται σε **αποστάγματα ζυμωθέντων υλών** και **αποστάγματα ουδέτερης αλκοόλης**.

Τα *αποστάγματα ζυμωθέντων υλών* παράγονται από αμυλούχες ή ζαχαρούχες ύλες, περιέχουν τις συναπόστακτες ύλες και αποτελούν την βάση για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών. Διακρίνονται σε:

- **Αποστάγματα αμύλου.** Τα οποία προέρχονται από την απόσταξη ζυμωμένης αμυλούχου ύλης και διαχωρίζονται ως: αποστάγματα σιτηρών ούισκι, βότκα, τζιν, αποστάγματα γεωμήλων μερικά είδη βότκας όπως aquavit, finkel, αποστάγματα άλλων αμυλούχων υλών όπως το καλαμπόκι korn, kornbrand.)
- **Αποστάγματα σακχάρων.** Τα οποία προέρχονται από την απόσταξη ζυμωμένης ζαχαρούχου ύλης και διαχωρίζονται ως : αμπελοοινικά αποστάγματα (τσίπουρο, τσικουδιά , ζιβανία γκράπα, ή καρπού σταφυλής όπως απόσταγμα σταφυλής, ή σταφίδας όπως το μπράντι σταφίδας) , σε αποστάγματα φρούτων όπως αποσταγμένος ζυμωμένος πολτός από φρούτα (δαμάσκηνα, μήλα, αχλάδια, κεράσια, μούρα , βερίκοκα, ροδάκινα, κορόμηλα, σύκα, φράουλες, σμέουρα κ.α), σε αποστάγματα ζαχαροκάλαμου όπως αποσταγμένος ζυμωμένος πολτός ζαχαροκάλαμου (Cachaca Βραζιλίας, ρούμι Κούβας, Καραϊβικής κ.α), και τέλος σε αποστάγματα άλλων ζαχαρούχων υλών όπως το μέλι και η αγαύη η πολυσυζητημένη τεκίλα.

Τα *αποστάγματα ουδέτερης αλκοόλης*, παράγονται από την απόσταξη γεωργικής προέλευσης αλκοόλης μετά από αραίωση της με νερό και η ενδεχομένως πρόσθεση κάποιων αρωματικών ουσιών στο διάλυμα. Σε αντίθεση με τα αποστάγματα ζυμωμένων υλών αυτά της ουδέτερης αλκοόλης δεν περιέχουν συναπόστακτες ουσίες , ουσίες προερχόμενες από την πρώτη ύλη, γι' αυτό το λόγο ονομάζεται και *ουδέτερη*. Παράγεται αποκλειστικά από την απόσταξη ζυμωμένου πολτού σταφίδας, σταφυλιών, τεύτλων, γεωμήλων, και άλλων σακχαρούχων γεωργικών προϊόντων ε' ξου και η ονομασία *γεωργικής προέλευσης*. Διακρίνονται χαρακτηριστικά κάποια προϊόντα ευρέως γνωστά στο καταναλωτικό κοινό όπως το ούζο , το παστίς, ορισμένα είδη βότκας, τζιν και λικέρ. (Σουφλερός και Ροδοβίτης., 2004).

ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ



Διάγραμμα 1. Ταξινόμηση των αποσταγμάτων με κριτήριο το είδος της αλκοόλης και την προέλευση της πρώτης ύλης.

2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ (ΤΣΙΠΟΥΡΟ)

Ως τσίπουρο ονομάζεται το αλκοολούχο ποτό που παράγεται από απόσταξη στέμφυλων σταφυλής και περιέχει τουλάχιστον 140 γραμμάρια συναπόστακτες πτητικές ουσίες και μέχρι 1000 γραμμάρια μεθανόλη /HL αλκοόλης. Είναι ένα αλκοολούχο ποτό επομένως που προέρχεται από την απόσταξη των ζυμωθέντων στέμφυλων και άλλων παραπροϊόντων της οινοποίησης. Απαιτεί ορθό χειρισμό των διεργασιών για την παρασκευή αποστάγματος στέμφυλων διότι συμβάλει στη ποιότητα του τελικού προϊόντος, το τσίπουρο.

Ενδεικτικά αναφέρονται ως κρίσιμα σημεία ελέγχου στη παραγωγή τσίπουρου τα εξής:

Αρχικά, η *πρώτη ύλη* παίζει πρωταρχικό ρόλο ως κρίσιμο σημείο ελέγχου, όσο καλύτερα σταφύλια έχουμε τόσο καλύτερο κρασί θα πάρουμε και επομένως τόσο καλύτερο τσίπουρο θα παρασκευάζουμε. Η χώρος της ζύμωσης οφείλει να είναι καθαρός και απαλλαγμένος από ανεπιθύμητες μυρωδιές, όσο το δυνατόν χαμηλή θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ζύμωσης, έχει ως αποτέλεσμα την ανάδειξη των λεπτότερων αρωμάτων. Με την απομάκρυνση των κοτσανιών κατά τη διαδικασία της ζύμωσης, επιτυγχάνεται ο περιορισμός της παραγωγής φουρφουράλης (ανεπιθύμητη πτητική ουσία).

Είναι επιτακτική ανάγκη στη περίπτωση της λευκής οινοποίησης τα στέμφυλα με το που θα αφαιρεθούν μετά το πάτημα η ζύμωση τους να γίνει ξεχωριστά και στη συνέχεια η διαδικασία της απόσταξης, κάτι που δεν συμβαίνει στην ερυθρή οινοποίηση όπου τα στέμφυλα παραμένουν στο μούστο και ζυμώνονται με το κρασί.

Δεν πρέπει να χρησιμοποιείται η προσθήκη ρετσίνα στην απόσταξη προϊόντων, διότι η μυρωδιά τους θα περάσει στο τελικό προϊόν του αποστάγματος.

Προσοχή στη χρήση διοξειδίου του θείου, σε οποιοδήποτε μέρος της διαδικασίας παραγωγής γιατί μεταφέρεται με την απόσταξη και επηρεάζει οργανοληπτικά το τσίπουρο δημιουργείται ένα γαλαζοπράσινο ίζημα. Όπως και λίγο πριν τη συγκομιδή η χρήση σκόνης θείου , μπορεί κατά την απόσταξη να περάσει και δώσει και αυτή μη επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά όπως ένα κίτρινο χρώμα στο τσίπουρο στη συγκεκριμένη περίπτωση.

Όσο αναφορά τη *διαδικασία της απόσταξης*, η αποστακτική συσκευή που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του τσίπουρου παίζει επίσης μεγάλο ρόλο στο τελικό προϊόν. Ο άμβυκας, κανένα τμήμα του καζανιού δεν πρέπει να είναι από μόλυβδο, τα αποτελέσματα από μία τέτοια ενέργεια είναι καταστροφικά μακροχρόνια για το νευρικό σύστημα του ανθρώπου. Δεν υπάρχουν ακόμα επίσημα όρια

περιεκτικότητας των αποσταγμάτων σε μόλυβδο. Το 1991 δέχθηκε η επιτροπή του Codex Alimentarius στη Χάγη ως επιτρεπτό όριο τα 0,3 mg/l . Με βάση τον κανονισμό (ΕΚ) 1881/2006 το όριο για τα κρασιά και τα ποτά με κρασί είναι 0,20 mg/l. Ακόμη θα πρέπει να προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του αρσενικού όπου είναι ως γνωστόν παραπροϊόν της εξόρυξης χαλκού από όπου είναι φτιαγμένος ο άμβυκας και είναι ιδιαίτερο τοξικό για τον άνθρωπο.

Κατά τη διάρκεια του βρασμού το μείγμα που ρίχνεται στο καζάνι αν δεν είναι αρκετά αραιό υπάρχει κίνδυνος να κολλήσουν τα στέμφυλα στο καζάνι και να δημιουργηθεί η καταστροφή του αποστάγματος με μια δυσάρεστη οσμή όπως αυτή του τσικνίσματος. Το καζάνι θα πρέπει να ελέγχεται ως προς τη θερμοκρασία , μια κακή διαχείριση της έχει ως αποτέλεσμα τη μη αρμονική εξάτμιση των πτητικών ουσιών. Η φουρφουράλη προκύπτει από την υπερθέρμανση των ουσιών που υπάρχουν στο μίγμα.

Ένα άλλο σημαντικό κρίσιμο σημείο ελέγχου όσο αναφορά την ασφάλεια και την ποιότητα του τσίπουρου, είναι η γνώση των αποσταγματοποιών ως προς τη συμπεριφορά των συστατικών του τσίπουρου κατά τη διάρκεια της απόσταξης. Η αιθυλική αλκοόλη αποστάζει αρκετά στην αρχή, στη συνέχεια αυξάνεται ελαφρά και στο τέλος ελαττώνεται. Το ίδιο συμβαίνει και με τις ανώτερες αλκοόλες (προπανόλη, 2-μεθυλο-βουτανόλη, 3-μεθυλο-1-βουτανόλη, 2-μεθυλο-προπανόλη, βουτανόλη κ.α). Ο οξικός αιθυλεστέρας και η ακεταλδεϋδη παράγονται πολύ υψηλά στην αρχή και έπειτα μειώνονται πολύ γρήγορα. Η φουρφουράλη αποστάζει την ίδιο σε όλη τη διάρκεια της απόσταξης. Ενώ η μεθανόλη από τις πιο σημαντικές πτητικές ουσίες όσο αναφορά την τοξικότητα της στην ανθρώπινη υγεία, ξεκινάει σχετικά σε μικρή περιεκτικότητα στην αρχή , στη συνέχεια αυξάνεται και προς το τέλος κορυφώνεται.

Γι' αυτό το λόγο γίνεται ο διαχωρισμός της *κεφαλής* , της *καρδιάς* και τέλος της *ουράς*. Μας προσδιορίζει που αποστάζει η κάθε μια ουσία από αυτές , έτσι ώστε στη κεφαλή όπου είναι το πρώτο κλάσμα της απόσταξης γνωρίζει κάποιος ότι έχει το μεγαλύτερο αλκοολικό βαθμό αλλά συνοδεύετε και από δυσάρεστες ουσίες όσο αναφορά την ποιότητα, όπως ο οξικός αιθυλεστέρας , η ακεταλδεϋδη κ.α. .

Στην μεσαία και πιο χρονοβόρα φάση της απόσταξης είναι η λεγόμενη *καρδιά*, όπου αποτελεί το κλάσμα με την καλύτερη ποιότητα και είναι κατάλληλο προς κατανάλωση. Επικρατεί ελάττωση της αλκοόλης με αργό ρυθμό και οι πτητικές ουσίες που παρευρίσκονται στο απόσταγμα, αποστάζουν αργότερα.

Τέλος στο τελευταίο κλάσμα της απόσταξης βρίσκονται οι λεγόμενες *ουρές*, εδώ περιέχεται η μεθανόλη , ανώτερες αλκοόλες, και έλαια με ανεπιθύμητες οσμές.

2.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ

Η ποιότητα του τσίπουρου επιτυγχάνεται από πολλές παραμέτρους μία από αυτές είναι η τεχνική της παρασκευής του. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την βελτίωση της ποιότητας. Αρχικά, είναι η μέθοδος του *απλοβρασμένου τσίπουρου* όπου το μίγμα των στέμφυλων μεταφέρεται στο αποστακτήριο, και συγκεκριμένα στο καζάνι του άμβυκα, αραιώνεται με 25-30 % νερό του συνολικού όγκου. Σε αυτή τη διαδικασία μπορεί να προστεθούν και οι κεφαλουρές από τυχών προηγούμενες αποστάξεις. Στην περίπτωση που δεν προβλέπεται μετάβραση μπορεί να προστεθεί ο αρωματισμός του αποστάγματος με γλυκάνισο, μάραθο, μαστίχα και άλλες αρωματικές ουσίες. Αφού κλείσει ερμητικά ο λέβητας, αρχίζει ο βρασμός και σχηματίζεται ο διαχωρισμός των κλασμάτων που προαναφέρθηκαν, η κεφαλή, η καρδιά και η ουρά. Στο τέλος της απόσταξης προσδιορίζεται με τη βοήθεια του γραδόμετρου (όργανο βαθμονομημένο σε βαθμούς Cartier, γράδα) η μέτρηση της αιθυλικής αλκοόλης. Η διάρκεια της πρώτης απόσταξης ανέρχεται στις 2 ώρες όταν ο άμβυκας που χρησιμοποιήθηκε ήταν των 130 λίτρων.

Η πιο συνηθισμένη και πιο γνωστή είναι η μέθοδος της μετάβρασης ή η μέθοδος της δεύτερης απόσταξης. Τα αποστάγματα της απλής βράσης με αλκοολικό βαθμό 45% έως 55% (18-21 γράδα περίπου) συγκεντρώνονται και ξαναποστάζονται. Εφόσον κοπούν το πρώτο κλάσμα, η κεφαλή, και το τελευταίο κλάσμα η ουρά επιτυγχάνεται η αύξηση της αιθυλικής αλκοόλης και ο περιορισμός της περιεκτικότητας ανεπιθύμητων ουσιών. Μία διαφορά με την πρώτη μέθοδο είναι ότι σε αυτήν ο αρωματισμός του αποστάγματος, εφόσον επιλεγεί, γίνεται στη μετάβραση και όχι στο πρώτο στάδιο. Το προϊόν που προκύπτει από την πρώτη διαδικασία του βρασμού ονομάζεται «σούμα» ή «γράπα». Για να πραγματοποιηθεί η δεύτερη βράση ή μετάβραση θα πρέπει να πάρει μέρος μόνο το απόσταγμα που θα δημιουργηθεί από άλλες αποστάξεις στέμφυλων, έτσι ώστε η ποσότητα της «σούμας» να είναι αποδεκτή στο να εισέλθει για μια νέα βράση.

Ένας άλλος τρόπος είναι αυτός που ονομάζεται «το ένα μέσα στο άλλο», χρησιμοποιείται κυρίως από μικρούς παραγωγούς που δεν μπορούν να συμπληρώσουν ποσότητα για μετάβραση. Σε αυτόν τον τρόπο το απόσταγμα της πρώτης βράσης μπαίνει στη δεύτερη, στην τρίτη και ούτω ο κάθε εξής, όπου στο τέλος πάλι πετιέται η κεφαλή και η ουρά της τελευταίας απόσταξης. (Ροδοβίτης, 1985).

2.2 ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ

Σε αντίθεση με την παραδοσιακή απόσταξη, η σύγχρονη διεργασία παραγωγής τσίπουρου διεξάγεται στις λεγόμενες αποστακτικές στήλες. Σύμφωνα με τον κανονισμό Ν. 2969/2001 , οι άμβυκες που χρησιμοποιούνται από κάποιες αποσταγματοποιίες είναι χωριτικότητας από 200 έως 1000 λίτρα και διαφέρουν αρχικά στο μέγεθος με τους απλούς άμβυκες καθώς και στη διαδικασία θέρμανση τους, όπου στους σύγχρονους άμβυκες χρησιμοποιείται πετρέλαιο ή υγραέριο αντί των ξύλων ή ελαιοπυρήνων.

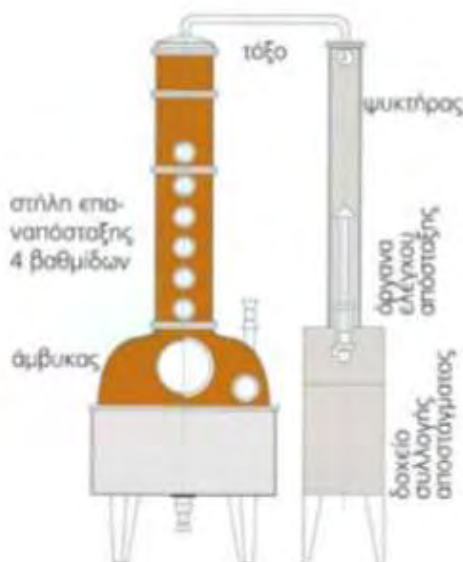
Οι διαφορές ανάμεσα όμως στις αποστακτικές συσκευές μιας παραδοσιακής και μιας σύγχρονης διεργασίας απόσταξης είναι πιο πολλές. Οι αποστακτικές στήλες παρέχουν τη δυνατότητα να αποστάζουν μεγάλες ποσότητες στέμφυλων και εξασφαλίζουν ευκολότερο διαχωρισμό των κεφαλοουρών , επικρατεί μικρότερη θερμοκρασία με μεγαλύτερη απόδοση.

Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες οι αποστακτικές στήλες:

- i. Στις ασυνεχείς συσκευές , όπου μετά από ένα πλήρη κύκλο απόσταξης και ολοκληρωτική μεταβολή της αλκοόλης , διακόπτεται η λειτουργία τους και προετοιμάζεται ένας νέος κύκλος εργασίας.
- ii. Στις συνεχείς συσκευές, όπου η τροφοδοσία της πρώτης ύλης και η παραγωγή του αποστάγματος γίνεται με συνεχή ροή.

Στις περισσότερες περιοχές τις Ελλάδας χρησιμοποιούνται ασυνεχούς συσκευές όπου διαχωρίζονται από το **λέβητα ή άμβυκα** (χαλκού) χωριτικότητας 800 έως 1000 λίτρων. Η θέρμανση του γίνεται με ατμό χαμηλής πίεσης 0,5 atm συγκεκριμένα και διοχετεύεται στο χιτώνιο που το περιβάλλει. Τόσο και η θερμοκρασία αλλά και η πίεση ρυθμίζονται αυτόματα. Έπειτα, ακολουθεί η **κλασματική στήλη** όπου είναι ένας κύλινδρος με 4 έως 10 δίσκους που ενώνονται μεταξύ τους. Η στεμφυλομάζα που βρίσκεται στο λέβητα παράγει ατμούς ,όπου εισέρχονται από το κάτω μέρος της στήλης ενώ εξέρχονται από το πάνω μέρος της στήλης. Οι πτητικές ουσίες που βρίσκονται στους ατμούς όσες είναι μεγάλης περιεκτικότητας συνεχίζουν για τον ψιλότερο δίσκο ενώ οι λιγότερο περιεκτικότητας πτητικές ουσίες υγροποιούνται με αποτέλεσμα τη συσσώρευση υγρού συνεχίζουν στο χαμηλότερο δίσκο. Ο **συμπυκνωτής ή ψυκτήρας** ακολουθεί μετά την αποστακτική στήλη όπου περιέχει νερό ελεγχόμενης θερμοκρασίας σε κύλινδρο. Μια διάταξη ροής από σερπαντίνες και ευθείς κατακόρυφους σωλήνες. Οι ατμοί προερχόμενοι από την στήλη ανακαθαρισμού εισέρχονται στο ψυκτήρα από το πάνω μέρος με αποτέλεσμα να υγροποιούνται και στη συνέχεια να αποστάζονται από το μεσαίο τμήμα του ψυκτήρα. Όσον αφορά το τελευταίο τμήμα του ψυκτήρα εξέρχεται σε αυτό ένα

μεγάλο μέρος των κεφαλοουρών το οποίο όμως επιστρέφει στο επάνω μέρος της στήλης ανακαθαρισμού. (Σουφλερός και Ροδοβίτης ,2004) .



Εικόνα 2 Απεικόνιση σύγχρονου άμβυκα απόσταξης στέμφυλων με ενσωματωμένη στήλη ανακαθαρισμού

3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ

Το αλκοολούχο ποτό προερχόμενο από την απόσταξη στέμφυλων φέρει την ονομασία Τσίπουρο, από χημικής πλευράς θα μπορούσε να δοθεί ο ορισμός, όπου ένα υδατικό διάλυμα το οποίο περιέχει κυρίως αιθυλική αλκοόλη, ανώτερες αλκοόλες (μεθανόλη , προπανόλη, αμυλικές ενώσεις, κ.α) , πτητικές ενώσεις (οξικό οξύ, κ.α) , αλδεΐδες (φουρφουράλη, κ.α) , εστέρες (οξικός αιθυλεστέρας, κ.α) , καθώς και διάφορες πτητικές ουσίες που υπήρχαν στο αρχικό μείγμα και μεταφέρθηκαν στο απόσταγμα εμπλουτίζοντας το με χαρακτηριστική οσμή, γεύση αλλά και γενικές οργανοληπτικές ιδιότητες φέρει την ονομασία Τσίπουρο.

3.1 ΤΟ ΝΕΡΟ

Όπως όλα τα αλκοολούχα ποτά, το νερό είναι το χημικό στοιχείο που περιέχεται στη μεγαλύτερη ποσότητα μέσα σε αυτά συνήθως από 44 έως 58 % w/v (βάρος κατ'όγκο). Το μόριο του νερού αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου (H) και

ένα άτομο οξυγόνου (O), που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Έχει χημικό τύπο H_2O με σημείο βρασμού τους $100\text{ }^\circ\text{C}$ και ειδικό βάρος 1. Προέρχεται αρχικά από τα σταφύλια, από την προσθήκη που γίνεται κατά τη διεργασία της απόσταξης μέσα στο καζάνι και τέλος από την αραίωση του αποστάγματος που έχει ως αποτέλεσμα τον επιτρεπτό αλκοολικό βαθμό. Είναι από τα πιο σημαντικά χημικά στοιχεία που είναι πρέπει να εμπεριέχονται απαραίτητως μέσα στα αλκοολούχα ποτά.



Εικόνα 3. Απεικόνιση μορίου νερού από άτομα δύο υδρογόνου και ένα άτομο νερού, που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς

3.2 Η ΑΙΘΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ Ή ΑΙΘΑΝΟΛΗ

Αποτελεί το κύριο προϊόν της ζύμωσης των σταφυλιών. Οι ζυμομύκητες λαμβάνουν από τα σάκχαρα ενέργεια και αποδίδουν την αιθανόλη καθώς και άλλα δευτερογενή προϊόντα του μεταβολισμού τους. Είναι οργανική χημική ένωση, που περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, με μοριακό τύπο C_2H_6O , αν και παριστάνεται συχνά και με τους C_2H_5OH , CH_3CH_2OH και $EtOH$. Έχει σημείο βρασμού τους $78,4\text{ }^\circ\text{C}$ με το ειδικό της βάρος να βρίσκεται στα 0,7943.

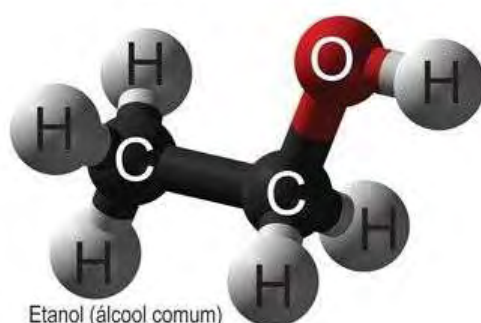
Η περιεκτικότητα της στο τσίπουρο, καθορίζεται από τους εξής παράγοντες:

- Το ποσοστό που βρίσκεται στα στέμφυλα
- Τη μέθοδο απόσταξης, αν είναι μονή ή διπλή
- Την αραίωση του αποστάγματος

Μετά το νερό, η μεγαλύτερη αμέσως περιεκτικότητα είναι αυτή της αιθυλικής αλκοόλης που μπορεί να περιέχεται στα αλκοολούχα ποτά επί της % στους

20 °C, αποτελεί τον αλκοολικό τίτλο. Υπάρχει διαφορά ανάμεσα στο ποσοστό του αλκοολικού βαθμού στο τσίπουρο αποσταγματοποιίας το οποίο ανέρχεται από 42% έως 46 % vol ενώ στο αμπελουργικό τσίπουρο κυμαίνονται από 47% έως 56% vol. Ενώ νεότερες έρευνες έδειξαν ότι ο αλκοολικός τίτλος ή βαθμός ενός τσίπουρου χωρικής απόσταξης ανέρχεται κατά μέσο όρο στους 45,8 % vol. (Soufleros et al., 2004.

Το τυποποιημένο απόσταγμα φέρει αλκοολικό βαθμό με βάση την εθνική μας νομοθεσία κατά τον Κανονισμό 1576/1989 της ΕΟΚ ως ελάχιστο αλκοολικό βαθμό το 37,5% vol. Υπάρχει ελάχιστη διαφορά στο τσίπουρο το οποίο διατίθεται ως χύμα από τους αμπελουργούς όπου με βάση την εθνική μας νομοθεσία Ν. 2962/2001 αναφέρει ότι ο ελάχιστος αλκοολικός βαθμός πρέπει να ανευρίσκεται στους 35 % vol.



Εικόνα 4. Απεικόνιση της οργανικής χημικής ένωσης, αιθανόλης, που περιέχει άνθρακα, υδρογόνο, και οξυγόνο με μοριακό τύπο C_2H_6O .

3.3 Η ΜΕΘΑΝΟΛΗ Ή ΜΕΘΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ

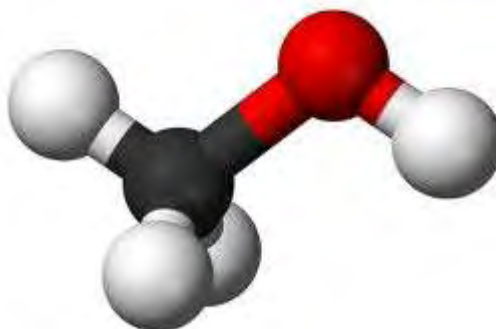
Είναι μια οργανική χημική ένωση με σημείου βρασμού τους 64,7°C και ειδικό βάρος 0,796 και χημικό τύπο CH_4O , CH_3OH ο τελευταίος για συντομία μπορεί να γραφτεί και ως $MeOH$, που έχει έναν πολύ ιδιαίτερο ρόλο στα αποστάγματα, αλλά και μετέπειτα στην υγεία του καταναλωτή. Αρχικά, δεν αποτελεί προϊόν ζύμωσης των σταφυλιών όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη προέρχεται από τις πηκτίνες των σταφυλιών και ευνοείται από τις χοντρόφλουδες ποικιλίες σταφυλιών που είναι πλούσιες σε πηκτίνες και από την παρουσία των βοστρύχων, τα λεγόμενα κοτσάνια ή τσάμπουρα. Αναφορικά η περιεκτικότητά της αυξάνεται όταν το σταφύλι είναι σάπιο (Ameirine, et. al 1967). Έχει προσβληθεί δηλαδή από σήψη. Ένας άλλος τρόπος αύξησης της περιεκτικότητας της μεθανόλης είναι όταν βρίσκονται για μεγάλο χρονικό διάστημα τα στέμφυλα με το γλεύκος ακριβώς πριν την απόσταξη. Αυτό το αποτέλεσμα αιτιολογεί και την αύξηση της μεθανόλης περισσότερο στους ερυθρούς οίνους παρότι στους λευκούς ή ροζέ.

Είναι μία υδατοδιαλυτή ουσία παρά το χαμηλό σημείου βρασμού, δεν αποτελεί προϊόν κεφαλής όπως αποδείχτηκε αργότερα (Soufleros et Bertrand,1991), γι' αυτό το λόγο αποστάζεται μαζί με το νερό, μετά την αιθανόλη και αποτελεί προϊόν ουράς κατά την ταξινόμηση των κλασμάτων. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω το προϊόν κεφαλής και ουράς απομακρύνεται από τον παραγωγό. Ο λόγος που η μεθανόλη είναι σημαντική και επικίνδυνη ουσία για την ανθρώπινη υγεία είναι πως βάση ερευνών των τελευταίων χρόνων αποδείχτηκε ότι η μεθανόλη βλάπτει σοβαρά την υγεία του καταναλωτή, συγκεντρώνεται στο οπτικό νεύρο και μπορεί να προκαλέσει τύφλωση, πρόσφατο παράδειγμα είναι η αναφορά μιας βρετανίδας όπου υπέστη ολική τύφλωση από κατανάλωση μεγάλης ποσότητας μεθανόλης. Μία άλλη ανεπιθύμητη ιδιότητα της μεθυλικής αλκοόλης είναι πως εμποδίζει τον μεταβολισμό της αιθυλικής αλκοόλης από τον οργανισμό ενός ανθρώπου.(Εφημερίδα «Θέμα», Άρθρο, 2016).

Από το 1977 ο Tourliere* είχε θέσει ως όριο της μεθανόλης στα αλκοολούχα ποτά 50 g ανά 100 λίτρα άνυδρης αλκοόλης , κάτι που αποδεικνύει ότι είναι χρόνια στο προσκήνιο των ερευνών. Αργότερα , ο Σουφλερός και Bertrand* το 1987 αναφέρουν συγκέντρωση μεθανόλης στο τσίπουρο στα 50-84 g/hl. Το 1995 ο Παππάς αναφέρει τα 88 g/hl και το 1991 οι Kana et al. αυξάνουν το ποσοστό της περιεκτικότητας της στα 170 g/hl και τέλος το 1995 ο Αργυρίου δίνει ακόμα πιο υψηλές συγκεντρώσεις στα 275g/hl. Ωστόσο με βάση τον Κανονισμό της ΕΟΚ 1576/1989 μας αναφέρει ότι επιτρέπει στα αποστάγματα στέμφυλων μέγιστη περιεκτικότητα σε μεθανόλη ίση με 1000 g/hl μια ποσότητα όπου διακρίνεται καθαρά η αρχική προαναφερόμενη περιεκτικότητα των 50 g/hl άνυδρης αλκοόλης.

Η μείωση της μεθυλικής αλκοόλης και η αποφυγή ανεπιθύμητων επιπτώσεων μπορεί να καθοριστεί με τους εξής τρόπους:

- Έγκαιρη απομάκρυνση των βοστρύχων
- Με την προηγηθείσα της εκχύλιση και της αλκοολικής ζύμωσης θερμική επεξεργασία της σταφυλομάζας, κατά την οποία αδρανοποιείται το υπεύθυνο πηκτινολητικό ένζυμο.
- Μείωση της παραμονής για μεγάλο χρονικό διάστημα από το επιτρεπτό η συμπαραμονή των στέμφυλων με το γλεύκος μέχρι να ακολουθήσει η διαδικασία της απόσταξης.



Εικόνα 5 Απεικόνιση μοριακού τύπου υδρογόνων, οξυγόνου και άνθρακα της μεθυλικής αλκοόλης ή μεθανόλης με χημικό τύπο CH₄O

3.4 ΟΙ ΑΝΩΤΕΡΕΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ

Η διαμόρφωση της ποιότητας των αποσταγμάτων στέμφυλων αποτελεί σημαντικό παράγοντα τόσο για την υγεία του καταναλωτή όσο και για την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Οι ανώτερες αλκοόλες αποτελούν παραπροϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης και είναι η μεγαλύτερη ομάδα αρωματικών ενώσεων ποσοτικά, παίζουν σημαντικό παράγοντα στη διαμόρφωση της ποιότητας των αποσταγμάτων και αυτό συμβαίνει διότι είναι καθοριστικός παράγοντας στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των αποσταγμάτων. Είναι μονοαλκοόλες και περιέχουν περισσότερα από δύο άτομα άνθρακα στη μοριακή τους δομή και έχουν μοριακό βάρος και σημείο ζέσεως μεγαλύτερο από την αιθανόλη (Reinado et al., 2004).

Οι ανώτερες αλκοόλες σχηματίζονται από την αποκαρβοξυλίωση και απαμίνωση των αμινοξέων, καθώς και από τα σάκχαρα με σύνθεση από τις ζύμες των αντίστοιχων α-κετοξέων τα οποία στη συνέχεια αποκαρβοξυλιώνονται και ανάγονται προς αλκοόλες.

Οι ανώτερες αλκοόλες και οι εστέρες τους παίζουν σημαντικό ρόλο στο άρωμα και στη γεύση του κρασιού. Οι περιεκτικότητές τους εξαρτώνται από τις συνθήκες της ζύμωσης και κυρίως από τις ζύμες. Γενικά, παράγοντες που αυξάνουν το ρυθμό της ζύμωσης, όπως υψηλή συγκέντρωση βιομάζας, οξυγόνωση και υψηλή θερμοκρασία ζύμωσης, αυξάνουν και την παραγωγή των ανωτέρων αλκοολών. Το ποσό των ανωτέρων αλκοολών στο κρασί μπορεί να αυξηθεί και ύστερα από μόλυνση από ζύμες ή βακτήρια. Σε αυτήν την περίπτωση η οσμή των αμυλικών αλκοολών μπορεί να είναι ιδιαίτερα έντονη. (Σουφλερός, Ροδοβίτης., 2004)

Όπως και στους οίνους έτσι και στα αποστάγματα οι συγκεντρώσεις των ανωτέρων αλκοολών σε αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο στην υγεία

του καταναλωτή ,ορισμένες από αυτές προκαλούν κνησμό στους οφθαλμούς όπως η προπανόλη, όσο και στη ποιότητα των αποσταγμάτων μέσω των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους. Η παρουσία τους εξαρτάται από τις συνθήκες ζύμωσης , τη μέθοδο οινοποίησης και τη μέθοδο της απόσταξης (Σουφλερός, Ροδοβίτης, 2004).

Οι κυριότερες ανώτερες αλκοόλες που ανιχνεύονται στο τσίπουρο είναι η προπανόλη, η ισοπροπανόλη, η βουτανόλη-1, η ισοβουτανόλη, οι πεντόλες ή αλλιώς αμυλικές αλκοόλες αποτελούν προϊόν κεφαλής όπου αν και δεν έχουν ευεργετική δράση στους οίνους οι συγκεντρώσεις τους αποτελούν ένα από τα κριτήρια ποιότητας στα αποστάγματα (Bertrand,1975)., η εξανόλη-1 εξέρχεται σχεδόν ταυτόχρονα όπως και η προπανόλη-1 ως προϊόν καρδιάς, προέρχεται από τα σταφύλια και όχι από την αλκοολική ζύμωση του γλεύκους όπου επιδρά θετικά στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των αποσταγμάτων σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,5 g/hL ΑΑ αρκεί να μην υπερβεί τα 10 g/hL τότε επικρατεί μία δυσάρεστη οσμή όπου καθιστά το απόσταγμα ανεπιθύμητο, η επτανόλη-1, η 2-φαινυλο-αιθανόλη είναι προϊόν ουράς και αποτελεί θετικό παράγοντα στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των αποσταγμάτων.

Αποτελούν σημαντικό παράγοντα στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των αποσταγμάτων και επομένως και στη ποιότητα των αποσταγμάτων. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 500-600 g/hL θεωρούνται ανεπιθύμητες διότι παράγουν μια ελαφρά τοξικότητα.

3.5 ΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ

Όπως προαναφέρθηκε οι εστέρες αποτελούν μια ομάδα συστατικών στα αποστάγματα όπου συμβάλλουν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους μαζί με τις ανώτερες αλκοόλες. Σχηματίζονται κυρίως κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης , κατά την παλαίωση του οίνου και του αποστάγματος. (Nykanen, 1986, Σουφλερός και Ροδοβίτης., 2004).Χαρακτηριστικοί είναι οι αιθυλεστέρες των οξέων όπου αποτελούνται από : βαλεριανικό , λαυρικό, παλμιτικό, καπροϊκό, οινανθικό, καρυλικό, καπρινικό, όπως και οι αμυλεστέρες των οξέων όπου αποτελούνται από οξικό, βαλεριανικό και τέλος οι ισοαμυλεστέρες όπου αποτελούνται από οξικό και καπρινικό.

Δημιουργούνται στο απόσταγμα μέσω της τεχνικής της απόσταξης όπου και θα καθοριστεί το τελικό ποσοστό της συγκέντρωσης τους. Πριν την τεχνική του αποστάγματος υπάρχουν και στα στέμφυλα όπου λόγω της υψηλής ζυμωτικής ικανότητας, τις χαμηλές θερμοκρασίες ζύμωσης (20 έως 25 οC) , το υψηλό pH και την έλλειψη αερισμού μπορούν και ευνοούνται με αποτέλεσμα να έχουμε ορισμένες συγκεντρώσεις αυτών και στα στέμφυλα. (Σουφλερός και Ροδοβίτης., 2004).

Οι κυριότεροι εστέρες που δημιουργούνται με την μεγαλύτερη αναλογία στο τσίπουρο είναι αρχικά ο γαλακτικός αιθυλεστέρας και ο οξικός αιθυλεστέρας. Ο γαλακτικός αιθυλεστέρας έχει μια ουδέτερη γεύση και οσμή όσο βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ενώ σε αυξημένες ποσότητες στο απόσταγμα είναι ανεπιθύμητος διότι προέρχεται από γαλακτικές προσβολές της σταφυλομάζας οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και κατά συνέπεια την υποβάθμιση της τελικής ποιότητας του προϊόντος.

Το τελικό προϊόν της οξικής ζύμωσης είναι ο οξικός αιθυλεστέρας από όπου παράγεται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις βρίσκεται κατά την αλκοολική ζύμωση όπου και τότε επιδρά θετικά στο άρωμα των αποσταγμάτων ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις αφήνει μια δυσάρεστη οσμή και μια στυφή γεύση στους γευστικούς κάλυκες (Σουφλερός , 1996, Σουφλερός και Ροδοβίτης., 2004).

Ο γαλακτικός αιθυλεστέρας και ο προπιονικός δίνουν μία σταθερότητα όπως προ αναφέρθηκε στα αρώματα του αποστάγματος, ο οξικός αιθυλεστέρας έχει δυσάρεστη οσμή σε αντίθεση με τους οξικούς εστέρες της 2-μεθυλο-προπανόλης, της 3-μεθυλο-βουτανόλης και της 2-φαινυλοαιθανόλης όπου χαρακτηρίζονται για τα ιδιαίτερα αρώματα τους (Gerland, 2001).

3.6 ΟΙ ΑΛΔΕΥΔΕΣ

Κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης σχηματίζονται και άλλες ενώσεις εκτός από τις παραπάνω που αναφέρθηκαν, κάποιες από αυτές είναι και οι καρβονυλικές που παρουσιάζονται ως δευτερογενή προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης. Στις καρβονυλικές ενώσεις ανήκουν και οι αλδεΐδες όπου σχηματίζονται κατά την διάρκεια της απόσταξης και θεωρούνται προϊόντα κεφαλής. Οι αλδεΐδες συνεχίζονται να παράγονται και κατά την παλαίωση των αποσταγμάτων. Προκύπτουν από τη διάσπαση της μοριακής αλυσίδας ορισμένων κορεσμένων λιπαρών οξέων με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα, ταυτόχρονα με τα κετονικά οξέα και τις κετόνες (Lafon et al., 1973). Τέλος μπορούν να παραχθούν και από την οξείδωση των αλκοολών.

Η ακεταλδεΐδη παράγεται στο μεγαλύτερο ποσοστό των αλδευδών περίπου στο 90 % , αποστάζει στα πρώτα λεπτά της απόσταξης και αποτελεί την τοξική ουσία που σχηματίζεται από την οξείδωση της αιθανόλης κατά την αλκοολική ζύμωση. Άλλες αλδεΐδες που μπορούν να παραχθούν είναι η φουρφουράλη, η προπανάλη, η μεθανάλη, η βουτυροαλδεΐδη, η ισοβουτυραλδεΐδη , η πεντανάλη η επτανάλη, η οινανθική αλδεΐδη. Η ύπαρξη μεγάλων συγκεντρώσεων αλδευδών στα αποστάγματα θεωρείται ως ένδειξη οξείδωσης ή ως ανεπιθύμητη μόλυνση από βακτήρια (Amerine, 1967) , (Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004).

Από την αντίδραση της ελεύθερης ακεταλδεΐδης με την αιθυλική αλκοόλη παράγεται η ακετάλη. Η οποία διαθέτει μεγάλο αρωματικό δυναμικό, ευνοείται από την παρουσία ιόντων υδρογόνου και επομένως από το χαμηλό pH. Συμβάλει στη βελτίωση των παλαιωμένων αποσταγμάτων. (Lafon et al. 1973).

Εκτός από την ακετάλη παράγονται και άλλα παράγωγα της ακεταλδεΐδης όπως η παραλδεΐδη, η ακετυλο-μεθυλο-καρβινόλη, το διακετύλιο. Τα σημεία βρασμού των αλδεϋδών είναι μικρότερα των αντίστοιχων αλκοολών και έτσι παράγονται στη κεφαλή του αποστάγματος. (Γερογιαννάκη, 2003).

Η ακεταλδεΐδη σε μεγάλες ποσότητες είναι ανεπιθύμητη στα αποστάγματα λόγω της δυσάρεστης οσμής της, οι άλλες όμως οι ανώτερες αλδεΐδες καθώς και τα παράγωγα τους συμβάλουν θετικά στη διαμόρφωση των αρωμάτων του αποστάγματος. (Σουφλερός, 2000), (Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004).

3.7 ΤΑ ΟΞΕΑ

Στα αποστάγματα περιέχονται επίσης σε μεγάλο ποσοστό τα οξέα, όπου συμβάλλουν και αυτά με τη σειρά τους στο αρωματικό δυναμικό του αποστάγματος. Διακρίνονται στα σταθερά οξέα και στα πτητικά.

Τα **σταθερά οξέα** προέρχονται από τον οίνο και τα στέμφυλα όπου δημιουργήθηκαν κατά τη διαδικασία της απόσταξης από τον ρεύμα των ατμών αλλά και από το ξύλο του βαρελιού στο απόσταγμα κατά την παλαίωση. Τα σημαντικότερα είναι: το τρυγικό, το μηλικό, το κιτρικό, το γαλακτικό. (Lafon et al , 1973, Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004.)

Τα **πτητικά οξέα** προέρχονται και αυτά από τον οίνο και τα στέμφυλα όπου δημιουργούνται κατά την διαδικασία της απόσταξης. Τα περισσότερα είναι πτητικά και σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής και μηλογαλακτικής ζύμωσης ως δευτερογενή προϊόντα. Επίσης μπορούν να σχηματιστούν κατά τη χημική οξείδωση και τις ενζυματικές διεργασίες από τα οξικά και γαλακτικά βακτήρια. Τα σημαντικότερα πτητικά οξέα είναι: το οξικό, το μυρμικικό, το προπιονικό, το βουτυρικό, το ισοβουτυρικό, το βαλεριανικό, το καπροϊκό το οινανθικό, το καπρυλικό, το πελαργονικό, το καπρινικό, το λαυρικό, το μυριστικό, το παλμιτικό κ.α. (Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004).

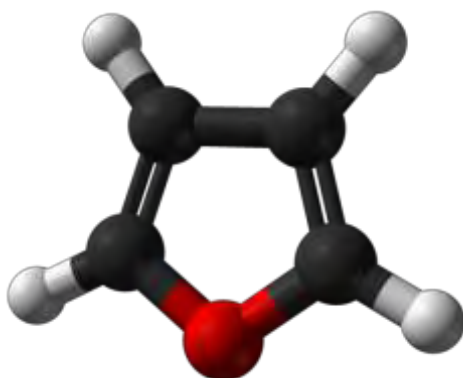
Στη μεγαλύτερη ποσότητα βρίσκεται το οξικό οξύ σε αντίθεση με τα λιπαρά οξέα βραχείας αλυσίδας που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις χωρίς αυτό να τα καθιστά μη σημαντικά στη διαμόρφωση του αρωματικού δυναμικού των αποσταγμάτων. (MacNamara and Burke, 1985). Τα λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας

βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έναντι των λιπαρών οξέων βραχείας αλυσίδας αλλά δεν επιδράν τόσο στο αρωματικό δυναμικό όσο τα προηγούμενα.

Οι συνθήκες οινοποίησης, η υγιεινή κατάσταση των στέμφυλων, η διαδικασία της απόσταξης όλα αυτά αποτελούν παράγοντες ορθής πρακτικής από έναν παραγωγό με σκοπό την αποφυγή ανεπιθύμητων ουσιών στο τελικό προϊόν του αποστάγματος. Επομένως η ποσότητα πτητικών οξέων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τους παραπάνω παράγοντες.

3.7 Η ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ

Η φουρφουράλη είναι παράγωγο του φουρανίου μιας ετεροαρωματικής (δηλαδή ετεροκυκλική και αρωματική) ένωσης, που αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, με μοριακό τύπο C_4H_4O .



Εικόνα 6. Απεικόνιση μοριακού τύπου Φουρανίου με 4 άτομα υδρογόνου, 4 άνθρακες και 1 άτομο οξυγόνου.

Η χημική σύνταξη του φουρανίου είναι η αιτία που η φουρφουράλη αναφέρεται χωριστά από τις αλδεΐδες και προσδιορίζεται με ξεχωριστή μέθοδο. Είναι αποτέλεσμα της αλκοολικής ζύμωσης και βρίσκεται σε ελάχιστες έως καθόλου ποσότητες στους οίνους. (Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004).

Παράγεται κατά τη διαδικασία της απόσταξης από την αφυδάτωση μη ζυμώσιμων σακχάρων, των πεντοζών οι οποίες προκαλούνται από τη θέρμανση σε όξινο περιβάλλον. Επομένως επικρατεί μια ιδιαίτερα αύξηση στα αποστάγματα στέμφυλων και στο κονιάκ παρά στα αποστάγματα των οίνων. Η αύξηση αυτή οφείλεται και στο ξύλο που βρίσκεται κατά την παλαίωση.

Η φουρφουράλη όταν έρθει σε επαφή με τον αέρα μετατρέπεται από άχρωμη σε καστανή. Επικρατεί μια ευχάριστη οσμή σε χαμηλές συγκεντρώσεις σαν εκείνη του πικραμύγδαλου και της κανέλλας. Όταν όμως η συγκέντρωση της είναι υψηλή καθίσταται ανεπιθύμητη εξαιτίας της τοξικότητας της που επιδρά αρνητικά στην υγεία του καταναλωτή αλλά και των δυσμενών συνθηκών που επικρατούν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (άσχημη οσμή, εμφάνιση καστανού χρώματος). Είναι ένας καλός προσδιορισμός ότι έγινε υπερθέρμανση της πρώτης ύλης κατά την απόσταξη με αποτέλεσμα τα παραπάνω αρνητικά χαρακτηριστικά. (Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004).

3.8 ΔΙΑΦΟΡΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Κατά τη διαδικασία του βρασμού στον άμβυκα μαζί με τα στέμφυλα μπορούν να προστεθούν και διάφοροι σπόροι γλυκανίσου ή μάραθου. Το λεγόμενο «ούζο» , όπου με την προσθήκη αυτών των σπόρων χαρακτηρίζεται το τσίπουρο με μια πιο γλυκιά γεύση και οσμή όπου οφείλεται στην παραγωγή της ανηθόλης. Μιας αρωματικής ουσίας που απελευθερώνεται κατά την απόσταξη στον άμβυκα μέσω του βρασμού. Η ανηθόλη , η ανισαλδεϋδη, η εστραγόλη και η ευγενόλη αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των αρωματικών ενώσεων που προέρχονται από την προσθήκη γλυκάνισου ή και άλλων αρωματικών μέσων φυτικής προέλευσης. Στην ανηθόλη οφείλεται η θολότητα που επικρατεί στο τσίπουρο όταν αραιώνεται με νερό.

Έχει έντονα χαρακτηριστικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά στο τσίπουρο και για αυτό το λόγο επικρατεί το ιδιαίτερο άρωμα της στα αποστάγματα. Μπορεί να βρεθεί σε δύο μορφές, την cis – ανηθόλη και την trans – ανηθόλη.



Εικόνα 7. Απεικόνιση θολότητας σε απόσταγμα ούζου.

Η cis – ανηθόλη είναι τοξικό ισομερές , και είναι προϊόν κεφαλής που πρέπει να διαχωριστεί από τα υπόλοιπα προϊόντα της κεφαλής που αποστάζονται. Έχει 20 φορές μεγαλύτερη τοξικότητα από την trans – ανηθόλη και πρέπει να βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μέχρι 1% της συνολικής ανηθόλης στο τσίπουρο. (Σουφλερός , Ροδοβίτης, 2004).

Σε αντίθεση με την trans – ανηθόλη που καλύπτει το μεγαλύτερο ποσοστό των αρωματικών στοιχείων της ανηθόλης και είναι τελείως αβλαβής για τον καταναλωτή. Η ανισαλδεϋδη είναι η δεύτερη μεγαλύτερη αρωματική ουσία μετά την trans – ανηθόλη και παράγεται ως προϊόν οξείδωσης της ανηθόλης (Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004). Ως προϊόν οξείδωσης της ανηθόλης παράγονται και η ανισοκετόνη ή 4-μεθυξυφαινυλο-ακετόνη καθώς και άλλα συστατικά (Liddle and Bossard, 1984).

Η εστραγόλη αποτελεί το 60-75% του συνόλου των αιθέριων ελαίων του εστραγόν, το 20-43% του βασιλικού, το 5-20% του μάραθου, το 1% του γλυκάνισου και το 5-6% του αστεροειδούς. Θεωρείται προϊόν ουράς και η συγκέντρωση της πρέπει να ελέγχεται προκειμένου να καθοριστεί ανώτατο όριο της περιεκτικότητας της. Κατά την Ευρωπαϊκή Επιστημονική Επιτροπή Τροφίμων (CEFS) είναι αντικείμενο μελέτης και θεωρείται υπεύθυνη για την πρόκληση καρκινογένεσης σε πειραματόζωα εάν επικρατεί μακροχρόνια έκθεση σε αυτήν. Η ευγενόλη αποτελεί κύριο συστατικό του γαρυφαλλελαίου και οι συγκεντρώσεις τις είναι από 0,1 έως 1,8 g/hL AA για το τσίπουρο και 0,04 έως 0,1 g/hL AA για το ούζο.

4. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ

Η ειδική φορολογία που απαιτείται για τα προϊόντα των αλκοολούχων ποτών είναι επήρεια τόσο των οικονομικών λόγων αλλά και των κοινωνικών. Η κατάχρηση της κατανάλωσης των προϊόντων στη συγκεκριμένη περίπτωση των αποσταγμάτων θεωρείται αιτία αλκοολισμού με σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία του ίδιου του καταναλωτή αλλά και στη δημόσια υγεία. Ο οικονομικός λόγος αφορά την περιεκτικότητα της αλκοόλης που εμπεριέχεται στο απόσταγμα με αποτέλεσμα να το καθιστά είδος πολυτελείας.

Οι νομοθετικές διατάξεις άργησαν να ψηφιστούν και να καθιερωθούν σε ισχύ από το κράτος έως την περίοδο 1883 -1905, όπου σιγά σιγά τότε ξεκίνησε μια τυπική φορολόγηση για το τελικό προϊόν του αποστάγματος. Εκείνη την περίοδο ξεκίνησαν επίσης και οι νομοθετικοί έλεγχοι για τον προσδιορισμό του οινοπνεύματος.

Στην Ελλάδα, με βάση τον νόμο 971 του 1917, η απόσταξη των στέμφυλων ήταν προνόμιο των αμπελουργών και ακολουθούσε τον παραδοσιακό τρόπο παραγωγής σε μικρές ποσότητες για ίδια χρήση ή την χύμα διάθεση του τελικού προϊόντος στην εκάστοτε τοπική αγορά. Με την νέα εθνική νομοθεσία, επτά δεκαετίες αργότερα, έγινε εφικτή η παραγωγή αποσταγμάτων από στέμφυλα και από επιτηδευματίες αποσταγματοποιούς χωρίς να θίγεται το δικαίωμα των αμπελουργών.

Στην συνέχεια, με βάση την νομοθετική ρύθμιση 18795/4931-88 καθορίστηκαν οι όροι σχετικά με την παραγωγή αποσταγμάτων από στέμφυλα (ΦΕΚ789-1988). Το 1989, με την καθιέρωση της ενιαίας ευρωπαϊκής αγοράς, η ελληνική νομοθεσία εναρμονίστηκε ψηφίζοντας τον νόμο 2127/1993, σύμφωνα με τον οποίο φορολογούνται τα αποστάγματα στέμφυλων που παράγονταν από τους αμπελοουργούς (Τράπεζα Πληροφοριών Νομοθεσίας, 2017).

Η ονομασία «Τσίπουρο» και η ονομασία «Τσικουδιά» γίνεται αναγνωρίσιμη το 1989 και από την Ευρωπαϊκή Οικονομική Κοινότητα (ΕΟΚ) με τον κοινοτικό Κανονισμό 1576/1989, όπου ο συγκεκριμένος κανονισμός καθορίζει τις παραπάνω έννοιες των αποσταγμάτων. Το 1992 ψηφίστηκε ένας νόμος από την Ευρωπαϊκή Ένωση όπου αφορούσε την προστασία και των άλλων παραδοσιακών προϊόντων, με εξαίρεση τους οίνους και τα οινοπνευματώδη ποτά, αυτό έγινε εφικτό με τον Κανονισμό 2081/1992 όπου αποκλείστηκε η υποκλοπή παραδοσιακών προϊόντων αλλά και τοποθεσιών προς όφελος του ονόματος των προϊόντων αυτών αλλά και των τοποθεσιών με τις ενδείξεις των «Προστατευόμενες Ονομασίες Προέλευσης» (Π.Ο.Π) και «Προστατευόμενες Γεωγραφικές Ενδείξεις» (Π.Γ.Ε) αντίστοιχα. (Σουφλερός και Ροδοβίτης, 2004). Το 1993 άρχισε να φορολογείται το τσίπουρο με το Νόμο 2127/1993 (ΦΕΚ 48/Α).

Σύμφωνα με τον νόμο 2969/2001 εξακολουθούν να ισχύουν οι διατάξεις του άρθρου 1 της ΑΥΟ 18795/4931/1988. Όσον αναφορά την αιθυλική αλκοόλη καθώς και τα αλκοολούχα προϊόντα, οι κατηγορίες παραγωγών οινοπνεύματος εξειδικεύτηκαν σε οινοπνευματοποιούς Α κατηγορίας, οινοπνευματοποιούς Β κατηγορίας, αποσταγματοποιούς, ποτοποιούς καθώς και διήμερους – μικρούς αποσταγματοποιούς. Οινοπνευματοποιοί Α κατηγορίας είναι αυτοί οι οποίοι εργάζονται με απλούς άμβυκες, αλλά τους επιτρέπεται η χρήση τελειότερων μηχανημάτων όπου παράγουν σούμα χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη σταφίδα, στέμφυλα σταφυλιών, οίνους και υπολείμματα οινοποιίας. Συνεπακόλουθα, οινοπνευματοποιοί Β κατηγορίας είναι αυτοί που παράγουν καθαρή αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης από σταφίδα, σταφύλια, στέμφυλα, οίνους, ακατέργαστη αλκοόλη γεωργικής προέλευσης, σύκα, με τη χρησιμοποίηση μηχανημάτων συνεχούς απόσταξης ή με ανακαθαρτήρες, που μπορούν να χρησιμοποιούν και στήλες ως βοηθητικά αυτών μηχανήματα ή ώσμωση. Καλούνται επίσης αυτοί που χρησιμοποιούν μόνο στήλες ή και τελειότερα αποστακτικά μηχανήματα. Οι αποσταγματοποιοί παράγουν αποστάγματα οίνων στέμφυλων σταφυλιών, ξερής μαύρης κορινθιακής σταφίδας, φρούτων και γενικώς γεωργικών προϊόντων, καθώς και ακατέργαστη αιθυλική αλκοόλη, προϊόντα απόσταξης και σούμα με τη χρησιμοποίηση κατάλληλων αποστακτικών μηχανημάτων. Οι ποτοποιοί παρασκευάζουν αλκοολούχα ποτά με τη χρησιμοποίηση της ουδέτερης αιθυλικής αλκοόλης γεωργικής προέλευσης ή προϊόντος απόσταξης ή αποστάγματος οίνου ή αποσταγμάτων που έχουν παρασκευαστεί από στέμφυλα σταφυλιών, σταφύλια, ξερή μαύρη κορινθιακή σταφίδα ή καρπούς. Τέλος, οι μικροί αποσταγματοποιοί

εργάζονται με απλούς άμβυκες χωρητικότητας μέχρι 130 λίτρων σύμφωνα με τους όρους των ειδικών διατάξεων (ΑΑΔΕ, 2001).

Τέλος, ο νέος κανονισμός με αριθμό 110/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου αντικατέστησε τον κανονισμό (ΕΟΚ) με αριθμό 1576/1989 σχετικά με τον ορισμό, την περιγραφή, την παρουσίαση, την προστασία καθώς και την επισήμανση των γεωγραφικών ενδείξεων των αλκοολούχων προϊόντων (Τράπεζα Πληροφοριών Νομοθεσίας, 2017). Με βάση τις διατάξεις του άρθρου 46 του Κανονισμού (Ε.Ο.Κ.) 1623/2000, τα στέμφυλα σταφυλής και οι οινολάσπες που προορίζονται για απόσταξη στα πλαίσια των παρεμβατικών μέτρων με υποχρεωτική απόσταξη οφείλουν να ανταποκρίνονται στα χαρακτηριστικά που καθορίζονται στις εν λόγω διατάξεις και ειδικότερα όσον αφορά την ελάχιστη περιεκτικότητα σε άνυδρη αιθυλική αλκοόλη (ΣΕΑΟΠ, 2007).

4.1 Η ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ ΣΗΜΕΡΑ

Σύμφωνα με το άρθρο 3 του Νόμου 2969/2001 απόσταγμα στέμφυλων νοείται το προϊόν το οποίο παράγεται με απόσταξη στέμφυλων σταφυλιών με ή χωρίς ύπαρξη υγιούς οινολάσπης ή γλευκολάσπης σταφυλιών μέχρι 86% vol στους 20°C και μέγιστη περιεκτικότητα σε μεθανόλη 800 g/hL αλκοόλης 100% vol και συνολική περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες ανώτερο από 140 g/hL αλκοόλης 100% vol. Συνεπακόλουθα, τα αποστάγματα τσίπουρο και τσικουδιά παρασκευάζονται από το παραπάνω απόσταγμα, χωρίς προσθήκη οινοπνεύματος, και έχουν αλκοολικό τίτλο ανώτερο από 35% vol στους 20°C, μέγιστη περιεκτικότητα σε μεθυλική αλκοόλη 800 g/hL αλκοόλης 100% vol και συνολική περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες ανώτερη των 140 g/hL αλκοόλης 100% vol (ΑΑΔΕ, 2001).

Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία η οποία ισχύει σήμερα, διακρίνονται δυο κατηγορίες παραγωγής αποστάγματος στέμφυλων, η παραδοσιακή και η σύγχρονη απόσταξη. Γενικά, η παραδοσιακή απόσταξη παρέχει μικρή δυναμικότητα στην διαδικασία της απόσταξης λόγω του γεγονότος ότι χρησιμοποιείται συγκεκριμένος τύπος αποστακτικής συσκευής με χωρητικότητα άμβυκα έως 130 λίτρα. Αυτός ο άμβυκας είναι ασυνεχούς λειτουργίας και το τελικό προϊόν της απόσταξης δεν συνοδεύεται από τυποποίηση ως προς τον αλκοολικό τίτλο, την συσκευασία ή την χημική του σύσταση. Αντίθετα, η σύγχρονη απόσταξη παρέχει μεγάλη δυναμικότητα στην διαδικασία της απόσταξης λόγω του γεγονότος ότι χρησιμοποιείται μεγαλύτερος άμβυκας χωρητικότητας 200 έως 1000 λίτρα. Ουσιαστικά, συγκρίνοντας τις δυο κατηγορίες παραγωγής αποστάγματος, στην σύγχρονη απόσταξη το τελικό προϊόν είναι σε μεγάλο βαθμό τυποποιημένο (Τσέτουρας, 2013)

4.2 Η ΘΕΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΗΣ ΧΩΡΑΣ

Η αγορά του τσίπουρου καταγράφει υψηλούς ρυθμούς της τάξης του 20% σε ετήσια βάση, ξεπερνώντας την οικονομική κρίση (Velissariou, & Mpara, 2014). Σύμφωνα με τα στοιχεία του ΣΕΑΟΠ (Σύνδεσμος Ελληνικών Αποσταγμάτων και Οινοπνευματωδών Ποτών), τα τελευταία δύο έτη η συνολική παραγωγή αυξήθηκε κατά ένα εκατομμύριο λίτρα από τα περίπου δύο εκατομμύρια λίτρα το 2014 φτάσαμε το 2016 στα 2,9 εκατομμύρια λίτρα, ενώ, όπως εκτιμάται η παραγωγή το 2017 έφτασε τα τρία εκατομμύρια λίτρα από την ποσότητα αυτή, ένα ποσοστό της τάξης του 8% πήρε το δρόμο για το εξωτερικό. Σχετικά με την ετήσια αδήλωτη παραγωγή των αμπελουργών ή διήμερων παραγωγών εκτιμάται σε έντεκα εκατομμύρια λίτρα έτοιμου προϊόντος. Επίσης, η αγορά πλήττεται και από εισαγωγές αφορολόγητων χύμα ποσοτήτων από γειτονικές χώρες, που υπολογίζονται σε τριάντα εκατομμύρια λίτρα το χρόνο (<http://www.seaop.gr/>).

Επιπρόσθετα, ενδεικτική της ισχυρής δυναμικής του κλάδου είναι η είσοδος όλο και περισσότερων νέων παραγωγών στην αγορά, σήμερα οι αποσταγματοποιοί του χώρου φτάνουν τους εβδομήντα στον ελλαδικό χώρο, ενώ οι ετικέτες οι οποίες τοποθετούνται στην αγορά ξεπερνούν τις τριάντα όταν δύο χρόνια πριν περιορίζονταν σε δέκα. Ακόμη, δραστηριότητα εμφανίζουν και πολυάριθμοι διήμεροι αποσταγματοποιοί οι οποίοι παράγουν χύμα, μη τυποποιημένο τσίπουρο, καθώς αποτελεί στοιχείο παράδοσης σε αρκετές περιοχές. Οι τελευταίοι είναι παραγωγοί μικρού μεγέθους, καθώς οι άμβυκες τους δεν ξεπερνούν τα 130 λίτρα και δεν ελέγχονται από το Γ.Χ.Κ., ενώ υπόκεινται σε ειδικό φορολογικό καθεστώς (€0,59 ανά κιλό), συνήθως ανεφάρμοστο. Οι ποσότητες που παράγουν αποτελούν είτε αντικείμενο ίδιας κατανάλωσης, είτε διοχετεύονται σε δίκτυα διανομής (www.eneap.com.gr).

Το 2016 πουλήθηκαν περίπου δεκατέσσερα εκατομμύρια φιάλες τσίπουρου, ωστόσο, η αξία του τσίπουρου που πουλήθηκε μέσω των μεγάλων σούπερ μάρκετ ανήλθε στα 5,1 εκατομμύρια ευρώ, έναντι 4,8 εκατομμυρίων ευρώ που ήταν οι αντίστοιχες πωλήσεις το 2015. Τέλος, σύμφωνα με στοιχεία της ΙΚΙ, στο πρώτο τρίμηνο του 2017 οι πωλήσεις τσίπουρου ιδιωτικής ετικέτας αυξήθηκαν κατά 319,5%, όταν οι πωλήσεις επώνυμων προϊόντων κατέγραψαν αύξηση κατά 7,3% (<http://www.seaop.gr/>).

5. Η ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΤΟΥ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Συνήθως, το τσίπουρο καταναλώνεται ως ορεκτικό πριν από το φαγητό με συνοδεία μεζέδων (Velissariou, & Mpara, 2014). Το τσίπουρο χωρίς γλυκάνισο μπορεί να καταναλωθεί και μετά το γεύμα λόγω του ότι θεωρείται εξαιρετο χωνευτικό. Επίσης, χάρη στην αλκοόλη που περιέχει, προκαλεί αγγειοδιαστολή και μείωση της πίεσης. Ακόμη, έχει αντιμικροβιακές ιδιότητες, για το λόγο αυτό, άλλωστε, και χρησιμοποιείται σε πολλά γιατροσόφια αλλά και οι εντριβές και οι κομπρέσες με τσίπουρο για τον πυρετό και τον πονοκέφαλο, αντίστοιχα. Επίσης, η σχέση κατανάλωσης αλκοολούχων ποτών, και κατ' επέκταση του τσίπουρου, και καρδιαγγειακών παθήσεων έχει το σχήμα U (καμπύλη-U) όπου η μηδενική πρόσληψη αλκοόλ δεν προστατεύει, η μέτρια πρόσληψη (πυθμένας) σχετίζεται με τα χαμηλότερα κρούσματα και η μεγάλη κατανάλωση οδηγεί σε αυξημένα κρούσματα (Taloumi, & Makris, 2017).

Ακόμη, το τσίπουρο λόγω της παρουσίας αλκοόλης προκαλεί αγγειοδιαστολή και μειώνει την αρτηριακή πίεση, έχει αντιμικροβιακές ιδιότητες, για τον λόγο αυτό άλλωστε χρησιμοποιείται σε πολλά γιατροσόφια για το κρυολόγημα, τον πυρετό και τον πονοκέφαλο. Επίσης, βελτιώνει τα επίπεδα των παραγόντων κινδύνου για καρδιαγγειακά νοσήματα (δείκτη μάζας σώματος, ολική χοληστερόλη, LDL, HDL, τριγλυκερίδια, γλυκόζη, ινσουλίνη). Και τέλος, μειώνει την συγκολλητική ικανότητα των αιμοπεταλίων, των μορίων του αίματος που είναι υπεύθυνα για τις θρομβώσεις (Taloumi, & Makris, 2017).

Βέβαια, θα πρέπει να τονιστεί ότι οι ευεργετικές ιδιότητες της τσικουδιάς επιτυγχάνονται όταν το άτομο έχει υιοθετήσει έναν γενικότερο σωστό τρόπο ζωής, όπου σε αυτόν περιλαμβάνονται μια ισορροπημένη διατροφή μεσογειακού τύπου, καθημερινή φυσική δραστηριότητα και αποχή από το κάπνισμα (Taloumi, & Makris, 2017).

5.1 ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟ ΤΣΙΠΟΥΡΟ

Στο παράνομο εισαγόμενο τσίπουρο δεν επιλέγονται τα καλά σταφύλια από αυτά που είναι σάπια ή υπερώριμα και δεν διαχωρίζονται τα στέμφυλα από τα κοτσάνια, με αποτέλεσμα μια σειρά από τοξικές ουσίες να περνούν στο τελικό προϊόν μεταξύ αυτών και η μεθανόλη. Επίσης, δεν διαχωρίζεται το πρώτο και το τελευταίο μέρος της απόσταξης που επίσης περιέχουν μια σειρά από τοξικές και επικίνδυνες

ουσίες, με σκοπό να παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες, τελικά όμως θέτουν σε κίνδυνο την δημόσια υγεία. Πολλές φορές επίσης αναμιγνύουν τα στέμφυλα με μελάσα ή ζάχαρη, οπότε παράγουν νοθευμένο προϊόν. Τέλος, στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούν άμβυκες οι οποίοι είναι ακατάλληλοι χάλκινοι, μη επικασσιτερωμένοι ή παλαιωμένοι, με αποτέλεσμα μια σειρά από τοξικά μέταλλα να περνούν στο τσίπουρο (Flouros, et al., 2003).

Εκτός από την αιθυλική αλκοόλη και τις αρωματικές ουσίες που παίρνουμε με την απόσταξη που είναι επιθυμητά συστατικά, υπάρχουν και ανεπιθύμητες – επικίνδυνες ουσίες στο τσίπουρο, βλαβερές για την υγεία των καταναλωτών. Οι επικίνδυνες ουσίες που αποστάζονται είναι οι αμυλικές αλκοόλες, ο οξικός αιθυλεστέρας, οι αλδεΐδες – ακεταλδεΐδη, η cis-ανηθόλη, η ωχρατοξίνη Α, η φουρφουράλη, η μεθανόλη, η εστραγόλη, καθώς και ο γαλακτικός αιθυλεστέρας (Kana, et al.,1991).

Οι αμυλικές αλκοόλες, ο οξικός αιθυλεστέρας, οι αλδεΐδες, η cis-ανηθόλη πρέπει να διαχωριστούν. Έτσι στην αρχή της απόσταξης απομακρύνεται ποσότητα αποστάγματος 1,5 λίτρο περίπου, το οποίο είναι θολό. Η διαδικασία της απομάκρυνσης γίνεται πάντοτε στη διάρκεια της πρώτης απόσταξης στο απλοβρασμένο τσίπουρο και στη διάρκεια της δεύτερης απόσταξης στο διπλοβρασμένο τσίπουρο (Geroyiannaki, et al., 2007).

Η μεθανόλη, η εστραγόλη και ο γαλακτικός αιθυλεστέρας είναι προϊόντα «ουράς» που απομακρύνονται με «κόψιμο» στους 40% vol. κατά την πρώτη απόσταξη στο απλοβρασμένο τσίπουρο και κατά τη δεύτερη απόσταξη στο διπλοβρασμένο τσίπουρο. Οι κεφαλές και οι ουρές αποστάζονται ξανά με τα στέμφυλα στην πρώτη απόσταξη (Kana, et al.,1991).

Η παρουσία της φουρφουράλης που οφείλεται στην κακή οινοποίηση είναι επικίνδυνη για την υγεία των καταναλωτών. Στα αποστάγματα υπάρχουν ποσότητες φουρφουράλης και παραγώγων της από τα ζάχαρα που έμειναν αζύμωτα, από τα μη ζυμώσιμα ζάχαρα και από τα κοτσάνια που δεν έχουν διαχωριστεί (Flouros, et al., 2003).

Στο τσίπουρο ανιχνεύεται επίσης η Μυκοτοξίνη, πολύ επικίνδυνη για την υγεία των καταναλωτών, η Ωχρατοξίνη Α που προέρχεται από τα σάπια σταφύλια. Παράγεται από τους μύκητες *Aspergillus* και *Penicillium* κατά την διάρκεια της συγκομιδής, σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υγρασίας. Σύμφωνα με την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας είναι τερατογενετική, γενετοξική, μεταλλαξιογόνος και καρκινογόνος (Geroyiannaki, et al., 2007).

6. ΕΞΕΛΙΞΗ ΕΓΧΩΡΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΜΠΕΛΙΩΝ

Παρόλο που η οικονομική κρίση πρωταγωνιστεί τα τελευταία χρόνια στη χώρα μας, μπορεί εύκολα να παρατηρήσει κανείς τις μικρές αυξομειώσεις που επικρατούν στις γεωργικές καλλιέργειες όσο αναφορά τις προτιμήσεις των γεωργών. Η ανάγκη πολλών ανθρώπων πάνω στο ταξίδι της επιβίωσης έχει στρέψει τη προσοχή τους, στις επαρχίες και στα χωριά με σκοπό να εκμεταλλευτούν τον πρωτογενή τομέα.

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα στοιχεία σε πίνακες από το έτος 2011 έως και το έτος 2015, όσο αναφορά το σύνολο των αμπελιών (εκτάσεις) που καλλιεργούνταν συνολικά σε όλη την Ελλάδα. Οι παρακάτω πίνακες αναφέρονται μόνο στη περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης και συγκεκριμένα στο νομό Έβρου όπου εστιάζει η παρούσα έρευνα.

Για το έτος 2011 παρατηρείται ένα σύνολο εκτάσεων όλης της Ελλάδας για τη συγκεκριμένη καλλιέργεια, της τάξης των 765.097 στρεμμάτων. Συγκεκριμένα για το νομό Έβρου καταγράφονται 5.984 στρέμματα. Όσο αναφορά το σύνολο των εκτάσεων της Ελλάδας μπορεί να γίνει αντιληπτό ότι ο περισσότερος κόσμος ήταν στραμμένος σε διαφορετικές εργασίες παρά σε αυτές που αφορούσαν τις συγκεκριμένες γεωργικές καλλιέργειες. Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με τα αναλυτικά στοιχεία της εγχώριας παραγωγής για το έτος 2011 από την Ελληνική Στατιστική Αρχή.

Πίνακας 2. Παρουσίαση εγχώριας παραγωγής αμπελιών του έτους 2011 από την Ελληνική Στατιστική Αρχή.

| Περιφέρειες και Περιφερειακές Ενότητες | Σύνολο αμπελιών | | | | Αμπέλια για κρασί - Grapes for wine | | | | Αμπέλια εππραπέζιων σταφυλιών - Table grapes | | | |
|---|-----------------|---|---------------------------------|------------------|-------------------------------------|---|---------------------------------|------------------|--|---|---------------------------------|------------------|
| | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ - Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ - Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ - Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | |
| | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | εππραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | εππραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | εππραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins |
| Σύνολο Ελλάδας | 765.097 | 538.849 | 120.794 | 86 | 661.567 | 506.295 | 5.931 | 43 | 103.530 | 32.554 | 114.862 | 43 |
| Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και | 55.483 | 22.543 | 59.023 | 0 | 19.168 | 13.608 | 375 | 0 | 36.315 | 8.936 | 58.648 | 0 |
| Ροδόπης | 2.175 | 1.128 | 263 | 0 | 1.636 | 1.116 | 17 | — | 539 | 11 | 245 | — |
| Δράμας | 7.905 | 5.401 | 277 | 0 | 7.260 | 5.171 | 76 | — | 645 | 230 | 201 | — |
| Έβρου | 5.984 | 2.710 | 786 | 0 | 4.633 | 2.322 | 243 | — | 1.351 | 387 | 543 | — |
| Θάσου | 562 | 263 | 42 | 0 | 434 | 226 | 5 | — | 128 | 38 | 37 | — |
| Καβάλας | 37.888 | 12.515 | 57.606 | 0 | 4.297 | 4.257 | 7 | — | 33.591 | 8.257 | 57.599 | — |
| Ξάνθης | 969 | 527 | 50 | 0 | 908 | 515 | 28 | — | 61 | 12 | 22 | — |

Όσον αναφορά το έτος 2012 όπου ήταν και από τα πρώτα χρόνια της οικονομικής κρίσης στη χώρα μας, παρατηρείται μια ραγδαία αύξηση στο σύνολο των εκτάσεων των αμπελιών της τάξης των 1.148.349 στρεμμάτων, όπου αυτό μας δείχνει καθαρά ότι ο περισσότερος κόσμος στράφηκε στο πρωτογενή τομέα λόγω της ανεργίας που επικρατούσε στη χώρα μας το συγκεκριμένο έτος. Συγκεκριμένα στο νομό Έβρου παρατηρείται η καταγραφή 5.814 στρέμματα όπου σε σχέση με το προηγούμενο έτος διακρίνεται μια απόκλιση μόνο 170 στρεμμάτων, μια λογική παρατήρηση δεδομένου ότι μιλάμε για μια αγροτική περιοχή.

Πίνακας 3. Παρουσίαση εγχώριας παραγωγής αμπελιών του έτους 2012 από την Ελληνική Στατιστική Αρχή.

| Περιφέρειες και Περιφερειακές Ενότητες | Σύνολο αμπελιών | | | | Αμπέλια για κρασί - Grapes for wine | | | | Αμπέλια επιτραπέζιων σταφυλιών - Table grapes | | | |
|--|------------------|---|----------------------------------|------------------|-------------------------------------|---|----------------------------------|------------------|---|---|----------------------------------|------------------|
| | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ - Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ - Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ - Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | |
| | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins |
| Σύνολο Ελλάδας | 1.148.349 | 587.980 | 207.432 | 54.530 | 661.997 | 519.945 | 6.099 | 37 | 105.815 | 34.633 | 104.708 | 305 |
| Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης | 56.777 | 22.899 | 46.030 | 0 | 19.585 | 14.024 | 359 | 0 | 37.192 | 8.874 | 45.672 | 0 |
| Ροδόπης | 2.264 | 1.156 | 282 | 0 | 1.662 | 1.139 | 18 | — | 602 | 17 | 264 | — |
| Δράμας | 8.118 | 5.537 | 228 | 0 | 7.513 | 5.306 | 77 | — | 605 | 231 | 151 | — |
| Έβρου | 5.814 | 2.906 | 735 | 0 | 4.594 | 2.511 | 222 | — | 1.220 | 396 | 513 | — |
| Θάσου | 562 | 258 | 44 | 0 | 434 | 222 | 6 | — | 128 | 37 | 38 | — |
| Καβάλας | 39.013 | 12.464 | 44.687 | 0 | 4.437 | 4.282 | 7 | — | 34.576 | 8.183 | 44.681 | — |
| Ξάνθης | 1.006 | 577 | 55 | 0 | 945 | 565 | 30 | — | 61 | 13 | 26 | — |

Για το έτος 2013 παρατηρείται ένα σύνολο εκτάσεων αμπελιών σε όλη τη χώρα, της τάξης των 1.115.108 στρεμμάτων. Υπάρχει μια μικρή μειωμένη απόκλιση σε σχέση με το περασμένο χρόνο, γύρω στα 33.241 στρέμματα, αυτό μπορεί να οφείλεται σε περιβαλλοντικές καταστροφές ή τη μη προτίμηση της συγκεκριμένης καλλιέργειας. Για το νομό Έβρου καταγράφονται 5.961 στρέμματα, όπου παρατηρείται μια μικρή αύξηση σε σχέση του περασμένου χρόνου της τάξεως των 147 στρεμμάτων. Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με τα αναλυτικά στοιχεία που ερευνήθηκαν από την Ελληνική Στατιστική Αρχή για το συγκεκριμένο έτος.

Πίνακας 4. Παρουσίαση εγχώριας παραγωγής αμπελιών του έτους 2013 από την Ελληνική Στατιστική Αρχή.

| Περιφέρειες και Περιφερειακές Ενότητες | Σύνολο αμπελιών | | | | Αμπέλια για κρασί - Grapes for wine | | | | Αμπέλια επιτραπέζιων σταφυλιών - Table grapes | | | |
|---|-----------------|---|----------------------------------|------------------|-------------------------------------|---|----------------------------------|------------------|---|---|----------------------------------|------------------|
| | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ - Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ - Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ - Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | |
| | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins |
| Σύνολο Ελλάδας | 1.115.108 | 589.816 | 217.648 | 64.934 | 631.724 | 514.826 | 6.843 | 13 | 103.417 | 40.375 | 106.096 | 297 |
| Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης | 56.858 | 30.085 | 45.299 | 0 | 20.688 | 15.820 | 1.061 | 0 | 36.170 | 14.265 | 44.238 | 0 |
| Ροδόπης | 2.400 | 1.216 | 285 | 0 | 1.800 | 1.203 | 39 | — | 600 | 12 | 247 | — |
| Δράμας | 8.090 | 5.876 | 873 | 0 | 7.665 | 5.766 | 752 | — | 425 | 111 | 121 | — |
| Έβρου | 5.961 | 3.033 | 756 | 0 | 4.671 | 2.629 | 230 | — | 1.290 | 404 | 526 | — |
| Θάσου | 562 | 228 | 34 | 0 | 434 | 202 | 5 | — | 128 | 27 | 30 | — |
| Καβάλας | 38.824 | 19.113 | 43.297 | 0 | 5.148 | 5.410 | 7 | — | 33.676 | 13.704 | 43.291 | — |
| Ξάνθης | 1.021 | 619 | 54 | 0 | 970 | 611 | 29 | — | 51 | 8 | 25 | — |

Για το έτος 2014 καταγράφηκαν συνολικά στη Ελλάδα 938,453 στρέμματα. Παρατηρείται μια μείωση των στρεμμάτων σε σχέση με το περασμένο χρόνο της τάξεως των 175.655 στρεμμάτων. Αυτό οφείλεται επίσης στις περιβαλλοντικές καταστροφές ή ακόμα και στη μη προτίμηση των γεωργών της συγκεκριμένης καλλιέργειας. Στο νομό Έβρου καταγράφηκαν 5.560 στρέμματα, και εδώ παρατηρείται μια μικρή μείωση της τάξης των 86 στρεμμάτων σε σχέση με την προηγούμενη χρονιά. Η ανάλυση των στοιχείων δίνεται στο παρακάτω πίνακα από την Ελληνική Στατιστική αρχή.

Πίνακας 5. Παρουσίαση εγχώριας παραγωγής αμπελιών του έτους 2014 από την Ελληνική Στατιστική Αρχή.

| Περιφέρειες και Περιφερειακές Ενότητες | Σύνολο αμπελιών | | | | Αμπέλια για κρασί - Grapes for wine | | | | Αμπέλια επιτραπέζιων σταφυλιών - Table grapes | | | |
|---|-----------------|---|----------------------------------|------------------|-------------------------------------|---|----------------------------------|------------------|---|---|----------------------------------|------------------|
| | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | |
| | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων raisins |
| Σύνολο Ελλάδας | 938.453 | 509.104 | 226.180 | 63.954 | 529.212 | 455.732 | 10.250 | 2 | 96.000 | 18.059 | 131.671 | 38 |
| Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης | 45.378 | 22.043 | 44.526 | 13 | 18.308 | 14.791 | 927 | 0 | 27.069 | 7.252 | 43.599 | 12 |
| Ροδόπης | 2.796 | 1.749 | 640 | 12 | 2.119 | 1.620 | 218 | — | 677 | 129 | 422 | 12 |
| Δράμας | 5.441 | 6.841 | 393 | 0 | 5.200 | 6.841 | 6 | — | 241 | — | 386 | — |
| Έβρου | 5.560 | 2.090 | 368 | 0 | 4.022 | 1.602 | 87 | — | 1.538 | 487 | 281 | — |
| Θάσου | 562 | 178 | 27 | 0 | 480 | 169 | 6 | — | 82 | 10 | 22 | — |
| Καβάλας | 29.562 | 9.780 | 42.888 | 1 | 5.082 | 3.153 | 426 | — | 24.479 | 6.627 | 42.462 | — |
| Ξάνθης | 1.457 | 1.405 | 211 | 0 | 1.405 | 1.405 | 185 | — | 52 | — | 26 | — |

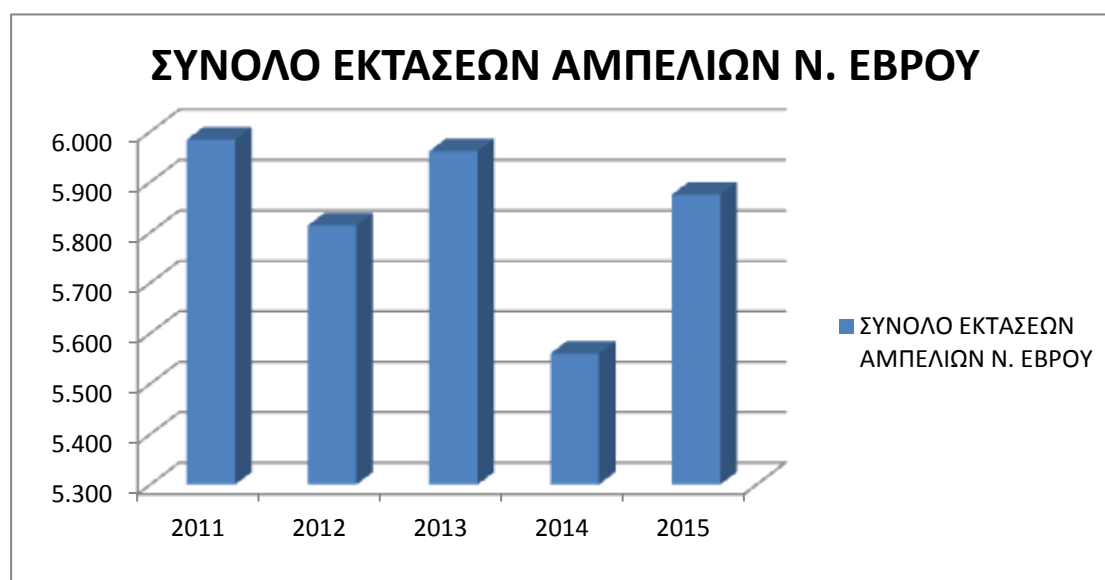
Για το έτος 2015 παρατηρείται μια καταγραφή της τάξεως των 947,228 στρεμμάτων όπου παρατηρείται μικρή αύξηση σε σχέση με την προηγούμενη χρόνια. Η αύξηση αυτή κυμαίνεται στα 8.775 στρέμματα. Συγκεκριμένα στο νομό Έβρου καταγράφηκαν 5.875 στρέμματα όπου και εδώ παρατηρείται μία μικρή αύξηση της τάξεως των 315 στρεμμάτων. Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά από την Ελληνική Στατιστική Αρχή ο πίνακας καταγραφής στρεμμάτων αμπελιών.

Πίνακας 6. Παρουσίαση εγχώριας παραγωγής αμπελιών του έτους 2015 από την Ελληνική Στατιστική Αρχή.

| Περιφέρειες και Περιφερειακές Ενότητες | Σύνολο αμπελιών | | | | Αμπέλια για κρασί - Grapes for wine | | | | Αμπέλια επιτραπέζιων σταφυλιών - Table grapes | | | |
|--|-------------------|--|----------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--|----------------------------------|--------------------|---|--|----------------------------------|--------------------|
| | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | | Εκτάσεις Areas | Παραγωγή ⁽¹⁾ Production of grapes for ⁽¹⁾ : | | |
| | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων v raisins | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων v raisins | | σταφυλιών που γλαυκοποιήθηκαν ⁽²⁾ wine | επιτραπέζιων σταφυλιών table use | σταφίδων v raisins |
| Σύνολο Ελλάδας | 947.228 | 516.309 | 228.868 | 60.260 | 544.640 | 458.682 | 15.871 | 38 | 88.050 | 16.183 | 115.826 | 402 |
| Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης | 43.346 | 24.785 | 36.314 | 74 | 21.208 | 18.779 | 1.174 | 1 | 18.206 | 6.006 | 29.250 | 74 |
| Ροδόπης | 2.892 | 2.479 | 1.109 | 0 | 2.184 | 2.020 | 241 | — | 708 | 459 | 869 | — |
| Δράμας | 6.405 | 7.349 | 374 | 0 | 6.054 | 7.341 | — | — | 351 | 8 | 374 | — |
| Έβρου | 5.875 | 3.438 | 515 | 0 | 4.284 | 2.713 | 100 | — | 1.591 | 725 | 416 | — |
| Θάσου | 562 | 365 | 30 | 0 | 480 | 340 | 10 | — | 82 | 25 | 21 | — |
| Καβάλας | 26.219 | 9.969 | 33.994 | 74 | 6.935 | 5.180 | 680 | — | 15.352 | 4.789 | 27.423 | 74 |
| Ξάνθης | 1.393 | 1.186 | 292 | 1 | 1.271 | 1.186 | 144 | 1 | 122 | — | 148 | — |

6.1 ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΟΛΙΚΩΝ ΣΤΡΕΜΜΑΤΩΝ ΤΟΣΟ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΕΒΡΟΥ ΟΣΟ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Στο Ν. Έβρου παρατηρείται με την παρακάτω γραφική απεικόνιση μία σταθερή αυξομείωση των συνολικών στρεμμάτων που έχουν δηλωθεί από το έτος 2011 έως το έτος 2015 στις εκτάσεις αμπελιών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σημασία που δίνουν οι παραγωγοί στο νομό Έβρο όσο αναφορά τη συγκεκριμένη καλλιέργεια παρά την οικονομική κρίση αλλά και τις τυχόν περιβαλλοντικές καταστροφές.



Γράφημα 2. Γραφική απεικόνιση των συνολικών εκτάσεων αμπελιών του Ν. Έβρου από το έτος 2011 έως το έτος 2015

Στη παρακάτω γραφική διάταξη, όπου απεικονίζονται οι συνολικές εκτάσεις αμπελιών στην Ελλάδα κατά τα έτη 2011 έως το έτος 2015 παρατηρείται αρχικά μια ραγδαία αύξηση από το έτος 2011 στο έτος 2012 και έπειτα μια σταθερή αυξομείωση των στρεμμάτων αυτών έως το έτος 2015. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την ένδειξη ότι ο περισσότερος κόσμος στράφηκε στο πρωτογενή τομέα δεδομένου της ανεργίας που επικρατεί τα τελευταία χρόνια στη Ελλάδα, αλλά μια μικρή ένδειξη στη προτίμηση των καταναλωτών ώστε να εστιάζονται στη παραγωγή παραδοσιακών προϊόντων λόγω χαμηλού κόστους, στη περίπτωση μας στο κρασί και στο τσίπουρο παρά στα τυποποιημένα προϊόντα της αγοράς.



Γράφημα 3. Γραφική απεικόνιση των συνολικών εκτάσεων αμπελιών της Ελλάδας από το έτος 2011 έως το έτος 2015

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

7.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Τα δείγματα των αποσταγμάτων που χρησιμοποιηθήκαν και μελετήθηκαν στη συνέχεια, συλλέχθηκαν από το Ν. Έβρου. Συγκεκριμένα, από είκοσι διαφορετικούς τοπικούς παραγωγούς από όλες σχεδόν τις περιοχές του Ν. Έβρου. Οι τοπικοί παραγωγοί για λόγους δεοντολογικούς και ηθικούς ήθελαν να παραμείνουν ανώνυμοι με κύριο στόχο την έρευνα και όχι την στιγματοποίηση του ονόματος τους. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε κατά το τελικό προϊόν παραγωγής και όχι κατά τη διάρκεια της απόσταξης. Τα δείγματα των αποσταγμάτων που μελετήθηκαν στο εργαστήριο μικροβιολογίας και βιοτεχνολογίας του Δημοκρίτειου Πανεπιστήμιου Θράκης, στο τμήμα της Αγροτικής Ανάπτυξης στην Ορεστιάδα είχαν ως στόχο την μελέτη των πτητικών ενώσεων σε αυτά, με πιθανή τοξική δράση στην ανθρώπινη υγεία.

Αρχικά, συλλέχθηκαν όπως απεικονίζεται παρακάτω σε γυάλινα δοχεία προσεχτικά από τις διάφορες περιοχές του Ν. Έβρου.



Εικόνα 8. Απεικόνιση αποθήκευσης των δειγμάτων σε αποστειρωμένο γυάλινο δοχείο

έπειτα τοποθετήθηκαν σε ειδικά αποστειρωμένα σωληνάρια κωνικά των 50ml από άριστης ποιότητας διαυγές πολυπροπυλενίου τύπου Falcon όπως διακρίνεται καθαρά στη παρακάτω εικόνα. Αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου στο εργαστήριο.



Εικόνα 9. Απεικόνιση δειγμάτων αποσταγμάτων σε ειδικά δοχεία Falcon

Τα αποστάγματα των στέμφυλων που συλλέχθηκαν και αποθηκεύτηκαν ήταν των ποικιλιών Μοσχάτο, Αμβούργο, Ασύρτικο, Μαυρούδι Θράκης, Σουλτανίνα, Cabernet, Merlot, Syrah , Χαβούζαλι, και Παμίτ Θράκης, ενώ υπήρχαν και παραγωγοί που έδωσαν δείγμα του τελικού προϊόντος τους χωρίς να γνωρίζουν την ποικιλία των στέμφυλων τους.

Πίνακας 7. Παρουσίαση του είδους της ποικιλίας του κάθε δείγματος που συλλέχθηκε από τοπικούς παραγωγούς στο Ν. Έβρου

| ΠΟΙΚΙΛΙΑ | ΔΕΙΓΜΑ |
|---|---------------|
| UNKNOWN | A1 |
| CABERNET MERLOT | A2 |
| CABERNET MERLOT | A3 |
| CABERNET | A4 |
| ΧΑΒΟΥΖΑΛΙ, ΜΟΣΧΑΤΟ | A5 |
| UNKNOWN | A6 |
| MERLOT, SYRAH, CABERNET, SANTONE, ΞΙΝΟΜΑΥΡΟ | A7 |
| ΧΑΒΟΥΖΑΛΙ, ΜΟΣΧΑΤΟ | A8 |
| ΧΑΒΟΥΖΑΛΙ, ΜΟΣΧΑΤΟ | A9 |
| ΜΟΣΧΑΤΟ, ΠΑΜΙΤ (ΘΡΑΚΙΩΤΙΚΗ ΠΟΙΚΙΛΙΑ) | A10 |
| UNKNOWN | A11 |
| SYRAH | A12 |
| ΜΟΣΧΑΤΟ, ΠΑΜΙΤ (ΘΡΑΚΙΩΤΙΚΗ ΠΟΙΚΙΛΙΑ) | A13 |
| ΜΟΣΧΑΤΟ, ΙΤΑΛΙΑ, ROSAKI, ΡΟΔΙΤΗ | A14 |
| ΜΑΥΡΟΥΔΙ ΘΡΑΚΗΣ | A15 |
| UNKNOWN | A16 |
| UNKNOWN | A17 |
| ΜΟΣΧΑΤΟ, ΑΜΒΟΥΡΓΟ, ΑΣΥΡΤΙΚΟ, ΜΑΥΡΟΥΔΙ, ΣΟΥΛΤΑΝΙΝΑ | A18 |
| ΧΑΒΟΥΖΑΛΙ, ΜΟΣΧΑΤΟ | A19 |
| UNKNOWN | A20 |

7.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΥΡΙΩΝ ΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Για τον προσδιορισμό των κύριων πτητικών συστατικών στα δείγματα τσίπουρου ακολουθήθηκε η προτεινόμενη, για ανάλυση αποσταγμάτων στέμφυλων, μέθοδος του Κανονισμού Ε.Ε. 2870/2000 (L.333), με μικρές τροποποιήσεις. Η μέθοδος με τη χρησιμοποίηση της αέριας χρωματογραφίας είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό του 1,1-διαιθοξυαιθανίου (ακετάλη), 2-μεθυλοβουταν-1-όλης (αμυλική αλκοόλη), 3-μεθυλοβουταν-1-όλης (ισοαμυλική αλκοόλη), μεθανόλης (μεθυλική αλκοόλη), αιθανικού αιθυλεστέρα (οξικός αιθυλεστέρας), βουταν-1-όλης (n-βουτανόλη), βουταν-2-όλης (sec-βουτανόλη), 2-μεθυλοπροπαν-1-όλης (ισοβουτυλική αλκοόλη), προπαν-1-όλης (n-προπανόλη) και αιθανάλης (ακεταλδεΐδη). Στη μέθοδο χρησιμοποιείται εσωτερικό πρότυπο, η πενταν-3-όλη. Οι συγκεντρώσεις των ουσιών εκφράζονται σε mg/L αποστάγματος. Τα πτητικά συστατικά στα αλκοολούχα ποτά προσδιορίζονται με άμεση έγχυση του αλκοολούχου ποτού ή του κατάλληλα αραιωμένου αλκοολούχου ποτού, σε συσκευή αέριας χρωματογραφίας. Πριν από την έγχυση του αλκοολούχου προστίθεται σ' αυτό το κατάλληλο εσωτερικό πρότυπο. Τα πτητικά συστατικά διαχωρίζονται με τον κατάλληλο προγραμματισμό θερμοκρασίας στην ενδεδειγμένη στήλη και ανιχνεύονται με χρήση ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Η συγκέντρωση κάθε πτητικού συστατικού προσδιορίζεται σε σχέση προς το εσωτερικό πρότυπο από τους συντελεστές απόκρισης, οι οποίοι λαμβάνονται κατά τη βαθμονόμηση της μεθόδου σύμφωνα με (χρωματογραφικές) συνθήκες παρόμοιες προς αυτές της ανάλυσης του αλκοολούχου ποτού.

7.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ακολουθώντας τις οδηγίες του Κανονισμού παρασκευάστηκαν κατά σειρά τα πρότυπα διαλύματα Α, Β, Γ, Δ, Ε, τα πρότυπα διαλύματα για τον έλεγχο της γραμμικότητας της απόκρισης του ανιχνευτή FID και τέλος το πρότυπο διάλυμα ελέγχου ποιότητας (QC). Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής πρότυπες ουσίες: μεθανόλη, προπαν-1-όλη, 2-μεθυλοβουταν-1-όλη, 2-μεθυλοπροπαν-1-όλη (ισοβουτανόλη), 3-μεθυλοβουταν-1-όλη, οξικός αιθυλεστέρας, βουταν-1-όλη, βουταν-2-όλη, ακεταλδεΐδη, ακετάλη, απόλυτη αλκοόλη. Η ακετάλη και η ακεταλδεΐδη

φυλάσσονται στο ψυγείο και προστίθενται τελευταίες. Για τη ζύγιση των ουσιών χρησιμοποιήθηκε αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (ABS 120-4, KERN & Sohn GmbH). Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε αλκοολικό διάλυμα 40% v/v.

Για την παρασκευή του αλκοολικού διαλύματος 40% προστέθηκαν 200 ml απόλυτης αιθανόλης σε ογκομετρική των 500ml και απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Συνολικά χρησιμοποιήθηκε 1L αλκοολικού διαλύματος.

Για την παρασκευή του διαλύματος Α σε ογκομετρική φιάλη των 100ml προστέθηκαν περίπου 2 ml καθεμίας από της παραπάνω ουσίες εκτός 3-πεντανόλης με σιφόνιο. Η ακετάλη και η ακεταλδεϋδη προστέθηκαν τελευταίες με σύριγγα Gas-Tight. Στη συνέχεια προστέθηκε αλκοολικό διάλυμα μέχρι τη χαραγή. Καταγράφηκαν τα βάρη κάθε ουσίας προκειμένου να υπολογιστούν οι αντίστοιχες τελικές συγκεντρώσεις στα διαλύματα.

Για την παρασκευή του διαλύματος Β, σε ογκομετρική των 100ml προστέθηκαν 2ml 3-πεντανόλης και αλκοολικό διάλυμα μέχρι τη χαραγή.

Για την παρασκευή του διαλύματος Γ σε ογκομετρική των 50ml προστέθηκαν 1ml δ/μα Α και 0,5ml δ/μα Β με σύριγγες και αλκοολικό διάλυμα μέχρι τη χαραγή.

Ομοίως, για την παρασκευή του Δ σε ογκομετρική των 50ml προστέθηκε 1ml Α και πληρώθηκε με αλκοολικό διάλυμα.

Για την παρασκευή του Ε σε ογκομετρική των 100ml προστέθηκαν με σιφόνιο πλήρωσης 10ml Β και αλκοολικό διάλυμα μέχρι τη χαραγή.

Για τον έλεγχο της γραμμικότητας της απόκρισης του ανιχνευτή FID, παρασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα Cal1, Cal2, Cal3, Cal4 με προσθήκη σε ογκομετρικές φιάλες των 50ml αντίστοιχα 0,1 , 0,5 , 1 , 2 ml δ/μα Α και 0,5 ml δ/μα Β και αλκοολικό δ/μα μέχρι τη χαραγή.

Για τον έλεγχο της ποιότητας παρασκευάστηκαν τα διαλύματα QC σε φιαλίδια GC. Προστέθηκαν με σύριγγες 900μl διαλύματος Δ και 100μl Ε. Ομοίως με τα QC παρασκευάστηκαν και τα δείγματα των αποσταγμάτων.

Πίνακας 8. Πρότυπες ουσίες και οι mg/L συγκεντρώσεις τους στα πρότυπα διαλύματα

| Compound | A | B | Γ | Δ | E | Cal 1 | Cal 2 | Cal 3 | Cal 4 |
|--------------|---------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| Acetaldehyde | 12689.5 | 0 | 253.79 | 253.79 | 0 | 25.379 | 126.895 | 253.79 | 507.58 |
| EtOAc | 12492 | 0 | 249.84 | 249.84 | 0 | 24.984 | 124.92 | 249.84 | 499.68 |
| Acetal | 11047.5 | 0 | 220.95 | 220.95 | 0 | 22.095 | 110.475 | 220.95 | 441.9 |
| MeOH | 10630 | 0 | 212.6 | 212.6 | 0 | 21.26 | 106.3 | 212.6 | 425.2 |
| 2-Butanol | 11611 | 0 | 232.22 | 232.22 | 0 | 23.222 | 116.11 | 232.22 | 464.44 |
| PrOH | 10443 | 0 | 208.86 | 208.86 | 0 | 20.886 | 104.43 | 208.86 | 417.72 |
| IsoBuOH | 11145 | 0 | 222.9 | 222.9 | 0 | 22.29 | 111.45 | 222.9 | 445.8 |
| 3-Pentanol | 0 | 16842 | 168.42 | 0 | 1684.2 | 168.42 | 168.42 | 168.42 | 168.42 |
| 1-Butanol | 10609 | 0 | 212.18 | 212.18 | 0 | 21.218 | 106.09 | 212.18 | 424.36 |
| 2-Me-1-BuOH | 11293 | 0 | 225.86 | 225.86 | 0 | 22.586 | 112.93 | 225.86 | 451.72 |
| 3-Me-1-BuOH | 11818 | 0 | 236.36 | 236.36 | 0 | 23.636 | 118.18 | 236.36 | 472.72 |

7.4 GC-FID ΜΕΘΟΔΟΣ

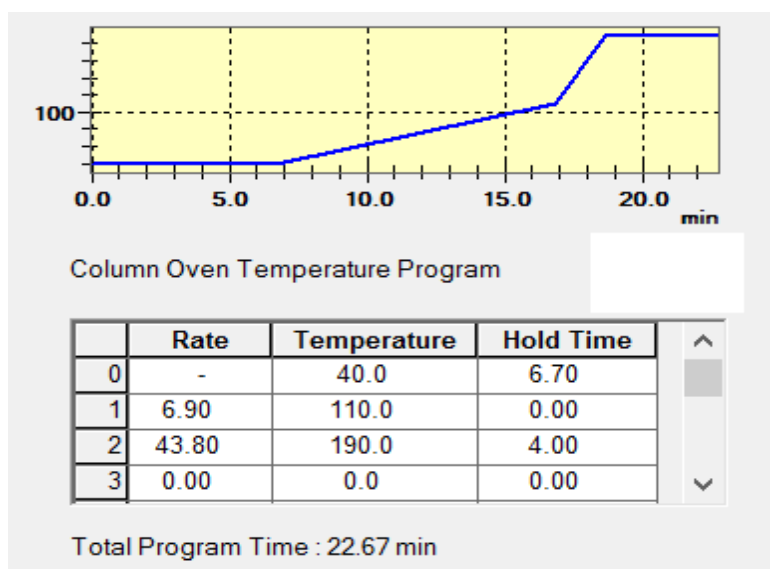
Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2010 Plus με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. Η εισαγωγή δείγματος όγκου 1 uL έγινε με σύστημα αυτόματης εισαγωγής δείγματος Shimadzu AOC-20i με σύριγγα των 10 uL σε λειτουργία διαμοιρασμού (split mode). Η θερμοκρασία του εισαγωγέα διατηρήθηκε στους 230°C. Η αναλογία διαμοιρασμού (split ratio) ήταν 1:50. Το φέρον αέριο ήταν ήλιο με γραμμική ταχύτητα 35 cm/s.



Εικόνα 10. Απεικόνιση αέριου χρωματογράφου Shimadzu GC -2010 Plus με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας FID

Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε στήλη CP-WAX57CB 50m, εσωτερικής διαμέτρου 0,25 mm και πάχους φιλμ 0,20 μm.

Το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου παρουσιάζεται στην εικόνα 2.1. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή προγραμματίστηκε στους 280°C. Η παροχή του υδρογόνου ήταν 40 mL/min, του αέρα 400 mL/min και του αζώτου 5 mL/min. Το λογισμικό καταγραφής κι επεξεργασίας των δεδομένων ήταν το GC Solution Version 2.42.00 SU2 (Shimadzu).



Εικόνα 11. Πρόγραμμα θερμοκρασίας φούρνου κατά την ανάληψη των κύριων πτητικών ουσιών των άγνωστων δειγμάτων με GC- FID

Πριν την έναρξη της ανάλυσης πρέπει να ελεγχθεί η βαθμονόμηση με την ακόλουθη διαδικασία. Επιβεβαιώνεται ότι η απόκριση είναι γραμμική με επιτυχή ανάλυση εις τριπλούν τουλάχιστον κάθε ενός από τα πρότυπα για τον έλεγχο της γραμμικότητας τα οποία περιέχουν εσωτερικό πρότυπο. Από την ολοκλήρωση των εμβαδών των κορυφών για κάθε ένεση υπολογίζεται η σχέση R (τύπος A) για κάθε συστατικό και δημιουργείται διάγραμμα του R προς τη σχέση C , των συγκεντρώσεων του συστατικού προς το εσωτερικό πρότυπο, η οποία δίδεται από τον τύπο B . Η γραμμικότητα θεωρείται ικανοποιητική εάν ο συντελεστής συσχέτισης είναι τουλάχιστον 0.99.

$R = \text{εμβαδόν κορυφής του συστατικού} / \text{εμβαδόν εσωτερικού προτύπου}$
(τύπος A)

$C = \text{Συγκέντρωση του συστατικού} / \text{Συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου}$
(τύπος B)

Εν συνεχεία, με τη χρήση της παρακάτω εξίσωσης υπολογίζεται η συγκέντρωση του κάθε πτητικού συστατικού στα δείγματα :

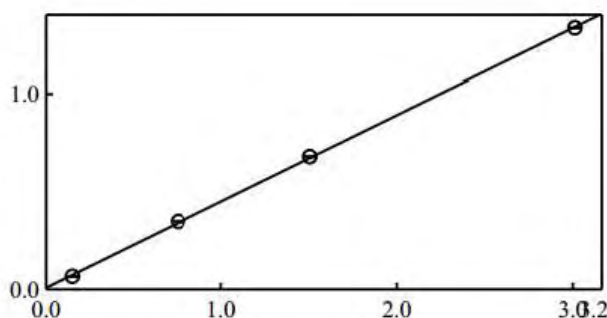
Συγκέντρωση πτητικού συστατικού = (Εμβαδόν ή ύψος πτητικού/Εμβαδόν ή ύψος εσωτερικού προτύπου) * (Βάρος εσωτερικού προτύπου/Βάρος δείγματος) * Συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου * Συντελεστή απόκρισης RF

Ο συντελεστής απόκρισης RF δίνεται από την εξίσωση $RF = (\text{Εμβαδόν ή ύψος εσωτερικού προτύπου} / \text{Εμβαδόν ή ύψος πτητικού}) * (\text{Συγκέντρωση πτητικού} / \text{Συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου})$.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν που αποτελούν τις καμπύλες βαθμονόμησης επιβεβαιώνεται η γραμμικότητα της απόκρισης για τις ουσίες που μελετώνται. Με τις καμπύλες βαθμονόμησης προσδιορίζεται η μαθηματική σχέση που συνδέει το εμβαδόν της κορυφής της ουσίας με τη συγκέντρωσή της.

ID#:1 Name:Acetaldehyde

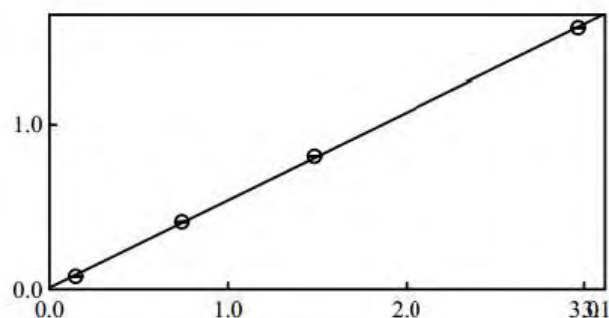
$f(x)=0.44024694673*x+9.3099547725e-003$
 $R=0.999902341068$ $R^2=0.999804691673$
 MeanRF:0.449916088378
 RFSD:8.2371395712e-003
 RFRSD:1.83081685318
 CurveType:Linear
 ZeroThrough:Not through
 WeightedRegression:None
 Internal Standard



| No. | Conc. | Area |
|-----|-------|------|
| 1 | 0.151 | 0.07 |
| 2 | 0.753 | 0.35 |
| 3 | 1.507 | 0.68 |
| 4 | 3.014 | 1.33 |

ID#:2 Name:EtOAc

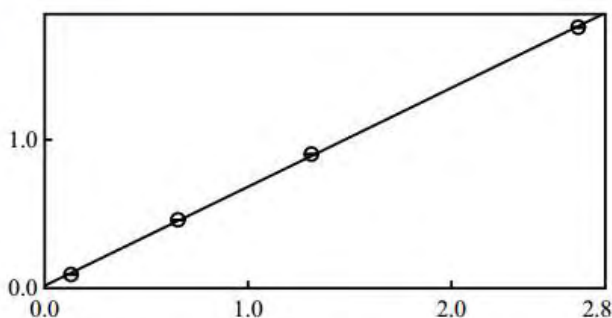
$f(x)=0.531011338891*x+1.07944803604e-002$
 $R=0.999890512215$ $R^2=0.999781036418$
 MeanRF:0.541675699872
 RFSD:9.96708713199e-003
 RFRSD:1.84004693848
 CurveType:Linear
 ZeroThrough:Not through
 WeightedRegression:None
 Internal Standard



| No. | Conc. | Area |
|-----|-------|------|
| 1 | 0.148 | 0.08 |
| 2 | 0.742 | 0.41 |
| 3 | 1.483 | 0.81 |
| 4 | 2.967 | 1.58 |

ID#:3 Name:Acetal

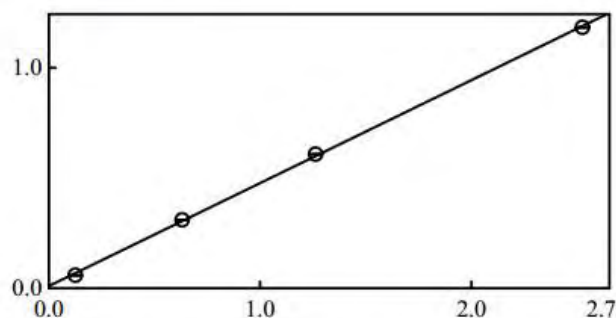
$f(x)=0.665218381477*x+1.74758011377e-002$
R=0.999870813389 R²=0.999741643468
MeanRF:0.691659541463
RFSD:1.71192943927e-002
RFRSD:2.47510420466
CurveType:Linear
ZeroThrough:Not through
WeightedRegression:None
Internal Standard



| No. | Conc. | Area |
|-----|-------|------|
| 1 | 0.131 | 0.09 |
| 2 | 0.656 | 0.46 |
| 3 | 1.312 | 0.90 |
| 4 | 2.624 | 1.76 |

ID#:4 Name:MeOH

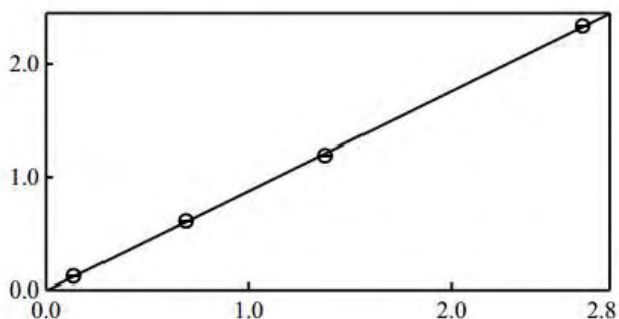
$f(x)=0.466728019654*x+1.02691800902e-002$
R=0.999843740893 R²=0.999687506203
MeanRF:0.479606668887
RFSD:9.93535341849e-003
RFRSD:2.07156281658
CurveType:Linear
ZeroThrough:Not through
WeightedRegression:None
Internal Standard



| No. | Conc. | Area |
|-----|-------|------|
| 1 | 0.126 | 0.06 |
| 2 | 0.631 | 0.31 |
| 3 | 1.262 | 0.61 |
| 4 | 2.525 | 1.18 |

ID#:5 Name:2-Butanol

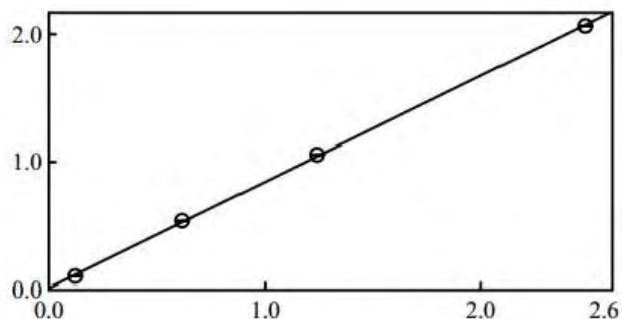
$f(x)=0.883298808169*x-8.56707763977e-003$
R=0.999904094207 R²=0.999808197612
MeanRF:0.868036080377
RFSD:1.95759313969e-002
RFRSD:2.25519789321
CurveType:Linear
ZeroThrough:Not through
WeightedRegression:None
Internal Standard



| No. | Conc. | Area |
|-----|-------|------|
| 1 | 0.138 | 0.12 |
| 2 | 0.689 | 0.61 |
| 3 | 1.379 | 1.19 |
| 4 | 2.651 | 2.34 |

ID#:6 Name:PrOH

$f(x)=0.830070597159*x+1.36520065185e-002$
R=0.999885723335 R²=0.999771459729
MeanRF:0.844855379127
RFSD:1.76177714691e-002
RFRSD:2.0853002661
CurveType:Linear
ZeroThrough:Not through
WeightedRegression:None
Internal Standard



| No. | Conc. | Area |
|-----|-------|------|
| 1 | 0.124 | 0.10 |
| 2 | 0.620 | 0.54 |
| 3 | 1.240 | 1.06 |
| 4 | 2.480 | 2.06 |

ID#:7 Name:IsoBuOH

$f(x)=0.970173298155*x+1.77259623603e-002$

$R=0.999877139452$ $R^2=0.999754293998$

MeanRF:0.988565669337

RFSD:2.02466260589e-002

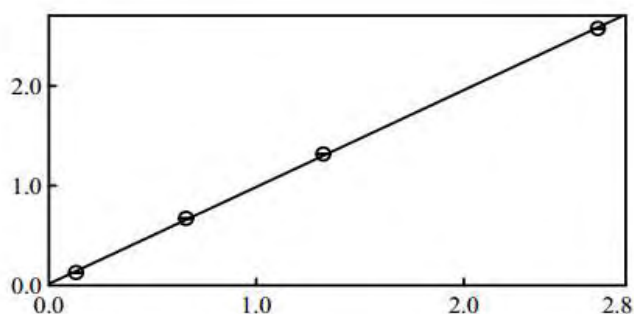
RFRSD:2.04808104175

CurveType:Linear

ZeroThrough:Not through

WeightedRegression:None

Internal Standard



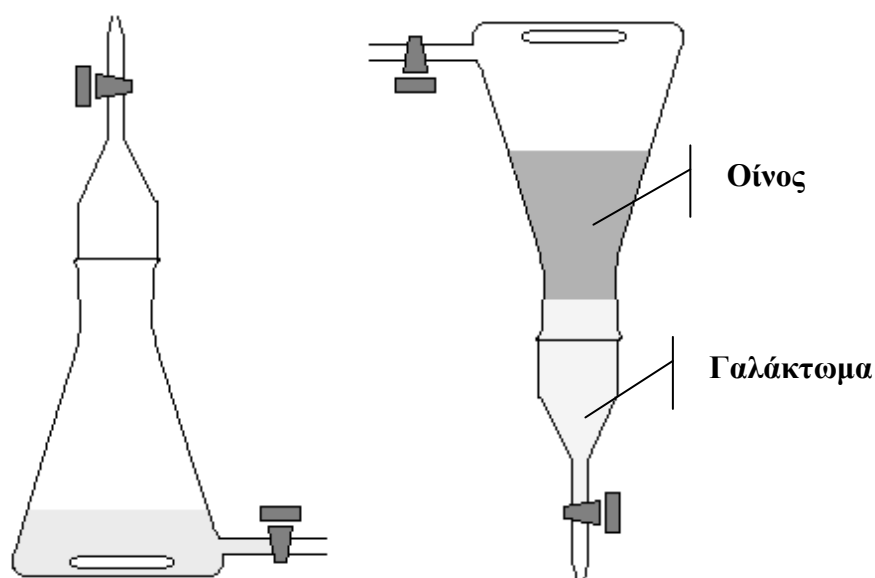
| No. | Conc. | Area |
|-----|-------|------|
| 1 | 0.132 | 0.13 |
| 2 | 0.662 | 0.67 |
| 3 | 1.323 | 1.32 |
| 4 | 2.647 | 2.58 |

Γράφημα 4. Απεικόνιση γραφικών παραστάσεων 1-7, όπου επιβεβαιώνεται η γραμμικότητα της απόκρισης από τις καμπύλες βαθμονόμησης

7.4 ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

7.4.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΤΗ

Το σύνολο των πτητικών συστατικών των αποσταγμάτων απομονώθηκε με έναν συνδυασμό και τροποποίηση των μεθόδων που περιγράφονται από τους MOIO *et al.* (1995) και PRISER *et al.* (1997). Σε ειδικής κατασκευής κωνική φιάλη (Εικόνα 12) μεταφέρθηκαν 200 mL αποστάγματος (αραιωμένου 1:5 v/v με απεσταγμένο νερό), 5 mL διχλωρομεθάνιο, 100 μ L διαλύματος εσωτερικών προτύπων (104,5 μ g/mL 2,5-dimethyl phenol & 104 μ g/mL methyl undecanoate) και 30 g χλωριούχο νάτριο. Στην κωνική φιάλη διαβιβάστηκε άζωτο για 1 λεπτό, για την εκδίωξη του αέρα και κατόπιν τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο. Το περιεχόμενο αναμιγνύοταν σε μαγνητικό αναδευτήρα για 2 ώρες. Το γαλάκτωμα που σχηματίστηκε, διαχωρίστηκε με τη χρήση ενός ειδικού φίλτρου (GHP Acrodisc Syringe Filters, GF 0,45 μ m, PALL, Gelman Laboratory). Το οργανικό εκχύλισμα τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο όγκου 5 mL και προστέθηκε άνυδρο θειικό νάτριο για την απομάκρυνση της υγρασίας. Αποθηκεύτηκε στους -5°C . Η όλη διαδικασία πραγματοποιήθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφευχθεί, όσο ήταν δυνατόν, η επαφή με τον αέρα και το φως.

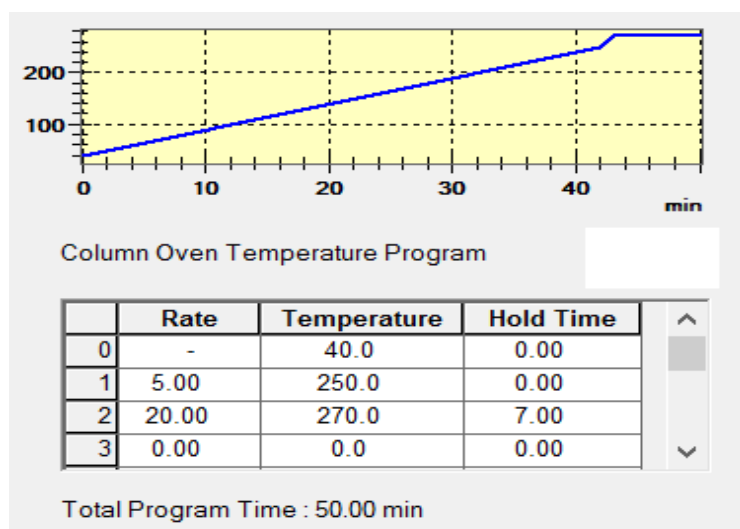


Εικόνα 12. Απεικόνιση οργανικού εκχυλίσματος

7.4.2 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΩΝ ΠΗΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

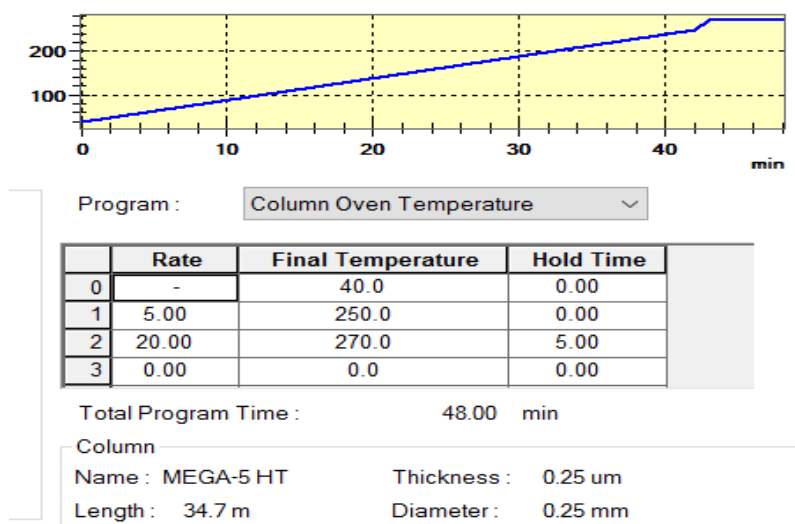
Η ανάλυση των εκχυλισμάτων των αποσταγμάτων πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2010 Plus με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. Η εισαγωγή δείγματος όγκου 1 μL έγινε με σύστημα αυτόματης εισαγωγής δείγματος Shimadzu AOC-20i με σύριγγα των 10 μL σε λειτουργία διαμοιρασμού (split ratio 1:10). Η θερμοκρασία του εισαγωγέα διατηρήθηκε στους 230°C . Το φέρον αέριο ήταν ήλιο με σταθερή γραμμική ταχύτητα 35 cm/s. Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε σε στήλη DB-5, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,25 mm και πάχους φιλμ 0,25 μm . Το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου παρουσιάζεται στην εικόνα 2.3. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή προγραμματίστηκε στους 280°C . Η παροχή του υδρογόνου ήταν 40 mL/min, του αέρα 400 mL/min και του αζώτου 5 mL/min.

Για την κατασκευή καμπύλων βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν συνθετικά τσίπουρα (αλκοολικό διάλυμα 40% v/v) σε εύρος συγκεντρώσεων των αναμενόμενων ουσιών, τα οποία εκχυλίστηκαν όπως περιγράφηκε ανωτέρω για τα αποστάγματα.



Εικόνα 13. Πρόγραμμα θερμοκρασίας φούρνου κατά την ανάλυση δευτερευόντων πτητικών με GC- FID

Για την ταυτοποίηση των ουσιών πραγματοποιήθηκε περαιτέρω ανάλυση ενδεικτικών δειγμάτων με GC-MS καθώς και προτύπων ουσιών. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε συσκευή αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μαζών Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, με αυτόματο δειγματολήπτη Shimadzu AOC-20d. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα διατηρήθηκε στους 230°C. Η αναλογία διαμοιρασμού (split ratio) ήταν 1:10. Χρησιμοποιήθηκε στήλη διαχωρισμού MEGA-5 HT, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,25 mm και πάχους φιλμ 0,25 μm . Το φέρον αέριο ήταν ήλιο με σταθερή γραμμική ταχύτητα 35 cm/s. Το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου παρουσιάζεται στην εικόνα 2.4.



Εικόνα 14. Πρόγραμμα θερμοκρασίας φούρνου και στοιχεία στήλης κατά την ανάλυση GC- MS

Η θερμοκρασία της πηγής ιόντων και του interface ήταν 200 και 270° C αντίστοιχα. Ο τρόπος λειτουργίας του φασματομέτρου μαζών ήταν *ιοντισμού ηλεκτρονίων (electron ionization EI)*, με την ενέργεια ορισμένη στα 70 eV και εύρος μαζών 45-400 m/z. Η ταυτοποίηση των ενώσεων επιτεύχθηκε συγκρίνοντας τους δείκτες κατακράτησης με τους αντίστοιχους πρότυπων ενώσεων και με δεδομένα φασματομετρίας μαζών από τις βιβλιοθήκες WILEY και NIST. Το λογισμικό καταγραφής κι επεξεργασίας των δεδομένων ήταν το GC-MS Solution Version 4.30 (Shimadzu).

8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

8.1 ΓΕΝΙΚΑ Η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας προσδιορίστηκαν συγκεντρώσεις πτητικών ενώσεων σε 20 αποστάγματα (τσίπουρο) τα οποία ελήφθησαν από την περιοχή του Νομού Έβρου με πιθανή τοξική δράση για την ανθρώπινη υγεία. Ο πειραματικός σχεδιασμός κατηγοριοποιήθηκε σε δύο μέρη.

Αρχικά, προσδιορίστηκαν, βασικές πτητικές ενώσεις οι οποίες πάνω από καθορισμένες τιμές θεωρούνται τοξικές για την ανθρώπινη υγεία όπως : μεθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας, ακετάλη, ακεταλδεΐδη, βουτανόλη 1 και ανώτερες αλκοόλες (προπανόλη, 2 μέθυλο προπανόλη 1, 2 μέθυλο βουτανόλη 1 και 3 μέθυλο βουτανόλη 1) με αέρια χρωματογραφία (GC). Στο δεύτερο μέρος όλα τα δείγματα αναλύθηκαν μέσω αέριας χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS) με σκοπό την γενικότερη αξιολόγηση του αρωματικού προφίλ τους.

Τα αποτελέσματα των δειγμάτων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται σε πίνακες και διαγράμματα για κάθε πτητικό συστατικό. Ο κάθε πίνακας περιλαμβάνει τις συγκεντρώσεις της πτητικής ουσίας που μελετάτε, σε σχέση με τα νομοθετικά όρια. Ελέγχεται αν η συγκεκριμένη ουσία είναι σε επιτρεπτά όρια και διακρίνεται σε μια γραφική παράσταση όπου γίνεται αντιληπτή η παράβαση των ορίων αυτών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν ορισμένα πτητικά συστατικά, όπου η μελέτη τους μας αποδεικνύει τη σύνδεση τους με κάποια βακτηριακή μόλυνση της πρώτης ύλης των αποσταγμάτων δηλαδή των στέμφυλων.

8.2 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ

Τα επιτρεπτά επίπεδα συγκέντρωσης της μεθανόλης στα αποστάγματα με βάση τον Κανονισμό 110/2008 της ΕΟΚ, πρέπει να βρίσκονται σε τιμές μικρότερες των 1000 g/hL AA. Στα συγκεκριμένα δείγματα που μελετήθηκαν, παρατηρείται η συγκέντρωση της μεθανόλης σε κάποια από αυτά μη αποδεκτή. Η χαμηλότερη τιμή που καταγράφηκε είναι 440 g/hL AA και η υψηλότερη 1346,7 g/hL AA. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις της μεθανόλης σε όλα τα δείγματα των αποσταγμάτων που συλλέχθηκαν και τέθηκαν προς ανάλυση

Πίνακας 9. Παρουσίαση αποτελεσμάτων συγκέντρωσης μεθανόλης σε g/hL AA, των 20 δειγμάτων που μελετήθηκαν με τη μέθοδο GC.

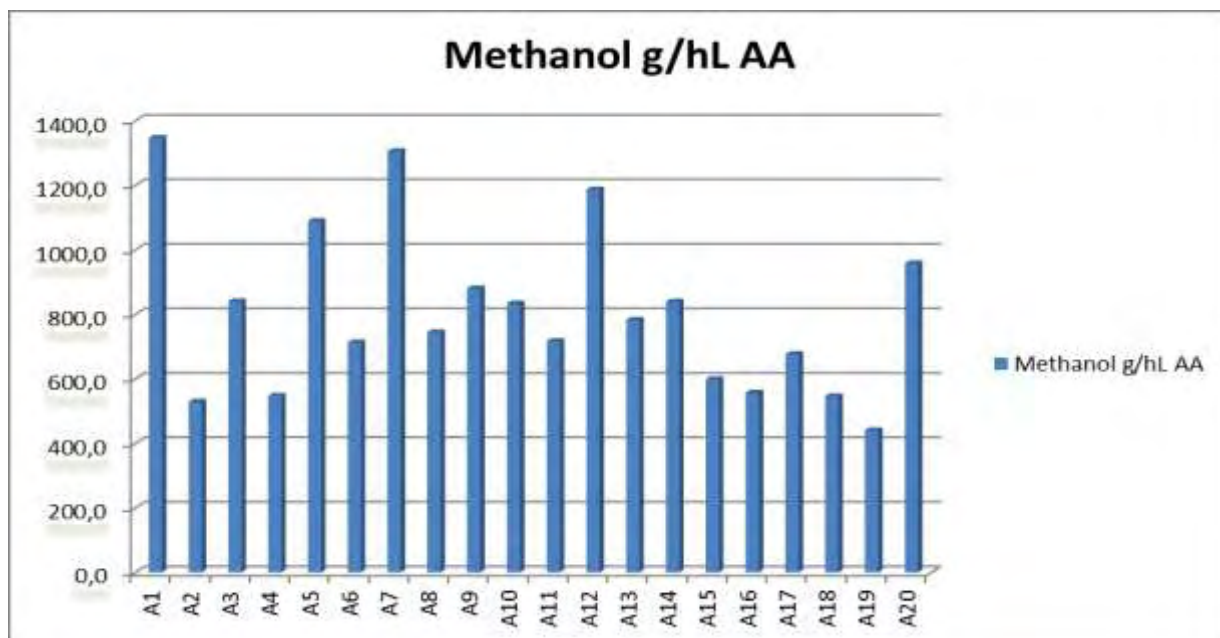
| ΔΕΙΓΜΑ | Μεθανόλη |
|--------|----------|
| A1 | 1346,7 |
| A2 | 528,5 |
| A3 | 840,8 |
| A4 | 547,8 |
| A5 | 1089,3 |
| A6 | 713,1 |
| A7 | 1305,9 |
| A8 | 744,4 |
| A9 | 880,5 |
| A10 | 834,0 |
| A11 | 717,0 |
| A12 | 1186,6 |
| A13 | 783,5 |
| A14 | 839,8 |
| A15 | 599,5 |
| A16 | 556,8 |
| A17 | 677,2 |
| A18 | 546,5 |
| A19 | 440,9 |
| A20 | 958,3 |

Διακρίνονται τα δείγματα που δεν μπορούν να γίνουν αποδεκτά, τα δείγματα αυτά είναι: το δείγμα A1, A5, A7, A12. Επίσης, υπάρχουν αρκετά δείγματα που η συγκέντρωση μεθανόλης είναι αρκετά υψηλή όπως το δείγμα A20 ή το δείγμα A9, A10 καθώς και άλλα.

Η μεθανόλη παρουσιάζει αυξημένα ποσοστά στα κλάσματα της «κεφαλής» και της «ουράς» σύμφωνα με τους Cortes και Fernandez (2002). Οι υψηλές τιμές συγκέντρωσης της μεθανόλης οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι συνθήκες αποθήκευσης και ζύμωσης της πρώτης ύλης ήταν ακατάλληλες. Επίσης, συγκρίνοντας τις τιμές των συγκεντρώσεων με τη βιβλιογραφία που προαναφέρθηκε αποδεικνύεται ότι υψηλές συγκεντρώσεις μεθανόλης προέρχονται από τον αυξημένο χρόνο παραμονής των στέμφυλων και οίνο αλλά και την προσθήκη κοτσανιών κατά την απόσταξη.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να κρίνονται, ακατάλληλα προς κατανάλωση τα δείγματα λόγω της τοξικότητας που παρουσιάζουν κατά της ανθρώπινης υγείας σε αυτές τις συγκεντρώσεις.

Παρακάτω διακρίνονται σε γραφική παράσταση οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων αυτών.



Γράφημα 5. Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης μεθανόλης σε g/hl AA, των δειγμάτων A1 έως A20.

8.3 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΑΝΩΤΕΡΩΝ ΑΛΚΟΟΛΩΝ

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις των ανώτερων αλκοολών στα αποστάγματα καθώς αποτελούν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε αυτά. Η παρουσία τους στα αποστάγματα δίνει χαρακτηριστικά αρώματα, βάση βιβλιογραφίας (Soufleros et al., 2004). Κρίνονται ακατάλληλα όμως και τοξικά για την ανθρώπινη υγεία εάν ξεπεράσουν τις συγκεντρώσεις των 500 – 600 g/hL AA, (Soufleros et al., 2001). Τα νομοθετικά όρια που προκύπτουν για ένα ασφαλές αρχικά και ποιοτικά έπειτα τελικό προϊόν στα αποστάγματα, κυμαίνονται στα 140 g/hL AA με βάση την Ευρωπαϊκή νομοθεσία.

Οι ανώτερες αλκοόλες που προσδιορίστηκαν και μελετήθηκαν στα δείγματα που συλλέχθηκαν για την παρούσα ερευνητική διπλωματική εργασία είναι: η βουτανόλη- 1, η βουτανόλη-2, η προπανόλη -1 , η 2- μεθυλο-προπανόλη- 1, η 2-

μεθυλο – βουτανόλη -1 , η 3- μεθυλο – βουτανόλη 1. Ο σχηματισμός αυτών των ανώτερων αλκοολών δημιουργείται ως δευτερογενή προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης και μπορεί να προκληθεί, καταβολικά από αμινοξέα αλλά και αναβολικά από σάκχαρα (Nykänen, 1986).

Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με τα αποτελέσματα της βουτανόλη- 1 και βουτανόλη- 2.

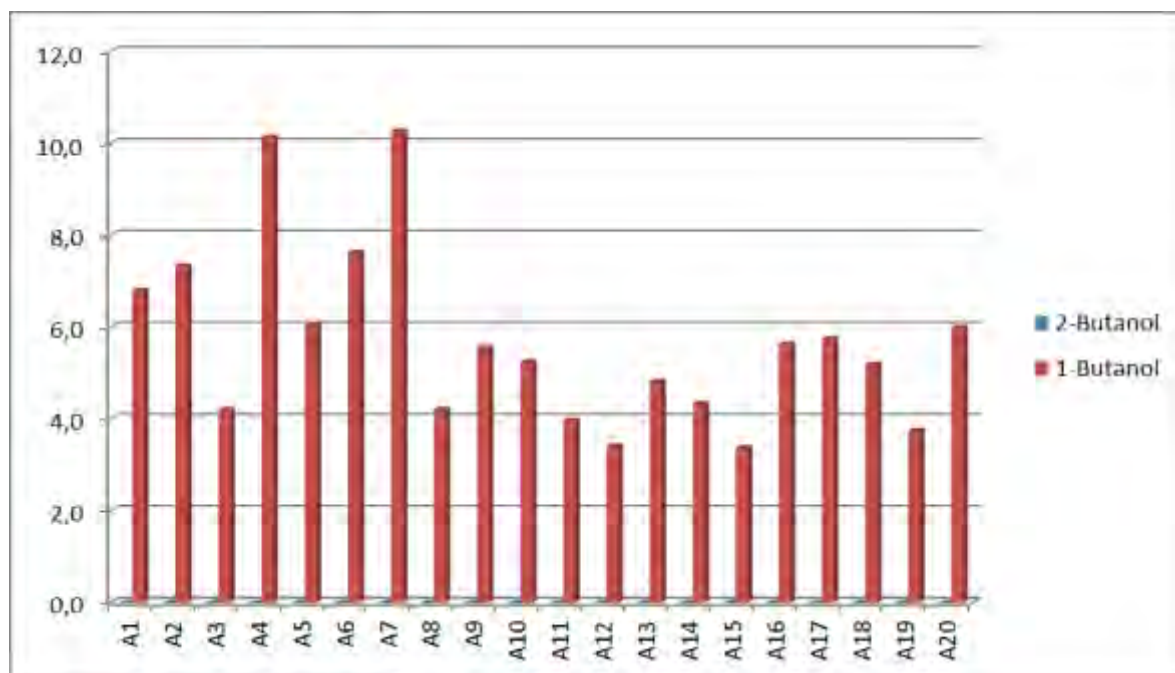
Πίνακας 10. Παρουσίαση των συγκεντρώσεων 2-βουτανόλη και 1-βουτανόλη gr/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20.

| ΔΕΙΓΜΑ | 1-Βουτανόλη | 2 βουτανόλη |
|---------------|--------------------|--------------------|
| A1 | 6,8 | 0 |
| A2 | 7,3 | 0 |
| A3 | 4,2 | 0 |
| A4 | 10,1 | 0 |
| A5 | 6,0 | 0 |
| A6 | 7,6 | 0 |
| A7 | 10,3 | 0 |
| A8 | 4,2 | 0 |
| A9 | 5,6 | 0 |
| A10 | 5,2 | 0 |
| A11 | 4,0 | 0 |
| A12 | 3,4 | 0 |
| A13 | 4,8 | 0 |
| A14 | 4,3 | 0 |
| A15 | 3,4 | 0 |
| A16 | 5,6 | 0 |
| A17 | 5,7 | 0 |
| A18 | 5,2 | 0 |
| A19 | 3,7 | 0 |
| A20 | 6,0 | 0 |

Όπως διακρίνεται από τον παραπάνω πίνακα και στα 20 δείγματα αποσταγμάτων που συλλέχθηκαν έχουμε παρουσία της ένωσης βουτανόλη-1. Η εμφάνιση της συγκέντρωσης αυτής στα δείγματα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπήρχε βακτηριακή προσβολή στην πρώτη ύλη, δηλαδή στα στέμφυλα.

Όσον αναφορά τις συγκεντρώσεις της βουτανόλη-2 στα δείγματα παρατηρείται ότι έχουμε απουσία σε όλα τα δείγματα. Η βουτανόλη-2 σχηματίζεται μετά από βακτηριακή μόλυνση, συγκεντρώσεις πάνω από 30 g/hl AA θεωρούνται ανεπιθύμητες και επιδρούν αρνητικά στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των αποσταγμάτων De Rosa & Castagner (1994). Η συγκεκριμένη απουσία βουτανόλη-2 δείχνει ότι δεν υπήρχε βακτηριακή μόλυνση στα στέμφυλα κατά την αποθήκευση και ζύμωση τους.

Παρακάτω διακρίνονται γραφικά οι συγκεντρώσεις των βουτανόλη-1 και βουτανόλη-2.



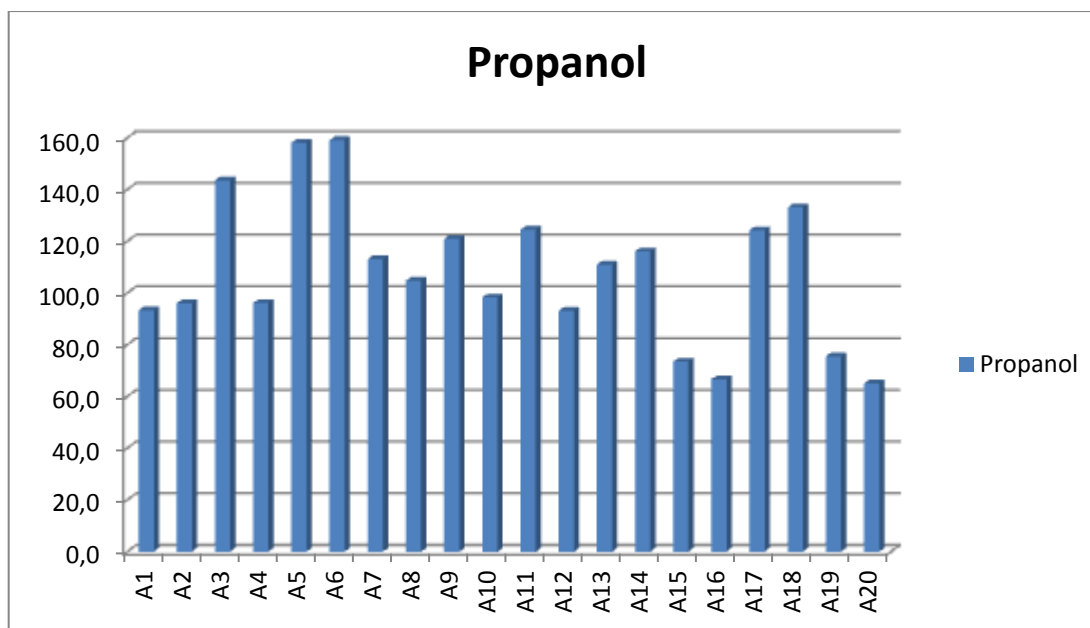
Γράφημα 6. Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων βουτανόλη-1 και βουτανόλη-2 σε g/hL AA των δειγμάτων A1 έως A20

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων της προπανόλης- 1. Αυξημένες τιμές επιδρούν αρνητικά στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των αποσταγμάτων, με βάση τους Orriols and Bertrand (1990) τα όρια που είναι επιτρεπτά στο να μην υπάρχουν οργανοληπτικές αλλοιώσεις είναι τα 100 g/hL AA. Η συγκέντρωση της προπανόλης-1 επηρεάζεται από παράγοντες όπως η ποικιλία των στέμφυλων, οι συνθήκες ζύμωσης αλλά και απόσταξης Silva και Malcata (1998)

. Πίνακας 11. Παρουσίαση τιμών συγκέντρωσης προπανόλης-1 σε gr/hL AA από το A1 δείγμα έως το A20

| ΔΕΙΓΜΑ | 1- Προπανόλη |
|--------|--------------|
| A1 | 93,3 |
| A2 | 96,1 |
| A3 | 143,6 |
| A4 | 96,2 |
| A5 | 158,2 |
| A6 | 159,2 |
| A7 | 113,0 |
| A8 | 104,8 |
| A9 | 121,0 |
| A10 | 98,3 |
| A11 | 124,5 |
| A12 | 93,2 |
| A13 | 111,0 |
| A14 | 116,1 |
| A15 | 73,5 |
| A16 | 66,7 |
| A17 | 124,3 |
| A18 | 133,2 |
| A19 | 75,5 |
| A20 | 65,1 |

Παρατηρούμε ότι στα δείγματα A1 έως A20 η χαμηλότερη συγκέντρωση που καταγράφηκε είναι στο δείγμα A20 με συγκέντρωση 65,1 gr/hL AA ενώ η υψηλότερη τιμή είναι 159,2 στο δείγμα A6. Τα δείγματα A3, A5,A6,A7,A8,A9,A11,A14,A17, A18 παρουσιάζουν τιμές μεγαλύτερες της τιμής των 100gr/hL AA, ενώ και τα άλλα δείγματα παρουσιάζουν αρκετά υψηλές τιμές κοντά στα 100gr/hL AA. Στη παρακάτω γραφική παράσταση διακρίνεται καθαρά οι υψηλές συγκεντρώσεις προπανόλης-1 σε σχέση με το όριο των 100gr/hL AA.



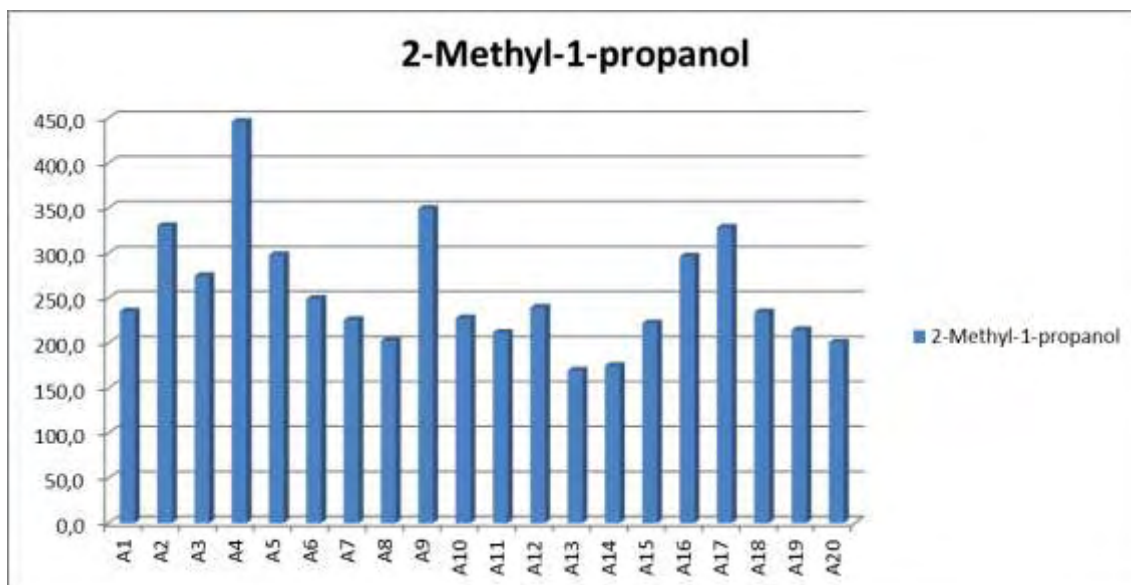
Γράφημα 7. Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης προπανόλης-1 σε gr/hL AA των δειγμάτων A1 έως A20

Μία άλλη ουσία που αποστάζει είναι η 2-μεθυλο-προπανόλη-1 ή αλλιώς ισοβουτανόλη. Στο παρακάτω πίνακα διακρίνονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των τιμών αυτών στα δείγματα που αναλύθηκαν. Οι Cortes and Fernandez (2002) τα επίπεδα συγκέντρωσης της 2-μεθυλο-προπανόλη-1 ανέρχονται στα 76,18 gr/hL AA.

Πίνακας 12. Παρουσίαση συγκέντρωσης της ουσίας 2-μεθυλο-προπανόλης-1 σε gr/hL AA, στα δείγματα A1 έως A20

| ΔΕΙΓΜΑ | 2-Μέθυλο-1-προπανόλη |
|--------|----------------------|
| A1 | 235,2 |
| A2 | 330,2 |
| A3 | 274,6 |
| A4 | 445,8 |
| A5 | 297,9 |
| A6 | 249,2 |
| A7 | 225,7 |
| A8 | 202,8 |
| A9 | 349,1 |
| A10 | 227,4 |
| A11 | 211,6 |
| A12 | 239,4 |
| A13 | 169,3 |
| A14 | 174,7 |
| A15 | 222,0 |
| A16 | 296,1 |
| A17 | 328,2 |
| A18 | 234,4 |
| A19 | 214,6 |
| A20 | 200,6 |

Όπως και παρακάτω στη γραφική παράσταση οι τιμές της ισοβουτανόλης διακρίνονται αρκετά υψηλές. Η χαμηλότερη τιμή που καταγράφηκε είναι του δείγματος A13 στα 169,3 gr/hL AA ενώ η υψηλότερη είναι του δείγματος A4 στα 445,8 gr/hL AA.



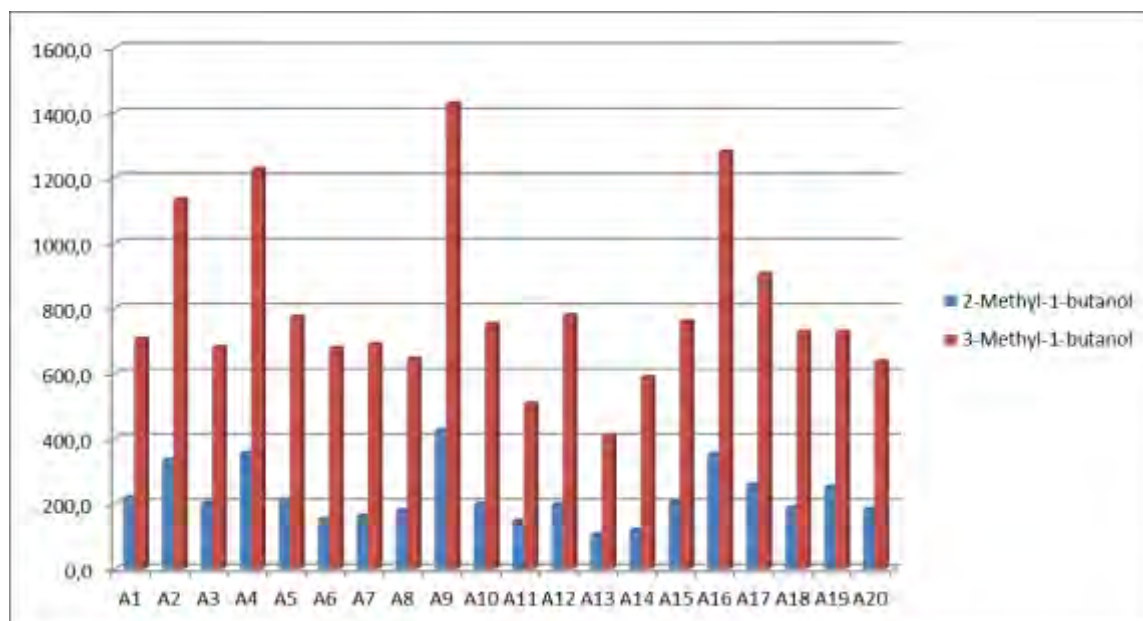
Γράφημα 8. Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων της ουσίας 2-μεθυλο-προπανόλη-1 σε gr/hL AA, στα δείγματα των αποσταγμάτων A1 έως A20

Το μεγαλύτερο ποσοστό συγκεντρώσεων των ανώτερων αλκοολών ποσοτικά δίνεται από τις συγκεντρώσεις των αμυλικών αλκοολών οι οποίες είναι η 2-μεθυλοβουτανόλη-1 και η 3-μεθυλοβουτανόλη-1. Αποτελούν σημαντικό κομμάτι στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του αποστάγματος. Σε πολύ υψηλά επίπεδα επιδρούν αρνητικά ως προς το αρωματικό προφίλ του αποστάγματος. Παρακάτω δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ουσιών 2-μεθυλοβουτανόλη-1 και 3-μεθυλοβουτανόλη-1.

Πίνακας 13. Παρουσίαση συγκεντρώσεων των 2-μεθυλο-βουτανόλης-1 και 3-μεθυλο-βουτανόλης-1 σε gr/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20

| ΔΕΙΓΜΑ | 2-Μέθυλο-1-βουτανόλη | 3-Μέθυλο-1-βουτανόλη |
|--------|----------------------|----------------------|
| A1 | 218,9 | 706,0 |
| A2 | 333,7 | 1133,9 |
| A3 | 201,7 | 679,4 |
| A4 | 354,9 | 1227,1 |
| A5 | 213,0 | 774,1 |
| A6 | 153,7 | 676,9 |
| A7 | 162,4 | 689,0 |
| A8 | 179,5 | 645,8 |
| A9 | 425,6 | 1429,3 |
| A10 | 198,2 | 751,5 |
| A11 | 147,6 | 507,6 |
| A12 | 197,1 | 777,8 |
| A13 | 106,2 | 407,4 |
| A14 | 119,9 | 587,8 |
| A15 | 206,0 | 758,7 |
| A16 | 351,1 | 1280,0 |
| A17 | 258,7 | 905,5 |
| A18 | 188,3 | 727,2 |
| A19 | 251,3 | 728,3 |
| A20 | 183,4 | 636,2 |

Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις της 3-μεθυλο-βουτανόλης-1 είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτή της 2-μεθυλο-βουτανόλης-1 σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν. Αυτό διακρίνεται καλύτερα από τη παρακάτω γραφική παράσταση και ενώ μιλάμε για την ίδια ένωση παρατηρούμε ότι υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση στα προφίλ των συγκεντρώσεων του κάθε δείγματος.



Γράφημα 9. Γραφική παράσταση των συγκεντρώσεων των ουσιών 2-μεθυλο-βουτανόλης-1 και 3-μεθυλο-βουτανόλης-1 σε gr/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20

8.4 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΑΛΔΕΥΔΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΚΕΤΑΛΗΣ

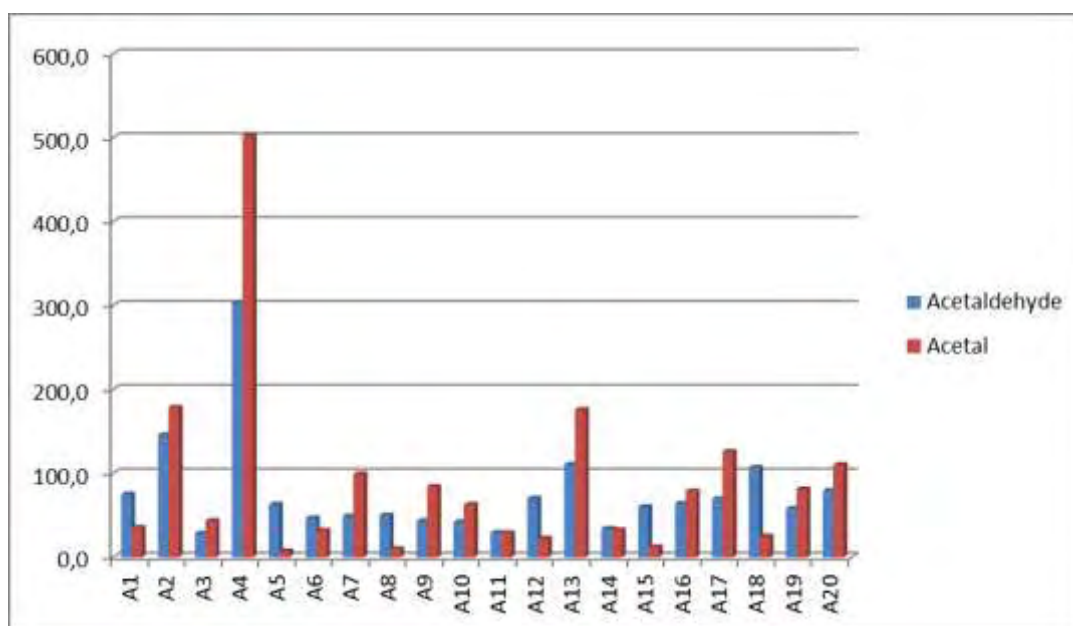
Οι αλδεύδες σχηματίζονται στα αποστάγματα ως αποτέλεσμα αυθόρμητης μικροβιακής οξειδωσης. Η συγκέντρωση της ακεταλδεύδης αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου στα αποστάγματα λόγω της οξειδωσης της αιθανόλης, με αποτέλεσμα να υποβαθμίζει το οργανοληπτικό προφίλ των αποσταγμάτων, κυρίως αυτό της οσμής. Η ακεταλδεύδη μαζί με την ακετάλη ουσία που προέρχεται από αυτήν, αποτελούν περίπου το 90% των αλδευδών στα αποστάγματα. Ακόμα, μπορεί να σχηματιστούν μικρές συγκεντρώσεις οξικού οξέος εάν συνεχιστεί η οξειδωση., (Cole and Noble,1997).

Παρακάτω παρατηρούνται σε πίνακα οι συγκεντρώσεις της ακεταλδεύδης και της ακετάλης που καταγράφηκαν από την ανάλυση των δειγμάτων.

Πίνακας 14. Παρουσίαση συγκεντρώσεων της ακεταλδεύδης και της ακετάλης που καταγράφηκαν από την ανάλυση των δειγμάτων σε g/hL, των δειγμάτων A1 έως A20

| ΔΕΙΓΜΑ | Ακεταλδεύδη | Ακετάλη |
|---------------|--------------------|----------------|
| A1 | 75,2 | 35,7 |
| A2 | 146,0 | 178,5 |
| A3 | 28,7 | 43,5 |
| A4 | 303,4 | 502,6 |
| A5 | 63,0 | 7,3 |
| A6 | 46,9 | 32,2 |
| A7 | 49,0 | 99,3 |
| A8 | 50,3 | 10,1 |
| A9 | 43,3 | 84,3 |
| A10 | 42,2 | 63,2 |
| A11 | 29,5 | 29,0 |
| A12 | 70,4 | 22,6 |
| A13 | 110,8 | 176,2 |
| A14 | 34,4 | 32,9 |
| A15 | 60,2 | 12,3 |
| A16 | 64,1 | 78,7 |
| A17 | 69,7 | 125,8 |
| A18 | 107,1 | 25,0 |
| A19 | 58,2 | 81,3 |
| A20 | 79,6 | 110,3 |

Το επίσημο όριο του Ευρωπαϊκού συμβουλίου με βάση τον Κανονισμό 110/2008, για την συγκέντρωση της ακεταλδεΐδης είναι 500 g/hL AA. Από ότι διακρίνεται όλες οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων που μελετήθηκαν είναι αποδεκτές, με διαπίστωση ότι η ζύμωση της πρώτης ύλης στις αποστάξεις που μελετήθηκαν έγινε στις κατάλληλες συνθήκες χωρίς να υπάρχει κάποια βακτηριακή μόλυνση. Η συγκέντρωση της ακεταλδεΐδης με την αιθανόλη μειώνει τη συγκέντρωση της στο απόσταγμα και οδηγεί στο σχηματισμό ακετάλης, (Mangas et al., 1996). Παρακάτω διακρίνονται οι συγκεντρώσεις της ακεταλδεΐδης και της ακετάλης σε γραφική παράσταση.



Γράφημα 10. Γραφική παράσταση των συγκεντρώσεων των ουσιών ακεταλδεΐδης και ακετάλης σε g/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20

8.5 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ

Το ευχάριστο άρωμα που παρουσιάζεται στα αποστάγματα αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης των εστέρων σε αυτά. Ο οξικός αιθυλεστέρας είναι ο εστέρας με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στα αποστάγματα, όταν όμως επικρατεί σε υψηλές τιμές των 180 gr/hL AA, τότε δίνει έναν όξινο οργανοληπτικό χαρακτήρα στο απόσταγμα,

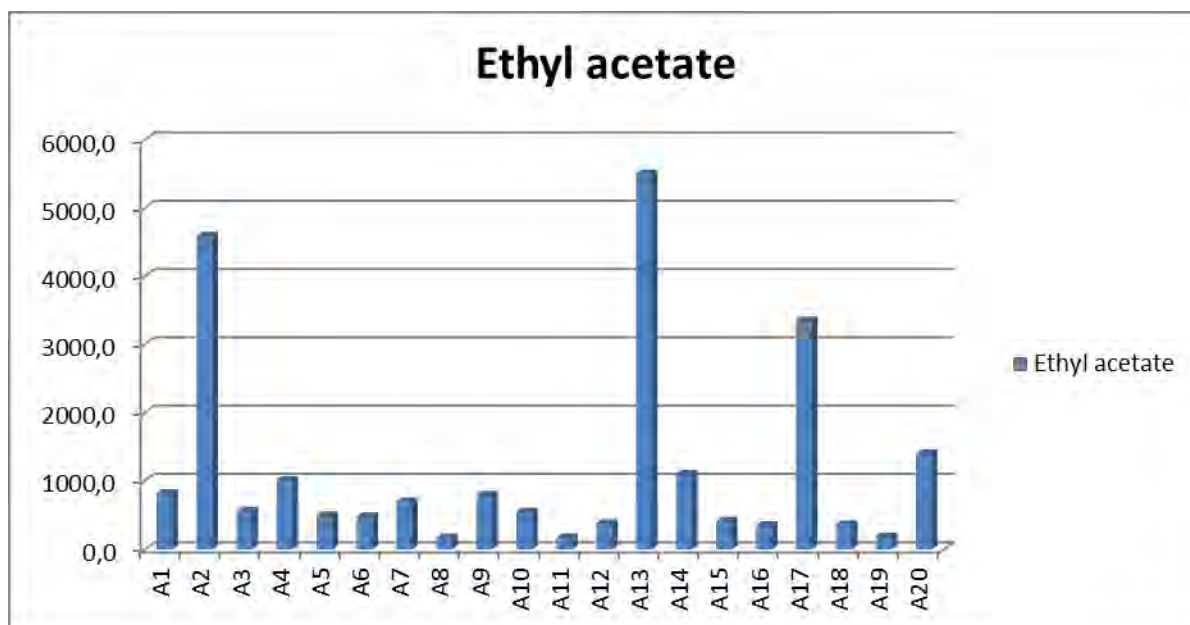
και δεν θεωρείται επιθυμητός. Η μεγάλη συγκέντρωση του είναι ένδειξη ότι έχει υπάρξει μικροβιακή μόλυνση στα στέμφυλα που αποστάζονται. (Cortes Dieguez et. Al., 2001). Παρακάτω παρουσιάζονται σε πίνακα τα αποτελέσματα του οξικού αιθυλεστέρα στα δείγματα των αποσταγμάτων που μελετήθηκαν.

Πίνακας 15. Παρουσίαση συγκέντρωσης οξικού αιθυλεστέρα σε gr/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20

| ΔΕΙΓΜΑ | Οξικός αιθυλεστέρας |
|---------------|--------------------------------|
| A1 | 252,41 |
| A2 | 225,26 |
| A3 | 210,12 |
| A4 | 258,74 |
| A5 | 274,41 |
| A6 | 166,19 |
| A7 | 285,12 |
| A8 | 94,28 |
| A9 | 200,62 |
| A10 | 301,35 |
| A11 | 94,08 |
| A12 | 109,15 |
| A13 | 227,02 |
| A14 | 208,30 |
| A15 | 127,18 |
| A16 | 173,26 |
| A17 | 244,27 |
| A18 | 102,84 |
| A19 | 104,05 |
| A20 | 172,444 |

Οι τιμές που καταγράφηκαν είναι σχετικά υψηλές σχεδόν σε όλα τα δείγματα, η χαμηλότερη τιμή είναι του δείγματος A11 στα 94,28 gr/hL AA και η υψηλότερη τιμή του δείγματος A10 στα 301,35 gr/hL AA. Επίσης παρατηρείται ότι σε αρκετά δείγματα (10) οι τιμές υπερβαίνουν τα όρια των 180 gr/hL AA, ενώ κάτω από αυτήν την τιμή είναι αντίστοιχα 10 δείγματα από τα 20 που μελετήθηκαν. Αυτό είναι ένδειξη κακής μεταχείρισης υγιεινής, με αποτέλεσμα την δημιουργία μικροβιακής μόλυνσης στα στέμφυλα σύμφωνα με την παραπάνω βιβλιογραφία.

Παρακάτω απεικονίζεται η γραφική παράσταση των συγκεντρώσεων του οξικού αιθυλεστέρα με σκοπό την διάκριση των υψηλών συγκεντρώσεων.



Γράφημα 11. Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων του οξικού αιθυλεστέρα σε gr/hL AA, των δειγμάτων A1 έως A20

Επίσης, στους πίνακες 16 και 17 διακρίνονται και άλλοι εστέρες που μελετήθηκαν με τη μέθοδο του GC- MS. Στον Πίνακα 16 απεικονίζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν αναφορικά με τους προσδιορισμένους εστέρες σε όλα τα δείγματα. Συνολικά 20 εστέρες ανιχνεύθηκαν σε όλα σχεδόν τα δείγματα, αποδεικνύοντας έμμεσα αφενός την ακρίβεια της αναλυτικής μεθόδου που εφαρμόστηκε αφετέρου τον πλούσιο οργανοληπτικό χαρακτήρα όλων των δειγμάτων. Σημαντικές ενώσεις προσδιορίστηκαν σε όλα τα δείγματα. Ειδικότερα, προσδιορίστηκε ο γαλακτικός αιθυλεστέρας, σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από όλους τους άλλους εστέρες σε όλα τα δείγματα στις περισσότερες περιπτώσεις. Ο γαλακτικός αιθυλεστέρας είναι βασικός εστέρας στα τσίπουρα σύμφωνα με τη διεθνή

βιβλιογραφία. Η παρουσία οξικών εστέρων της ισοβουτυλικής αλκοόλης, ισοαμυλικής αλκοόλης και 2- φαινυλοαιθανόλης κρίνεται θετική εξαιτίας του αρώματος μπανάνας και τριαντάφυλλου που προσδίδουν στα αποστάγματα (Soufleros, Bertrand, 1987). Επιπρόσθετα, οι αιθυλεστέρες του εξανοϊκού, οκτανοϊκού, δεκανοϊκού και δωδεκανοϊκού οξέος σε όλα σχεδόν τα δείγματα είναι ακόμα ένα σημαντικό εύρημα, εξαιτίας της σημαντικής αναβάθμισης της ποιότητας που δίδουν στα αποστάγματα (Gerland, 2001). Αξιοσημείωτη είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις του ηλεκτρικού αιθυλεστέρα στα δείγματα A9 και A20 (18,7 και 14, 7ppm αντίστοιχα). Θεωρητικά, η μέγιστη φυσιολογική συγκέντρωση του ηλεκτρικού αιθυλεστέρα στο τσίπουρο δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 8,6 ppm. Αυτές οι υψηλές συγκεντρώσεις δύνανται να υποδηλώνουν μικροβιακή μόλυνση των σακχάρων των στέμφυλων από μύκητες ή αποικοδόμηση του τρυγικού οξέος από γαλακτικά βακτήρια (Dittrich, 1977)

Πίνακας 16. Παρουσίαση συγκεντρώσεων των εστέρων σε ppm, στα δείγματα A1 έως A10 με τη μέθοδο GC-MS

| Συγκέντρωση (ppm) | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 |
| Εστέρες | | | | | | | | | | |
| Ισοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,1 |
| Οξικός ισοβουτυλεστέρας | 0,3 | 1,3 | 0,3 | 0,7 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,6 | 0,3 |
| Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,6 | 0,3 | 0,4 | 1,0 | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 0,9 |
| Γαλακτικός αιθυλεστέρας | 8,6 | 11,2 | 23,8 | 24,1 | 1,2 | 35,5 | 24,5 | 7,0 | 44,8 | 36,2 |
| Οξικός ισοαμυλεστέρας | 1,4 | 8,6 | 1,3 | 3,2 | 1,1 | 1,4 | 1,8 | 0,5 | 3,5 | 2,0 |
| Εξανοϊκός αιθυλεστέρας | 1,1 | 0,8 | 0,8 | 1,8 | 0,8 | 0,6 | 1,0 | 0,8 | 0,9 | 1,3 |
| 3 Εξενοϊκός αιθυλεστέρας | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,8 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 0,1 | 0,0 |
| Οξικός εξυλεστέρας | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 |
| Επτανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Σορβικός αιθυλεστέρας | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας | 0,9 | 0,5 | 1,7 | 13,7 | 0,3 | 1,3 | 0,5 | 2,3 | 18,7 | 3,6 |
| Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας | 4,3 | 3,9 | 4,1 | 6,5 | 2,9 | 1,4 | 4,6 | 3,1 | 3,5 | 4,5 |
| Οξικός 2 φαινυλαιθυλεστέρας | 0,4 | 1,5 | 0,5 | 0,5 | 0,3 | 0,6 | 0,5 | 0,3 | 0,9 | 0,5 |
| Εννιανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,0 |
| Ενδεκανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,3 | 0,1 |
| Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας | 5,1 | 4,8 | 4,4 | 5,8 | 2,6 | 1,2 | 7,0 | 1,6 | 3,4 | 4,7 |
| Οκτανοϊκός 3- μεθυλο βουτυλεστέρας | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Οκτανοϊκός 2- μεθυλο βουτυλεστέρας | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 |
| Δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,7 | 0,7 | 0,8 | 0,8 | 0,5 | 0,3 | 1,4 | 0,3 | 0,4 | 0,7 |
| Τετραδεκανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

Πίνακας 17. Παρουσίαση συγκεντρώσεων των εστέρων σε ppm, στα δείγματα A11 έως A20 με τη μέθοδο GC-MS

| Συγκέντρωση (ppm) | A1 | A12 | A13 | A14 | A15 | A16 | A17 | A18 | A19 | A20 |
|-----------------------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Εστέρες | | | | | | | | | | |
| Ισοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,1 | 0,2 | 0,4 |
| Οξικός ισοβουτυλεστέρας | 0,4 | 0,3 | 2,7 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 2,5 | 0,3 | 0,2 | 0,9 |
| Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας | 1,5 | 0,9 | 0,6 | 1,5 | 0,5 | 0,7 | 0,9 | 1,1 | 0,4 | 0,7 |
| Γαλακτικός αιθυλεστέρας | 57,7 | 2,6 | 48,2 | 63,6 | 12,1 | 1,6 | 19,2 | 1,9 | 3,2 | 109,6 |
| Οξικός ισοαμυλεστέρας | 2,1 | 1,8 | 10,4 | 2,1 | 1,9 | 2,7 | 12,2 | 1,4 | 0,9 | 3,6 |
| Εξανοϊκός αιθυλεστέρας | 2,5 | 1,2 | 0,6 | 2,5 | 1,0 | 1,7 | 1,7 | 1,1 | 0,9 | 0,9 |
| 3 Εξενοϊκός αιθυλεστέρας | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,2 |
| Οξικός εξυλεστέρας | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,1 | 0,1 |
| Επτανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,0 |
| Σορβικός αιθυλεστέρας | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,1 |
| Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας | 1,6 | 1,8 | 1,3 | 3,4 | 8,6 | 0,5 | 2,8 | 1,3 | 0,9 | 14,7 |
| Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας | 11,1 | 3,2 | 1,8 | 11,1 | 1,7 | 1,1 | 2,6 | 6,9 | 1,9 | 0,8 |
| Οξικός 2 φαινυλαιθυλεστέρας | 0,4 | 0,2 | 2,0 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 2,1 | 0,6 | 0,3 | 4,3 |
| Εννιανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 |
| Ενδεκανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,0 |
| Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας | 7,4 | 1,6 | 1,1 | 7,6 | 1,1 | 1,3 | 2,7 | 17,8 | 1,8 | 0,3 |
| Οκτανοϊκός 3- μεθυλοβουτυλεστέρας | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,3 | 0,0 | 0,0 |
| Οκτανοϊκός 2- μεθυλοβουτυλεστέρας | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 |
| Δωδεκανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,9 | 0,3 | 0,1 | 0,9 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 6,0 | 0,4 | 0,2 |
| Τετραδεκανοϊκός αιθυλεστέρας | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,0 |

8.6. ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΥΠΟΛΟΙΠΩΝ ΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Στους παρακάτω Πίνακες 18 και 19 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν αναφορικά με τους με τις υπόλοιπες πτητικές ενώσεις σε όλα τα δείγματα. Γενικά η συγκέντρωση και ο αριθμός των πτητικών οξέων εξαρτάται κυρίως από τις συνθήκες οινοποίησης, το μικροβιολογικό περιεχόμενο των στεμφύλων και οίνων, καθώς και από την σωστή λειτουργία της απόσταξης. Σύμφωνα με τον Πίνακα 18, έξι οργανικά οξέα ανιχνεύθηκαν. Η συγκέντρωση του εξανοϊκού οξέος το οποίο συμμετέχει στο άρωμα των αποσταγμάτων και είναι το μοναδικό λιπαρό οξύ βραχείας

αλύσου κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα (0,8-3,4 ppm). Τα άλλα τέσσερα οργανικά οξέα (μακράς αλύσου) προσδιορίστηκαν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όπως αναμενόταν χωρίς όμως γενικά να ασκούν κάποια ιδιαίτερη επίδραση στο άρωμα των αποσταγμάτων.

Αναφορικά με τις αλκοόλες που προσδιορίστηκαν βρέθηκαν 4 ενώσεις (εξανόλη, 2 αιθυλο 1 εξανόλη, 2 φαινυλοαιθανόλη). Οι συγκεντρώσεις γενικά κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα. Αξιοσημείωτη είναι η παρουσία της 2 φαινυλοαιθανόλης και της εξανόλης 1. Η 2 φαινυλοαιθανόλη είναι σημαντική εξαιτίας της ευχάριστης γεύσης τριαντάφυλλου που προσδίδει στα αποστάγματα, ενώ η εξανόλη 1 επίσης επιδρά θετικά σε συγκεντρώσεις μέχρι 10ppm (Soufleros, Bertrand, 1991)..Οριακά μόνο τα δείγματα A17 και A19 ξεπέρασε αυτό το όριο (12,7 ppm και τα δύο).

Οι υπόλοιπες ενώσεις που προσδιορίστηκαν ήταν η φουρφουράλη, ανηθόλη, ανισαλδεΐδη και τερπένια. Η φουρφουράλη η οποία συνεισφέρει θετικά στο άρωμα των αποσταγμάτων (άρωμα κανέλλας) προσδιορίστηκε μέσα στα αναμενόμενα όρια (0,4-1,2 ppm). Η παρουσία ανηθόλης και π-ανισαλδεΐδης σημαίνει παρουσία γλυκάνισου στο απόσταγμα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός, ότι στις περισσότερες περιπτώσεις ανιχνεύτηκε η trans ανηθόλη, κάτι το οποίο είναι επιθυμητό επειδή σε σχέση με την cis ανηθόλη είναι αβλαβής στον άνθρωπο (Σουφλερός, Ροδοβίτης, 2004). Εξαιρεση υπήρξε στο δείγμα 1 όπου οι συγκεντρώσεις και των δύο μορφών προσδιορίστηκαν σχεδόν στα ίδια περίπου επίπεδα, όπως και ότι μόνο σε αυτό το δείγμα ανιχνεύτηκε π-ανισαλδεΐδη. Τα τερπένια που ανιχνεύτηκαν και προσδιορίστηκαν ήταν 6 . Ειδικότερα ανιχνεύτηκαν η λιναλοόλη, α-τερπινεόλη, κιτρονελλόλη, γερανιόλη, νερολιδόλη και φαρνεσόλη. Αν και η λιναλοόλη θεωρείται ως το πιο άφθονο τερπένιο, εντούτοις τα περισσότερα δείγματα περιείχαν όλα τα προαναφερόμενα τερπένια με εξαίρεση τη νερολιδόλη, η οποία προσδιορίστηκε στο δείγμα A1. Γενικά η παρουσία τους κρίνεται θετική μιας και συνεισφέρουν στο πρωτεύων άρωμα του αποστάγματος (Apostolopoulou,2005)

Πίνακας 18. Συγκεντρώσεις οξέων, αλκοολών, φουρφουράλης, τερπενίων ανηθόλης και ανισαλδεΐδης στα δείγματα A1 έως A10 με τη μέθοδο GC-MS

| Συγκέντρωση (ppm) | | | | | | | | | | |
|----------------------------|------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 |
| Οξέα | | | | | | | | | | |
| Εξανοϊκό οξύ | 1,2 | 1,0 | 1,4 | 2,6 | 0,4 | 1,5 | 1,2 | 0,8 | 1,8 | 3,1 |
| 3 Εξενοϊκός αθυλεστέρας | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,8 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 0,1 | 0,0 |
| Οκτανοϊκό οξύ | 3,8 | 4,7 | 7,6 | 10,0 | 0,9 | 3,5 | 5,1 | 4,0 | 9,5 | 7,1 |
| Δεκανοϊκό οξύ | 9,5 | 12, 6 | 16,3 | 14,7 | 3,2 | 6,5 | 11,9 | 10,6 | 12,2 | 12,1 |
| Δωδεκανοϊκό οξύ | 6,2 | 8,4 | 10,7 | 7,0 | 3,3 | 5,2 | 5,7 | 7,2 | 5,9 | 6,0 |
| Τετραδεκανοϊκό οξύ | 1,2 | 1,9 | 1,7 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 1,6 | 1,4 | 1,2 | 1,1 |
| Αλκοόλες | | | | | | | | | | |
| Εξανόλη | 6,15 | 5,1 | 6,0 | 8,0 | 8,8 | 7,5 | 8,1 | 8,8 | 6,2 | 6,8 |
| 2 αίθυλο 1 εξανόλη | 10,8 | 0,1 | 0,0 | 0,6 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,0 |
| 2- Φαινυλαιθανόλη | 13,2 | 6,2 | 42,8 | 13,4 | 38,3 | 11,5 | 14,9 | 18,2 | 5,9 | 19,0 |
| Φουρφουράλη | 5,4 | 0,4 | 0,5 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,7 | 1,2 | 0,5 | 0,6 |
| Τερπένια | | | | | | | | | | |
| Λιναλοόλη | 12,8 | 0,3 | 0,4 | 2,1 | 0,3 | 1,8 | 3,5 | 0,4 | 0,7 | 0,3 |
| α- Τερπινεόλη | 15,5 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,1 | 0,2 | 0,1 |
| Κιτρονελλόλη | 16,5 | 0,3 | 0,4 | 1,2 | 0,2 | 1,1 | 3,0 | 0,4 | 0,4 | 0,2 |
| Γερανιόλη | 17,3 | 0,2 | 0,2 | 0,5 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,2 | 0,5 | 0,2 |
| Νερολιδόλη | 25,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Φαρνεσόλη | 28,9 | 0,4 | 0,5 | 0,9 | 0,4 | 0,6 | 0,7 | 0,4 | 0,6 | 0,3 |
| cis-Ανηθόλη | 17,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| π- Ανισαλδεΐδη | 17,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| trans-Ανηθόλη | 18,2 | 0,1 | 0,1 | 1,5 | 0,0 | 1,6 | 0,0 | 0,1 | 3,3 | 0,1 |

Πίνακας 19. Συγκεντρώσεις οξέων, αλκοολών, φουρφουράλης, τερπενίων ανηθόλης και ανισαλδεΐδης στα δείγματα A11 έως A20 με τη μέθοδο GC-MS

| Συγκέντρωση (ppm) | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | A11 | A12 | A13 | A14 | A15 | A16 | A17 | A18 | A19 | A20 |
| Οξέα | | | | | | | | | | |
| Εξανοϊκό οξύ | 3,4 | 0,9 | 1,1 | 3,0 | 2,7 | 1,6 | 3,3 | 0,4 | 0,2 | 2,5 |
| 3 Εξενοϊκός αθυλεστέρρας | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,2 |
| Οκτανοϊκό οξύ | 15,4 | 3,1 | 5,9 | 14,5 | 8,3 | 1,3 | 7,0 | 1,0 | 0,9 | 7,5 |
| Δεκανοϊκό οξύ | 22,4 | 7,8 | 12,9 | 22,1 | 13,5 | 5,2 | 16,7 | 2,4 | 2,6 | 10,1 |
| Δωδεκανοϊκό οξύ | 11,5 | 7,0 | 7,2 | 11,6 | 7,9 | 4,1 | 9,8 | 2,4 | 2,8 | 4,0 |
| Τετραδεκανοϊκό οξύ | 2,2 | 1,3 | 1,4 | 2,2 | 1,5 | 1,0 | 1,9 | 1,1 | 1,0 | 0,5 |
| Αλκοόλες | | | | | | | | | | |
| Εξανόλη | 6,6 | 9,4 | 8,0 | 6,0 | 9,9 | 6,7 | 12,7 | 8,0 | 12,7 | 8,7 |
| 2 αίθυλο 1 εξανόλη | 0,0 | 0,6 | 0,1 | 0,0 | 0,7 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 0,1 |
| 2- Φαινυλαιθανόλη | 17,8 | 3,4 | 5,2 | 5,3 | 3,5 | 13,3 | 9,3 | 12,8 | 7,8 | 11,2 |
| Φουρφουράλη | | | | | | | | | | |
| | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 1,0 | 0,6 | 1,0 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,4 |
| Τερπένια | | | | | | | | | | |
| Λιναλοόλη | 0,7 | 0,9 | 0,3 | 1,9 | 1,1 | 1,7 | 0,4 | 3,0 | 4,0 | 0,3 |
| α- Τερπινεόλη | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 0,3 | 0,1 |
| Κιτρονελλόλη | 0,8 | 0,3 | 0,2 | 1,1 | 0,3 | 0,7 | 0,5 | 0,9 | 2,4 | 0,3 |
| Γερανιόλη | 0,0 | 0,4 | 0,2 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,6 | 0,3 |
| Νερολιδόλη | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Φαρνεσόλη | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 0,4 | 1,0 | 0,8 |
| cis-Ανηθόλη | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| π- Ανισαλδεΐδη | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| trans-Ανηθόλη | 0,3 | 3,7 | 0,0 | 0,1 | 5,0 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 1,8 |

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας αναλύθηκαν 20 δείγματα τσίπουρου από την ευρύτερη περιοχή του Νομού Έβρου, ώστε να διερευνηθεί η ασφάλεια αρχικά αλλά και η ποιότητά τους, με έμφαση στην πιθανότητα τοξικών κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία. Τα κυριότερα συμπεράσματα είναι τα εξής:

1. Οι συγκεντρώσεις των βασικών πτητικών συστατικών, των είκοσι δειγμάτων που μελετήθηκαν, προσδιορίστηκαν σε τιμές που δεν κυμαίνονται στα όρια της νομοθεσίας, καθώς τα περισσότερα δείγματα είχαν ενδείξεις πιθανής τοξικής δράσης προς την ανθρώπινη υγεία.
2. Από τα είκοσι δείγματα υπήρξαν 4 δείγματα (A1- A5 - A7 και A12) στα οποία η συγκέντρωση μεθανόλης ανιχνεύθηκε σε αρκετά υψηλότερα επίπεδα από ότι τα διεθνώς αποδεκτά, συνιστώντας κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Το ανώτατο όριο μεθανόλης με βάση τον Κανονισμό 110/2008 της Ε.Ε ορίζεται στα 1000g/hl. Τα παραπάνω δείγματα παρουσίασαν συγκεντρώσεις, 1346,7 – 1089,3 – 1305,9 – 1186,6 αντίστοιχα. Ενώ και τα δείγματα A3 - A9 – A10 – A14 – A20 παρουσίασαν συγκεντρώσεις αρκετά κοντά στο ανώτατο αποδεκτό όριο. Η υψηλή συγκέντρωση μεθανόλης μπορεί να προέρχεται όπως αναφέρθηκε βιβλιογραφικά παραπάνω, από τις πηκτίνες των σταφυλιών και ευνοείται από τις χοντρόφλουδες ποικιλίες σταφυλιών που είναι πλούσιες σε πηκτίνες και από την παρουσία των βοστρύχων, τα λεγόμενα κοτσάνια ή τσάμπουρα. Αναφορικά η περιεκτικότητα της αυξάνεται όταν το σταφύλι είναι σάπιο. Έχει προσβληθεί δηλαδή από σήψη. Ένας άλλος τρόπος αύξησης της περιεκτικότητας της μεθανόλης είναι όταν βρίσκονται για μεγάλο χρονικό διάστημα τα στέμφυλα με το γλεύκος ακριβώς πριν την απόσταξη. Είναι τοξική για την ανθρώπινη υγεία και προκαλεί από μερική τύφλωση έως ολική ακόμη οι πολύ μεγάλες ποσότητες μπορεί να οδηγήσουν στο θάνατο.
3. Από τα είκοσι δείγματα υπήρξαν κυρίως 4 δείγματα (A2,A4,A9 και A16) στα οποία η συγκέντρωση των ανώτερων αλκοολών ανιχνεύθηκε σε πολύ υψηλότερα επίπεδα από ότι τα διεθνώς αποδεκτά, συνιστώντας κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.
4. Οι αυξημένες τιμές της προπανόλης-1 στα δείγματα A3-A5-A6-A7-A8-A9-A11-A13-A14-A17-A18 πάνω από 100g/hl αλλά μικρότερες

του ορίου των 140g/hl , αποδεικνύει ότι το τελικό προϊόν είναι μεν ασφαλές για την ανθρώπινη υγεία αλλά παρουσιάζει αρνητικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

5. Η εμφάνιση της ένωσης βουτανόλη-1 σε όλα τα δείγματα δείχνει πιθανή ύπαρξη βακτηριακής μόλυνσης στην πρώτη ύλη, δηλαδή στα στέμφυλα.
6. Σε όλα τα δείγματα ανιχνεύθηκαν υψηλές ποσότητες 2-μεθυλοπροπανόλης-1. Με αποτέλεσμα να υπάρχει και εδώ ένδειξη ότι υπάρχει αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών.
7. Οι συγκεντρώσεις των αμυλικών ενώσεων εμφάνισαν και αυτές υψηλές συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα με τις υψηλότερες να διακρίνονται στη 3-μεθυλό-βουτανόλη-1. Αποτελούν σημαντικό κομμάτι στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του αποστάγματος. Σε πολύ υψηλά επίπεδα επιδρούν αρνητικά ως προς το αρωματικό προφίλ του αποστάγματος και το καθιστούν μη αποδεκτό προς τους καταναλωτές.
8. Οι υψηλές συγκεντρώσεις οξικού αιθυλεστέρα σε αρκετά δείγματα, πιθανώς να οφείλεται είτε σε μολυσμένη ποικιλία των στέμφυλων είτε σε κακές τεχνικές απόσταξης.
9. Αξιοσημείωτες είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα στα δείγματα A9 και A20 (18,7 και 14,7ppm αντίστοιχα). Θεωρητικά, η μέγιστη φυσιολογική συγκέντρωση του ηλεκτρικού αιθυλεστέρα στο τσίπουρο δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 8,6 ppm. Αυτές οι υψηλές συγκεντρώσεις δύναται να υποδηλώνουν μικροβιακή μόλυνση των σακχάρων των στέμφυλων από μύκητες ή αποικοδόμηση του τρυγικού οξέος από γαλακτικά βακτήρια.

Το γενικότερο συμπέρασμα είναι ότι η εμφάνιση συγκεκριμένων ενώσεων σε υψηλότερα επίπεδα από ότι τα αποδεκτά στα πιο πολλά δείγματα που αναλύθηκαν εγκυμονούν κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Η βασική αιτιολόγηση είναι η κακή τεχνογνωσία της απόσταξης όπως και η ακατάλληλη χρήση πρώτης ύλης όπως τα στέμφυλα. Σαν λύση προτείνεται η άμεση ενημέρωση των ιδιωτών (τοπικών παραγωγών) για την ορθή παραγωγή τσίπουρου τόσο σε θεωρητικό όσο σε τεχνικό επίπεδο.

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Amerine M., Berg H and Cruess W. (1967). The technology of wine making. Third Edition. The avi publishing company, Westport , Connecticut. Inc.
2. Apostolopoulou, AA. Flouros, A. I., Dermetzis P.G and K. Akrida – Dermetzi (2005). Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates. Food Control 16.
3. Bertrand A., 1975. Recherches sur l'analyse des vin par chromatographie en phase gazeuse. These de docteur d'etat es sciences. Universite de Bordeaux II.
4. Cole, V.C., and Noble, A.C. (1997). Flavor chemistry and assessment. In A.E. H Lea and J.R. Piggott (Eds),. Fermented beverage production. London: Blackie Academic and Professional.
5. Cortes Dieguez S., Gil De La Pena M.L., and Fernandez Gomez E. (2001). Concentration of volatiles in marc distillates from Galicia according to storage conditions of the grape pomace. Chromatography 53, S- 406-411.
6. Cortes S.M., Gil M.L., Fernandez E. (2002). The influence of redistillation in the distribution of volatile components of marc spirit (Aguardiente) and its repercussion on the aromatic quality. Science des Aliments 22, 265-275.
7. De Rosa T. e Castagner R., 1994. Tecnologia delle grappe e dei distillati d'uva. Edagricole, Bologna.
8. Dictionnaire Du vin, (1962). Edition Feret et Fils, Bordeaux.
9. Dittrich H., (1977). Mikrobiologie des weines. Eugen Ulmer, Stuttgart.
10. Falque, E., Fernandez, E., and D. Dubourdieu (2001). Differentiation of white wines by their aromatic index. Talanta 54, 271-281.
11. Flouros A.I., Apostolopoulou A.A., Demertzis P.G., & Akrida – Demertzi K., (2003). Note: Influence of the Packaging Material on the Major Volatile Compounds of Tsipouro: A Traditional Greek Distillate, Food Science and Technology International, (1): 11 – 23.

12. Gerland C., 2001. Connaissances actuelles sur la vinification du chardonnay. *Revue des Oenologues* (100), 31-35.
13. Gerogiannaki – Christopoulou, M. Kyriakidis N.V., and P.E Athanasopoulos. (2004). Effect of grapes variety (*Vitis Vinifera*.) and grape pomace fermentation conditions on some volatile compounds of the produced grape pomace distillate. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 38.
14. Geroyiannaki M., Komaitis M.E., Stavrakas D.E., Polysiou M., Athanasopoulos P.E., & Spanos M., (2007). Evaluation of acetaldehyde and methanol in Greek traditional alcoholic beverages from varietal fermented grape pomaces, *Food Control.*, (18): 988 – 995.
15. Kana K., Kanellaki M., Papadimitriou A., & Koutinas A.A., (1991). Cause of and methods to reduce methanol content of Tsicoudia, Tsipouro and Ouzo, *International Journal of Food Science & Technology*, 26(3): 241 – 247.
16. Lafon J., Couillaud P. et Gay-Bellile F., 1973. *Le cognac, sa distillation*. 5e édition. Ed. Bailliere, Paris, -VI. 288, France.
17. Liddle P.A.P. and Bossard A., 1984. The analysis of anethole and anethole-flavored beverages by gas chromatography. *Flavor Research of alcoholic beverages. Instrumental and sensory analysis*. Edited by L. Nykanen and P. Lethonen, Helsinki, p. 99-109.
18. Mc Namare, K. and N. Burke (1985). Determination of free fatty acids and other major congeners in distilled spirits by direct analysis on a bonded FFAP capillary column. *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications* 9, 853-855.
19. Mangas, J., Rodriguez, R. Moreno, J., and D. Blanco (1996). Changes in the major volatile compounds of cider distillates during maturation. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 29, 357-364.
20. Nykanen, L. (1986). Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. *American Journal of Enology and Viticulture*, 37, 84-96.

21. Orriols I. and Bertrand A., 1990. Los aguardientes tradicionales Gallegos. Vitivinicultura 3 Edagricole Espana, Madrid
22. Peinado, R.A., Moreno, J.A , Munoz, D., Medina., and J. Moreno (2004). Gas Chromatographic quantification of major volatile compounds and polyols in wine by direct injection. Journal of Agricultural and Food Chemistry 52, 6389-6393.
23. Salle j. et. Salle B., 1982. Larousse des alcools. Librairie Larousse, Paris.
24. Silva, M.L., and Malcata, F.X (1998). Relationships between storage conditions of grape pomace and volatile composition of spirits obtained therefrom. American Journal of Enology and Viticulture, 49 (1), 56-64.
25. Soufleros E. et Bertrand A. (1987). E tude sar le “tsipouro”, eau-de-vie de marc traditionnelle de Grece, precur sor de l’ ouzo. Connaissance de la vigne et du vin 21(2), 93-111.
26. Soufleros E. Et Bertrand A. (1991). La production artisanale du “tsipouro” a Naousa (Grece) <<in>> Bertrand A., 1991. Les eaux-de-vie traditionnelles d’origine viticole. Ler Symposium International 26-30 Juin 1990, Bordeaux. Lavoisier Tec and Doc, Paris.
27. Taloumi T., & Makris D., (2017). Accelerated Aging of the Traditional Greek Distillate Tsipouro Using Wooden Chips. Part I: Effect of Static Maceration vs. Ultrasonication on the Polyphenol Extraction and Antioxidant Activity, Beverages, 31(1): 5.
28. Tourliere S., (1977). Commentaires sar la presence d’uncertain nombre de composes accompagnat l’alcool dans les distillats spiritueux rectifies et eaux-de-vie. Industries Alimentaires et Agricoles 94, 569-574.
29. Velissariou E., & Mpara E., (2014). Local products and Tourism gastronomy in rural areas Evidence from Greece, MIC, 253 – 265.
30. ΑΑΔΕ, (2001). Νόμος 2969/2001, Αιθυλική αλκοόλη και αλκοολούχα προϊόντα. <http://www.publicrevenue.gr/elib/view?d=/gr/act/2001/2969>

31. Γερογιαννάκη – Χριστοπούλου. Μ., (2003). Μελέτη του τσίπουρου και επίδραση των ποικιλιών στα αρωματικά χαρακτηριστικά του. Γ.Π.Α
32. Ένωση Εταιρειών Αλκοολούχων Ποτών: www.eneap.com.gr
33. Εφημερίδα «Θέμα», Καθηγητής Παθολογίας Χαράλαμπος Γώγος (Άρθρο, 2016).
34. Κανονισμός (ΕΚ) αριθμός 110/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου.
35. Κανονισμός (ΕΚ) αριθμός 1881/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου.
36. Κανονισμός (ΕΚ) αριθμός 1576/1989 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου.
37. Μανούδης Ν., (2001). Τσίπουρο και Τσικουδιά. Ψυχάλλου, Αθήνα.
38. Ροδοβίτης Β., (1985). Απόσταγμα στέμφυλων Νάουσας – Τσίπουρο. Πτυχιακή εργασία. Επιβλέπων καθηγητής Σουφλερός Ε. Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής. Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης.
39. ΣΕΑΟΠ (Σύνδεσμος Ελληνικών Αποσταγμάτων και Οινοπνευματωδών Ποτών): <http://www.seaop.gr/>
40. Σουφλερός, Ε., (1996). Σύσταση αποσταγμάτων και Βελτιστοποίηση της διαδικασίας απόσταξης. Πρακτικά ημερίδας για το τσίπουρο, Ένωση Ελλήνων Χημικών, Καβάλα.
41. Σουφλερός Ε., (2000). Οίνος και Αποστάγματα - Μέθοδοι Ανάλυσης. Β' έκδοση. Θεσσαλονίκη.
42. Σουφλερός Ε., και Ροδοβίτης, Β., (2004). Το Τσίπουρο και η Τσικουδιά – Το Ελληνικό Απόσταγμα Στέμφυλων. Θεσσαλονίκη.
43. Σύνδεσμος Ελληνικών Αποσταγμάτων και Οινοπνευματωδών Ποτών (ΣΕΑΟΠ), (2007). ΦΕΚ832/Β725-6-03, Αθήνα.
44. Τράπεζα Πληροφοριών Νομοθεσίας, (2017). Νόμος 2127/1993 - ΦΕΚ 48/Α/6-4-1993, Εναρμόνιση προς το κοινοτικό δίκαιο του φορολογικού καθεστώτος των πετρελαιοειδών προϊόντων, αλκοόλης

και αλκοολούχων ποτών και βιομηχανοποιημένων καπνών και άλλες,
διατάξεις, <https://www.e-nomothesia.gr/kat-oikonomia/n-2127-1993.html>

45. Τσέτουρας Π., (2013). Η Ποιότητα στο Τσίπουρο, Εκδόσεις: ΙΩΝ, Αθήνα.
46. ΦΕΚ789-1988. <http://www.gcsf.gr/media/alkooli/FEK-789B88.pdf>