



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
AGRICULTURAL UNIVERSITY OF ATHENS

ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

**ΔΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ ΔΠΜΣ «Αμπελουργία - Οινολογία και
Αλκοολούχα ποτά (MSc in Viticulture - Oenology and
Alcoholic Beverages)»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Μελέτη νοθείας αλκοολούχων ποτών με
αεριοχρωματογραφία GC-FID**

**Τζήμου Κωνσταντίνα
ΓΕΩΠΟΝΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2022

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Μελέτη νοθείας αλκοολούχων ποτών με αεριοχρωματογραφία GC-FID

Τζήμου Κωνσταντίνα

A.M.: 202111

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Προεστός Χαράλαμπος , Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ιατρού Ερμής , Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μπινιάρη Αικατερίνη , Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

Προεστός Χαράλαμπος , Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

8/11/2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η μελέτη της νοθείας που μπορεί να παραγματοποιηθεί σε ένα απόσταγμα. Η πρώτη μορφή για να παραχθεί ένα απόσταγμα είναι το σταφύλι γιαυτό και στο πρώτα κεφάλαια γίνεται μια ιστορική αναφορά στην οινοποίηση, στη πορεία του γλεύκους μέσω της αλκοολικής και γαλακτικής ζύμωσης προς στην απόσταξη, την ίδια την απόσταξη, την απόσταξη αλκοόλης και στην σχετική δραστηριότητα στο νεοελληνικό κράτος.

Γίνεται διάκριση των αλκοολούχων ποτών, σύμφωνα με το ευρύτερο ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο αλλά και τις εφαρμοστικές νομοθετικές διατάξεις του ελληνικού κράτους.

Στη συνέχεια περιγράφονται οι αποστακτικές συσκευές: ο παραδοσιακός άμβυκας, ο άμβυκας με την αποστακτική στήλη και η στήλη συνεχούς απόσταξης καθώς επίσης και η χρήση τους. Περιγράφεται επίσης η διαδικασία της απόσταξης και το σχετικό θεωρητικό πλαίσιο.

Γίνεται αναφορά στο νομοθετικό πλαίσιο που αφορά την Νοθεία στη χώρα μας αλλά και τις κατηγορίες με τις οποίες μπορεί ένα ποτό να θεωρηθεί νοθευμένο.

Η Μελέτη αυτής της εργασίας πραγματοποιείται με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (**GC-FID, Gas Chromatography-Flame Ionization Detector**), μια τεχνική χρωματογραφικού διαχωρισμού των πτητικών συστατικών ενός δείγματος.

31 δείγματα χρησιμοποιήθηκαν κατά το πείραμα χωρισμένα σε τσίπουρο και ούζο. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης πρότυπα διαλύματα καθαρότητας “analytical grade” όπως: acetaldehyde, methanol, ethanol, 2-methyl-2-butanol, 2-butanol, 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 1-butanol και 2-methyl-1-butanol.

Αφού έγινε η ανάλυση των προτύπων ακολούθησε και η ανάλυση των 31 δειγμάτων με το σύστημα GC-FID.

Τα αποτελέσματα που ακολούθησαν ήταν ότι σε όλα τα δείγματα η **αιθανόλη**, η **μεθανόλη** και η **ακεταλδεΐδη** υπήρχαν σε μερικά απο αυτά αλλά κάτω από το όριο της νομοθεσίας και οι υπόλοιπες αλκοόλες υπήρχαν σε μερικά αλλά σε μικρές ποσότητες.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Χημεία Τροφίμων

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Αλκοολούχα ποτά, απόσταξη , αέρια χρωματογραφία, ανιχνευτής ιονισμού φλόγας, νοθεία.

ABSTRACT

The purpose of this essay is the study of the adulteration that can be carried out in a distillate. The first form to produce a distillate is the grape, that's why in the first chapters there is a historical reference to winemaking, in the course of the grape must through alcoholic and lactic fermentation to distillation, the distillation itself, the distillation of alcohol and in the relevant activity in the modern Greek state.

Alcoholic beverages are separated in accordance with the wider European legislative framework and the applicable legislative provisions of the Greek state.

Then the stills are described: the traditional alembic, the alembic with the still column and the continuous distillation column as well as their use. The distillation process and the relevant theoretical framework are also described.

Reference is made to the legislative framework regarding adulteration in our country, but also to the categories by which a drink can be considered adulterated.

The study of this essay is done by Gas Chromatography with a Flame Ionization Detector (**GC-FID**), a technique of chromatographic separation of the volatile components of a sample.

31 samples were used during the experiment divided in bream and ouzo. Standard solutions of purity "analytical grade" were also used such as: acetaldehyde, methanol, ethanol, 2-methyl-2-butanol, 2-butanol, 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 1-butanol and 2-methyl-1-butanol.

After the analysis of the standards was done the analysis of the 31 samples followed with the GC-FID system.

The results that followed were that in all of the samples there was **ethanol**, **methanol** and **acetaldehyde** but below the limit of the legislation and the rest of the alcohols were present in some but in small quantities.

SUBJECT AREA: Food Chemistry

KEYWORDS: Alcoholic beverages, distillation, gas chromatography, flame ionization detector, adulteration

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|-----------|
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ | 17 |
| 1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 | 19 |
| 1.1 Προϊστορία | 19 |
| 1.2 Εξέλιξη και τεχνικές απόσταξης..... | 21 |
| 1.2.2 Πρώτες προσπάθειες | 24 |
| 1.3 Ποικιλίες αμπέλου | 26 |
| 2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 [Αλκοολούχα ποτά και αποστάγματα: ορισμοί, διάκριση και νομοθεσία] | 29 |
| 2.1 Ορισμός και Διάκριση αλκοολούχων ποτών | 29 |
| 2.1.1 Ορισμός..... | 29 |
| 2.1.2 Διάκριση αλκοολούχων ποτών | 30 |
| 2.2 Κανονισμοί και νομοθεσία | 31 |
| 3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 [Αλκοολική ζύμωση, προετοιμασία της απόσταξης και αποστακτική δραστηριότητα στην Ελλάδα] | 37 |
| 3.1 Αλκοολική ζύμωση | 41 |
| 3.2 Γαλακτική ζύμωση..... | 42 |
| 3.3 Τα στέμφυλα ως πρώτη ύλη για απόσταξη | 44 |
| 4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 [Η απόσταξη] | 47 |
| 4.1 Εισαγωγικά στοιχεία..... | 47 |
| 4.2 Ο Άμβυκας | 48 |
| 4.2.1 Ο βραστήρας..... | 50 |
| 4.2.2 Το κάλυμμα | 51 |
| 4.2.3 Ο προθερμαντήρας | 52 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.4 Ο ψυκτήρας | 53 |
| 4.3 Η απόσταξη στον άμβυκα | 53 |
| 4.4 Η αποστακτική στήλη | 54 |
| 4.5 Ο βρασμός δυαδικών συστημάτων | 59 |
| 4.6 Νόμοι και εξισώσεις και είδη στην απόσταξη | 63 |
| 4.6.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο | 68 |
| 5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 [Νοθεία αποσταγματων και ανίχνευση με τη μέθοδο της αεροχρωματογραφίας]..... | 71 |
| 5.1 Κατηγορίες νοθευμένων ποτών | 72 |
| 5.2 Νομοθεσία της νοθείας αλκοολούχων ποτών | 73 |
| 5.3 Αέρια χρωματογραφία (GC)..... | 76 |
| 5.3.1 Ορισμός..... | 77 |
| 5.3.2 Εφαρμογές της Αέριο-Χρωματογραφίας..... | 78 |
| 5.3.3 Λειτουργία αεριοχρωματογράφου..... | 79 |
| 5.4 Ανίχνευση των πτητικών συστατικών..... | 82 |
| 5.5 Πλεονεκτήματα της αεριοχρωματογραφίας | 84 |
| 6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 [ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ] | 85 |
| 6.1 Δείγματα..... | 85 |
| 6.2 Πειραματική διαδικασία | 86 |
| 7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 [ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ] | 91 |
| 7.1 Πίνακας αποτελεσμάτων των 31 δειγμάτων με βάση τα χρωματογραφήματα. | 91 |
| 7.1 Αναλυτικά συμπεράσματα για το καθένα δείγμα ξεχωριστά..... | 93 |
| 7.2 Γενικές παρατηρήσεις | 99 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ | 101 |
| ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ | 102 |
| ΑΝΑΦΟΡΕΣ | 103 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

| | |
|---------------------------------|----|
| Σχήμα 1: Αεροχρωματογράφος..... | 76 |
|---------------------------------|----|

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

| | |
|---|----|
| Εικόνα 1: Γενική μορφή αλκοολικής ζύμωσης | 41 |
| Εικόνα 2: Παραδοσιακή διαδικασία απόσταξης. ^[19] | 49 |
| Εικόνα 3: Ο βραστήρας ^[6] | 51 |
| Εικόνα 4: Το κάλυμμα ^[6] | 52 |
| Εικόνα 5: Αποστακτική στήλη συνεχούς λειτουργίας. ^[30] | 56 |
| Εικόνα 6: Μίγμα αιθανόλης-νερού σχηματίζει μίγμα σταθερού σ.ζ. 78,15°C. ^[32] | 57 |
| Εικόνα 7: Μη αζεοτροπικό και αζεοτροπικό μίγμα. | 60 |
| Εικόνα 8: Οι συγκεντρώσεις του πτητικού συστατικού στο υγρό και τους ατμούς του ... | 61 |
| Εικόνα 9: Οι συγκεντρώσεις του πτητικού συστατικού στο υγρό και τους ατμούς του για αζεοτροπικό..... | 61 |
| Εικόνα 10: Οι συγκεντρώσεις του πτητικού συστατικού στο υγρό και τους ατμούς του για το αζεοτροπικό | 62 |
| Εικόνα 11: Η τάση ατμών κάθε συστατικού και η ολική ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πτητικού | 64 |
| Εικόνα 12: : Για μικρές συγκεντρώσεις επαληθεύεται ο νόμος του Henry και για μεγάλες ο νόμος του Raoult. | 65 |
| Εικόνα 13: Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID). ^[52] | 83 |
| Εικόνα 14: GC-FID (αεριοχρωματογράφος GC-17A, SHIMADZU με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας..... | 87 |
| Εικόνα 15: Δείγματα τσίπουρου και ούζου που χρησιμοποιήθηκαν..... | 89 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|---|----|
| Πίνακας 1: Διάκριση αλκοολούχων ποτών | 26 |
| Πίνακας 2: Νόμος 2969/2001 του Ελληνικού κράτους.Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων | 27 |
| Πίνακας 3: Κανονισμός του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου..... 1029 | |
| Πίνακας 4: Διαχωρισμός δειγμάτων σε τσίπουρο/ούζο. | 68 |
| Πίνακας 5: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων..... | 79 |
| Πίνακας 6: Αποτελέσματα GC-FID..... | 84 |
| Πίνακας 7: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων..... | 93 |

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, στα εργαστήρια Χημείας Τροφίμων, του Τμήματος Χημείας για το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω ιδιαίτερες ευχαριστίες στον εισηγητή της παρούσας διπλωματικής εργασίας κ. Προεστό Χαράλαμπο, Αναπληρωτή Καθηγητή. Τον ευχαριστώ θερμά για την πολύτιμη βοήθεια τόσο για την ανάθεση του θέματος όσο και για τη συνεχή καθοδήγηση κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στα μέλη της Συμβουλευτικής Επιτροπής κ. Ιατρού Ερμή και την κα. Μπινιάρη Αικατερίνη για τις χρήσιμες υποδείξεις τους σχετικά με την αρτιότερη εκτέλεση και παρουσίαση της εργασίας.

Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στη κα. Παπασταυροπούλου Κωνσταντίνα, Υποψήφια Διδάκτορα για την άριστη συνεργασία που είχαμε στα πλαίσια της εκπόνησης αυτής της εργασίας, τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε προκειμένου να μου δώσει σημαντικές συμβουλές και εξηγήσεις πάνω στο θέμα, όποτε χρειάστηκα κάτι ήταν πάντα εκεί και την ευχαριστώ για αυτό.

Τέλος, ευχαριστώ παρά πολύ τους γονείς μου, τα αδέρφια μου και τους φίλους μου για τη συμπαράσταση, την κατανόηση και την υπομονή που έδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια της διαδρομής των σπουδών μου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

[ΕΙΣΑΓΩΓΗ]

1.1 Προϊστορία

Η ιστορία της αμπέλου και του κρασιού χάνεται στα βάθη των αιώνων. Η καταγωγή του αμπελιού ως φυτό ίσως χρονολογείται και παλαιότερα από τον άνθρωπο. Η ιστορία του αμπελιού αναφέρεται σε αρχαία κείμενα, σε παραστάσεις αγγείων αλλά και άλλες μαρτυρίες ωστόσο υπάρχει το ενδεχόμενο η πλήρη ιστορία του να μην είναι ακόμη γνωστή. Η πρώτη της εμφάνιση φαίνεται να καταγράφεται στο τέλος της περιόδου των παγετώνων δηλαδή 10.000-8.000 π.Χ με τη μορφή άγριας αμπέλου (*Vitis vinifera sylvestris*) η οποία όμως δεν καλλιεργείθηκε ποτέ. Οι περισσότερες καλλιεργήσιμες ποικιλίες (*Vitis vinifera sativa*) προήλθαν από την καυκασιανή οиноφόρο άμπελο, και κατεπεκταση από τον Καύκασο, ένα υποείδος που εξελίχθηκε και αυτό από το είδος *vinifera* και έπειτα μεταφέρθηκε στην Ευρώπη αλλά και ολόκληρο το κόσμο. Μαζί με το Καύκασο, η Μεσοποταμία αλλά και η Αίγυπτος αποτελούν το λίκνο της αμπελοουργίας και του κρασιού. [1]

Αρχαία Ελλάδα

Η άμπελος καλλιεργείται στη χώρα μας από τα μέσα της 3^{ης} χιλιετίας π.Χ και αποτελεί, μια από τις πιο δυναμικές καλλιέργειες της ελληνικής γεωργίας. Φαίνεται ότι στη χώρα μας μεταφέρθηκε μέσω της μινωικής Κρήτης από την Αίγυπτο μέσω του εμπορίου.

Παλαιότερες γνωστές μαρτυρίες για τη παραγωγή κρασιού βρέθηκαν στη βόρεια Ελλάδα περί το 4.300 π.Χ όπου και έπειτα οι αρχαίοι Έλληνες διέδωσαν σταδιακά τις ποικιλίες σταφυλιού και τη διαδικασία παραγωγής του οίνου στη δυτική πλευρά των Βαλκανίων. [2]

Στη δική μας μυθολογία το αμπέλι φαίνεται να έχει άρικτους δεσμούς με τους θεούς. Συγκεκριμένα σχετίζεται με το θεό Διόνυσο, γιο του Δία και της

Σεμέλης. Όταν μεγάλωσε ο Διόνυσος, ήταν ο πρώτος που καλλιέργησε το κλήμα και έφτιαξε κρασί από τα σταφύλια. Για το λόγο αυτό έγινε πολύ αγαπητός, προσφωνώντας τον θεός της αμπέλου και του ηλιακού οίνου.

Οι Ρωμαίοι γνώρισαν το κρασί από τους Έλληνες αποίκους και τους Ετρούσκους. Ωστόσο οι Ρωμαίοι δεν είχαν επαφή με τη διονυσιακή λατρεία και το κρασί πριν τον 8ο π.Χ. αιώνα. Οι Ρωμαίοι τελικά διέπρεψαν στην παραγωγή και στο εμπόριο του κρασιού, εκτοπίζοντας από την αγορά την Ελλάδα και κυριαρχώντας στην αγορά μέχρι και το τέλος της αρχαιότητας. Στα νεότερα ελληνικά χρόνια, η ελληνική αμπελουργία υπέστη σχεδόν ολοκληρωτική καταστροφή κατά την επανάσταση του 1821, αλλά γρήγορα οι καλλιεργούμενες εκτάσεις αποκαταστάθηκαν και αυξήθηκαν ακόμα περισσότερο. Μεγάλο μέρος αυτών όμως φυτεύτηκε με σταφιδάμπελο και όχι με άμπελο. Η κορινθιακή σταφίδα ήταν το κύριο εξαγωγικό προϊόν και ο πυρήνας της εθνικής οικονομίας του νεοσύστατου κράτους, με ανοδικές τάσεις μέχρι και το τέλος του 19ου αιώνα. Στις επόμενες δεκαετίες η αμπελουργία αναπτύχθηκε και οι αντίστοιχες εκτάσεις στην ελληνική επικράτεια αυξήθηκαν, ειδικά με τις προσαρτήσεις της Θεσσαλίας, της Μακεδονίας και της Κρήτης. Σημαντικό όμως για την ελληνική οινοποιία από την επανάσταση και μετά είναι ότι στην περίοδο αυτή μπήκαν οι βάσεις της ελληνικής οινολογίας και της ελεγχόμενης παραγωγής κρασιού που ξέφευγε από τα δεδομένα του πατροπαράδοτου σπιτικού κρασιού. Και στη νεότερη γεωργική Ελλάδα η αμπελουργία άρχισε να κατέχει αξιόλογη θέση και από την πλευρά των καλλιεργούμενων εκτάσεων αλλά και από την πλευρά της αξίας των αμπελουργικών προϊόντων, που η παρουσία του αποτελεί σημαντική πηγή εισαγωγής συναλλάγματος.

Τέλος στη θρησκεία μας αναφέρεται στο Βιβλίο της Γένεσης τοποθετώντας το χρονολογικά περί το 1.500 π.Χ περιγράφοντας τη σχέση του ανθρώπου και οίνου:

“Καὶ ἤρξατο Νῶε ἄνθρωπος γεωργὸς γῆς καὶ ἐφύτευσεν ἀμπελῶνα. Ὁ Νῶε ἐγένετο γεωργός, ἤρχισε να καλλιεργῆ την γην, καὶ ἐφύτευσε μεταξύ των ἄλλων, καὶ ἀμπελῶνα. (Γεν. 9,20). Καὶ ἔπιεν ἐκ τοῦ οἴνου καὶ ἐμεθύσθη καὶ ἐγυμνώθη ἐν τῷ οἴκῳ αὐτοῦ. Ἐπιε δε ἀπὸ τον οἶνον καὶ ἐμέθυσσε. Μεθυσμένος δε καθὼς ἦτο, ἐγυμνώθη ἐντὸς της οἰκίας του, χωρὶς να το ἀντιληφθῆ”. (Γεν. 9,21).

1.2 Εξέλιξη και τεχνικές απόσταξης

Απόσταξη είναι μια φυσική μέθοδος διαχωρισμού και αποτελείται απο μια διαδικασία κατά την οποία γίνεται αφαίρεση ενός υγρού συστατικού από ένα μείγμα η οποία επιτυγχάνεται με βρασμό. Το υγρό μετατρέπεται σε αέριο και ξαναυγροποιείται περνώντας από μια ειδική διάταξη που λέγεται συμπυκνωτής με σκοπό την απόκτηση ενός προϊόντος με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αλκοόλη. Η απόσταξη όμως, όπως τη γνωρίζουμε σήμερα γίνεται με ἀμβυκα είτε σε αποστακτική στήλη, σε περίπτωση που πρέπει να αφαιρεθούν περισσότερα συστατικά, ακολουθείται η διαδικασία της κλασματικής απόσταξης.

Η πρώτη ύλη

Το σταφύλι περιέχει σάκχαρα τα οποία με αλκοολική ζύμωση μετατρέπονται σε οινόπνευμα, καθώς επίσης και οργανικά οξέα και νερό. Για την παραγωγή ερυθρού ή ροζέ κρασιού τα σταφύλια κατά κανόνα είναι ερυθρά, ενώ για τους λευκούς οίνους, το σταφύλι μπορεί να είναι λευκό ή και ερυθρό. Σημαντικό ρόλο παίζει η περιεκτικότητα του σταφυλιού σε σάκχαρα και οξέα. Αυτό φυσικά έχει να κάνει με την ποικιλία, το έδαφος, τις κλιματικές συνθήκες, αλλά και από την χρονική στιγμή του τρύγου, δηλ. την ωρίμανση του σταφυλιού. Αυτό που ισχύει είναι ότι όσο πιο πολύ αφήνεται να ωριμάσει ένα σταφύλι, τόσο αυξάνονται τα σάκχάρά του εις βάρος των οξέων, ώστε να είναι κατάλληλο για γλυκά κρασιά, αλλά όχι για όξινα. Το σταφύλι, λοιπόν, επιλέγεται, ανάλογα με το κρασί που θέλει να παράγει ο παραγωγός, βάσει της ποικιλίας του αμπελιού, του τόπου και του τρόπου που καλλιεργείται. Όσο

πιο ελεγχόμενη είναι η ποιότητα του κρασιού, τόσο πιο αυστηρά είναι τα κριτήρια επιλογής του αμπελιού. Ωστόσο, εκτός από τους νόμους, υπάρχει η παράδοση και το μεράκι του οινοποιού, η οποία δίνει εκπληκτικά αποτελέσματα πέρα από κάθε κανονισμό και κατηγορία.

Γλευκοποίηση

Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία του τρύγου τα σταφύλια μεταφέρονται χωρίς καθυστέρηση στο "πατητήρι", όπου θα εξαχθεί ο μούστος από τις ρώγες. Η έκθλιψη του μούστου μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους. Τα παραδοσιακά πατητήρια δεν χρησιμοποιούνται πλέον και την θέση τους έχουν πάρει διάφορα μηχανήματα χειροκίνητα ή ηλεκτρικά, που συνήθως συνθλίβουν το σταφύλι ανάμεσα σε περιστρεφόμενους κυλίνδρους. Υπάρχουν επίσης μηχανήματα τα λεγόμενα πιεστήρια, τα οποία για να παραχθεί λευκό 32 κρασί, διαχωρίζουν αυτόματα το χυμό από τα στερεά συστατικά της ρώγας του σταφυλιού. Αυτό που είναι πάντα επιβεβλημένο τόσο στη λευκή, όσο και στην ερυθρά οινοποίηση, είναι η αποβοστρύχωση (αφαίρεση κοτσανιού), καθ' ότι είναι επιζήμια τόσο για τη γεύση του κρασιού, όσο και για την υγεία του καταναλωτή.

Ζύμωση

Όπως αναφέραμε το οινόπνευμα που περιέχει το κρασί παράγεται από τα σάκχαρα του μούστου, κυρίως γλυκόζη και φρουκτόζη, με την αντίδραση της αλκοολικής ζύμωσης, που επιτελείται από ειδικά ένζυμα. Η ζύμωση διαρκεί από 8-9 έως και 25 ημέρες, ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση των σακχάρων, τη θερμοκρασία στην οποία πολλαπλασιάζονται και δρουν οι μύκητες, το οξυγόνο που έχουν στη διάθεσή τους και άλλους παράγοντες. Όσο πιο πολύ διαρκεί η ζύμωση, τόσο πιο πολλά αρωματικά στοιχεία θα πάρει το κρασί. Γι'αυτό σε αυτές τις περιπτώσεις στα λευκά κρασιά οι περισσότεροι οινοποιοί διατηρούν με τεχνητά μέσα χαμηλή τη θερμοκρασία ζύμωσης, μειώνοντας την ταχύτητά της. Στα κόκκινα κρασιά η ζύμωση γίνεται σε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση είναι σφοδρή και γρήγορη, στη διάρκεια της

οποίας μέσα στο μούστο βρίσκονται και οι φλούδες των σταφυλιών. Στην δεύτερη φάση η διαδικασία είναι πιο αργή και γίνεται μετά την αφαίρεση των στέμφυλων. Εκτός από την αλκοολική ζύμωση, συχνά στο μούστο λαμβάνει παράλληλα χώρα κι ένας άλλος τύπος ζύμωσης, η μηλογαλακτική ζύμωση. Κατά την διαδικασία αυτή ένα από τα οργανικά οξέα του σταφυλιού, το μηλικό οξύ, μετατρέπεται σε γαλακτικό. Αυτό είναι σημαντικό, γιατί το γαλακτικό οξύ είναι λιγότερο όξινο του μηλικού 33 καν έτσι η μηλογαλακτική ζύμωση μειώνει την οξύτητα του κρασιού. Αυτό επιδιώκεται κυρίως στα κόκκινα κρασιά, ενώ στα λευκά η οξύτητα συνήθως είναι επιθυμητή σε μεγαλύτερο βαθμό.

Ωρίμανση και παλαίωση

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι το κρασί όσο παλιώνει, τόσο καλύτερο γίνεται, καθώς και ότι κερδίζει από την παραμονή του σε ξύλινα βαρέλια. Ωστόσο το κρασί, ακόμη και στις πλέον σταθερές συνθήκες, δέχεται αργές χημικές μεταβολές. Το κρασί θα πρέπει να νοείται σαν ζωντανός οργανισμός. Μπορεί να μην έχει απεριόριστη διάρκεια ζωής, αλλά περνά από φάσεις νεότητας, ακμής και ωριμότητας μέχρι τελικά να λήξει η περίοδος στην οποία μπορεί να καταναλωθεί. Διαφορετικά είδη κρασιού έχουν διαφορετική διάρκεια ζωής κάτω από διαφορετικές ιδανικές συνθήκες παλαίωσης και συντήρησης. Γενική επιδίωξη είναι να μην οξειδώνεται το κρασί ή να οξειδώνεται μόνο με πολύ αργό και ελεγχόμενο ρυθμό. Η διάρκεια της ωρίμανσης στο βαρέλι ποικίλλει για το κόκκινο κρασί και δεν ισχύει η φράση ότι "όσο περισσότερο μένει στο βαρέλι τόσο καλύτερα". Υπάρχουν πολλά κρασιά στα οποία η ωρίμανση στο βαρέλι δεν έχει τίποτε να προσφέρει, καθώς και άλλα που τα καταστρέφει.

1.2.2 Πρώτες προσπάθειες

Αρχικό προϊόν της αμπέλου ήταν όπως αναφέρθηκε ο οίνος, ο άνθρωπος στη προσπάθεια για εξέλιξη μετέτρεψε τον οίνο σε άλλες μορφές αλκοολούχων ποτών όπως ήταν τα προϊόντα της απόσταξης. Κάποιοι υποστηρίζουν ότι η απόσταξη ήταν γνωστή ακόμη και από τους πρωτόγονους ανθρώπους. Ο διαχωρισμός της αλκοόλης κατά τα παλαιότερα χρόνια επιτυγχάνεται με πρωτόγονες τεχνικές απόσταξης οι οποίες σήμερα είναι περισσότερο γνωστές ως μέθοδοι συμπύκνωσης ή διαχωρισμού και καμία σχέση δεν έχουν με το παραδοσιακό άμβυκα όπως το γνωρίζουμε σήμερα.

- Η πρώτη μέθοδος είναι γνωστή ως μέθοδος των θερμών λίθων. Κατά τη μέθοδο αυτή λίθοι πολύ υψηλής θερμοκρασίας προστίθενται στο προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης μέχρι έκλυσης ατμών, οι οποίοι στη συνέχεια εγκλωβίζονται από υφάσματα ή σπόγγους. Με στύψιμο αυτών αποδίδονταν το αλκοολούχο υγρό.
- Μια δεύτερη μέθοδος είναι αυτή της «απόσταξης» με ψύχος, γίνεται διαχωρισμός του νερού και την αύξηση της συγκέντρωσης της αλκοόλης με τη ψύξη υδατικού διαλύματος αλκοόλης στους -10°C , καθώς το νερό στερεοποιείται.
- Τελευταία μέθοδος είναι αυτή της διήθησης του αλκοολούχου προϊόντος προς απομάκρυνση του νερού. Χρησιμοποιείται μια αποξηραμένη ζωικής προέλευσης ουροδόχο κύστη η οποία λειτουργεί ως διηθητική μεμβράνη συγκρατώντας τα μεγαλύτερα μόρια αλκοόλης και απομακρύνοντας το μικρότερα μόρια νερού. [3]

Η διαδικασία που εφαρμόζεται σήμερα δεν είναι γνωστό πότε ακριβώς άρχισε και φυσικά η διαδικασία της απόσταξης περιλαμβάνει ένα μεγάλο φάσμα προϊόντων από των οποίων μπορεί να γίνει μια απόσταξη. Η απόσταξη είχε ευρύτερη σημασία στους αρχαίους και μεσαιωνικούς χρόνους γιατί σχεδόν όλες οι εργασίες καθαρισμού και διαχωρισμού υπάγονταν στον όρο απόσταξη, όπως διήθηση, κρυστάλλωση, εκχύλιση, εξάχνωση ή μηχανική συμπίεση. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την απόσταξη

άκμασε στην Αλεξάνδρεια κατά τη περίοδο της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας και δεν άλλαξε πολύ μέχρι τον δέκατο έκτο αιώνα. Ο Robert Forbes το 1943 παρουσιάζει μια πλευρά της ιστορίας και της τέχνης της απόσταξης μέχρι και το θάνατο του Cellier-Blumenthal ενός από τους πιο ταλαντούχους σχεδιαστές αποστακτικών στηλών. Η ιστορία φαίνεται να ξεκινάει 3.500 π.Χ. κατά τη Νεολιθική εποχή και να χάνεται στο χρόνο εξαιτίας των καταστροφών της βιβλιοθήκης της Αλεξάνδρειας. Ο αρχικός σκοπός της απόσταξης ήρθε από τους Πέρσες οι οποίοι χρησιμοποίησαν αυτή τη διαδικασία για να παράγουν ροδόνερο, ροδέλαιο και άλλα αρώματα. Γενικά η διαδικασία της απόσταξης τότε είχε φαρμακευτικό αλλά καλλωπιστικό χαρακτήρα. Ανασκαφές που έγιναν 250 χιλιόμετρα βόρεια της Βαγδάτης στο Ιράκ φέρνουν στην επιφάνεια αποστακτήρες της τότε εποχής που δίνουν την εντύπωση μιας διαδικασίας απόσταξης κατά την οποία ένα πήλινο δοχείο θερμένεται ήπια από κάτω, το υγρό εξατμίζεται και σταγόνες τρέχουν προς τα κάτω και επανασυμπυκνώνονται. Αυτού του είδους απόσταξη εξακολουθεί να χρησιμοποιείται σήμερα με την εργαστηριακή συσκευή Soxhlet. Συνέχεια της χρήσης της απόσταξης, χωρίς να συμβάλουν βέβαια στην εξέλιξη της, είχαν οι Άραβες κυρίως για ροδόνερο, αρώματα και ιατρικές ουσίες και έπειτα η αραβική γνώση εξαπλώθηκε στο νότιο τμήμα της Ευρώπης. ^[4]

Η πορεία της γνώσης της απόσταξης έκανε το πέρασμα της από πολλές χώρες και πόλεις και της Ευρώπης καταλήγοντας στην Ελλάδα όπου και το 1883 το Ελληνικό κράτος αναγνωρίζει οικονομικό ενδιαφέρον και φορολογεί την αλκοόλη για πρώτη φορά, ενώ 13 χρόνια αργότερα εκδίδονται οι πρώτες άδειες σε παραγωγούς αποσταγμάτων από στέμφυλα. Μέχρι και σήμερα η ανάπτυξη της απόσταξης είχε μεγάλη πορεία στο χρόνο.

1.3 Ποικιλίες αμπέλου

Υπάρχουν 60 διαφορετικά είδη αμπέλου ανά τον κόσμο αλλά ελάχιστα είναι αυτά που χρησιμοποιούνται στη μοντέρνα αμπελουργία. Τα πιο σημαντικά είναι: *Vitis Vinifera*: Αποτελεί το κύριο ευρασιατικό είδος. Παράγει σχεδόν όλα τα σταφύλια που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κρασιού, εδώ και πολλές χιλιάδες χρόνια. Υπολογίζεται ότι υπάρχουν μεταξύ 5.000- 10.000 ποικιλίες *V. Vinifera*. *Vitis riparia*, *Vitis rupestris*, *Vitis berlandieri*: Τα τρία αυτά είδη είναι ενδημικά της Βορείου Αμερικής και σπάνια καλλιεργούνται για την παραγωγή κρασιού. Παρόλα αυτά, σε αντίθεση με το *V. Vinifera* είναι ανθεκτικά στο παράσιτο της φυλλοξήρας που προσβάλλει τις ρίζες της αμπέλου και έτσι χρησιμοποιούνται για να παρέχουν τα συστήματα ρίζας πάνω στα οποία μπολιάζονται οι άμπελοι *V. Vinifera*. Ένας πληθυσμός αμπελιών ανήκει στην ίδια ποικιλία αν η καταγωγή κάθε φυτού ακολουθεί μια σειρά μοσχευμάτων που έχουν ληφθεί μέσω του ίδιου, μοναδικού αρχικού φυτού. Δύο άμπελοι προέρχονται από διαφορετικές ποικιλίες όταν ανιχνευθούν σε αυτές δυο διαφορετικές φύτες. Οι 5.000-10.000 διαφορετικές ποικιλίες *V. Vinifera* που υπάρχουν σήμερα, διαφέρουν μεταξύ τους στο χρώμα τη γεύση και τη σύνθεση των σταφυλιών τους. Οι ποικιλίες σταφυλιού διαφέρουν, ακόμα, στο πόσο καλά ωριμάζουν σε διαφορετικό περιβάλλον, στην ανθεκτικότητα τους σε παράσιτα και ασθένειες, στην παραγωγή τους καθώς και σε άλλους παράγοντες που μπορεί να έχουν σημασία για έναν αμπελουργό. Παρά το ότι υπάρχουν χιλιάδες διαφορετικές ποικιλίες σταφυλιού, οι περισσότερες αφορούν συγκεκριμένες περιοχές. Ως διεθνείς ποικιλίες χαρακτηρίζονται οι ποικιλίες που αναπτύχθηκαν επιτυχώς σε περιοχές πέραν της αρχικής τους. Οι βασικότερες διεθνείς ποικιλίες είναι οι ακόλουθες: Το Chardonnay, το Riesling και το Sauvignon Blanc από τις λευκές, και το Cabernet Sauvignon, το Merlot, το Syrah και το Pinot Noir από τις ερυθρές ποικιλίες. Άλλες παγκοσμίως γνωστές ποικιλίες που ευδοκιμούν όμως, κυρίως σε μια συγκεκριμένη περιοχή αποτελούν: το Tempranillo και η Grenache στην Ισπανία, το Sangiovese στην Ιταλία, το Malbec στην Αργεντινή, το Pinotage στη Νότια Αφρική και το Gewurztraminer στη Γερμανία

και την Αυστρία. Στην Ελλάδα υπάρχουν περισσότερες από 200 γηγενείς ποικιλίες, ελάχιστες από τις οποίες καλλιεργούνται αλλού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

[Αλκοολούχα ποτά και αποστάγματα: ορισμοί, διάκριση και νομοθεσία]

2.1 Ορισμός και Διάκριση αλκοολούχων ποτών

2.1.1 Ορισμός

Αλκοολούχο γενικά ονομάζεται οποιοδήποτε υγρό που περιέχει αλκοόλη. Ως αλκοολούχο ποτό χαρακτηρίζεται εκείνο που περιέχει αιθυλική αλκοόλη ή αιθανόλη και προέρχεται από τη ζύμωση δημητριακών, φρούτων και άλλων προϊόντων με άμυλο. Είναι ένα μείγμα πολύπλοκο και πέρα από το υγρό στοιχείο και την αιθανόλη περιέχει σάκχαρα, οργανικά οξέα, πρωτεΐνες, πεπτιδία, φαινολικά και πτητικές αρωματικές ενώσεις που όλα μαζί συμβάλουν στον ιδιαίτερο χαρακτήρα που μπορεί να έχει το καθένα. ^[5]

Σύμφωνα με τον κανονισμό της Ε.Ε. 1576/89, για να θεωρείται ένα προϊόν αλκοολούχο ποτό, η περιεκτικότητά του σε αλκοόλη πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 15%vol. Για το λόγο αυτό το κρασί, η μπύρα, ο μηλίτης οίνος και άλλα προϊόντα αλκοολικής ζύμωσης δε συγκαταλέγονται στα αλκοολούχα ποτά καθώς η περιεκτικότητά τους σε αλκοόλη δεν υπερβαίνει το όριο των 15 βαθμών.

Στην Ελλάδα η πώληση αποσταγμάτων στέμφυλων για απευθείας κατανάλωση ήταν απαγορευμένη μέχρι το 1988. Δικαίωμα μέχρι τότε να παράγουν αποστάγματα είχαν αποκλειστικά διήμεροι οινοπνευματοποιοί Α' κατηγορίας, σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 8 του κώδικα των Νόμων περί φορολογίας του οινοπνεύματος, και το εμπόριο γινόταν τοπικά για τον κάθε ένα και η περαιτέρω πώληση του αποστάγματος σε εταιρείες παραγωγής οινοπνεύματος.

Σήμερα έπειτα από τη ψήφιση νόμου από το 1988 υπάρχει δικαίωμα για παραγωγή και διάθεση αποστάγματος σε όλη την Ελλάδα μόνο όμως με ειδική άδεια και υπό τις προϋποθέσεις που ορίζει ο νόμος. Η νομοθεσία που

αναφέρεται στην παραγωγή τσίπουρου βρίσκεται στην υπουργική απόφαση 18795/493/24-10-88 (ΦΕΚ 789/27-10-88 Τ.Ε').

Στη χώρα μας αποστάγματα και συγκεκριμένα το τσίπουρο παράγεται σε όλες τις περιοχές της. Η νομοθεσία δίνει το δικαίωμα για να κυκλοφορήσουν μόνο με τις τοπωνυμικές ενδείξεις: Τσικουδιά Κρήτης, Τσίπουρο Μακεδονίας, Τσίπουρο Τιρνάβου και Τσίπουρο Θεσσαλίας, με την προϋπόθεση βέβαια ότι εμφανίζονται στον τόπο παραγωγής τους. ^[3]

2.1.2 Διάκριση αλκοολούχων ποτών

Τα αλκοολούχα ποτά διακρίνονται σε κατηγορίες με βάση το είδος των υδατανθράκων (σακχάρων), από τα οποία προκύπτουν:

Πίνακας 1: Διάκριση αλκοολούχων ποτών. ^[6]

| | |
|--|---|
| Μονοσακχαρίτες στα σταφύλια και στις σταφύδες. | Η γλυκόζη και η φρουκτόζη είναι αυτά τα σάκχαρα και μπορούν να ληφθούν εκχυλίζοντας την πρώτη ύλη με νερό. Έπειτα γίνεται ζύμωση με προσθήκη ζυμών. |
| Δισακχαρίτες στο ζαχαροκάλαμο και συγκεκριμένα στη μελάσα. | Είναι η σακχαρόζη και η μαλτόζη, όπου με υδρόλυση, δίνουν φρουκτόζη και γλυκόζη. |
| Πολυσακχαρίτες στα δημητριακά. | Είναι το άμυλο. Το αμυλούχο δημητριακό υδρολύεται, αφού πολτοποιηθεί και του προσθέσουμε νερό και βύνη, η οποία διαθέτει και τα απαραίτητα ένζυμα |

2.2 Κανονισμοί και νομοθεσία

Στον **Πίνακα 2**, που ακολουθεί παρουσιάζεται απόσπασμα σχετικής νομοθεσίας του Ελληνικού κράτους.

Πίνακας 2: Νόμος 2969/2001 του Ελληνικού κράτους.

| Νόμος 2969/2001: Αιθυλική αλκοόλη και αλκοολούχα προϊόντα. 18 Δεκεμβρίου 2001 | |
|---|---|
| Απόσταγμα σταφίδας | Το προϊόν, που λαμβάνεται με απόσταξη ύστερα από αλκοολική ζύμωση του εκχυλίσματος σταφίδων των ποικιλιών Μαύρη Κορινθιακή ή Μοσχάτο Μάλαγας και αποστάζεται σε λιγότερο από 94,50% vol., κατά τέτοιο τρόπο ώστε το προϊόν να έχει άρωμα και γεύση, που να προέρχονται από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε. |
| Απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής | Το προϊόν που λαμβάνεται με απόσταξη έπειτα από αλκοολική ζύμωση στεμφύλων σταφυλής, είτε απευθείας με υδρατμούς είτε ύστερα από προσθήκη νερού, όπου πολλές φορές προστίθεται οινολάσπη. Η απόσταξη γίνεται με τα στέμφυλα μέσα στον άμβυκα, σε λιγότερο από 86% vol. και στον ίδιο βαθμό επιτρέπεται και η επαναπόσταξη. |
| Απόσταγμα οίνου | Το προϊόν που λαμβάνεται αποκλειστικά με απόσταξη σε λιγότερο από 86% vol. οίνου ή αλκοολωμένου οίνου ή με επαναπόσταξη σε λιγότερο από 86% vol. προϊόντος απόσταξης οίνου, με χαρακτηριστικά που καθορίζονται από τις κοινοτικές διατάξεις. |
| Απόσταγμα φρούτων | Το προϊόν που λαμβάνεται σε λιγότερο από 86% vol.: α) είτε αποκλειστικά με αλκοολική ζύμωση και απόσταξη ενός σαρκώδους καρπού ή γλεύκους του καρπού αυτού με ή χωρίς τους πυρήνες του, β) είτε με απόσταξη ύστερα από διαβροχή φρούτων με αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης, σύμφωνα με τους όρους και τις προϋποθέσεις που καθορίζονται από τις κοινοτικές διατάξεις. |

Στον **Πίνακα 3**, που ακολουθεί παρουσιάζεται απόσπασμα του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 110/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του συμβουλίου της 15ης Ιανουαρίου 2008. Γίνεται αναφορά σχετικά με τον ορισμό, την περιγραφή, την παρουσίαση, την επισήμανση και την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων των αλκοολούχων ποτών και την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 1576/89 του Συμβουλίου.

Πίνακας 3: Κανονισμός του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου. [7]

| Απόσπασμα του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 110/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου της 15ης Ιανουαρίου 2008, σχετικά με τον ορισμό, την περιγραφή, την παρουσίαση, την επισήμανση και την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων των αλκοολούχων ποτών και την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 1576/89 του Συμβουλίου | |
|---|---|
| Απόσταγμα οίνου | <p>α) Απόσταγμα οίνου είναι το αλκοολούχο ποτό που:</p> <ul style="list-style-type: none"><i>i)</i> παράγεται αποκλειστικά με απόσταξη, σε λιγότερο από 86 % vol., οίνου ή αλκοολωμένου οίνου ή με επαναπόσταξη προϊόντος απόσταξης οίνου σε λιγότερο από 86 % vol.,<i>ii)</i> έχει περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες μεγαλύτερη ή ίση με 125 γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100 % vol.,<i>iii)</i> έχει μέγιστη περιεκτικότητα σε μεθανόλη 200 γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100 % vol. <p>β) Ο ελάχιστος κατ' όγκο αλκοολικός τίτλος του αποστάγματος οίνου είναι 37,5 %.</p> <p>γ) Δεν μπορεί να προστίθεται αλκοόλη, όπως ορίζεται στο παράρτημα I σημείο 5, αραιωμένη ή μη.</p> <p>δ) Το απόσταγμα οίνου δεν μπορεί να αρωματίζεται. Αυτό δεν αποκλείει τις παραδοσιακές μεθόδους παραγωγής.</p> <p>ε) Το απόσταγμα οίνου μπορεί να περιέχει μόνο πρόσθετο καραμελόχρωμα ως μέσο προσαρμογής του χρώματος.</p> <p>στ) Σε περίπτωση που το απόσταγμα οίνου έχει υποστεί παλαίωση, μπορεί να συνεχίσει να διατίθεται στην αγορά ως «απόσταγμα οίνου» υπό την προϋπόθεση ότι η διάρκειά της είναι τουλάχιστον ίση προς τη διάρκεια της παλαίωσης που προβλέπεται για το αλκοολούχο ποτό που ορίζεται στην κατηγορία 5.</p> |

| | |
|--|---|
| <p>Απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής</p> | <p>α) Απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής είναι το αλκοολούχο ποτό που πληροί τους ακόλουθους όρους:</p> <p><i>i)</i> παράγεται αποκλειστικά με ζύμωση στεμφύλων, σταφυλής ακολουθούμενη από απόσταξη, είτε κατευθείαν με υδρατμούς, είτε ύστερα από προσθήκη νερού,</p> <p><i>ii)</i> στα στέμφυλα είναι δυνατόν να προστίθεται οινολάσπη σε αναλογία που δεν υπερβαίνει τα 25 χιλιόγραμμα οινολάσπης ανά 100 χιλιόγραμμα χρησιμοποιηθέντων στεμφύλων σταφυλής,</p> <p><i>iii)</i> η ποσότητα της προερχόμενης από την οινολάσπη αλκοόλης δεν μπορεί να υπερβαίνει το 35 % της συνολικής ποσότητας αλκοόλης που περιέχει το τελικό προϊόν,</p> <p><i>iv)</i> η απόσταξη συντελείται παρουσία των στεμφύλων, σε λιγότερο από 86 % vol.,</p> <p><i>v)</i> επιτρέπεται η επαναπόσταξη στον ίδιο αλκοολικό τίτλο,</p> <p><i>vi)</i> έχει περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες μεγαλύτερη ή ίση με 140 γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100 % vol., και μέγιστη περιεκτικότητα σε μεθανόλη 1.000 γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100 % vol.</p> <p>β) Ο ελάχιστος κατ' όγκο αλκοολικός τίτλος του αποστάγματος στεμφύλων σταφυλής είναι 37,5 %.</p> <p>γ) Δεν μπορεί να προστίθεται αλκοόλη, όπως ορίζεται στο παράρτημα I σημείο 5, αραιωμένη ή μη.</p> <p>δ) Το απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής δεν μπορεί να αρωματίζεται. Αυτό δεν αποκλείει τις παραδοσιακές μεθόδους παραγωγής.</p> <p>ε) Το απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής μπορεί να περιέχει μόνο πρόσθετο καραμελόχρωμα ως μέσο προσαρμογής του χρώματος.</p> |
|--|---|

| | |
|--|--|
| <p>Αλκοολούχα ποτά με άνισο</p> | <p>α) Αλκοολούχο ποτό με άνισο είναι το αλκοολούχο ποτό που παράγεται με αρωμάτιση αιθυλικής αλκοόλης γεωργικής προέλευσης με φυσικά εκχυλίσματα αστεροειδούς ανίσου, (κοινώς γλυκάνισου) (<i>Pimpinella anisum L.</i>), μάραθου (<i>Foeniculum vulgare Mill.</i>) ή οποιουδήποτε άλλου φυτού περιέχει το ίδιο βασικό αρωματικό συστατικό, με την εφαρμογή μιας από τις ακόλουθες μεθόδους ή συνδυασμού τους:</p> <p>i) διαβροχή ή/και απόσταξη,</p> <p>ii) επαναπόσταξη της αλκοόλης παρουσία των σπόρων ή άλλων μερών των φυτών που αναφέρονται ανωτέρω,</p> <p>iii) προσθήκη φυσικών, αποσταγμένων εκχυλισμάτων φυτών που έχουν άρωμα ανίσου. L 39/38 EL Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης 13.2.2008.</p> <p>β) Ο ελάχιστος κατ' όγκο αλκοολικός τίτλος του αλκοολούχου ποτού με άνισο είναι 15 %.</p> <p>γ) Για την των παρασκευή αλκοολούχων ποτών με άνισο επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται μόνο φυσικές αρτυματικές ουσίες και αρτυματικά παρασκευάσματα, όπως ορίζονται στο άρθρο 1 παράγραφος 2 στοιχείο β) σημείο i) και στο άρθρο 1 παράγραφος 2 στοιχείο γ) της οδηγίας 88/388/ΕΟΚ.</p> <p>δ) Είναι δυνατόν συμπληρωματικά να χρησιμοποιούνται και άλλα φυσικά εκχυλίσματα φυτών ή, αρωματικοί σπόροι αλλά πρέπει να υπερσχύει η γεύση του ανίσου.</p> |
|--|--|

| | |
|----------------|--|
| Μπράντι | <p>i) παράγεται από αποστάγματα οίνου, με ή χωρίς την προσθήκη προϊόντος απόσταξης οίνου που έχει αποσταχθεί σε λιγότερο από 94,8 % vol., υπό τον όρο ότι αυτό το προϊόν απόσταξης δεν υπερβαίνει κατ' ανώτατο όριο το 50 % της περιεκτικότητας σε καθαρή αλκοόλη του τελικού προϊόντος,</p> <p>ii) έχει υποστεί παλαίωση σε δρύινα δοχεία επί ένα τουλάχιστον έτος ή επί έξι τουλάχιστον μήνες, εάν πρόκειται για δρύινα βαρέλια χωρητικότητας μικρότερης από 1.000 λίτρα, L 39/30 EL Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης 13.2.2008</p> <p>iii) έχει περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες ίση ή μεγαλύτερη από 125 γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100 % vol., οφειλόμενη αποκλειστικά στην απόσταξη ή επαναπόσταξη των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν,</p> <p>iv) έχει μέγιστη περιεκτικότητα σε μεθανόλη 200 γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100 % vol.</p> <p>α) Ο ελάχιστος κατ' όγκο αλκοολικός τίτλος του Brandy ή Weinbrand είναι 36 %.</p> <p>β) Δεν μπορεί να προστίθεται αλκοόλη, όπως ορίζεται στο παράρτημα I σημείο 5, αραιωμένη ή μη.</p> <p>γ) Το Brandy ή Weinbrand δεν μπορεί να αρωματίζεται. Αυτό δεν αποκλείει τις παραδοσιακές μεθόδους παραγωγής.</p> <p>δ) Το Brandy ή Weinbrand μπορεί να περιέχει μόνο πρόσθετο καραμελόχρωμα ως μέσο προσαρμογής του χρώματος.</p> |
|----------------|--|

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

[Αλκοολική ζύμωση, προετοιμασία της απόσταξης και αποστακτική δραστηριότητα στην Ελλάδα]

Για τη κατάληξη της απόσταξης πρέπει να προηγηθούν οές οι υπόλοιπες διαδικασίες οι οποίες είναι :

1. Η διαλογή των σταφυλιών

Η διαλογή των σταφυλιών αποσκοπεί στην αφαίρεση των χαλασμένων και κατεστραμμένων ραγών. Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο έγινε ο τρύγος ή διαλογή μπορεί να γίνει είτε κατά τον τρύγο όταν αυτός είναι χειρωνακτικός, είτε μετά τον τρύγο όταν αυτός είναι μηχανικός. Κατά τον τρύγο απλά αφαιρούνται τα χαλασμένα μέρη καθώς συλλέγονται τα σταφύλια από τα αμπέλια. Μετά τον τρύγο, η διαλογή γίνεται είτε σε τραπέζια διαλογής με ηλεκτροκινητήρα είτε με αυτόματους διαλογείς, οι οποίοι αναγνωρίζουν τα κατεστραμμένα μέρη από το μέγεθος ή από το χρώμα των ραγών.

2. Αποβοστρύχωση

Η αποβοστρύχωση έχει επικρατήσει τα τελευταία χρόνια να γίνεται ξεχωριστά από την έκθλιψη. Περιλαμβάνει την απομάκρυνση, εκτός των βοστρύχων, και άλλων φυτικών μερών όπως φύλλα και μίσχους της αμπέλου. Δηλαδή επιδιώκεται η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων αυτών μερών, χωρίς το ράγισμα των ραγών. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι η ελαχιστοποίηση της πρόσληψης φαινολικών και λιπιδίων από τα μέρη της αμπέλου που είναι ανεπιθύμητα οργανοληπτικά σε σχέση με τα φαινολικά της ράγας του σταφυλιού. Συνήθως χρησιμοποιείται κοινός εξοπλισμός αποβοστρυχωτήρα-σπαστήρα (εκθλιπτήρα) σε σειρά. Η αποβοστρύχωση έχει ιδιαίτερη σημασία στην ερυθρή οινοποίηση αφού επιδιώκεται η παραμονή του γλεύκους με τα στέμφυλα. Ενώ στη λευκή οινοποίηση που η παραμονή των στέμφυλων με το γλεύκος δεν είναι επιθυμητή, η αποβοστρύχωση δεν έχει τόσο μεγάλη σημασία αφού το γλεύκος μπορεί να ληφθεί με απευθείας έκθλιψη.

3. Έκθλιψη («σπάσιμο ή εκραγισμός»)

Έκθλιψη είναι ουσιαστικά το σπάσιμο των ραγών. Η έκθλιψη ξεκινά από την αποβοστρύχωση καθώς είναι αναπόφευκτο το σπάσιμο κάποιων ραγών κατά των διαχωρισμό τους από τους βοστρύχους και τα υπόλοιπα ανεπιθύμητα μέρη της αμπέλου. Το σπάσιμο ενός ποσοστού των ραγών κατά την αποβοστρύχωση έχει ως αποτέλεσμα την πιθανότητα έναρξης οξειδωτικού μαυρίσματος αλλά και την πιθανότητα ανάπτυξης κάποιας μικροβιακής μόλυνσης. Έτσι λοιπόν κρίνεται αναγκαία η άμεση έκθλιψη ακριβώς μετά την αποβοστρύχωση. Η ελαχιστοποίηση του χρόνου ανάμεσα σε αυτά τα δύο στάδια έχει ως αποτέλεσμα την αποφυγή κάποιας ανεπιθύμητης αντίδρασης όπως αυτών που αναφέρθηκαν. Η έκθλιψη μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις διεργασίες, η πρώτη είναι η πίεση των ραγών διαμέσου ενός διάτρητου τοιχώματος, η δεύτερη είναι η χρήση ενός ζεύγους κυλίνδρων που στρέφονται με διαφορετικές κατευθύνσεις και η τρίτη διεργασία είναι η φυγοκέντρωση. Κατά την τελευταία διεργασία υπάρχει μεγάλη πιθανότητα για έκθλιψη των γιγάρτων, κάτι το οποίο χαρακτηρίζεται ανεπιθύμητο κατά την οινοποίηση, για αυτό και αποφεύγεται.

4. Προζυμωτική κρυσταλλοποίηση

Η προζυμωτική κρυσταλλοποίηση χρησιμοποιείται στην παραγωγή ροζέ και ερυθρών κρασιών με σκοπό να βελτιώσει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους και την «πολυπλοκότητά» τους. Η κρυσταλλοποίηση στα ερυθρά κρασιά διαρκεί 2 με 7 μέρες αν και σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί χρόνοι κρυσταλλοποίησης 10 ημερών, και σε θερμοκρασιακό εύρος 4-15 °C. Τόσο το ανθοκυανικό περιεχόμενο όσο και το ολικό φαινολικό περιεχόμενο δε μεταβάλλεται σημαντικά μετά την 4η-5η μέρα της προζυμωτικής κρυσταλλοποίησης.

5. Μεταφορά του γλεύκους με τα στέμφυλα (σταφυλόμαζα) στα δοχεία οινοποίησης (δεξαμενές, βαρέλια) με ταυτόχρονη θείωση

Η σταφυλόμαζα που παραλαμβάνεται, από την αποβοστρύχωση και έκθλιψη, μεταφέρεται στις δεξαμενές οινοποίησης (οινοποιητές) με τη

βοήθεια ειδικής αντλίας και ταυτόχρονα γίνεται θείωση με τη βοήθεια θειοδομετρητών. Όταν ο θειώδης ανυδρίτης προστίθεται πριν τη ζύμωση δεσμεύεται με τα σάκχαρα και έτσι κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης απελευθερώνεται προοδευτικά και προσφέρει προστασία καθ' όλη τη διάρκειά της.

6. Αλκοολική ζύμωση παρουσία των στερεών μερών με ταυτόχρονη εκχύλιση των συστατικών των μερών αυτών

Στη συνέχεια, ξεκινά η αλκοολική ζύμωση με παράλληλη την εκχύλιση (κυρίως) των φαινολικών συστατικών. Η διάρκεια παραμονής των στεμφύλων με το γλεύκος μπορεί να ποικίλει σημαντικά από λίγα 24ωρα ως και μερικές βδομάδες ανάλογα με την ποικιλία του σταφυλιού και το οργανοληπτικό αποτέλεσμα που θέλει να πετύχει ο οινολόγος. Η θερμοκρασία αποτελεί ακόμα έναν καθοριστικό παράγοντα της διεργασίας. Ενώ έχει παρατηρηθεί ότι βέλτιστοι ρυθμοί εκχύλισης παρατηρούνται σε θερμοκρασίες 30-35 °C, πρέπει παράλληλα να μην επιβραδύνεται η δράση των σακχαρομυκήτων ώστε να μη μειώνεται η αρωματική ένταση. Συνήθως, επιλέγεται μια θερμοκρασία στο εύρος 25-35 °C. Σημαντικό παράγοντα για την εκχύλιση των συστατικών των στεμφύλων στο γλεύκος και την αποφυγή μικροβιακής ανάπτυξης από την επαφή των στεμφύλων με τον αέρα, αποτελεί η ανακύκλωση του γλεύκους που αποσκοπεί στη συνεχή επαφή των δύο φάσεων. Η διαβροχή της στερεής φάσης από την υγρή με χρήση αντλιών αποτελεί μία μέθοδο ανακύκλωσης του γλεύκους. Τελευταία γίνεται χρήση δεξαμενών από ανοξείδωτο χάλυβα με εσωτερικούς ψυκτήρες για αυτόματη ρύθμιση της θερμοκρασίας και αυτόματη ανακύκλωση του γλεύκους οι οποίες χαρακτηρίζονται και ως οينوποιητές. Οι δύο τρόποι με τους οποίους γίνεται η ανακύκλωση του γλεύκους ο «φυσικός» και ο «ενισχυμένος» είναι κοινοί και για τους δύο τύπους οينوποιητών. Ο φυσικός τρόπος προϋποθέτει ανοικτό το σκέπασμα του κεντρικού σωλήνα και βασίζεται στην πίεση που ασκεί το εκλυόμενο διοξείδιο του άνθρακα. Ο ενισχυμένος τρόπος προϋποθέτει κλειστό το σκέπασμα του κεντρικού σωλήνα και σε λειτουργία το σύστημα ανακύκλωσης μέσω αντλίας.

7. Διαχωρισμός του ημιζυμωμένου ή αποζυμωμένου γλεύκους από τα στέμφυλα

Αρχικά γίνεται η απομάκρυνση της ελεύθερης υγρής φάσης που αποτελεί περίπου το 85% του ολικού όγκου του κρασιού. Η απομάκρυνση του κρασιού γίνεται συνήθως από τον πυθμένα της δεξαμενής οينوποίησης, εκεί όπου βρίσκεται η θυρίδα εκκένωσης των στεμφύλων, και είναι προσαρμοσμένο ένα διπλό πτερύγιο με άνοιγμα περίπου ίσο με τη διάμετρο του πυθμένα. Ο οίνος εκροής, όπως ονομάζεται, απομακρύνεται και διοχετεύεται σε νέα δεξαμενή επεξεργασίας με τη βοήθεια σωληνώσεων και αντλιών ή όταν υπάρχει η κατάλληλη διαμόρφωση χώρου μέσω της βαρύτητας.

8. Απομάκρυνση των στεμφύλων από τα δοχεία οينوποίησης και μεταφορά τους στο πιεστήριο

Στα δοχεία οينوποίησης, όταν το υγρό απομακρύνεται από τη δεξαμενή και τα στέμφυλα συγκεντρωθούν στον πυθμένα, το πτερύγιο τα ωθεί αυτόματα προς τη θυρίδα και στη συνέχεια μεταφέρονται στο πιεστήριο.

9. Πίεση των στεμφύλων προς παραγωγή του «κρασιού πίεσης»

Το υπόλοιπο 15% του οίνου κατακρατείται από τα στέμφυλα και παραλαμβάνεται με την πίεση αυτών. Το παραγόμενο προϊόν, που ονομάζεται οίνος πίεσης, θεωρείται κατώτερο ποιοτικά από τον οίνο εκροής, αν και είναι πλουσιότερο σε όλα τα συστατικά του από τον οίνο εκροής, με εξαίρεση την περιεκτικότητά του σε αλκοόλη. Ο οίνος πίεσης που προκύπτει κυρίως από την πρώτη πίεση χρησιμοποιείται για τις διάφορες αναμείξεις.

10. Συμπληρωματικές ζυμώσεις των σακχάρων που έχουν απομείνει με αλκοολική και μηλογαλακτική ζύμωση

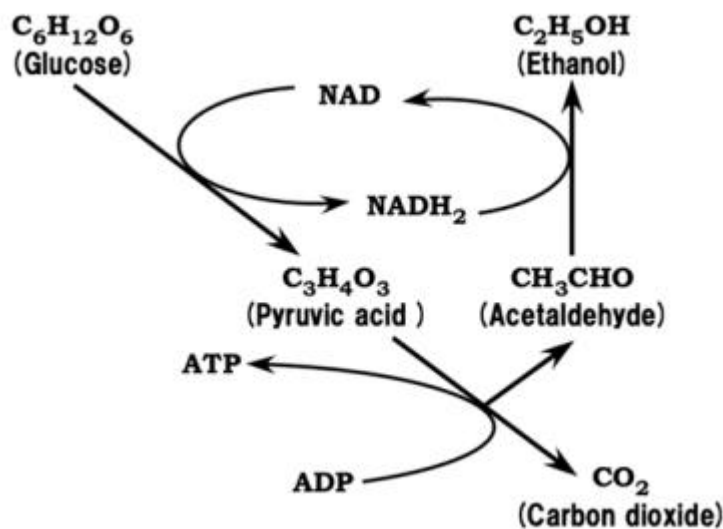
Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται και η μηλογαλακτική ζύμωση από τα γαλακτικά βακτήρια. Η μηλογαλακτική ζύμωση είναι μια δευτερεύουσα δράση που συνήθως ακολουθεί την αλκοολική ζύμωση ενώ σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να συμβαίνουν και παράλληλα. Κατά την

μηλογαλακτική ζύμωση μειώνεται η οξύτητα του κρασιού, καθώς μετατρέπεται το μηλικό οξύ σε γαλακτικό με αποτέλεσμα να επηρεάζει και τα γευστικά και αρωματικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου κρασιού.

3.1 Αλκοολική ζύμωση

Η αλκοολική ζύμωση ήταν μια διαδικασία η οποία παρατηρήθηκε τυχαία όταν γλεύκος αφέθηκε χωρίς να υποστεί κάποια επεξεργασία και παρουσίασε αντίδραση με έντονο αναβρασμό. Η θερμοκρασία του υπέστη αύξηση, απελευθερώθηκε αέριο και το ζάχαρο του γλεύκους μετατράπηκε σε αλκοόλη. Στην Ελληνική γλώσσα συνηθίζεται να αποκαλείται και ως “βρασμός”. Ο όρος “fermentation” που χρησιμοποιείται για τη περιγραφή της ζύμωσης προέρχεται από το λατινικό ρήμα “*fervere*” που σημαίνει επίσης βραζω. [8]

Η αλκοολική ζύμωση είναι μία αναερόβια διαδικασία που μετατρέπει σάκχαρα (όπως γλυκόζη, φρουκτόζη και σακχαρόζη) σε ενέργεια (τριφωσφορική αδενοσίνη), αιθανόλη (C₂H₅OH) και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) ως υποπροϊόντα. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής: [9]



Εικόνα 1: Γενική μορφή αλκοολικής ζύμωσης

Η διαδικασία της αλκοολικής ζύμωσης πραγματοποιείται σε 3 στάδια:

- Αρχικά το ένζυμο ιμπερτάση διασπά τον γλυκοσιδικό δεσμό μεταξύ των μορίων γλυκόζης και φρουκτόζης του δισακχαρίτη σακχαρόζη.
- Το μόριο της γλυκόζης διασπάται σε δύο μόρια πυροσταφυλικού (γλυκόλυση).
- Τέλος η μετατροπή πυροσταφυλικού σε αιθανόλη και CO₂ μέσω μιας αντίδρασης δύο σταδίων, παρουσία πυροσταφυλικής αποκαρβοξυλάσης και αφυδρογονάσης αλκοόλης.

Οι ζύμες *Saccharomyces cerevisiae* συμβάλουν στην πραγματοποίηση της αλκοολικής ζύμωσης και διαθέτουν ένα ευρύ φάσμα πρακτικών εφαρμογών στην παραγωγή αλκοολούχων ποτών (όπως μπίρα και κρασί), αιθανόλης αλλά και ψωμιού. ^[10]

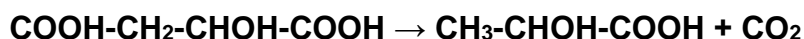
3.2 Γαλακτική ζύμωση

Όσον αφορά τη γαλακτική ζύμωση, πυροσταφυλικά μόρια της γλυκόλυσης μετατρέπονται σε γαλακτικό οξύ. ^[11] Τα γαλακτικά βακτήρια των οίνων είναι βακτήρια θετικά κατά Gram. Στους οίνους συναντιούνται και χωρίζονται σε ετεροζυμωτικά (όπως *Leuconostoc* και *Wiessella*) και ομοζυμωτικά (όπως *Lactococcus* και *Streptococcus*), ανάλογα με τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν, μπορούν και παράγουν γαλακτικό οξύ ως αναερόβιο προϊόν γλυκόλυσης. ^[12]

Τα γαλακτικά αυτά βακτήρια προκαλούν μεταβολές στα συστατικά του οίνου όπως η μηλογαλακτική, η γαλακτική ζύμωση των ζαχάρων, η γαλακτική ζύμωση οξέων και τη γαλακτική ζύμωση της γλυκερόλης.

Η μηλογαλακτική ζύμωση είναι μια περίπλοκη διαδικασία, η οποία συνήθως ακολουθείται μετά την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης από τους ζαχαρομύκητες, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να συμβαίνουν και παράλληλα. Κατά την μηλογαλακτική ζύμωση μειώνεται η οξύτητα του κρασιού, καθώς μετατρέπεται το μηλικό οξύ σε γαλακτικό με αποτέλεσμα να

επηρεάζει και τα γευστικά και αρωματικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου κρασιού. ^[8] Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Και οι δύο ζυμώσεις πρέπει να πληρούν κάποια κρητήρια και να γίνονται κάτω από συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Με τους τρόπους αυτούς οδηγούμαστε στη παραγωγή του οίνου με ερυθρή λευκή ή ροζε οينوποίηση. Σε κάθε περίπτωση, προσθέτουμε, με κατάλληλο τρόπο στο γλεύκος θειώδη ανυδρίτη, ώστε να το προστατεύσουμε από την οξείδωση και να διευκολύνουμε τη διαδικασία της οينوποίησης. Ο θειώδης ανιδρύτης έχει αντισηπτική δράση στα βακτήρια της γαλακτικής ζύμωσης, στα οξικά βακτήρια και σε μύκητες, όχι όμως στον *Saccharomyces cerevisiae*. Η προσθήκη του γίνεται αμέσως μετά εξαγωγή του γλεύκους διαφορετικά ενώνεται με την ακεταλδεΐδη. Ο θειώδης ανυδρίτης ή αλλιώς μεταθειώδες κάλιο ή μεταμπισουλφίτ: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ μπορεί να προστεθεί και μετά το τέλος της ζύμωσης και πριν το σφράγισμα του βαρελιού, έχει αντιοξειδωτική δράση και ενώνεται με το οξυγόνο και περιορίζει τις ενζυματικές οξειδώσεις.

Πολλές φορές όταν ο οίνος ή τα στέμφυλα προορίζονται για απόσταξη θα πρέπει να έχει αποφευχθεί η χρήση θειώδους ανυδρίτη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί:

- Με τη τήρηση των συνθηκών υγιεινής κατά τη διάρκεια όλων των σταδίων της διαδικασίας.
- Η συλλογή των σταφυλιών, ο τρύγος δηλαδή, να γίνεται στην αρχή της ωριμότητας τους, ώστε να υπάρχει υψηλή οξύτητα, η οποία παρεμποδίζει την μηλογαλακτική ζύμωση, εκτροπή η οποία μπορεί να δώσει πτητικά συστατικά μεγάλης οξύτητας.
- Τήρηση των κανόνων οينوποίησης: αποφυγή σάπιων σταφυλιών, γρήγορη δρομολόγηση της γλευκοποίησης μετά τη διαλογή και στη συνέχεια ζύμωση. ^[6]

3.3 Τα στέμφυλα ως πρώτη ύλη για απόσταξη

Η λήψη των αποσταγμάτων έχει ως πρώτη ύλη τα στέμφυλα σταφυλής και είναι μια διαδικασία άμεσα σχετιζόμενη με την οινοποίηση. Από τη συνολική παραγωγή σταφυλιών περίπου το 75% χρησιμοποιείται στην οινοποίηση. Η διαδικασία ξεκινάει με τη συγκομιδή (τρυγητός) των σταφυλιών, την παραγωγή του γλεύκους (με την έκθλιψη των σταφυλιών), μετατροπή του γλεύκους σε οίνο (αλκοολική ζύμωση) και τη συντήρηση και ωρίμανση του οίνου (παλαίωση). Πρώτη ύλη λοιπόν, ουσιαστικά είναι μια μάζα που απομένει μετά την έκθλιψη και συμπίεση του σταφυλοπολτού, με σκοπό την παραγωγή κρασιού. Αυτή η μάζα αποτελείται από τους φλοιούς των σταφυλιών, τα γίγαρτα (κουκούτσια) ενώ περικλείει και κάποιο ποσοστό αζύμωτου γλεύκους (μούστου), γλεύκους σε ζύμωση ή και πλήρους ζυμωμένου γλεύκους (κρασιού). Γενικά, τα γίγαρτα αποτελούν το 3-6%, η φλούδα το 6-9% και η σάρκα το 75-85% αυτής της μάζας. Η σάρκα του σταφυλιού αποτελείται κατά 0,5% από στερεά συστατικά. Για το αλκοολούχο απόσταγμα που θα παρθεί τα στέμφυλα θα πρέπει να μην έχουν αποστραγγιστεί εντελώς και να έχουν υποστεί αλκοολική ζύμωση, ώστε τα σάκχαρα του εναπομένου μούστου να μετατραπούν σε αλκοόλη. ^[13]

Το απόσταγμα, δηλαδή το τσίπουρο μπορεί να παραχθεί από στέμφυλα που είναι ζυμωμένα προερχόμενα από ερυθρή οινοποίηση είτε από στέμφυλα που ζυμώνονται ξεχωριστά, από τον κύριο όγκο του γλεύκους, τα οποία προέρχονται από λευκά σταφύλια, αλλά και από ερυθρά σταφύλια με απευθείας συμπίεση.

Πρώτη ενέργεια για την παραγωγή αποστάγματος από λευκά αζύμωτα στέμφυλα είναι η ζύμωσή τους. Η ζύμωση διαρκεί περίπου 30 ημέρες, όταν τα στέμφυλα ζυμώνονται μόνα τους, και πολύ λιγότερο όταν ζυμώνονται μαζί με το μούστο. Κατά την πρώτη απόσταξη συλλέγουμε ένα απόσταγμα (σούμα) που αποτελεί το 15 με 20% του αρχικού όγκου. Μετά το τέλος της απόσταξης, το υπόλειμμα απορρίπτεται. Στη δεύτερη απόσταξη γεμίζεται ο άμβυκας (καζάνι) κατά 80-90% με σούμα. Πολλές φορές, το προϊόν που λαμβάνεται από την πρώτη απόσταξη καταναλώνεται χωρίς να υποστεί δεύτερη

απόσταξη. Το διπλό αποσταγμένο τσίπουρο, όμως, είναι καθαρότερο και λεπτότερο σε άρωμα και γεύση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

[Η απόσταξη]

4.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Ο γαλλικός όρος για τα αποστάγματα είναι eau de vie, μεταφράζεται δε ως «το νερό της ζωής». Η μέθοδος για την παραγωγή οινοπνεύματος και κατ' επέκταση αλκοολούχων ποτών ονομάζεται απόσταξη ή ενστάλαξη. Η απόσταξη είναι μια διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται θέρμανση ενός μίγματος υγρών, τα πτητικότερα συστατικά αποκτούν ευκολότερα την παραγόμενη ενέργεια και περνούν στην αέρια κατάσταση και εν συνεχεία ψύχονται ώστε να υγροποιηθούν και συμπυκνώνονται. ^[14] Αυτό οφείλεται στο ότι η αλκοόλη βράζει στους 78,3°C, ενώ το νερό στους 100°C. Εάν λοιπόν ένα υγρό βράσει σε θερμοκρασία μικρότερη των 100°C, αλλά μεγαλύτερη των 78,3°C, το οινόπνευμα που περιέχει μετατρέπεται σε ατμό και μπορεί να χωριστεί από το νερό που βράζει αργότερα. Το ίδιο μπορεί να συμβεί εάν ψυχθεί το υγρό. Το νερό παγώνει στους 0°C, ενώ η αιθυλική αλκοόλη στους -114°C. ^[15] Το παραγόμενο προϊόν, δηλαδή το απόσταγμα έχει διαφορετική σύστασή από αυτή του αρχικού προϊόντος. Τα χαρακτηριστικά του προϊόντος που θα παραχθεί εξαρτώνται έντονα από το κρασί που πρόκειται να αποσταχθεί. ^[16]

Η παραγωγή αποσταγμάτων παραδοσιακά και πριν αρκετά χρόνια γινόταν από τους αμβυκούχους αμπελουργούς, χρησιμοποιώντας συγκεκριμένο τύπο αποστακτικών συσκευών με χωρητικότητα άμβυκα έως 130 λίτρα. Τώρα με μια σύγχρονη απόσταξη χρησιμοποιείται άμβυκας μεγαλύτερης χωρητικότητας 200 έως 1.000 L, ενώ η παραγωγή καθαρού οινοπνεύματος γίνεται με την αποστακτική στήλη, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως σύνθεση πολλών αμβύκων. ^[17] Με τη συνεχή απόσταξη έχουμε την παραγωγή καθαρού οινοπνεύματος σε βιομηχανική κλίμακα, με συνεχόμενη τροφοδότηση πρώτης ύλης και λήψης του προϊόντος, ενώ η παραγωγή των διαφόρων αποσταγμάτων γίνεται με ασυνεχή, συνήθως, απόσταξη, έκει η

διαδικασία γίνεται ανά κύκλους, κάθε κύκλος ξεκινά όταν το καζάνι πληρώνεται και τελειώνει όταν η αλκοόλη εξαντλείται ή όταν πια έχει περιοριστεί τόσο που η εξακολούθηση να μην είναι οικονομικά επωφελής. ^[18] Στην ουσία υπάρχουν δύο είδη αποστακτήρων, ο άμβυκας και η αποστακτική στήλη από τους δύο ο άμβυκας να έχει απλούστερη εφαρμογή και τη πιο σύνθητη.

Τα αποστάγματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

1. Φυσικά αποστάγματα ή φυσική αλκοόλη

Σ' αυτά ανήκουν:

- Τα αποστάγματα οίνου (cognac, armagnac, brandy), αποστάγματα στεμφύλων – τσίπουρο.
- Το απόσταγμα του μηλίτη οίνου.
- Τα αποστάγματα που προκύπτουν από τη ζύμωση διαφόρων άλλων φρούτων, όπως αχλάδια, κεράσια, δαμάσκηνα, φράουλες, σμέουρα, κλπ.
- Το απόσταγμα απ' το προϊόν ζύμωσης του ζαχαροκάλαμου (ρούμι) κ.ά.

2. Βιομηχανικά αποστάγματα ή βιομηχανικές αλκοόλες

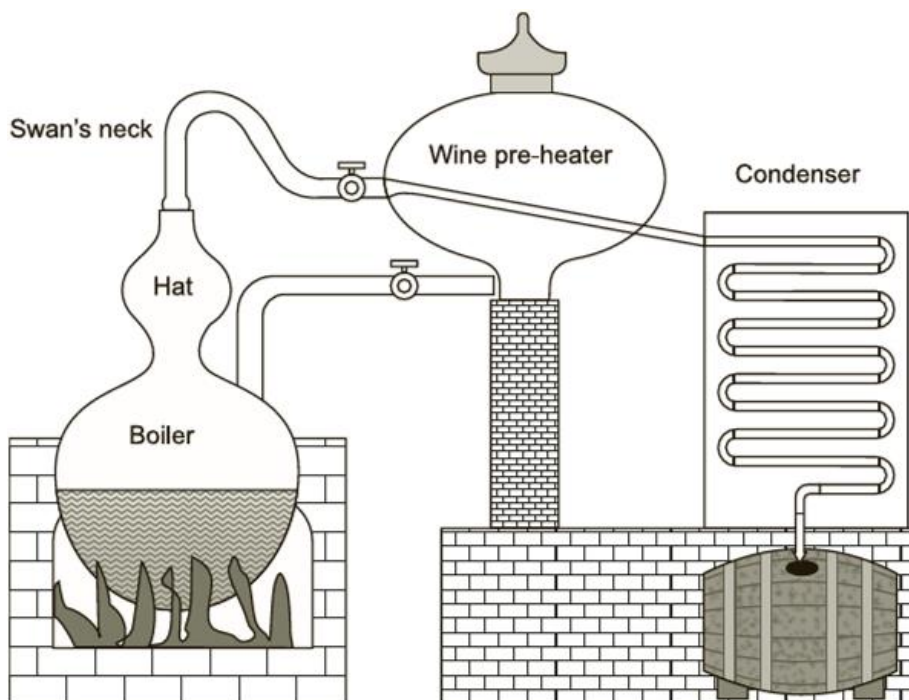
Στη κατηγορία αυτή ανήκουν διάφορα άλλα γεωργικά προϊόντα ή υποπροϊόντα και χρησιμοποιούνται για την παραγωγή της βιομηχανικής αλκοόλης. Τέτοια προϊόντα είναι τα ζαχαρότευτλα, η μελάσσα, οι διάφοροι σπόροι του κριθαριού, της σίκαλης, του ρυζιού, του καλαμποκιού, οι πατάτες, οι ασφόδελοι, και άλλα. ^[15]

4.2 Ο Άμβυκας

Ο άμβυκας είναι μια συσκευή απλής απόσταξης. Η προέλευση του δεν έχει αποσαφηνιστεί είτε η καταγωγή του είναι Ελληνική με προέλευση απο την αρχαία Ελληνική λέξη «άμβυξ» (δοχείο με πλατιά κυκλική βάση και στενή άνω

κατάληξη) είτε πιθανών αραβικής προέλευσης με τη γαλλική λέξη alembic, αραβοποιημένη με προσθήκη του άρθρου al.

Ο άμβυκας είναι μια συσκευή απλής απόσταξης αποτελείται απο δύο κύρια κομμάτια, από έναν χάλκινο λέβητα, ο **βραστήρας** δηλαδή, το μέρος όπου τοποθετείτε η ζυμωμένη πρώτη ύλη και είναι επικασσιτερωμένος. Στους παραδοσιακούς άμβυκες ο βραστήρας έφερε απο πάνω και ένα σκέπασμα- κάλυμμα αλλά η απόσταξη του δεν είναι ένα προϊόν υψηλού αλκοολικού βαθμού, παρά μόνο στη δεύτερη επανάληψη της. Οι άμβυκες που έχουν πλέον εξελιχθεί μπορούν να δώσουν προϊόν υψηλού αλκοολικού βαθμού με μια μόνο απόσταξη. Στους άμβυκες αυτούς περιλαμβάνονται δισκοειδείς ή σφαιροειδείς συμπυκνωτήρες, καθώς επίσης υπάρχει και η ύπαρξη προθερμαντήρα. Το δεύτερο κομμάτι της συσκευής του άμβυκα είναι ο **ψυκτήρας**. Η θέρμανση του γίνεται συνήθως με απευθείας φωτιά, τροφοδοτείται από καυσόξυλα παραδοσιακά **Εικόνα 1** ή, πρόσφατα, με φυσικό αέριο. ^[15]



Εικόνα 2: Παραδοσιακή διαδικασία απόσταξης. ^[19]

Το υλικό, κατασκευής του άμβυκα είναι ο χαλκός. Πολλές φορές χρησιμοποιείται και το γυαλί αλλά είναι ένα προϊόν εύθραυστο και χρησιμοποιείται μόνο για αποστάξεις αιθέριων ελαίων. Η καταλληλότητα του χαλκού οφείλεται στα εξής:

- Είναι εύκολη η κατεργασία του, εφαρμόζεται στην βιομηχανική κατασκευή των σύγχρονων αποστακτικών. Μπορεί εύκολα να σφυρηλατηθεί σε φύλλα και τα φύλλα με τη σειρά τους να μπορούσαν να επεξεργαστούν σε πιο περίπλοκα σχήματα. ^[20]
- Ο χαλκός αντιδρά με ενώσεις του θείου (θειόλες) και λιπαρά οξέα (βουτυρικό, καπρικό, καπρυλικό και άλλα) τα οποία μπορούν να παραχθούν κατά τη ζύμωση, απαλλάσσοντας το απόσταγμα από τις δυσάρεστες οσμές στο τελικό προϊόν.
- Είναι συνήθως καθαρός, απαλλαγμένος από προσμίξεις, οι οποίες θα αντιδρούσαν με τα οξέα του οίνου προς δημιουργία αναγωγικών ενώσεων και δυσάρεστων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών. ^[21]
- Εμφανίζει αντοχή στη διάβρωση ως ευγενές μέταλλο αλλά και λόγω του λεπτού στρώματος, οξειδίων και υπεροξειδίων, που τον καλύπτουν και τον προστατεύουν.
- Ο χαλκός είναι ένα μέταλλο με πολύ καλή θερμική αγωγιμότητα και η διαδικασία της απόσταξης απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες κατ' επέκταση αυτή είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα του χαλκού. ^[22]
- Μπορεί να διαμορφώσει επιφάνεια λεία, χωρίς πόρους εξασφαλίζοντας ομοιόμορφη θέρμανση.

4.2.1 Ο βραστήρας

Η ζυμωμένη πρώτη ύλη οδηγείται στον άμβυκα. Ο πυθμένας του βραστήρα πρέπει να είναι αρκετά παχύς ώστε να μην γίνεται ακανόνιστος βρασμός. Το κατώτατο τμήμα (ο πυθμένος δηλαδή) είναι σφαιρικό, εκεί εισάγεται λοιπόν το υγρό μίγμα που προορίζεται για απόσταξη. Το πάχος του πυθμένα πρέπει να υπερβαίνει τα 5mm για βραστήρες χωρητικότητας μικρότερης από 500 λίτρα. Για μεγαλύτερους το πάχος πρέπει να αυξάνεται κατά 1mm για κάθε επιπλέον

100 λίτρα. Στο πυθμένα πρέπει να υπάρχει ελαφριά καμπυλότητα προς τα επάνω για να διευκολύνεται το άδειασμα. Όσον αφορά το μέγεθος του άμβυκα μπορεί θεωρητικά ένα μεγάλο μέγεθος να είναι πιο οικονομικό στην απόσταξη του και στη εξοικονόμηση χρόνου ωστόσο, μεγάλοι άμβυκες έχουν δυσκολίες και υψηλό κόστος κατασκευής, δυσλειτουργίες στη θέρμανση και στην εν γένει διαδικασία της απόσταξης. Η θέρμανση του βραστήρα, εκτός από τις συμβατικές μεθόδους μπορεί να γίνει και με ατμό, που διοχετεύεται ή μέσω σερπαντίνας, στη βάση του βραστήρα και λίγο πιο πάνω από τον πάτο. [23,24]



Εικόνα 3: Ο βραστήρας^[6]

4.2.2 Το κάλυμμα

Πάνω από τον βραστήρα είναι τοποθετημένο ένα κάλυμμα (κάλυμμα άμβυκα, κώδωνας, κράνος και καπέλο) που καταλήγει σε μια σωλήνωση (ο σωλήνας αυτό λέγεται λαιμός του κύκνου ή τόξο ή δοξάρι) η οποία καταλήγει στην σερπαντίνα ψύξης. Το κάλυμμα είναι υπεύθυνο για τις συνθήκες της απόσταξης. Χάρη σε αυτό αποφεύγεται η υπερχείλιση κατά την διάρκεια του βρασμού και λειτουργεί και σαν ψυκτήρας επαναροής, τα λιγότερο πτητικά συστατικά ψύχονται, λόγω της επαφής με το κάλυμμα και

επιστρέφουν στο υγρό, επιτυγχάνοντας μερική κλασμάτωση του αποστάγματος.^[25]

Η θερμοκρασία που υπάρχει στη περιοχή του καλύμματος είναι μικρότερη εκείνη του βραστήρα. Το μέγεθος του, όπως και στη περίπτωση του βραστήρα, έχει σημαντικό ρόλο καθώς ένα μικρό μέγεθος έχει περιορισμένη επαναρροή και δίνει αποστάγματα με ιδιαίτερη γεύση, καθώς μικρό μέρος των δευτερευόντων συστατικών επαναρρέουν στον βραστήρα. Ένα μεγάλο μέγεθος καλύμματος έχει εκτεταμένη επαναρροή δίνει αποστάγματα χωρίς τόσο χαρακτηριστική γεύση, καθώς μικρό μέρος των δευτερευόντων συστατικών θα περάσουν μαζί με τους ατμούς αλκοόλης και νερού.



Εικόνα 4: Το κάλυμμα^[6]

4.2.3 Ο προθερμαντήρας

Ενδιάμεσο τμήμα μεταξύ καλύμματος και ψυκτήρα είναι ο προθερμαντήρας. Ο σκοπός του είναι η εξοικονόμηση ενέργειας, χρόνου και νερού ψύξης. Ουσιαστικά είναι ένα δοχείο στο οποίο εισάγεται το υγρό πριν την είσοδό του στον βραστήρα. Ο σωλήνας με τους θερμούς ατμούς αλκοόλης και νερού, στον οποίο απολήγει το κάλυμμα διασχίζει το εσωτερικό ενός δοχείου και βυθίζεται σε αυτό, και οι ατμοί μεταδίδουν μέρος της εσωτερικής τους

ενέργειας στο υγρό του δοχείου, ώστε το υγρό να έχει προθερμανθεί, πριν την είσοδο του στο βραστήρα. Η τοποθέτηση του σωλήνα γίνεται στο κάτω μέρος του προθερμαντήρα καθώς αν ο σωλήνας διέρχεται από το πάνω μέρος του προθερμαντήρα υπάρχει κίνδυνος υπερθέρμανσης του υγρού και κατά συνέπεια απώλειας αλκοόλης. [6]

4.2.4 Ο ψυκτήρας

Ο ψυκτήρας αποτελείται από μια οφιοειδή (ελισσόμενη σπειροειδώς) σερπαντίνα με μεγαλύτερη διάμετρο στην αρχή και μικρότερη στο τέλος. Τροφοδοτείται συνεχώς με νερό σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας. Οι ατμοί από το βραστήρα οδηγούνται στον ψυκτήρα, συνήθως μέσω αγωγού σταθερής διαμέτρου, που ονομάζεται «δοξάρι». Ο ψυκτήρας είναι συνήθως ένας κύλινδρος με κατακόρυφο προσανατολισμό όπου μέσα είναι τοποθετημένα όμοια διάτρητα, δισκοειδή πιάτα, παράλληλα μεταξύ τους και με οριζόντιο προσανατολισμό. Τα πιάτα αυτά είναι κοίλα και έτσι ώστε κάθε δεύτερο πιάτο να στρέφει το κοίλο του προς τα πάνω ενώ τα ενδιάμεσα προς τα κάτω. [26] Ένα άλλο είδος ψυκτήρα αποτελείται από μια ελατηριοειδή σερπαντίνα με διάμετρο μειούμενη κατά το μήκος της.

Η παροχή νερού στον ψυκτήρα πρέπει να είναι ρυθμισμένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε το εξερχόμενο απόσταγμα να μην υπερβαίνει σε θερμοκρασία τους 20°C επειδή σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχουμε απώλειες από εξάτμιση. Επιπλέον η θερμοκρασία του αποστάγματος κατά την έξοδό του από τον ψυκτήρα δεν πρέπει επίσης να είναι χαμηλότερη από 16°C.

4.3 Η απόσταξη στον άμβυκα

Συνήθως η απόσταξη εκτελείται σε δύο βαθμίδες. Τα αποστάγματα περιέχουν αλκοόλες, οξέα, εστέρες, αλδεΐδες και αιθέρια έλαια. Κάποια από αυτά τα συστατικά είναι περισσότερα πτητικά από την αιθυλική αλκοόλη με σημείο ζέσεως (σ.ζ.) αλκοόλης 78,5°C και αποστάζουν νωρίτερα απ' αυτή και σ' εκείνα που είναι λιγότερο πτητικά και αποστάζουν μετά απ' αυτή. Τα

πτητικά συστατικά φαίνεται να μην ακολουθούν αυτό τον κανόνα και τα αναμεμιγμένα υγρά δεν αποστάζουν με τη σειρά της πτητικότητας τους.

Οι πτητικές ενώσεις που προηγούνται στην απόσταξη αποτελούν την «κεφαλή» και περιλαμβάνουν την ακετάλη, την μεθανόλη, την ακεταλδεΐδη, τη μέθυλο-2 προπανόλη-1, τη μέθυλο-2 βουτανόλη-1, τη μέθυλο-3 βουτανόλη-1, τον οξικό αιθυλεστέρα και τους εστέρες με C6, C8, C10 και C12. Τα τελικά συστατικά μιας απόσταξης αποτελούν την «ουρά» και περιλαμβάνουν τη φαινυλ-2 αιθανόλη, τα οξέα οκτανοϊκό, δεκανοϊκό, ισοβουτυρικό και το γαλακτικό αιθυλεστέρα. [27]

Το προϊόν που συλλέγεται και είναι το επιθυμητό λέγεται “σώμα” ή “καρδιά” και είναι ο κύριος όγκος αποσταγμάτων της αιθυλικής αλκοόλης και άλλων ενώσεων που αποστάζουν ταυτόχρονα με αυτή. Σ’ αυτά περιλαμβάνονται η προπανόλη-1, η εξανόλη-1 και το βουτυρικό οξύ, καθώς και μέρος από τα προϊόντα κεφαλής και ουράς. Το προϊόν που θα παραχθεί θα καθορίσει και το πόσες αποστάξεις θα γίνουν. [28]

Με τη συλογή της πρώτης απόσταξης το τελικό προϊόν η σούμα δηλαδή θα αποσταχθεί για δεύτερη φορά και τα τρία κλάσματα (η κεφαλή, η καρδιά και η ουρά), θα συλλεχθούν ξεχωριστά με την καρδιά να είναι το τελικό ποιοτικό προϊόν.

4.4 Η αποστακτική στήλη

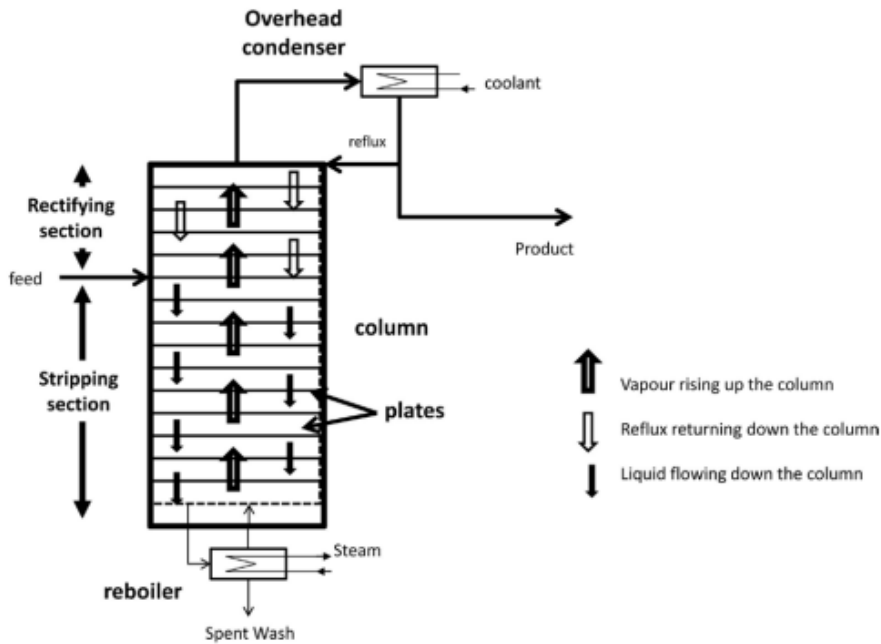
Με τις αποστακτικές στήλες παραλαμβάνονται αποστάγματα με υψηλό αλκοολικό βαθμό και χωρίς ανεπιθύμητα πτητικά συστατικά. Υπάρχουν στήλες συνεχούς ή ασυνεχούς λειτουργίας. Αμφότερες είναι εφοδιασμένες με αποστακτική στήλη, η οποία με διάτρητους δίσκους, χωρίζεται εσωτερικά σε θαλάμους και επιτυγχάνουν κλασμάτωση.

Οι άμβυκες αν και με εύκολη εφαρμογή λόγω της ασυνεχούς λειτουργίας τους καταλώνουν μεγάλα ποσά ενέργειας και χρόνο. Κατά το διάστημα του 19^{ου} αιώνα έγιναν κάποιες προσπάθειες για κατασκευή διατάξεων που θα περιόριζαν αυτά τα προβλήματα και το 1831 ο Ιρλανδός Aeneas Coffey,

κατοχυρώνει την πατέντα του συνεχούς αποστακτήρα, που φέρει και το όνομα του. Η επανεκκίνηση που γινόταν στο παραδοσιακό άμβυκα δε γίνεται πλέον και το τελικό προϊόν είναι απαλλαγμένο από μη επιθυμητά συστατικά. [29]

Η κλασική μορφή των αποστακτήρων ήταν με δύο στήλες σήμερα υπάρχουν αποστακτήρες, που αποτελούνται από επτά στήλες. Στις στήλες αυτές κατέρχεται το προς απόσταξη υγρό και από τη θερμαινόμενη βάση, ανέρχονται ατμοί που πλέον περιέχουν περισσότερη αλκοόλη. Η συνάντηση των δύο αυτών φάσεων γίνεται στους ορόφους (βαθμίδες) της στήλης και έτσι γίνεται κλασματική απόσταξη καθώς σε κάθε όροφο παγιδεύονται (στο υγρό) ενώσεις του αποσταζόμενου υλικού. Τα διαφορετικά πτητικά συστατικά παγιδεύονται σε κάθε μία βαθμίδα. Όσο υψηλότερη είναι μία στήλη τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η καθαρότητα του αποστάγματος. Αυτό βέβαια επειδή είναι δυσλειτουργικό χρησιμοποιούνται διαδοχικές στήλες. Οι σύγχρονες στήλες χρησιμοποιούν αντλίες κενού, ώστε να είναι χαμηλότερα τα σημεία βρασμού. [30]

Μια αποστακτική στήλη που θεωρείται συνεχούς λειτουργίας, πρέπει να τροφοδοτείται διαρκώς με το υγρό μίγμα, που προορίζεται για απόσταξη, και παράγει προϊόν με συνεχή ροή. Η συνεχής λειτουργία μπορεί να λογισθεί ως αλληλουχία απλών αποστάξεων και φαίνεται σχηματικά στην **Εικόνα 2**. Η κάθε βαθμίδα τροφοδοτεί με τα προϊόντα της την προηγούμενη και την επόμενη. Πρόκειται για διατάξεις και διαδικασίες βιομηχανικού εύρους. [31]



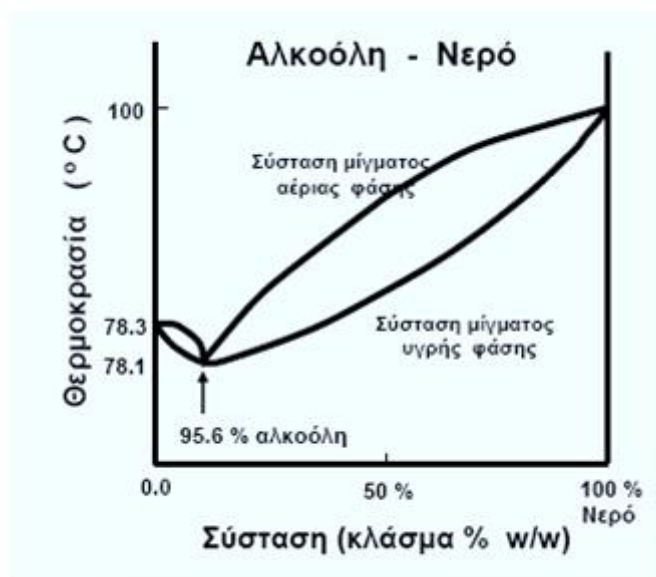
Εικόνα 5: Αποστακτική στήλη συνεχούς λειτουργίας. [30]

Το υγρό ξεκινά να θερμαίνεται και να εξατμίζεται. Ο παραγώμενος ατμός είναι πλουσιότερος σε αιθανόλη από το υγρό, που απομένει, λόγω της υψηλής της πτητικότητας. Οι ατμοί έρχονται σε επαφή με ζέον υγρό προερχόμενο από συμπύκνωση ατμών στο επάνω μέρος της στήλης εμπλουτισμένοι σε νερό. Το κατερχόμενο νερό ονομάζεται επαναρροή και θερμαίνεται από τον ατμό μέχρι του σημείου ζέσεως του.

Στην αποστακτική στήλη υπάρχουν αλληπάλληλα οριζόντια επίπεδα με διάτρητους δίσκους και σε καθέναν από αυτούς υπάρχει ένας σωλήνας υπερχειλίσης που φτάνει μέχρι τον υποκείμενο δίσκο. Για τη καθυστέρηση της καθόδου των υγρών σε κάποιες στήλες κάθε τρύπα του δίσκου διαθέτε μία μονόδρομη βαλβίδα ενώ σε άλλες στήλες υπάρχουν σωλήνες με «καμπανάκι», που διοχετεύουν τους ατμούς μέσα στο υγρό της επαναρροής. Σε κάθε βαθμίδα διαμορφώνεται ένα ζέον αφρώδες υγρό, στο άνω τμήμα του οποίου, οι φυσαλίδες που υπάρχουν σκάνε προκαλώντας τη μεταπήδηση των ατμών στο επόμενο δίσκο. Σε κάθε λοιπόν δίσκο και καθώς το υγρό κατέρχεται, ενώ οι ατμοί ανέρχονται, οι μεν ατμοί εμπλουτίζονται σε αλκοόλη (δηλαδή με τα πιο πτητικό συστατικό), το δε υγρό σε λιγότερο πτητικά

συστατικά. Στο τελικό στάδιο της στήλης βρίσκεται ο αναβραστήρας, που φέρνει σε βρασμό το υγρό, το οποίο κατερχόμενο φτάνει σε αυτόν. Οι ατμοί εξέρχονται, προς συμπίκνωση, από το άνω άκρο της στήλης. [30]

Το ποσοστό της αλκοόλης στο προϊόν περιορίζεται από το σχηματισμό αζεοτροπικού μίγματος. Αζεοτροπικό ονομάζεται ένα μίγμα το οποίο παραμένει σταθερό στη σύστασή του. Ο λόγος είναι ότι οι συστάσεις του υγρού μίγματος και των ατμών του συμπίπτουν και οι μεταβολές γίνονται στο πλαίσιο μιας δυναμικής ισορροπίας. Το σημείο ζέσεως του καθαρού νερού είναι 100°C και το σημείο ζέσεως της καθαρής αιθανόλης είναι 78,3°C. Στους 78,15°C σχηματίζεται αζεοτροπικό μίγμα αιθανόλης – νερού 95,6 αλκοολικών βαθμών.



Εικόνα 6: Μίγμα αιθανόλης-νερού σχηματίζει μίγμα σταθερού σ.ζ. 78,15°C. [32]

Για να πάρουμε μια αλκοόλη σε ποσοστό 100% προσθέτουμε τρίτη ουσία και δημιουργία ετερογενούς αζεοτροπικού μίγματος. Πρακτικά όμως υπάρχει και το πρόβλημα της παρουσίας και άλλων πτητικών ουσιών, οι οποίες είτε προϋπήρχαν στο σακχαρούχο υγρό, είτε σχηματίστηκαν κατά την αλκοολική ζύμωση, είτε προστέθηκαν (θειώδης ανυδρίτης). Πιο συγκεκριμένα για να απαλλαγεί το τελικό προϊόν από τις πτητικές ενώσεις το υλικό οδηγείται σε αποστακτική στήλη, όπου τα πτητικά συστατικά με ποσότητα υδρατμών οι

οποίοι διοχετεύονται στον πάτο της στήλης, ξεχωρίζουν από το υπόλοιπο υλικό και οδηγούνται σε δεύτερη στήλη απόσταξης, όπου το υλικό απαλλάσσεται από όλα σχεδόν τα πτητικά συστατικά. Το υλικό του πυθμένα της δεύτερης στήλης οδηγείται σε τρίτη, στη βάση της οποίας θα μείνει καθαρό νερό και θα πάρουμε ως τελικό προϊόν αλκοόλη, με τον αζεοτροπικό περιορισμό, απαλλαγμένη όμως σχεδόν πλήρως από τα υπόλοιπα πτητικά συστατικά. Για παραγωγή καθαρής αλκοόλης, υποβάλουμε ζυμωμένο υγρό σε κλασματική απόσταξη με διαδοχικές αποστακτικές στήλες. Με τη διαδικασία λαμβάνονται το απόσταγμα (τελικό προϊόν) χωριστά από διάφορα πτητικά συστατικά (ακεταλδεύδη, εστέρες και ανώτερες αλκοόλες). Το υπόλειμμα της απόσταξης, στο οποίο δεν υπάρχει πια αλκοόλη και πτητικά συστατικά, ονομάζεται βινάσα. Στο λαμβανόμενο προϊόν περιέχεται αλκοόλη η οποία όμως δεν είναι απόλυτα καθαρή, αλλά πρόκειται για μίγμα αλκοόλης και νερού. Για τη λήψη απόλυτης αλκοόλης προσθέτουμε χημικές ουσίες με τις οποίες αντιδρά χημικά το νερό.^[6]

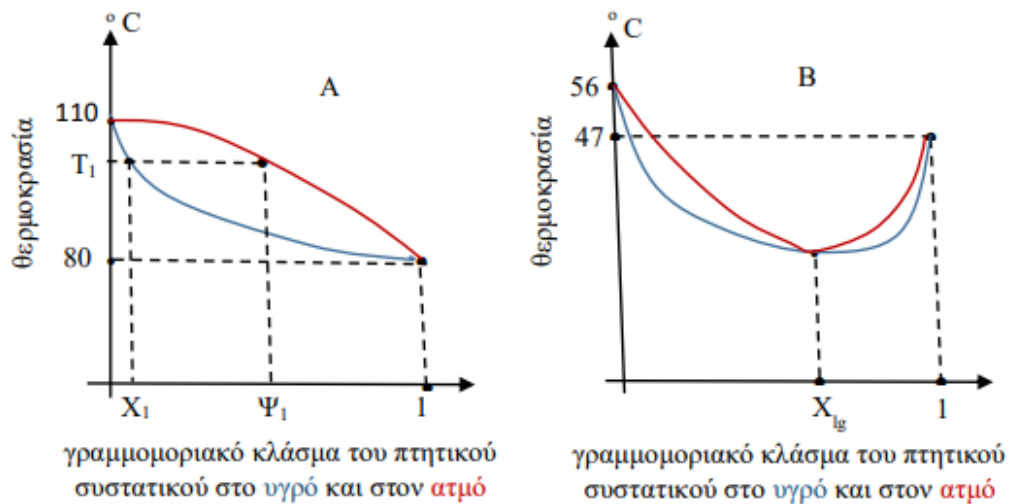
Το κρασί όμως που θα προσθέσουμε για την απόσταξη περιέχει και άλλες πτητικές ουσίες που μπορεί να προϋπήρχαν είτε να δημιουργήθηκαν κατά την αλκοολική ζύμωση. Η απαλλαγή του τελικού προϊόντος από τις πτητικές ενώσεις γίνεται με την αποστακτική στήλη, καθώς τα πτητικά αυτά υπερτερούν σε υδρατμούς οι οποίοι παραμένουν στο πάτο της στήλης. Το υλικό που έχει ξεχωρήσει οδηγείται σε δεύτερη στήλη απόσταξης και απαλλάσσεται από όλα σχεδόν τα πτητικά συστατικά και το υλικό στο πάτο της στήλης οδηγείται σε τρίτη στήλη στη βάση της οποίας θα μείνει καθαρό νερό και θα πάρουμε ως τελικό προϊόν αλκοόλη, με τον αζεοτροπικό περιορισμό, απαλλαγμένη όμως σχεδόν πλήρως από τα υπόλοιπα πτητικά συστατικά. ^[30]

4.5 Ο βρασμός δυαδικών συστημάτων

Η πίεση, που ασκούν οι ατμοί ενός υγρού, όταν βρίσκονται σε ισορροπία με το υγρό ονομάζεται τάση ατμών του υγρού, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Εξαρτάται από τη θερμοκρασία αλλά και από τη φύση του υγρού, καθώς ασθενείς (ή ισχυρές) διαμοριακές δυνάμεις ευνοούν (ή δεν ευνοούν) την εξάτμιση και χαρακτηρίζουν το υγρό ως πτητικό (ή μη πτητικό).

Ο διαχωρισμός του πιο πτητικού συστατικού σε ένα μίγμα γίνεται με θέρμανση μέχρι τη θερμοκρασία, όπου η τάση των ατμών είναι ίση με την εξωτερική πίεση (θερμοκρασία βρασμού). Κατά τη διάρκεια όμως του βρασμού, η περιεκτικότητα του μίγματος στο πτητικό συστατικό μειώνεται και η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι την εξάντληση του. Σε κάποιες όμως περιπτώσεις δεν επιτυγχάνεται η πλήρης απόσταξη του πτητικού συστατικού, παρά σχηματίζεται αζεοτροπικό (α-στερητικό + ζέση + τροπή: δηλαδή βρασμός δίχως μεταβολή) μίγμα, με ουσιαστική συνέπεια την επιβολή ανώτατου ορίου στη συγκέντρωση του πτητικού συστατικού στο απόσταγμα. Σε κάθε περίπτωση η περιεκτικότητα του πτητικού συστατικού στους παραγόμενους ατμούς μειώνεται κατά τη διάρκεια του φαινομένου.

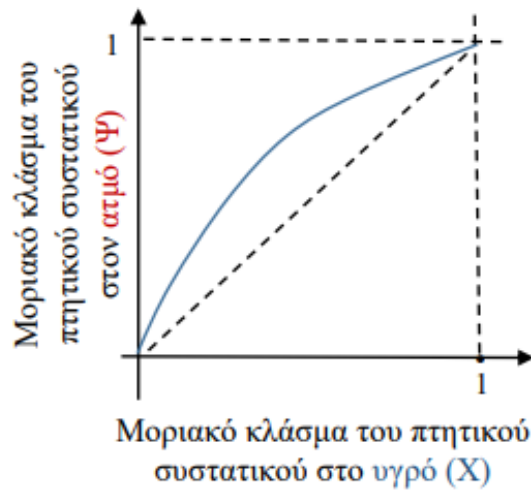
Στην εικόνα 6 Α σημειώνεται η θερμοκρασία βρασμού T_1 για τη τιμή X_1 του γραμμομοριακού κλάσματος του πτητικού συστατικού στο υγρό και για τη τιμή Ψ_1 του γραμμομοριακού κλάσματος του πτητικού συστατικού στον ατμό. Γίνεται κατανοητό ότι κατά τον βρασμό η συγκέντρωση του πτητικού συστατικού, τόσο στο υγρό, που απομένει όσο και στους διαρκώς παραγόμενους ατμούς, μειώνεται, ενώ η θερμοκρασία αυξάνεται. Η ανισότητα $X_1 < \Psi_1$ δείχνει ότι κατά τον βρασμό επέρχεται αλλαγή στη σύσταση του ατμού, άρα και διαχωρισμός του πτητικού συστατικού.



Εικόνα 7: Μη αζεοτροπικό και αζεοτροπικό μίγμα.

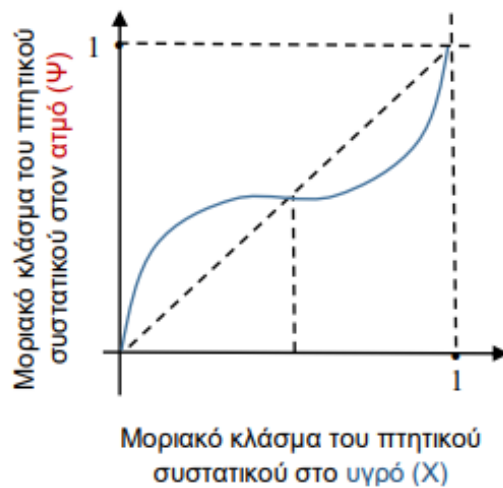
Το διάγραμμα Β αναφέρεται επίσης στο πτητικό συστατικό ενός άλλου δυαδικού μίγματος. Οι συγκεκριμένες τιμές αναφέρονται στο μίγμα ακετόνης (με σημείο ζέσεως 56°C) – διθειάνθρακα (με σημείο ζέσεως 47°C), που βράζει. Εδώ όμως υπάρχει τιμή X_{ig} του γραμμομοριακού κλάσματος του πτητικού συστατικού, κοινή για το υγρό και τον ατμό. Έτσι κατά τον βρασμό δεν σημειώνεται αλλαγή στη σύσταση του μίγματος, άρα και διαχωρισμός του πτητικού συστατικού, από τη στιγμή όπου το γραμμομοριακό κλάσμα του πτητικού συστατικού πάρει την τιμή X_{ig} . Πρόκειται για αζεοτροπικό, όπως προαναφέρθηκε, μίγμα.

Στο διάγραμμα ισορροπίας υγρού – ατμών, που ακολουθεί συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις του ίδιου συστατικού στο υγρό και στον ατμό. Πρόκειται για το μίγμα βενζολίου – τολουολίου. Η «προτίμηση» στον ατμό δείχνει ότι το διάγραμμα αφορά το πτητικό συστατικό.



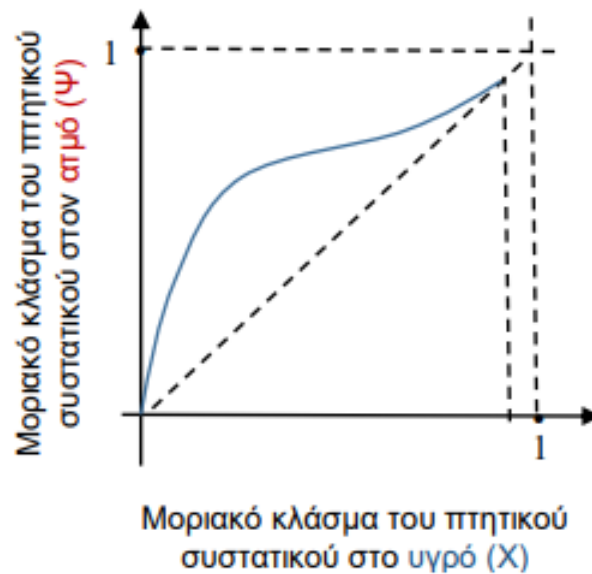
Εικόνα 8: Οι συγκεντρώσεις του πτητικού συστατικού στο υγρό και τους ατμούς του

Στο διάγραμμα ισορροπίας υγρού – ατμών, που ακολουθεί συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις του πτητικού συστατικού στο υγρό και στον ατμό. Πρόκειται για το μίγμα ακετόνης διθειάνθρακα. Το γεγονός ότι τέμνεται η διαγώνιος με την καμπύλη ισορροπίας δείχνει τον σχηματισμό αζεοτροπικού μίγματος.



Εικόνα 9: Οι συγκεντρώσεις του πτητικού συστατικού στο υγρό και τους ατμούς του για αζεοτροπικό.

Στο διάγραμμα ισορροπίας υγρού – ατμών, που ακολουθεί συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις της αιθανόλης στο υγρό και στον ατμό. Πρόκειται για το μίγμα αιθανόλης–νερού. Το γεγονός ότι τέμνεται η διαγώνιος με την καμπύλη ισορροπίας δείχνει τον σχηματισμό αζεοτροπικού μίγματος. Ο διαχωρισμός όμως της αλκοόλης είναι υψηλότερος από τον διαχωρισμό του πτητικού συστατικού του προηγούμενου διαγράμματος, το οποίο επίσης αναφέρεται σε αζεοτροπικό μίγμα.



Εικόνα 10: Οι συγκεντρώσεις του πτητικού συστατικού στο υγρό και τους ατμούς του για το αζεοτροπικό

4.6 Νόμοι και εξισώσεις και είδη στην απόσταξη

Νόμος μερικών πιέσεων του Dalton: η μερική πίεση (P_A) ενός συστατικού ενός μίγματος αερίων δίνεται από τη σχέση: $P_A = P_{ολ} \Psi_A$, όπου $P_{ολ}$ η ολική πίεση του μίγματος και Ψ_A το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού στο αέριο μίγμα.

Η ολική πίεση του μίγματος ισούται με το άθροισμα των μερικών πιέσεων (P_A, P_B, \dots) των συστατικών του: $P_{ολ} = P_A + P_B + \dots$

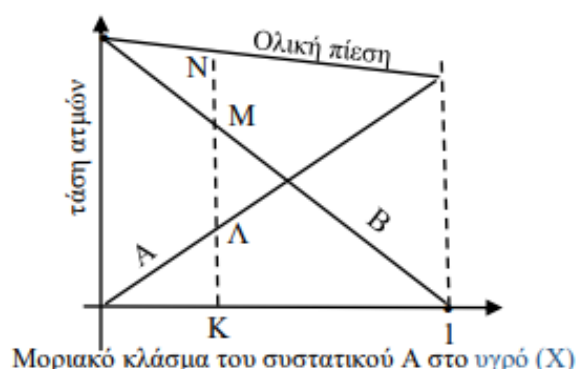
Νόμος του Raoult: η μερική πίεση (P_A) ενός συστατικού στους ατμούς ενός μίγματος δίνεται από τη σχέση:

$P_A = P_A^\circ X_A$, όπου P_A° η τάση των ατμών του καθαρού συστατικού του μίγματος, στην ίδια θερμοκρασία και X_A το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού στο υγρό μίγμα.

Συνδυάζοντας τους δύο νόμους, προκύπτει η σχέση $P_{ολ} \Psi_A = P_A^\circ X_A$, που καθορίζει την ισορροπία υγρού – ατμών.

Νόμος του Henry: Αφορά τη μεταφορά μορίων ενός συστατικού ενός αερίου μίγματος, σε υποκείμενο υγρό διαλύτη, στον οποίο το συστατικό είναι ευδιάλυτο. Με την αύξηση της μερικής πίεσης (P_A) αερίου A αυξάνεται η απορρόφηση του, άρα και το γραμμομοριακό κλάσμα (X_A) του αερίου στο διάλυμα. Για μικρές τιμές τα ποσά είναι ανάλογα: $P_A = H_A X_A$, με H_A τη σταθερά **Henry**, η οποία έχει σταθερή τιμή για συγκεκριμένη θερμοκρασία, για συγκεκριμένο διαλύτη και συγκεκριμένο αέριο (κάθε μίγμα αερίου - διαλύτη έχει ιδιαίτερη σταθερά).

Όταν λοιπόν ένα συστατικό βρίσκεται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα ή πρόκειται για ιδανικό μίγμα (όπου οι αλληλεπιδράσεις των μορίων μεταξύ οποιονδήποτε συστατικών θεωρούνται ίδιες), ισχύει ο νόμος του Rault: $P_A = P_A^0 \cdot X_A$. Αν το μίγμα ικανοποιεί τις προϋποθέσεις του νόμου του Rault, οι τάσεις των ατμών των συστατικών του A και B δίνουν την ολική πίεση των ατμών του. Δηλαδή: $P_A + P_B = P$ ή $ΚΛ + ΚΜ = ΚΝ$, όπως φαίνεται στην εικόνα 11.



Εικόνα 11: Η τάση ατμών κάθε συστατικού και η ολική ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πτητικού

Σε περιπτώσεις όμως, όπου το συστατικό βρίσκεται σε μικρή ποσότητα και κυρίως σε περίπτωση μη ιδανικού μίγματος, όπου ενώ τα μόρια του συστατικού μπορούν να έλκονται μεταξύ τους αλλά να έλκονται πιο ισχυρά από τα μόρια του άλλου συστατικού ή να έλκονται ασθενέστερα από τα μόρια του άλλου συστατικού ή και να απωθούνται, ο νόμος του **Rault** δεν ισχύει. Ουσιαστικά η σταθερά αναλογίας ανάμεσα στην τάση των ατμών και στο γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού δεν θα συμπίπτει με την τάση των ατμών της καθαρής ουσίας, ούτε θα είναι σταθερή για κάθε ουσία. Έτσι καταλήγουμε στον νόμο του **Henry**, με τη σταθερά να εξαρτάται από το συγκεκριμένο μίγμα.

Στο διάγραμμα, που ακολουθεί της μερικής πίεσης για ένα μη ιδανικό σύστημα φαίνεται η απόκλιση από τους νόμους των Henry και Rault. Φαίνεται επίσης ότι για μικρές συγκεντρώσεις του συστατικού η συμπεριφορά του συστήματος προσεγγίζεται καλύτερα από τον πρώτο, ενώ για μεγάλες από τον δεύτερο.



Εικόνα 12: : Για μικρές συγκεντρώσεις επαληθεύεται ο νόμος του Henry και για μεγάλες ο νόμος του Rault.

Συνδυάζοντας τους νόμους **Dalton** και **Henry** προκύπτει η σχέση $P_{ολ} \Psi_A = H_A X_A$ ή $\Psi_A = (H_A / P_{ολ}) X_A$ ή $\Psi_A = m X_A$,

με την αναλογία που περιγράφεται να είναι ακριβής για μικρά γραμμομοριακά κλάσματα. Κατά την ισορροπία υγρού – αερίου ο αριθμός των μεταβαίνοντων μορίων σε χρονικό διάστημα Δt είναι $N \Delta t$, με N τον ρυθμό υγροποίησης ή εξάτμισης των μορίων. Σε χρονικό διάστημα Δt εξαερώνονται τα μόρια, που βρίσκονται μέσα σε όγκο $\Delta V = S u \Delta t$, με S το εμβαδό της επιφάνειας του υγρού και u τη μέση ταχύτητα των μορίων. Το πλήθος των μορίων αυτών ισούται με $X_A \rho \Delta V$, με ρ την συνολική μοριακή πυκνότητα.

Έτσι ο ρυθμός υγροποίησης ή εξάτμισης των μορίων θα είναι $N = X_A \rho \Delta V / \Delta t$, ανάλογος δηλαδή του X_A . Η τάση ατμών του αερίου, ως προϊόν των μοριακών συγκρούσεων είναι ανάλογη με τον ρυθμό τους, δηλαδή με το ρυθμό υγροποίησης των μορίων N , άρα και με το γραμμομοριακό κλάσμα X_A . Το

συμπέρασμα αφορά το συστατικό αραιού διαλύματος, που βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα (διαλύτης). Ισχύει όμως και γενικότερα αρκεί τα συστατικά να συμπεριφέρονται ως ιδανικά, όταν δηλαδή δεν παίζει ρόλο αν οποιοδήποτε μόριο βρίσκεται σε περιβάλλον με ίδια ή διαφορετικά, μόρια.

Συνδυάζοντας τους νόμους του Dalton και Rault:

$$\Psi_A = X_A P_A^o/P \text{ και } \Psi_B = X_B P_B^o/P, \text{ ενώ } \Psi_A + \Psi_B = 1$$

$$\text{Προκύπτει: } X_A P_A^o/P + X_B P_B^o/P = 1, \text{ ενώ } X_A + X_B = 1$$

$$\text{Προκύπτει: } X_A = (P - P_B^o) / (P_A^o - P_B^o)$$

Ορίζουμε ως πτητικότητα, συστατικού ενός μίγματος, A και B, το πηλίκο της μερικής πίεσης του συστατικού προς το γραμμομοριακό του κλάσμα στο υγρό μίγμα. Έτσι για ένα μίγμα δύο συστατικών οι πτητικότητες A και B είναι:

$$A = P_A/X_A \text{ και } B = P_B/X_B$$

Ορίζουμε επίσης ως συντελεστή πτητικότητας τον λόγο της συγκέντρωσης μιας πτητικής ουσίας στο υγρό προς τη συγκέντρωση της στον προκύπτοντα ατμό. Έχει σημασία το γεγονός ότι η σχέση μεταξύ των δύο συγκεντρώσεων είναι σταθερή, κατά τη διάρκεια της απόσταξης, κυρίως για μικρές συγκεντρώσεις. Έτσι για ένα μίγμα δύο συστατικών οι συντελεστές πτητικότητας K_A και K_B είναι:

$$K_A = \Psi_A/X_A \text{ και } K_B = \Psi_B/X_B$$

Η σταθερά K εξαρτάται από την ίδια την πτητική ουσία από τον διαλύτη και από την θερμοκρασία του συστήματος. Για το νερό ισχύει $K = 1$, για τις ουσίες που είναι πτητικότερες του νερού $K > 1$, ενώ για τις ουσίες που είναι λιγότερο πτητικές από το νερό $K < 1$.

Ορίζεται ως σχετική πτητικότητα (α) ο λόγος των πτητικοτήτων δύο συστατικών A και B, ενός υγρού μίγματος: $\alpha = A/B = P_A X_B / (P_B X_A)$.

Συσχετισμός της συγκέντρωσης πτητικού συστατικού στο υγρό (X_A) με τη συγκέντρωση του στο αέριο (Ψ_A):

Με τον νόμο του **Dalton**: $P_A = P_{ολ} \Psi_A$ και $P_B = P_{ολ} \Psi_B$ και αντικατάσταση στην σχέση $\alpha = A/B = P_A X_B / (P_B X_A)$ προκύπτει:

$$\Psi_A / \Psi_B = \alpha (X_A / X_B)$$

Από $\Psi_A + \Psi_B = 1$ και $X_B + X_A = 1$ και αντικατάσταση προκύπτει:

$$\Psi_A = \alpha X_A / 1 + (\alpha - 1)X_A \quad \text{ή} \quad X_A = \Psi_A / \alpha - (\alpha - 1)\Psi_A$$

Στην περίπτωση των αζεοτροπικών συστημάτων, όπου $\Psi_A = X_A$, (και $\Psi_B = X_B$) και δεν είναι εφικτός ο διαχωρισμός, ισχύει $\alpha = 1$, όπως προκύπτει από τις παραπάνω εξισώσεις.

Για την σχετική πτητικότητα ισχύει: $\alpha = P_A X_B / (P_B X_A)$ και με τον νόμο του **Rault**: $P_A = P_A^\circ X_A$ και $P_B = P_B^\circ X_B$ προκύπτει: $\alpha = P_A^\circ X_A X_B / (P_B^\circ X_B X_A)$, οπότε $\alpha = P_A^\circ / P_B^\circ$

Σύμφωνα με το νόμο του Rault, η τάση ατμών ενός μίγματος υγρών ουσιών είναι ίση με το άθροισμα των μερικών τάσεων των συστατικών του μίγματος.

$$P_{\text{μικμ.}} = P_1 + P_2$$

Όπου P_1, P_2 , οι τάσεις ατμών των ενώσεων 1, 2.

Όταν οι ενώσεις 1 και 2 είναι δύο υγρά, των οποίων τα σημεία ζέσεως έχουν σημαντική διαφορά ($P_1 > 50 > P_2$), τότε είναι ακόμη δυνατή η απόσταξη και ο διαχωρισμός των δύο ουσιών. Η απόσταξη ξεκινά με την ένωση 1 και έπειτα με την αύξηση της θερμοκρασίας αποσπάζεται και η ένωση 2. Όταν η διαφορά των σημείων ζέσεως είναι μικρότερη από 50°C ο διαχωρισμός αυτός δεν είναι εφικτός εκεί έχουμε μία άλλη απόσταξη. Διαχωρισμός υγρών τα οποία έχουν

μικρή διαφορά σημείων ζέσεως πραγματοποιείται με τη **κλασματική απόσταξη**.^[33]

4.6.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Για την κατανόηση της απόσταξης είναι σημαντικό να δοθούν αρχικά κάποιοι ορισμοί.

Το σημείο ζέσεως (σ.ζ) είναι η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών ενός υγρού είναι ίση με την πίεση που ασκείται πάνω στο υγρό ονομάζεται αλλιώς και σημείο βρασμού. Στο σημείο αυτό της δυναμικής ισορροπίας δημιουργούνται φυσαλίδες ατμού σε όλο τον όγκο του υγρού. Το σημείο βρασμού σε μια συγκεκριμένη πίεση δεν ταυτίζεται με τα επιμέρους σημεία βρασμού των συστατικών που το απαρτίζουν. Στην πραγματικότητα η παραπάνω παραδοχή είναι λανθασμένη ακόμα και για ένα ιδανικό σύστημα. Ένα ιδανικό σύστημα για την απόσταξη θεωρείται εκείνο που υπακούει στους νόμους των Raoult και Dalton, και επιδέχεται την παραδοχή ότι υγρή και αέρια φάση είναι σε ισορροπία.^[34]

Ο νόμος του **Raoult** καταδεικνύει ότι σε αραιά μοριακά διαλύματα μη πτητικών διαλυμένων ουσιών η τάση των ατμών του διαλύματος είναι ίση με την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη στην ίδια θερμοκρασία πολλαπλασιασμένη με το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στο διάλυμα. Ο νόμος αυτός εφαρμόζεται σε ιδανικά μίγματα, ή σε μίγματα με διαφορετικά συστατικά των οποίων οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις προσεγγίζουν, ως έναν βαθμό εκείνες των ιδανικών μιγμάτων.

Ο νόμος του **Dalton** καταδεικνύει ότι η συνολική τάση ατμών ενός μίγματος είναι το άθροισμα των επιμέρους πιέσεων των συστατικών του. Με την θέρμανση μίγματος ενός, δύο ή περισσότερων συστατικών θερμαίνεται και αυξάνεται η τάση ατμών κάθε συστατικού, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η συνολική τάση ατμών του μίγματος επιφέροντας δυναμική ισορροπία του βρασμού.

Ένα μίγμα σταθερής σύστασης έχει μόνο ένα σημείο βρασμού. Τα πιο ελαφριά συστατικά δε βράζουν ποτέ εξ' ολοκλήρου πρώτα και έχουν υψηλότερη τάση ατμών και επομένως συγκεντρώνονται στον ατμό, σε αντίθεση με τα "βαριά" που έχουν μικρότερη τάση ατμών και κατ' ανάγκη εξατμίζονται αλλά όχι στον ίδιο βαθμό.

Συστατικά όπως βενζόλιο και τολουόλιο με παρόμοια σύνθεση έχουν ιδανικές συνθήκες. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, υπάρχουν αποκλίσεις από τους νόμους των Raoult και Dalton, όπως αυτή του μίγματος αιθανόλης – νερού. Με τη θέρμανση αυτών των δύο συστατικών δημιουργείται ένα αζεοτροπικό μίγμα, το οποίο είναι μια σύνθεση με σημείο βρασμού υψηλότερο ή χαμηλότερο από τα σημεία βρασμού κάθε επιμέρους συστατικού. ^[34]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

[Νοθεία αποσταγμάτων και ανίχνευση με τη μέθοδο της αεροχρωματογραφίας]

Με βάση την νομοθεσία, το κόστος του αποστάγματος δεν είναι ευκαταφρόνητο. Υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις στις τιμές από την αγορά των σταφυλιών μέχρι και τη τελική απόσταξη. Το τελικό κόστος μειώνεται όσο αυξάνεται η παραγωγή αλλά πολλές φορές η αδυναμία μείωσης αυτού του κόστους οδηγεί στη νοθεία των αποσταγμάτων. Πολλοί λοιπόν παραγωγοί που διαθέτουν αποστάγματα προς εμπορία, προσθέτουν διάφορα χημικά όπως ζάχαρη, μελάσα, γαλαζόπετρα και ό,τι άλλο για να ανεβάσουν τους αλκοολικούς βαθμούς. Οι επιπτώσεις που προκαλούν αυτές οι μέθοδοι μπορεί να είναι μια εύκολη μέθη ή ένας πονοκέφαλος αλλά μπορεί πολλές φορές με την προσθήκη χημικών να προκαλέσουν σοβαρά ή και μόνιμα προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό. Χημικά συστατικά που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι για παράδειγμα η μεθανόλη αντί για αιθανόλη. Μια θανατηφόρα δόση μεθανόλης για τον άνθρωπο κυμαίνεται από 300 έως 1000 mg/kg σωματικού βάρους. ^[35]

Γενικά, κανείς εμπειροτέχνης παραγωγός δε νοθεύει το προϊόν του, ενώ και οι επώνυμες παραγωγές είναι κατά κανόνα υψηλής ποιότητας γι' αυτό είναι και ιδιαίτερα ακριβές. Το νοθευμένο απόσταγμα διοχετεύεται σε χώρους μαζικής κατανάλωσης «χύμα» αλκοόλ, καφενεΐα, ουζερί κλπ., γι' αυτό πρέπει να προσέχουμε τι και κυρίως πόσο καταναλώνουμε σε τέτοιες εξόδους.

Στην Ελλάδα το ποσοστό της νοθείας κυμαίνεται σε ποσοστό 80% έως 90%, κάτι που φέρει σοβαρούς κινδύνους για την υγεία των καταναλωτών. Τα κέρδη που προκύπτουν από νοθευμένο απόσταγμα είναι πολύ υψηλά και δημιουργούνται σοβαρές ζημιές σε βάρος των καταναλωτών αλλά και των ευσυνείδητων παραγωγών, που ακολουθούν τους παραδοσιακούς τρόπους παρασκευής του εν λόγω προϊόντος. ^[36]

Η σύσταση κρατικής υπηρεσίας για τον έλεγχο της ποιότητας του ελληνικού τσίπουρου που διοχετεύεται στην αγορά είναι αναγκαία, όπως επίσης και η καθιέρωση της σήμανσης του προϊόντος.

5.1 Κατηγορίες νοθευμένων ποτών

Υπάρχουν τέσσερις κατηγορίες νοθευμένων ποτών:

1. Αραιωμένα. Σε αυτά τα ποτά αραιώνονται με νερό και επιβαρύνουν μόνο την τσέπη του καταναλωτή. Στη κατηγορία του ούζου η νοθεία δε μπορεί αν γίνει με νερό. Το ούζο περιέχει 40mL αιθανόλη σε 100mL ποτού και με τη προσθήκη νερού θολώνει αμέσως. Ο κατασκευαστής προσθέτει μια χημική ένωση που λέγεται ανησόλη, που είναι υδρόφοβη ένωση. Διαλύεται στην αλκοόλη όχι όμως και στο νερό και έτσι αν προσθέσετε νερό στο ούζο τότε η ανησόλη δεν είναι πλέον διαλυτή και το ποτό θολώνει.

2. Αλλαγή Ετικέτας. Φθηνά ποτά σερβίρονται ως ακριβά και επώνυμα. Και εδώ επίσης επιβαρύνεται μόνο η τσέπη του καταναλωτή.

3. Νόθευση με μεθυλική αλκοόλη. Αντί της αιθυλικής αλκοόλης που φυσιολογικά υπάρχει στα ποτά προστίθεται μεθυλική αλκοόλη. Οι βλάβες που προκαλεί μπορεί να είναι από βλάβες στον εγκέφαλο μέχρι και τύφλωση με τη συστηματική κατανάλωση. Είναι η κατηγορία των ποτών που με την κατανάλωση ενός ή δυο τέτοιων, νιώθουμε πονοκέφαλο ή ζαλάδα αμέσως ή την επομένη μέρα.

4. Νοθευμένα με βιομηχανική αλκοόλη. Αυτή είναι και η πιο επικίνδυνη για την υγεία κατηγορία αφού παίρνουν την αλκοόλη από διάφορα βιομηχανικά υγρά, χρώματα κλπ. που αναπόφευκτα περιέχουν τοξικές προσμίξεις. Αυτά τα ποτά είναι εκείνα που στην συστηματική χρήση τους προκαλούν βλάβες στον

εγκέφαλο το κεντρικό νευρικό σύστημα, το αμυντικό σύστημα του οργανισμού, το συκώτι, τα νεφρά κλπ. [37]

5.2 Νομοθεσία της νοθείας αλκοολούχων ποτών

Η νοθεία ποτών μαζί με την νοθεία των τροφίμων βάση ΦΕΚ ακολουθεί το νόμος 4691/2020 για τον εκσυγχρονισμό του αγροτικού τομέα. Ο νόμος περιλαμβάνει ρυθμίσεις θεμάτων αγροτικής ανάπτυξης, θεμάτων γεωργίας και κτηνοτροφίας, θεμάτων αλιείας και υδατοκαλλιέργειών, αλλά διατάξεις για την καταπολέμηση της παραπλάνησης των καταναλωτών. Σύμφωνα με το Απόσπασμα του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 110/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου της 15ης Ιανουαρίου 2008 [7], η μέγιστη περιεκτικότητα σε μεθανόλη του αποστάγματος φρούτων είναι 1.000 γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100 % vol ή 10.000ppm και η μέγιστη περιεκτικότητα σε ακεταλδεΐδη είναι 500 γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100 % vol ή 500ppm.

Πίνακας 4: Κανονισμός περί νοθείας αλκοολούχων ποτών.^[38]

| Παράνομες Ελληνοποιήσεις - Παραπλάνηση καταναλωτών ως προς την προέλευση τροφίμων | |
|--|---|
| <p>Αυστηροποιείται το πλαίσιο των διοικητικών και ποινικών κυρώσεων που επιβάλλονται για τη μη συμμόρφωση στους τομείς των τροφίμων, των ζωοτροφών, της υγείας και προστασίας των ζώων και της διαχείρισης ζωικών υποπροϊόντων (ΖΥΠ) και παράγωγων προϊόντων (ΠΠ) αυτών.</p> <p>Ειδικότερα:</p> | <p>α. Αυξάνονται από δεκαπέντε χιλιάδες (15.000) ευρώ έως ογδόντα χιλιάδες (80.000) ευρώ, αντί από πεντακόσια (500) έως τριάντα χιλιάδες (30.000) ευρώ, που κυμαίνονται σήμερα, τα πρόστιμα που επιβάλλονται για παραγωγή και διάθεση νοθευμένων τροφίμων,</p> <p>β. Επιβάλλονται:</p> <p style="padding-left: 40px;">Διοικητικό πρόστιμο για τη μη συμμόρφωση, με τις απαιτήσεις της νομοθεσίας σχετικά με την παραπλανητική επισήμανση, παρουσίαση και διαφήμιση των τροφίμων που αφορούν ειδικά στον προσδιορισμό του τόπου παραγωγής, προέλευσης ή μεταποίησης των τροφίμων, κυμαινόμενο από τριάντα χιλιάδες (30.000) ευρώ έως τριακόσιες χιλιάδες (300.000) ευρώ.</p> <p style="padding-left: 40px;">Διοικητικά μέτρα και κυρώσεις για μη συμμορφώσεις ως προς τη σήμανση της χώρας καταγωγής και τη χρήση ενδείξεων Π.Ο.Π, Π.Γ.Ε., Ε.Π.Ι.Π. και βιολογικών προϊόντων, στα οποία συμπεριλαμβάνεται διοικητικό πρόστιμο ποσού από τριάντα χιλιάδες (30.000) ευρώ έως και τριακόσιες χιλιάδες (300.000) ευρώ. Αν η επιχείρηση έχει κύκλο εργασιών κατά τη χρήση του προηγούμενου έτους μεγαλύτερο από δέκα εκατομμύρια (10.000.000) ευρώ, το ύψος του διοικητικού προστίμου υπολογίζεται σύμφωνα με τα προβλεπόμενα ποσοστά επί του κύκλου εργασιών της ή του ύψους του κέρδους που έχει προσποριστεί από τη συγκεκριμένη ενέργεια.</p> |

| | |
|--|--|
| <p>Χρηματική ποινή και φυλάκιση (η φυλάκιση σε κάποιες κατηγορίες ισχύει και σήμερα) για όποιον:</p> | <p>(i) Με πρόθεση παράγει, εισάγει, εξάγει, αποθηκεύει, διακινεί ή διαθέτει στην κατανάλωση τρόφιμα, τα οποία κατά τη διαπίστωση της αρμόδιας αρχής είναι νοθευμένα ή επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία,</p> <p>(ii) Αναμειγνύει παράνομα είδη τροφίμων διαφορετικών ποιοτήτων με σκοπό τη διάθεσή τους στην κατανάλωση ή με πρόθεση να εισάγει, εξάγει, αποθηκεύει, διακινεί ή διαθέτει στην κατανάλωση τέτοια προϊόντα,</p> <p>(iii) Με πρόθεση παράγει, εισάγει, εξάγει, αποθηκεύει, διακινεί ή διαθέτει στην κατανάλωση τρόφιμα τα οποία, είτε τα ίδια είτε κατά τα συστατικά τους, εμφανίζονται να έχουν ως χώρα ή τόπο μεταποίησης ή παραγωγής ή προέλευσης άλλον από αυτόν στον οποίο μεταποιήθηκαν ή παράχθηκαν ή από τον οποίο προέρχονται ή τα οποία εμφανίζονται ως προϊόντα Π.Ο.Π., Π.Γ.Ε. ή Ε.Π.Ι.Π. χωρίς να δικαιούνται τη χρήση των αντιστοιχώ ενδείξεων.</p> |
|--|--|

Η μελέτη αυτής της εργασίας είναι για την ανίχνευση της νοθείας που έχει γίνει στα αλκοολούχα ποτά με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (**GC-FID, Gas Chromatography-Flame Ionization Detector**). Σύμφωνα με διεθνή νομοθετικά έγγραφα ³⁹⁻⁴¹ πτητικές ενώσεις προσδιορίζονται σε αλκοολούχα ποτά με χρήση GC σε συνδυασμό με FID, δηλαδή αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

5.3 Αέρια χρωματογραφία (GC)

Η χρωματογραφία είναι μια διαχωριστική αναλυτική τεχνική. Ονομάστηκε έτσι επειδή αρχικά χρησιμοποιήθηκε για διαχωρισμό εγχρωμών ουσιών. Συμφωνα με τον ορισμό που δίνει η IUPAC, η χρωματογραφία είναι μία τεχνική για τον διαχωρισμό των συστατικών ενός δείγματος τα οποία κατανέμονται αναμέσα σε δύο μη αναμειγνυόμενες φάσεις από τις οποίες η μία αποτελείται από ένα στατικό στρώμα μεγάλου εμβαδού επιφάνειας (στατική φάση), ενώ η άλλη από ένα ρευστό (κινούμενη φάση) που διέρχεται δια μέσου ή κατά μήκος του στατικού στρώματος. Στη κινητή φάση χρήση έχουν μόνο υγρά και αέρια ενώ για τη στατική φάση μόνο υγρά ή στερεά. Ο συνδυασμός των τεσσάρων αυτών καταστάσεων ανέπτυξε τις εξής χρωματογραφικές μεθόδους:

- Χρωματογραφία αέριου-υγρού (Gas-Liquid Chromatography, GLC)
- Χρωματογραφία αέριου-στερεού (Gas-Solid Chromatography, GSC)
- Χρωματογραφία υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Chromatography, LLC)
- Χρωματογραφία υγρού στερεού (Liquid-Solid Chromatography, LSC)

Η χρωματογραφία διακρίνεται σε ιδανική και μη ιδανική ανάλογα με τρόπο αποκατάστασης ακαριαία ή μη της ισορροπίας των συστατικών του ρευστού μεταξύ της κινούμενης και της στατικής φάσης. Ακόμα και ο νόμος που ελέγχει την εξισορρόπηση της ουσίας μεταξύ των δύο φάσεων είναι γραμμικός όπως ο νόμος του Henry ή μη γραμμικός όπως είναι η ισόθερμος προσρόφησης του Langmuir, η χρωματογραφία διακρίνεται σε γραμμική ή μη γραμμική αντιστοίχως. ^[42]

5.3.1 Ορισμός

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική χρωματογραφικού διαχωρισμού των πτητικών συστατικών ενός δείγματος. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται μεταξύ μιας κινητής φάσης αερίου και μιας στατικής υγρής φάσης. Θεωρείται μία αναλυτική τεχνική που πραγματοποιεί το διαχωρισμό των συστατικών ενός μείγματος και την εν συνεχεία ανίχνευσή τους για επιβεβαίωση της παρουσίας ή απουσίας τους (ποιοτική ανάλυση) ή/και της ποσότητάς τους (ποσοτική ανάλυση). Ο διαχωρισμός γίνεται μέσα σε μια λεπτή (τριχοειδή) χρωματογραφική στήλη, όπου τα συστατικά του μείγματος συγκρατούνται σε διαφορετικούς βαθμούς από ένα προσροφητικό υλικό (στάσιμη φάση), ενώ ταυτόχρονα αναγκάζονται να κινούνται παρασυρόμενα από μια αέρια κινητή φάση (φέρων αέριο: He, N₂ ή H₂).

Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας ονομάζεται αεριοχρωματογράφημα και τα συστατικά του μίγματος εξέρχονται ένα-ένα σε διαφορετικούς χρόνους κατακράτησης, (Retention times, Rt), ανιχνεύονται από κατάλληλους ανιχνευτές και ταυτοποιούνται ή προσδιορίζονται ποσοτικά. Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών του μίγματος γίνεται μετά από σύγκριση με πρότυπες ουσίες.

Ως πρότυπες ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες χημικές ενώσεις όπως η 1-πεντανόλη ή η 3-πεντανόλη ^[43] είτε η αιθανόλη κατά τον άμεσο προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων σε προϊόντα που περιέχουν αιθανόλη με GC-FID. ^[44-46] Η μέθοδος με αιθανόλη αποδείχθηκε ότι δημιουργεί μεγάλες προοπτικές για αυτή τη μέθοδο στην ανάλυση των αλκοολούχων ποτών και των προϊόντων προέλευσής τους. ^[43,47]

5.3.2 Εφαρμογές της Αέριο-Χρωματογραφίας

Σήμερα η αέριο χρωματογραφία βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή σε σημαντικούς τομείς της επιστημονικής έρευνας, η χρήση της είναι ευτήτατη σε όλα τα εργαστήρια αναλυτικής χημείας για την ανάλυση για ταυτοποίηση ουσιών όπως υδρογονανθράκων, αερίων καυσίμων, καυσίμων αυτοκινήτων, τη διαχώρηση και απομόνωση καθαρών ουσιών καθώς και για την ταυτοποίηση φυσικών προϊόντων.

Για παράδειγμα η ανάλυση των υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα είναι μια διαδικασία τριών βημάτων συλλογή, διαχωρισμό και ποσοτικός προσδιορισμός. Η συλλογή περιλαμβάνει την απόκτηση ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος αέρα, ο διαχωρισμός βασίζεται στην αέριο χρωματογραφία όπου για ανάλυση υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται κυρίως ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID).

Η χρήση του FID για τη μέτρηση των υδρογονανθράκων αποτελείται από μία φλόγα υδρογόνου μέσω της οποίας υδρογονάνθρακες καίγονται σχηματίζοντας φορτισμένα άτομα άνθρακα και ένα ηλεκτρόμετρο δημιουργεί ένα συνεχές σήμα ανάλογο του αριθμού των ατόμων άνθρακα στη φλόγα. ^[43] Οι μετρήσεις FID χαρακτηρίζονται συχνά «ολικοί υδρογονάνθρακες», ^[48] ή «ολική συγκέντρωση υδρογονανθράκων» (THC), ή «ολική συγκέντρωση πτητικών υδρογονανθράκων» (TVHC).

Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

Όριο ανίχνευσης (Limit Of Detection ή LOD)

Το όριο ανίχνευσης μιας μεθόδου είναι η ελάχιστη συγκέντρωση μιας ουσίας που μπορεί να μετρηθεί με την μέθοδο αυτή. Η συγκέντρωση αυτή αποτελεί απλά μια τιμή.

Όριο ποσοτικοποίησης (Limit Of Quantification ή LOQ)

Το όριο ποσοτικοποίησης είναι η ελάχιστη συγκέντρωση της μετρούμενης παραμέτρου που μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με αποδεκτή ακρίβεια και επαναληψιμότητα. [35]

Το αεριοχρωματογραφικό σύστημα αποτελείται από:

- τις οβίδες των αερίων με τα απαραίτητα μανόμετρα,
- τους αγωγούς της μεταφοράς των αερίων στον αεριοχρωματογράφο,
- τους ρυθμιστές της ροής και της πίεσης των αερίων,
- τα φίλτρα καθαρισμού των αερίων,
- τον αεριοχρωματογράφο,
- τη στήλη (τοποθετείται στο φούρνο του αεριοχρωματογράφου),
- τη μικροσύριγγα για την άμεση ή έμμεση έγχυση του δείγματος στη στήλη και
- τη διάταξη καταγραφής του αεριοχρωματογραφήματος.

Ο αεριοχρωματογράφος αποτελείται από:

- το σύστημα διαχείρισης των αερίων που προσάγονται,
- τη διάταξη εισαγωγής του δείγματος (injector),
- το φούρνο (oven) και
- τον ανιχνευτή (detector).

5.3.3 Λειτουργία αεριοχρωματογράφου

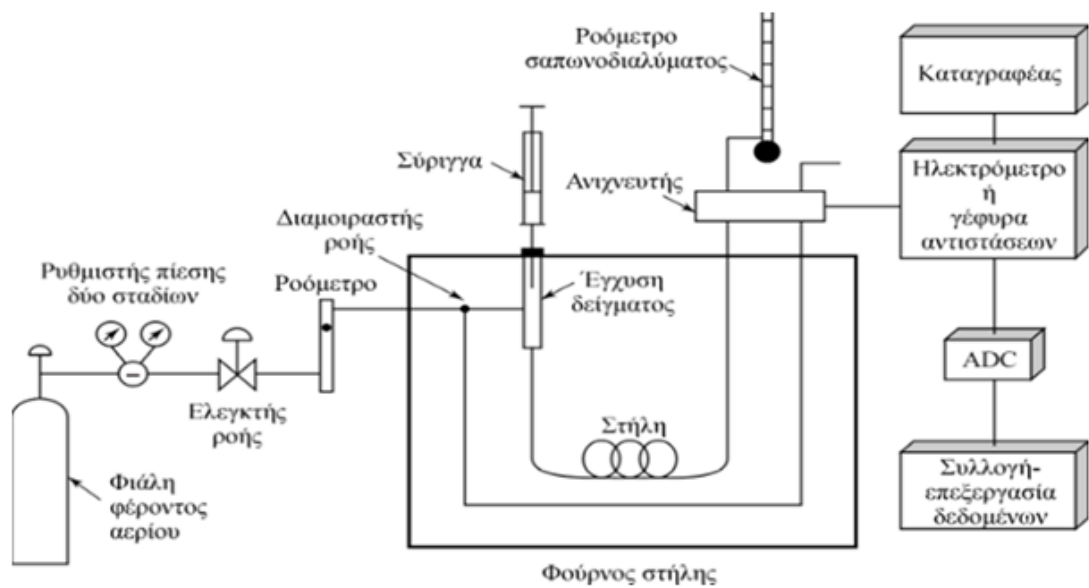
Το δείγμα εισάγεται στη συσκευή και αμέσως εξαερώνεται. Το φέρον αέριο περιέχεται σε συμπιεσμένη μορφή σε μια κυλινδρική οβίδα, οδηγεί το δείγμα στη στήλη και με σωστά σχεδιασμένες συνθήκες πίεσης, παροχής του φέροντος αερίου και θερμοκρασίας, το δείγμα εξατμίζεται, εξαερώνεται και διαχωρίζεται μέσα στη στήλη. Ένας κατάλληλος ρυθμιστής διαμορφώνει τη ταχύτητα ροής του να ανέρχεται σε 0,5 έως 1,5 mL/min όταν χρησιμοποιείται μια narrow-bore τριχοειδής στήλη (στήλη που έχει εσωτερική διάμετρο 0,18 ή

0,25 mm). Όταν χρησιμοποιείται μια πληρωμένη στήλη, η ταχύτητα ροής του φέροντας αερίου πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερη (20 έως 60 mL/min). Το φέρον αέριο διέρχεται ακολούθως από τη στήλη, η οποία είναι είναι τοποθετημένη στο φούρνο του αεριοχρωματογράφου. Για τη διατήρηση της σωστής θερμοκρασίας το δείγμα εισέρχεται στη στήλη εντός φούρνου ώστε να ελέγχεται η θερμοκρασία, έχει χαμηλή θερμοχωρητικότητα προκειμένου να είναι δυνατή η ταχεία θέρμανση ή ψύξη της στήλης, επιπλέον ο φούρνος μπορεί να λειτουργεί είτε ισόθερμα είτε σε συνθήκες προγραμματισμένης μεταβολής της θερμοκρασίας. Το ένα άκρο της στήλης είναι συνδεδεμένο αεροστεγώς με τη διάταξη έγχυσης του αεριοχρωματογράφου, ενώ το άλλο άκρο της είναι συνδεδεμένο αεροστεγώς με τον ανιχνευτή. Στον ανιχνευτή οδηγούνται τα διαχωριζόμενα από τη στήλη συστατικά του δείγματος, ο ανιχνευτής αυτός μπορεί να είναι και ένα φασματοόμετρο μάζας. Με το τελευταίο η στήλη συνδέεται συνήθως μέσω μιας γραμμής μεταφοράς (transfer line). Η έκλυση του συστατικού που μελετάται ανιχνεύεται μέσω της παραγωγής σήματος. ^[50,51]

Το σήμα του ανιχνευτή ενισχύεται και καταγράφεται. Η διάταξη καταγραφής ενός αεριοχρωματογράφηματος μπορεί να είναι:

- Ένας ηλεκτρονικός ολοκληρωτής,
- Ένας μικροϋπολογιστής με ενσωματωμένο λογισμικό ολοκληρωτή, ή
- Ένα πλήρες σύστημα διαχείρισης πληροφοριών με λογισμικό κατάλληλο για την ταυτόχρονη λειτουργία πολλών ανάλογων συσκευών.

Ο αεριοχρωματογράφος φαίνεται στο **Σχήμα 1** που ακολουθεί :



Σχήμα 1: Αεροχρωματογράφος. [52]

5.4 Ανίχνευση των πτητικών συστατικών

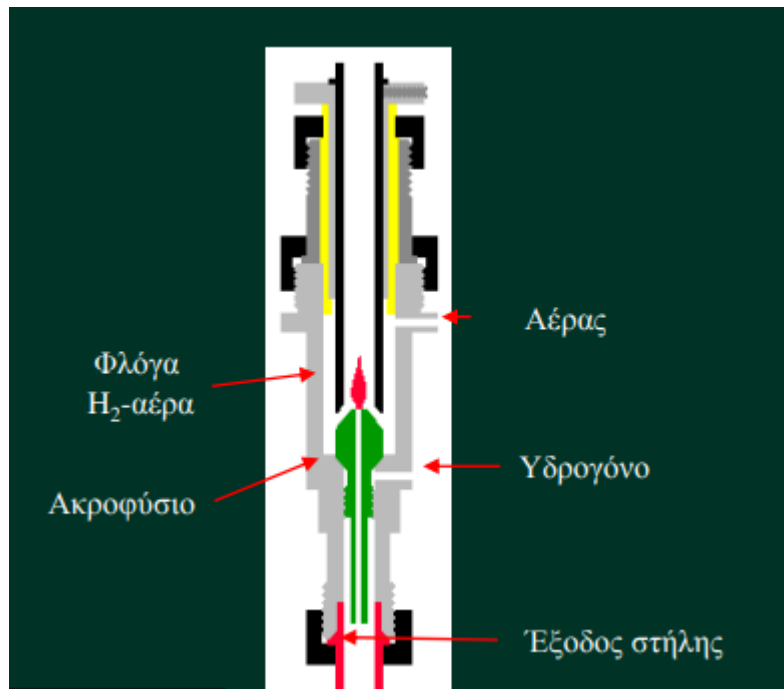
Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται πιο πολύ στους αεριοχρωματογραφικούς διαχωρισμούς κατά την εξέταση των τροφίμων είναι:

- ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID),
- ο θερμιονικός ανιχνευτής ή ανιχνευτής αζώτου/φωσφόρου (NPD),
- ο ανιχνευτής δέσμευσης ηλεκτρονίων (ECD),
- ο φλογοφωτομετρικός ανιχνευτής (FPD) και
- ο ανιχνευτής ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας (ELD ή ELCD).

Ο FID είναι γενικής χρήσης ανιχνευτής, ενώ ο ECD και ο NPD είναι ειδικοί ανιχνευτές. Ο FID είναι η ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος ανίχνευσης αεριοχρωματογραφίας. Η λειτουργία τους εξαρτάται από τη συγκέντρωση των επιμέρους συστατικών στο δείγμα που εισάγεται στη στήλη ή από τη μάζα καθενός από τα συστατικά του δείγματος που εισάγεται στη στήλη.

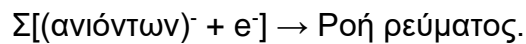
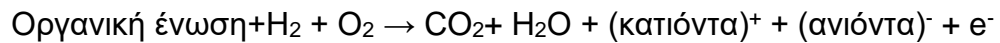
Στον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (**Εικόνα 4**) κάθε εκλουόμενο από τη στήλη συστατικό καίγεται στη φλόγα που προκύπτει λόγω καύσης υδρογόνου (σε μίγμα με αέρα) και ιονίζεται εν μέρει. Οι μέθοδοι ανίχνευσης ιονισμού περιλαμβάνουν δέσμευση ηλεκτρονίων, φωτονιονισμό και θερμοϊονική ανίχνευση. Οι διαχωριζόμενες ουσίες που προϋπάρχουν ήδη στις στήλες αλληλεπιδρούν με τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας και παράγουν ρεύμα που ποικίλλει ανάλογα με την ποσότητα της διαλυμένης ουσίας.

Ο ανιχνευτής στο ακροφύσιο του έχει αρνητικό δυναμικό, τα θετικά φορτισμένα ιόντα εξουδετερώνονται και τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται δεσμεύονται από ένα ηλεκτρόδιο που έχει μορφή δακτυλίου και θετικό δυναμικό, το οποίο είναι κατά 200 V μεγαλύτερο από αυτό που επικρατεί στο ακροφύσιο.



Εικόνα 13: Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID). [52]

Οι παρακάτω αντιδράσεις αποδίδουν τον μηχανισμό αυτής της καύσης:



Όταν στη φλόγα μεταφερθεί μια οργανική ένωση στην οποία υπάρχουν δεσμοί C-C και C-H, η ένωση αυτή πυρολύεται και οι ρίζες που προκύπτουν (εφόσον περιέχουν άνθρακα) οξειδώνονται από το οξυγόνο, καθώς και από τις υδροξυ-ρίζες που σχηματίζονται στη φλόγα. Τελικά τα προϊόντα οξείδωσης ιονίζονται.

5.5 Πλεονεκτήματα της αεριοχρωματογραφίας

- Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται είναι μικρού μέγεθους και δεν απαιτούν εκτεταμένη προκατεργασία.
- Είναι αποτελεσματική στο διαχωρισμό πολύπλοκων μιγμάτων στα συστατικά τους ($N \sim 1,3 \cdot 10^6$).
- Η λήψη αποτελεσμάτων γίνεται σε γρήγορο χρονικό διάστημα.
- Υψηλή ακρίβεια (1-5 % RSD).
- Κατάλληλη ευαισθησία για τον προσδιορισμό πτητικών οργανικών ενώσεων σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ppb, ppt).
- Η οργανολογία είναι εύκολη. ^[52]

Τα πλεονεκτήματα του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας είναι:

- Έχει σχετικώς υψηλή ευαισθησία,
- Ευρεία περιοχή στην οποία εμφανίζει γραμμική απόκριση και
- Αντοχή στις αυξομειώσεις της θερμοκρασίας.

Τα μειονεκτήματα του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας είναι:

- Αδυναμία ανίχνευσης ανόργανων πτητικών συστατικών (όπως H_2S), οργανικών ενώσεων που δεν έχουν δεσμό C-C ή C-H (όπως CCl_4) και αερίων,
- Πρέπει να υπάρχει πρόσθετος εξοπλισμός για τα αέρια (υδρογόνο και αέρα),
- Επιβάρυνση με πυρίτιο όταν καίγονται σιλυλιωμένα παράγωγα και
- Χαμηλή απόκριση στις πολυαλογονωμένες οργανικές ενώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

[ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ]

6.1 Δείγματα

Τα 31 δείγματα που αναλύθηκαν σε αυτή την εργασία ήταν τσίπουρα και ούζα τα οποία παράγονται σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Ακολουθεί πίνακας με πληροφορίες για κάθε δείγμα.

Πίνακας 5: Διαχωρισμός δειγμάτων σε τσίπουρο/ούζο.

| ΔΕΙΓΜΑ | ΕΙΔΟΣ |
|--------|----------|
| 1 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 2 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 3 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 4 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 5 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 6 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 7 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 8 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 9 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 10 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 11 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 12 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 13 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 14 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 15 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 16 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 17 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |

| | |
|----|----------|
| 18 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 19 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 20 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 21 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 22 | ΟΥΖΟ |
| 23 | ΟΥΖΟ |
| 24 | ΟΥΖΟ |
| 25 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 26 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 27 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 28 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 29 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |
| 30 | ΟΥΖΟ |
| 31 | ΤΣΙΠΟΥΡΟ |

6.2 Πειραματική διαδικασία

- Αντιδραστήρια

Για τη διεξαγωγή της έρευνας χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα καθαρότητας “analytical grade”. Πιο συγκεκριμένα αγοράσθηκαν από τη Sigma-Aldrich τα ακόλουθα πρότυπα διαλύματα: acetaldehyde, methanol, ethanol, 2-methyl-2-butanol, 2-butanol, 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 1-butanol και 2-methyl-1-butanol. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό (MACRON) και αιθανόλη (HPLC-grade, Fisher Chemical) ως διαλύτης σε αναλογία 60/40 ο/ο.

- Όργανα-Εξοπλισμός
 - i. GC-FID (αεριοχρωματογράφος GC-17A, SHIMADZU με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας). (Εικόνα 5)
 - ii. Χρωματογραφική στήλη Varian DB-WAX (30m × 0,32mm i.d. × 1,80 μm)
 - iii. Σύρριγγα 5 μL (HAMILTON)
 - iv. Πλαστικά φιαλίδια 2 mL
 - v. Πιππέτες 10-100 μL, 100-1000 μL (witeg, GERMANY)



Εικόνα 14: GC-FID (αεριοχρωματογράφος GC-17A, SHIMADZU με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας).

- Πειραματική πορεία

Αρχικά με τη χρήση GC-FID έγινε η ανάλυση των πρότυπων ουσιών των αλκοολών, που οδήγησε στην καταγραφή των χρόνων κατακράτησης των ουσιών σε μία βάση δεδομένων, ώστε να μπορεί να γίνει ο ποιοτικός προσδιορισμός των ενώσεων αυτών στα υπό εξέταση δείγματα. Αφού οι χρονικές τιμές διασταυρώθηκαν και με πειραματικά αποτελέσματα άλλων ερευνητικών εργασιών, προσδιορίστηκαν με σχετική ακρίβεια οι χρόνοι έκλουσης των προτύπων ενώσεων. Επιπλέον, για τον ποσοτικό προσδιορισμό της κάθε αλκοόλης στα δείγματα, παρασκευάστηκαν διάφορα μείγματα των διαλυμάτων των προτύπων ενώσεων σε γνωστές συγκεντρώσεις, για την χρήση καμπύλων αναφοράς στον υπολογισμό της συγκέντρωσης της κάθε ουσίας. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων και μειγμάτων ήταν αιθανόλη/υπερκάθαρο νερό σε αναλογία 40/60 ο/ο.

Τα δείγματα τσίπουρου και ούζου (**Εικόνα 6**) που αναλύθηκαν με το σύστημα GC-FID σε αυτήν την εργασία χρησιμοποιήθηκαν ως έχει και δεν υπέστησαν καμία επεξεργασία. Έτσι για το κάθε δείγμα ή πρότυπο διάλυμα έγινε λήψη 2 μL με την χρήση σύριγγας και εισαγωγή στον αέριο χρωματογράφο, ο οποίος ήταν σε λειτουργία split 1:20. Ο φούρνος διατηρήθηκε από την έναρξη της ανάλυσης και για 4 λεπτά σε θερμοκρασία 30°C και στη συνέχεια με ρυθμό $5^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$ ανήλθε στους 120°C . Κατόπιν με αύξηση $20^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$ έφθασε τους 200°C , θερμοκρασία στην οποία διατηρήθηκε για 2 λεπτά. Έτσι ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ήταν 28 λεπτά. Επίσης, ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το ήλιο με ταχύτητα ροής τα 2 ml/λεπτό. Ενώ ο εισαγωγέας και ο ανιχνευτής, καθόλη τη διάρκεια της ανάλυσης έμειναν σταθεροί στην θερμοκρασία 240°C και 250°C αντίστοιχα.



Εικόνα 15: Δείγματα τσίπουρου και ούζου που χρησιμοποιήθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

[ΑΠΟΤΕΛΕΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ]

7.1 Πίνακας αποτελεσμάτων των 31 δειγμάτων με βάση τα χρωματογραφήματα.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα GC-FID.

| Δείγμα τα | <i>Πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν και έπειτα απο τη μέθοδο GC-FID, ανιχνεύτηκαν στα δείγματα.</i> | | | | | | | | |
|--------------|---|---------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | EtO H | MeOH | Acetald ehyde | 1- butan ol | 2- butan ol | 1- propa nol | 2- methyl -1- propan ol, | 2- methyl -1- butan ol | 2- meth yl-2- buta nol, |
| 1 | ✓ | ✓ (<) | ✓ (<) | - | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ ↓ | - |
| 2 | ✓ | ✓ (<) | - | ✓ | - | - | ✓ | ✓ | - |
| 3 | ✓ | ✓ (<) | ✓ (<) | - | - | - | ✓ | ✓ | - |
| 4 | ✓ | ✓ (<) | ✓ (<<) | - | - | - | ✓ | ✓ | - |
| 5 | ✓ | ✓ (<<) | - | - | - | - | - | ✓ | - |
| 6 | ✓ | ✓ (<<) | ✓ (<) | - | - | ✓ | ✓ | ✓ | - |
| 7 | ✓ | ✓ (<<) | ✓ (<) | - | - | ✓ | ✓ | ✓ | - |
| 8 | ✓ | ✓ (<<<) | - | - | - | - | - | - | - |
| 9 | ✓ | ✓ (<) | ✓ (<) | - | ✓ ↓ | ✓ ↓ | ✓ ↓ | ✓ ↓ | ✓ ↓ |

| | | | | | | | | | |
|----|---|--------|---------|----|----|----|------|------|---|
| 10 | ✓ | ✓(<) | - | - | - | - | - | ✓ | - |
| 11 | ✓ | ✓(<) | ✓(<) | - | - | - | ✓ | ✓ | - |
| 12 | ✓ | ✓(<) | ✓(<) | - | - | ✓ | ✓ | ✓ | - |
| 13 | ✓ | ✓(<) | ✓(<<) | ✓↓ | ✓↓ | ✓↓ | ✓ | ✓ | - |
| 14 | ✓ | ✓(<<<) | ✓(<<) | - | - | ✓↓ | ✓↓ | ✓ | - |
| 15 | ✓ | ✓(<<<) | ✓(<<) | - | - | - | ✓↓↓↓ | ✓↓↓↓ | - |
| 16 | ✓ | ✓(<) | ✓(<<) | - | - | - | ✓ | ✓ | - |
| 17 | ✓ | ✓(<) | ✓(<<) | - | - | - | ✓ | ✓ | - |
| 18 | ✓ | ✓(<<) | ✓(<<) | - | - | - | ✓ | ✓↑ | - |
| 19 | ✓ | ✓(<<) | ✓(<) | - | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | - |
| 20 | ✓ | ✓(<) | ✓(<<<) | - | - | - | ✓ | ✓ | - |
| 21 | ✓ | ✓(<) | ✓(<<<) | - | - | ✓ | ✓ | ✓ | - |
| 22 | ✓ | ✓(<) | ✓(<<<) | ✓ | - | - | - | ✓ | - |
| 23 | ✓ | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 24 | ✓ | - | ✓(<<<<) | - | - | - | - | - | - |
| 25 | ✓ | ✓(<) | ✓(<) | - | - | ✓ | ✓ | ✓ | - |
| 26 | ✓ | ✓(<) | ✓(<<) | - | - | ✓ | ✓ | ✓ | - |
| 27 | ✓ | ✓(<<<) | ✓(<<) | - | - | ✓↓ | ✓↓ | ✓↓ | - |

| | | | | | | | | | |
|----|---|--------|---------|---|---|---|---|---|---|
| 28 | ✓ | ✓ (<) | ✓ (<<<) | - | - | ✓ | ✓ | - | - |
| 29 | ✓ | ✓ (<) | ✓ (<) | ✓ | - | ✓ | ✓ | ✓ | - |
| 30 | ✓ | ✓ (<<) | ✓ (<<) | - | - | - | - | - | - |
| 31 | ✓ | ✓ (<<) | - | - | - | - | - | ✓ | - |

7.1 Αναλυτικά συμπεράσματα για το καθένα δείγμα ξεχωριστά.

Δείγμα 1 : Στο δείγμα 1 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης και ακεταλδεΐδης, όπως επίσης ποσότητα των ενώσεων της 2-βουτανόλης, 1-προπανόλης, 2-μεθυλο-1-προπανόλης και της 2-μέθυλο-1-βουτανόλης. Ποσότητες της 1-βουτανόλης και 2-μέθυλο-2-βουτανόλη δε παρατηρήθηκαν στο δείγμα 1.

Δείγμα 2 : Στο δείγμα 2 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης, όπως επίσης ποσότητα των ενώσεων της 1-βουτανόλης, 2-μεθυλο-1-προπανόλης και της 2-μέθυλο-1-βουτανόλης. Δεν ανιχνεύθηκε η ένωση της ακεταλδεΐδης, όπως και η 2-βουτανόλη, η 1-προπανόλη και 2-μέθυλο-2-βουτανόλη.

Δείγμα 3 : Στο δείγμα 3 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης και ακεταλδεΐδης, όπως επίσης ποσότητα των ενώσεων της 2-μεθυλο-1-προπανόλης και της 2-μέθυλο-1-βουτανόλης. Ποσότητες της 1-βουτανόλης, 2-βουτανόλης, 1-προπανόλης και 2-μέθυλο-2-βουτανόλης δε παρατηρήθηκαν.

Δείγμα 4: Στο δείγμα 4 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης και μικρότερη ποσότητα ακεταλδεΐδης, ανιχνεύθηκε επίσης ποσότητα των ενώσεων της 2-μεθυλο-1-προπανόλης και της 2-

μέθυλο-1-βουτανόλης. Ποσότητες της 1-βουτανόλης, 2-βουτανόλης, 1-προπανόλης και 2-μέθυλο-2-βουτανόλη δε παρατηρήθηκαν.

Δείγμα 5 : Στο δείγμα 5 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, πολύ μικρή ποσότητα μεθανόλης, όπως επίσης ποσότητα των ενώσεων της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης. Δεν ανιχνεύθηκε η ένωση της ακεταλδεΐδης, όπως επίσης και των υπόλοιπων ενώσεων.

Δείγμα 6 - Δείγμα 7 : Στα δύο αυτά δείγματα παρατηρήθηκαν οι ίδιες ενώσεις όπως της αιθανόλης, πολύ μικρή ποσότητα μεθανόλης, μικρή ποσότητα ακεταλδεΐδης, όπως επίσης ποσότητα των ενώσεων της 1-προπανόλης, 2-μέθυλο-1-προπανόλης και της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης. Δεν ανιχνεύθηκε η ένωση της 1-βουτανόλης, 2-βουτανόλης. Δεν ανιχνεύθηκε η ένωση της 1-βουτανόλης, 2-βουτανόλης και 2-μεθυλο-2-βουτανόλης.

Δείγμα 8 : Στο δείγμα 8 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης και ελάχιστη ποσότητα μεθανόλης. Δεν ανιχνεύθηκε καμία από τις άλλες ενώσεις συμπεράσμα που οδηγεί σε ένα καθαρό αλκοολούχο ποτό.

Δείγμα 9 : Στο δείγμα 9 εκτός από την 1-βουτανόλη ανιχνεύθηκαν όλες οι υπόλοιπες ενώσεις. Η αιθανόλη όπως ήταν ανεμμενόμενο και οι υπόλοιπες ενώσεις σε σχετικά χαμηλές τιμές. Στο δείγμα αυτό υπάρχει η μοναδική "εμφάνιση" της ένωσης 2-μεθυλο-2-βουτανόλη.

Η 2-μέθυλο-2-βουτανόλη ή αλλιώς τριτ-αμυλική(TAA) αλκοόλη έχει χρησιμοποιηθεί ως αναισθητικό και πιο πρόσφατα χρησιμοποιείται ως ψυχαγωγικό φάρμακο. Το TAA είναι ένας θετικός αλλοστερικός ρυθμιστής για τους υποδοχείς GABAA με τον ίδιο τρόπο όπως η αιθανόλη. Η αντικατάσταση

της αιθανόλης με την TAA οφείλεται στη υψηλή της δράσης, το χαμηλό κόστος και ότι δεν ανιχνεύεται εύκολα. [53]

Δείγμα 10 : Στο δείγμα 10 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης, όπως επίσης και η 2-μέθυλο-1-βουτανόλης. Δεν ανιχνεύθηκε η ένωση της ακεταλδεΐδης, όπως επίσης και των υπόλοιπων ενώσεων.

Δείγμα 11 : Στο δείγμα 11 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης και ακεταλδεΐδης, όπως επίσης ποσότητα των ενώσεων της 2-μεθυλο-1-προπανόλης και της 2-μέθυλο-1-βουτανόλης. Ποσότητες της 1-βουτανόλης, 2-βουτανόλης, 1-προπανόλης και 2-μέθυλο-2-βουτανόλης δε παρατηρήθηκαν.

Δείγμα 12 : Το δείγμα 12 εμφάνισε τις ίδιες ενώσεις με το δείγμα 11 με επιπλέον την ένωση 1-προπανόλη.

Δείγμα 13 : Στο δείγμα 13 δε παρατηρήθηκε μόνο η ένωση της 2-μεθυλο-2-βουτανόλης. Η μεθανόλη ήταν σε μικρές τιμές και η ακεταλδεΐδη σε ακόμη μικρότερες. Μικρές τιμές επίσης είχαν οι ενώσεις 1-βουτανόλη, 2-βουτανόλη και 1-προπανόλη !! μπορεί και να το σβησω

Δείγμα 14-Δείγμα 15 : Τα δύο αυτά δείγματα εμφάνισαν περίπου τις ίδιες ενώσεις και σε παρόμοιες τιμές με τη διαφορά ότι στο δείγμα 14 παρατηρήθηκε επιπλέον η ένωση 1-προπανόλη.

Δείγμα 16-Δείγμα 17: Στα δυο αυτά δείγματα παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης και μικρότερη ποσότητα ακεταλδεΐδης, ανιχνεύθηκε επίσης ποσότητα των ενώσεων της 2-μεθυλο-1-

προπανόλης και της 2-μέθυλο-1-βουτανόλης. Ποσότητες της 1-βουτανόλης, 2-βουτανόλης, 1-προπανόλης και 2-μέθυλο-2-βουτανόλη δε παρατηρήθηκαν.

Δείγμα 18 : Στο δείγμα 18 παρατηρήθηκαν οι ίδιες ενώσεις με τα δείγματα 16 & 17 μς τη διαφορά ότι η ποσότητα της μεθανόλης ήταν λίγο μικρότερη ενώ αντίθετα η ποσότητα της 2-μέθυλο-1-βουτανόλης λίγο μεγαλύτερη.

Δείγμα 19 : Στο δείγμα 19 εκτός από την 1-βουτανόλη ανιχνεύθηκαν όλες οι υπόλοιπες ενώσεις.

Δείγμα 20-Δείγμα 21: Τα δύο αυτά δείγματα εμφάνισαν περίπου τις ίδιες ενώσεις και σε παρόμοιες τιμές με τη διαφορά ότι στο δείγμα 21 παρατηρήθηκε επιπλέον η ένωση 1-προπανόλη.

Δείγμα 22: Στο δείγμα 22 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης και ελάχιστη ακεταλδεΐδη, όπως επίσης ποσότητα των ενώσεων της 1-βουτανόλης και 2-μέθυλο-1-βουτανόλης. Ποσότητες της 2-βουτανόλης, 1-προπανόλης, 2-βουτανόλης, 1-προπανόλης και 2-μέθυλο-2-βουτανόλης δε παρατηρήθηκαν.

Δείγμα 23: Το δείγμα 23 ήταν το μοναδικό που παρατηρήθηκε μονάχα η ένωση της αιθανόλης.

Δείγμα 24: Και στο δείγμα 24 δεν ανιχνεύθηκαν άλλες ενώσεις πέρα από την αιθανόλη εκτός από την ακεταλδεΐδη που υπήρχει σε πολύ πολύ μικρές τιμές. Τα δυο αυτά δείγματα(23&24) ήταν τα μοναδικά που δε περιείχαν μεθανόλη.

Δείγμα 25 Στο δείγμα 25 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις όπως της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης και ακεταλδεΐδης, όπως επίσης ποσότητα των ενώσεων της 1-προπανόλης, 2-μέθυλο-1-προπανόλης και της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης. Δεν ανυχνεύθηκε η ένωση της 1-βουτανόλης, 2-βουτανόλης και 2-μεθυλο-2-βουτανόλης.

Δείγμα 26: Στο δείγμα 26 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις όπως της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης και ακεταλδεΐδης, όπως επίσης ποσότητα των ενώσεων της 1-προπανόλης, 2-μέθυλο-1-προπανόλης και της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης. Δεν ανυχνεύθηκε η ένωση της 1-βουτανόλης, 2-βουτανόλης και 2-μεθυλο-2-βουτανόλης. Η διαφορά με το δείγμα 25 είναι ότι η ποσότητα της ακεταλδεΐδης ήταν λίγο μικρότερη από το δείγμα 25.

Δείγμα 27: Στο δείγμα 27 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, ελάχιστη ποσότητα μεθανόλης και ακεταλδεΐδης, όπως επίσης μικρή ποσότητα των ενώσεων της 1-προπανόλης, 2-μεθυλο-1-προπανόλης και της 2-μέθυλο-1-βουτανόλης. Ποσότητες της 1-βουτανόλης, 2-βουτανόλης και 2-μέθυλο-2-βουτανόλης δε παρατηρήθηκαν στο δείγμα 27.

Δείγμα 28: Στο δείγμα 28 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης και ελάχιστη ποσότητα ακεταλδεΐδης, όπως επίσης και η 1-προπανόλη και η 2-μέθυλο-1-προπανόλη.

Δείγμα 29: Στο δείγμα 29 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, μικρή ποσότητα μεθανόλης και ακεταλδεΐδης, όπως επίσης ποσότητα των ενώσεων της 1-βουτανόλης, 1-προπανόλης, 2-μεθυλο-1-προπανόλης και της 2-μέθυλο-1-βουτανόλης. Δεν ανυχνεύθηκε η ένωση της 2-βουτανόλης και η 2-μέθυλο-2-βουτανόλη.

Δείγμα 30: Στο δείγμα 30 παρατηρήθηκαν οι ενώσεις της αιθανόλης, σχετικά μικρή ποσότητα μεθανόλης και ακεταλδεΐδης. Δεν ανιχνεύθηκε καμία άλλη ένωση.

Δείγμα 31: Στο τελευταίο δείγμα οι ενώσεις που παρατηρήθηκαν ήταν η αιθανόλη, η 2-μέθυλο-1-βουτανόλη και σε μικρές τιμές η μεθανόλη.

7.2 Γενικές παρατηρήσεις

Μετά την ανάλυση των 31 δειγμάτων με το σύστημα GC-FID παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Η **αιθανόλη** υπήρχε σε μεγάλη ποσότητα σε όλα τα δείγματα
- Η **μεθανόλη** και η **ακεταλδεΐδη** ήταν σύμφωνα και με το Απόσπασμα του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 110/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου της 15ης Ιανουαρίου 2008 ^[7], σχεδόν σε όλα τα δείγματα μικρότερη από το όριο της νομοθεσίας (**όριο μεθανόλης:** 1.000 γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης ή 10.000ppm, **όριο ακεταλδεΐδης:** 500 γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100 % vol ή 500ppm)
- Πολλές από τις ανώτερες αλκοόλες εντοπίστηκαν στα δείγματα μας αλλά σε γενικά μικρές ποσότητες.
- Η **2-μέθυλο-2-βουτανόλη** εκτός από το δείγμα 9 δεν παρατηρήθηκε στα δείγματα που αναλύθηκαν.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 7: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

| Ξενόγλωσσος όρος | Ελληνικός Όρος |
|-------------------------|----------------------|
| Limit Of Detection | Όριο ανίχνευσης |
| Limit Of Quantification | Όριο ποσοτικοποίησης |
| | |

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

| | |
|------|--|
| ΦΕΚ | Φύλλα Εφημερίδας της Κυβέρνησης |
| GC | Gas Chromatography |
| FID | Flame Ionization Detector |
| ΕΚΠΑ | Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών |

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Σταυρακάκης, Μ. (2013). *Αμπελουργία*. Αθήνα, Ελλάδα: Εκδόσεις Τροπή.
2. Garnier, N., & Valamoti, S. M. (2016). Prehistoric wine-making at Dikili Tash (Northern Greece): Integrating residue analysis and archaeobotany. *Journal of Archaeological Science*, 74, 195-206.
3. Παπαδημητρίου, Π. (2016). Μελέτη αποσταγμάτων στεμφύλων και προσδιορισμός καλίου και νατρίου σε δείγματα τους. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
4. Kockmann, N. (2014). History of distillation. In *Distillation* (pp. 1-43). Academic Press.
5. Arslan, M., Tahir, H. E., Zareef, M., Shi, J., Rakha, A., Bilal, M., & Xiaobo, Z. (2021). Recent trends in quality control, discrimination and authentication of alcoholic beverages using nondestructive instrumental techniques. *Trends in Food Science & Technology*, 107, 80-113.
6. Μαλέσκος, Χ. (2015). Αποστάγματα σταφυλιών, διαδικασία παραγωγής, τύποι προϊόντων, νομοθεσία.
7. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 110/2008 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 15ης Ιανουαρίου 2008 σχετικά με τον ορισμό, την περιγραφή, την παρουσίαση, την επισήμανση και την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων των αλκοολούχων ποτών και την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 1576/89 του Συμβουλίου.
8. Σουφλερός, Ε. (2015). *Οινολογία, επιστήμη και τεχνογνωσία. Θεσσαλονίκη. Τομος III*
9. Martinez, F. A. C., Balciunas, E. M., Salgado, J. M., González, J. M. D., Converti, A., & de Souza Oliveira, R. P. (2013). Lactic acid properties, applications and production: A review. *Trends in food science & technology*, 30(1), 70-83.

10. Mani, A. (2018). Food Preservation by Fermentation and Fermented food products. *Int J Acad Res Dev*, 1, 51-57.
11. Garrigues, C., Johansen, E., & Crittenden, R. (2013). Pangenomics—an avenue to improved industrial starter cultures and probiotics. *Current opinion in biotechnology*, 24(2), 187-191.
12. Ayivi, R. D., Gyawali, R., Krastanov, A., Aljaloud, S. O., Worku, M., Tahergorabi, R. & Ibrahim, S. A. (2020). Lactic acid bacteria: food safety and human health applications. *Dairy*, 1(3), 202-232.
13. Darıcı, M., Bergama, D., & Cabaroglu, T. (2019). Effect of triple pot still distillation on the volatile compositions during the Rakı production. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(6), e13864.
14. Awad, P., Athès, V., Decloux, M. E., Ferrari, G., Snakkers, G., Raguenaud, P., & Giampaoli, P. (2017). Evolution of volatile compounds during the distillation of cognac spirit. *Journal of agricultural and food chemistry*, 65(35), 7736-7748.
15. Spaho, N. (2017). Distillation techniques in the fruit spirits production. *Distillation-Innovative Applications and Modeling*, 129-152.
16. García-Llobodanin, L., Roca, J., López, J. R., Pérez-Correa, J. R., & López, F. (2011). The lack of reproducibility of different distillation techniques and its impact on pear spirit composition. *International journal of food science & technology*, 46(9), 1956-1963.
17. Quezada, S. D., Correa, J. R. P., & Fernandez, M. A. F. (2015). Automatic system distillation for wine fruit. *IEEE Latin America Transactions*, 13(6), 1882-1887.
18. Gerbaud, V., Rodriguez-Donis, I., Hegely, L., Lang, P., Denes, F., & You, X. (2019). Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control. *Chemical Engineering Research and Design*, 141, 229-271.
19. López, F. (2021). Brandy Production: Fundamentals and Recent Developments. In *Winemaking* (pp. 608-634). CRC Press.

20. Ελληνικό Ινστιτούτο Ανάπτυξης Χαλκού “ Copper Alliance” Ανακτήθηκε στις 17 Απριλίου από: <https://copperalliance.gr/about-copper/copper-history/>
21. Dos Santos, L. N., Santos, A. S., das Graças Fernandes Dantas, K., & Ferreira, N. R. (2022). Adsorption of Cu (II) Ions Present in the Distilled Beverage (Sugar Cane Spirit) Using Chitosan Derived from the Shrimp Shell. *Polymers*, 14(3), 573.
22. *The Whisky Beat “Whiskypedia”* Ανακτήθηκε στις 17 Απριλίου από: <https://thewhiskybeat.com/whiskypedia/whisky-101-production-distillation/>
23. Sacher, J., García-Llobodanin, L., López, F., Segura, H., & Pérez-Correa, J. R. (2013). Dynamic modeling and simulation of an alembic pear wine distillation. *Food and Bioproducts Processing*, 91(4), 447-456.
24. Soares, A. J., Henderson, N., Mota, B. T., Pires, A. P., & Ramos, V. D. (2019). A new pot still distillation model approach with parameter estimation by multi-objective optimization. *Computers & Chemical Engineering*, 130, 106570.
25. Rodríguez-Bencomo, J. J., Pérez-Correa, J. R., Orriols, I., & López, F. (2016). Spirit distillation strategies for aroma improvement using variable internal column reflux. *Food and Bioprocess Technology*, 9(11), 1885-1892.
26. Νικολάου, Μ. (2019). Επιχειρηματικό σχέδιο αποσταγματοποιείου ποτοποιείου στη νήσο Χίο.
27. Xiang, X. F., Lan, Y. B., Gao, X. T., Xie, H., An, Z. Y., Lv, Z. H., ... & Wu, G. F. (2020). Characterization of odor-active compounds in the head, heart, and tail fractions of freshly distilled spirit from Spine grape (*Vitis davidii* Foex) wine by gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry. *Food research international*, 137, 109388.
28. Ταλούμη, Θ. (2017). *Επιταχυνόμενη παλαίωση του ελληνικού αποστάγματος τσίπουρο χρησιμοποιώντας ξύλινα τεμάχια: επίδραση της*

στατικής διαβροχής vs υπερήχων για την εκχύλιση πολυφαινολών και την αντιοξειδωτική δράση.

29. Kullmann, K. (2018). Three Whiskies and a Coffey. *Dublin Historical Record*, 71(1), 75-84.
30. Murray, D. (2022). Grain whisky distillation. In *Whisky and Other Spirits* (pp. 271-289). Academic Press.
31. Τίκας, Α. (2017). Χημειομετρική διάκριση δειγμάτων τσίπουρου με χρήση φασμάτων FT-IR, SNIF-NMR, IR-MS (Μεταπτυχιακή εργασία). Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
32. "Απόσταξη" Σημειώσεις από "Πείραμα 3: Απόσταξη" Ανακτήθηκε στις 24 Απριλίου από: <https://eclass.emt.ihu.gr/>
33. Γιαννόπουλος, Θ., Πηλίδης, Γ. & Αλίβερης, Δ. (2013). Σημειώσεις μαθήματος "Εργαστήριο Οργανικής Χημείας". Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα Προσβαση στις 24 Απριλίου.
34. Κουκοβίνος, Ν. (2017). Βέλτιστη ρύθμιση αποστακτικής στήλης κάτω απο διαταραχές στη λειτουργία της και περιορισμούς ασφαλείας (No. GRI-2017-20416). Aristotle University of Thessaloniki.
35. Caruso, R., Scordino, M., Traulo, P., & Gagliano, G. (2012). Determination of volatile compounds in wine by gas chromatography-flame ionization detection: comparison between the US Environmental Protection Agency 3σ approach and Hubaux-Vos calculation of detection limits using ordinary and bivariate least squares. *Journal of AOAC International*, 95(2), 459-471.
36. Kuballa, T., Hausler, T., Okaru, A. O., Neufeld, M., Abuga, K. O., Kibwage, I. O. & Lachenmeier, D. W. (2018). Detection of counterfeit brand spirits using ¹H NMR fingerprints in comparison to sensory analysis. *Food chemistry*, 245, 112-118.
37. Ποτά μπόμπες:σε μάστιγα εξελίσσεται η νοθεία. Από: EBR - Δημοσίευση: Τρίτη, 19 Ιουνίου 2018. Πρόσβαση στις 17 Μαΐου από: <https://www.europeanbusiness.gr/page.asp?pid=4174>

38. Νόμος 4691/2020 : Ρυθμίσεις αρμοδιότητας του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων για την αναβάθμιση και τον εκσυγχρονισμό του αγροτικού τομέα και άλλες διατάξεις.
39. European Pharmacopoeia (9th Edition); Ethanol (96%) and Ethanol, anhydrous, 2017, 2417-2420.
40. Commission Regulation (EC) No 2870/2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks. Official Journal of the European Communities.
41. AOAC Official Methods 972.10. Alcohol (higher) and ethyl acetate in distilled liquors. Alternative gas chromatographic method.
42. Poole, C. F., & Poole, S. K. (2012). *Chromatography today*. Elsevier.
43. Korban, A., Charapitsa, S., Čabala, R., Lidia, S., & Sytova, S. (2020). The perspectives of ethanol usage as an internal standard for the quantification of volatile compounds in alcoholic products by GC-MS. *Journal of Mass Spectrometry*, 55(3), e4493.
44. Charapitsa, S., Sytova, S., Korban, A., Boyarin, N., Shestakovich, I., & Čabala, R. (2018). The establishment of metrological characteristics of the method "Ethanol as Internal Standard" for the direct determination of volatile compounds in alcoholic products. *Journal of Chemical Metrology*, 12(1), 59-69.
45. Charapitsa, S. V., Sytova, S. N., Korban, A. L., & Sobolenko, L. N. (2019). Single-laboratory validation of a gas chromatographic method of direct determination of volatile compounds in spirit drinks: need for an improved interlaboratory study. *Journal of AOAC International*, 102(2), 669-672.
46. Charapitsa, S. V., Bychkov, S. M., Kavalenka, A. N., Mazanik, A. L., Selezmina, N. M., & Sholomitskii, K. V. (2003, March). Main component (solvent) as internal standard for chromatographic quantitative analysis of impurities. In *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy* (pp. 526-527).

47. Katsanos, N. A., & Karaiskakis, G. (2021). Reversed-flow gas chromatography applied to physicochemical measurements. *Advances in Chromatography*, 24, 125-180.
48. Murugan, A., & Brown, A. S. (2015). Review of purity analysis methods for performing quality assurance of fuel cell hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(11), 4219-4233.
49. «Total Hydrocarbons». Analytical Chemists, Inc. Αρχαιοθετήθηκε από το πρωτότυπο στις 15 Φεβρουαρίου 2018. Ανακτήθηκε στις 02 Μαΐου 2022
50. Van Asten, A. (2002). The importance of GC and GC-MS in perfume analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(9-10), 698-708.
51. Σημειώσεις Ενόργανη Ανάλυση Ι, " Αέρια Χρωματογραφία Κοντογιάννης Χρίστος, Καθηγητής Τμήμα Φαρμακευτικής. Ανακτήθηκε στις 02 Μαΐου.
52. Σημειώσεις "Αεροχρωματογραφία" Ε. ΜΠΑΚΕΑΣ. Ανακτήθηκε στις 02 Μαΐου από: <https://docplayer.gr/38385995-Aeriohrouatografia-gas-chromatography-e-mpakeas-2011.html>
53. Rusiecka, Izabela, et al. "Drinking "Vodka" or vodka—This is a question." *Toxicology in vitro* 36 (2016): 66-70.