
ANNA Π. ΠΑΛΗΟΓΙΑΝΝΗ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ
ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Μελέτη Πτητικών Συστατικών Ελληνικών Οίνων &
Αποσταγμάτων – Παραγωγή Βιολειτουργικών Οίνων
με Βάση Φυτά του Γένους *Sideritis***

ΑΘΗΝΑ 2007

Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Γενικό Τμήμα- Εργαστήριο Χημείας

ANNA Π. ΠΑΛΗΟΓΙΑΝΝΗ

ΓΕΩΠΟΝΟΣ - ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΟΙΝΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ- ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΟΙΝΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΦΥΤΑ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ *Sideritis*

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: **ΣΕΡΚΟ ΧΑΡΟΥΤΟΥΝΙΑΝ** (Καθηγητής ΓΠΑ)

Μέλη: **ΑΛΕΞΙΟΣ ΛΕΑΝΔΡΟΣ ΣΚΑΛΤΣΟΥΝΗΣ** (Καθηγητής ΕΚΠΑ)

ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΤΣΑΡΜΠΟΠΟΥΛΟΣ (Αναπλ/της Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών)

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΜΙΧΑΗΛ ΚΩΜΑΪΤΗΣ, Καθηγητής ΓΠΑ

ΜΟΣΧΟΣ ΠΟΛΥΣΙΟΥ, Καθηγητής ΓΠΑ

ΣΕΡΚΟ ΧΑΡΟΥΤΟΥΝΙΑΝ, Καθηγητής ΓΠΑ

ΑΛΕΞΙΟΣ -ΛΕΑΝΔΡΟΣ ΣΚΑΛΤΣΟΥΝΗΣ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΤΣΑΡΜΠΟΠΟΥΛΟΣ, Αναπλ/της Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΕΤΡΟΣ ΤΑΡΑΝΤΙΑΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής Γ.Π.Α.

ΠΡΟΚΟΠΙΟΣ ΜΑΓΙΑΤΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΑΘΗΝΑ 2007

‘Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Γενικό τμήμα του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα’

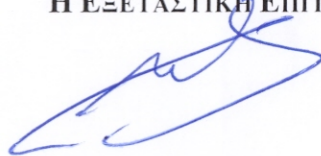
Νόμος 5343/52, άρθρο 202 §2

Η Εξεταστική Επιτροπή δέχθηκε ότι η διδακτορική διατριβή της κ. Α. Παληογιάννη με τίτλο “Μελέτη πτητικών συστατικών ελληνικών οίνων και αποσταγμάτων – Παραγωγή βιολειτουργικών οίνων με βάση φυτά του γένους *Sideritis*” πληρεί τις προϋποθέσεις της κείμενης Πανεπιστημιακής Νομοθεσίας και του Εσωτερικού κανονισμού του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών και την κρίνει άξια να της απονεμηθεί ο τίτλος της Διδάκτορος του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών με βαθμό **“ΑΡΙΣΤΑ”**.....

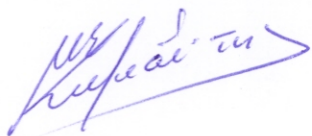
Αθήνα, 9 Ιανουαρίου 2007

Η ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μ. Πολυσίου
Καθηγητής Γ.Π.Α.



Μ. Κωμαίτης
Καθηγητής Γ.Π.Α.



Σ. Χαρουτουιάν
Καθηγητής Γ.Π.Α.



Α.-Λ. Σκαλτσούνης
Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.



Α. Τσαρμπόπουλος
Αναπλ. Καθηγητής Π.Π.



Π. Ταραντίλης
Επικ. Καθηγητή Γ.Π.Α.



Π. Μαγιάτης
Λέκτορας Ε.Κ.Π.Α.



Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φαρμακογνωσίας και Χημείας Φυσικών Προϊόντων, του τμήματος Φαρμακευτικής, του Ε.Κ.Π.Α., στα πλαίσια του Προγράμματος ΠΕΝΕΔ 2001 (Οίνος και Υγεία) και χρηματοδοτήθηκε από τη Γ.Γ.Ε.Τ και την ΚΕΟΣΟΕ.

Με την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής νιώθω την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους χρηματοδότες και στο Συν/σμό Τυρνάβου, καθώς επίσης και σε όλους όσους συνέβαλαν και βοήθησαν για την ολοκλήρωσή της.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ:

- ☞ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Σ. Χαρουτουγιάν για την ανάθεση του θέματος και την εποπτεία κατά τη διεξαγωγή της έρευνας
- ☞ τον καθηγητή κ. Α.Λ. Σκαλτσούνη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τη φιλοξενία του στο εργαστήριο Φαρμακογνωσίας, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και τη συνεχή επίβλεψή του κατά τη διεξαγωγή της έρευνας
- ☞ τον καθηγητή κ. Α. Τσαρμπόπουλο, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τη βοήθειά του
- ☞ τον καθηγητή κ. Μ. Κωμαΐτη, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για την πολύτιμη και πολύπλευρη στήριξή του κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών
- ☞ τον αντιπρύτανη του Γ.Π.Α., καθηγητή κ. Μ. Πολυσίου, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής
- ☞ τον αναπλ. καθηγητή κ. Π. Ταραντίλη, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για τη συμμετοχή του στην επταμελή εξεταστική επιτροπή και τις χρήσιμες παρατηρήσεις του
- ☞ τον επικ. καθηγητή κ. Π. Μαγιάτη, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για τη συμμετοχή του στην επταμελή εξεταστική επιτροπή, τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής μου, και τη γενική επιμέλεια και διορθώσεις της διατριβής
- ☞ το λέκτορα κ. Ν. Αληγιάννη, για την πολύτιμη καθοδήγησή του το τελευταίο έτος, τη γενική επιμέλεια της διατριβής, σε θέματα φασματοσκοπίας, την αμέριστη ηθική συμπαράσταση που μου έδειξε και το άριστο κλίμα επικοινωνίας μας

- 👂 τον Δρ. κ. Α. Μαλλούχο, εξαιρετικό φίλο, για τις πολύτιμες συμβουλές του σε θέματα που αφορούν στον οίνο και τα αποστάγματα καθώς και για την ψυχολογική υποστήριξη που μου παρέχει επί σειρά ετών
- 👂 τον Δρ. κ. Γ. Καζαντζόγλου και τη Δρ. κα. Μ.Αναστασιάδη, για την άριστη συνεργασία μας και το κλίμα φιλίας
- 👂 τον υποψήφιο Δρ. κ. Ε. Καλπουτζάκη για τις συλλογές, το φωτογραφικό υλικό και τις ταυτοποιήσεις των φυτικών υλικών, τις συμβουλές του σε θέματα Βοτανικής, τα πρωτότυπα κείμενα που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή, αλλά κυρίως για το καυστικό χιούμور του
- 👂 τον υποψήφιο Δρ. κ. Ε. Ευεργέτη για τους ανοικτούς ορίζοντες και τις συμβουλές του όποτε τις είχα ανάγκη, καθώς επίσης και για την άριστη επικοινωνία μας
- 👂 την υποψήφια Δρ. κα. Μαρίνα Κριτσανίδα και τον Δρ. κ. R. Grougnet για την εξαιρετική συνεργασία μας και τη φιλία που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο
- 👂 την Δρ. κα. Μ. Χαλαμπαλάκη για τη βοήθειά της σε θέματα τεχνικής HPLC και για τους κώδικες επικοινωνίας μας
- 👂 τους υποψήφιους Δρ. κα. Φ. Τσιρίπλου, κ. Α. Αγγελή και κ. Α. Κλώπα για την βοήθεια τους όποτε τη χρειάστηκα
- 👂 τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια κα. Ε. Ζωίδου για την ηθική της υποστήριξη και όλους τους φοιτητές του εργ. Φαρμακογνωσίας
- 👂 τον εξαιρετικό φίλο κ. Λ.Ι. Μίχα για την ηθική υποστήριξη και τη συμπαράσταση του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής μου, για τη στήριξή του, το εκλεπτυσμένο χιούμور του και τη διάθεσή του για γνώση
- 👂 την εξαιρετική φίλη και δασκάλα μου κα. Ε. Παπαχριστοφόρου για την ηθική συμπαράσταση και τη διάθεση της για ζωή
- 👂 τον κ. Α. Αφράτη (ή Kovats) για την επίλυση των δυσκολιών που αφορούν σε θέματα Η/Υ και τον κ. Β. Ηλιόπουλο για την συνεχή αισιοδοξία του και την καλοπροαίρετη διάθεσή του
- 👂 την αδερφή μου Ελένη και την Κέλλυ μας
- 👂 τους γονείς μου, γιατί αν και δεν εγκρίνουν πάντα ότι κάνω είναι πάντα δίπλα μου, υλικά και συναισθηματικά

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	19
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	21
ABSTRACT	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΜΕΛΕΤΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΟΙΝΩΝ	25
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	29
1.1.1 ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ	29
1.1.2 ΕΤΥΜΟΛΟΓΙΑ	31
1.2 ΟΙΝΟΣ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	32
1.3 Η ΑΜΠΕΛΟΣ	32
1.3.1 ΓΕΝΙΚΑ	32
1.3.2 ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΑΜΠΕΛΟΥ	34
1.3.2.1 ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΑΜΠΕΛΟΥ	34
1.3.2.2 ΞΕΝΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΟΙΝΟΠΟΙΑΣ	38
1.4 Η ΣΤΑΦΥΛΗ	40
1.5 Η ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΓΛΕΥΚΟΥΣ	41
1.6 Η ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ	42
1.7. ΜΕΘΟΔΟΙ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ	43
1.7.1 ΓΕΝΙΚΑ	43
1.7.2. ΕΡΥΘΡΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ	43
1.7.2.1 ΚΛΑΣΙΚΗ ΕΡΥΘΡΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ	43
1.7.3 ΛΕΥΚΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ	44
1.7.4 ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ ΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΓΛΥΚΩΝ ΟΙΝΩΝ	44
1.8 ΑΡΩΜΑ- ΓΕΥΣΗ- ΕΥΩΔΙΑ	45
1.9 ΟΙΝΟΣ ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	47
1.9.1 ΓΕΝΙΚΑ	47
1.9.2 ΕΣΤΕΡΕΣ	49
1.9.3 ΑΛΚΟΟΛΕΣ	50
1.9.4 ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	52
1.9.5 ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	53
1.9.6 ΛΑΚΤΟΝΕΣ	55
1.9.7 ΑΚΕΤΑΛΕΣ	55
1.9.8 ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΦΑΙΝΟΛΕΣ	56
1.9.9 ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	57
1.9.10 ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	57
1.9.11 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ	58
1.9.12 ΤΕΡΠΕΝΙΑ	58
1.10 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΡΩΜΑΤΟΣ	59

1.10.1 ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΑΡΩΜΑΤΟΣ	60
1.10.2 ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ	60
1.10.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	61
1.10.4 ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ	62
1.10.4.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ	62
1.10.5 ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ- ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (GC-MS)	66
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1.11 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	71
1.11.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ –ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	71
1.12.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΟΙΝΟΥ ΓΙΑ ΑΠ' ΕΥΘΕΙΑΣ ΕΓΧΥΣΗ (DIRECT INJECTION)	71
1.12.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΤΗ	72
1.12.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕΣΩ ΡΗΤΙΝΗΣ ΧΑΔ-4- ΜΕΘΟΔΟΣ FERREIRA	73
1.13 ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΟΥ ΤΩΝ ΠΗΤΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (GC-MS)	75
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
1.14 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ	80
1.14.1 ΜΑΝΔΗΛΑΡΙΑ	91
1.14.2 ΑΣΥΡΤΙΚΟ	97
1.14.3 ΑΘΗΡΙ	101
1.14.4 ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ	105
1.14.5 ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ	109
1.14.6 ΟΙΝΟΙ ΚΡΗΤΗΣ	114
1.14.6.1 ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ ΚΡΗΤΗΣ	114
1.14.6.2 ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ ΣΗΤΕΙΑΣ	118
1.14.7 ΟΙΝΟΙ ΤΙΡΝΑΒΟΥ	122
1.14.8 GRENACHE ROUGE ή GRENACHE ROSE	130
1.14.9 ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟΙ ΟΙΝΟΙ	133
1.15 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	140
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
1.16 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	143
1.16.1 ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	143
1.16.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
1.16.3 ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ ΤΟΥ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- ΜΕΛΕΤΗ ΠΗΤΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	155
2.1.1 ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ	155

2.2.1 ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΑ ΠΟΤΑ ΚΑΙ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ- ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ	155
2.2.2 ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ	156
2.2.2.1 ΓΕΝΙΚΑ	156
2.2.2.2 ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ ΣΤΑΦΥΛΗΣ- ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ	157
2.3 ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ	158
2.3.1. Η ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ	158
2.3.2 ΚΡΙΣΙΜΑ ΣΗΜΕΙΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ	160
2.3.3 ΔΙΑΦΟΡΑ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΚΑΙ ΞΕΝΑ	161
2.4 <i>Foeniculum vulgare</i>	162
2.4.1 ΠΕΡΙ ΜΑΡΑΘΟΥ (<i>Foeniculum vulgare</i>)	162
2.4.2 ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ <i>Foeniculum vulgare</i>	163
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	167
2.5.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ –ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	167
2.5.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΠΗΤΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΑ	167
2.5.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ 1	167
2.5.2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ 2	168
2.5.2.3 ΜΕΘΟΔΟΣ 3	168
2.5.2.4 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕΣΩ ΡΗΤΙΝΗΣ ΧΑΔ-4- ΜΕΘΟΔΟΣ FERREIRA	169
2.5.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΠΗΤΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΑ	169
2.5.4 ΥΔΡΟΑΠΟΣΤΑΞΗ ΣΠΟΡΩΝ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ <i>Foeniculum vulgare</i>	169
2.6 ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΟΥ ΤΩΝ ΠΗΤΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΙΘΕΡΙΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ- ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (GC-MS)	170
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
2.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	175
2.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	184
2.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	189
2.9.1 ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	189
2.9.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	191
2.9.3 ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ ΤΟΥ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ	191
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- ΦΥΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ 2 ΕΙΔΩΝ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ <i>Sideritis</i>	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
3.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	197
3.1.2 ΓΕΝΙΚΑ	197
3.2 ΔΡΟΓΟΒΟΤΑΝΙΚΗ	201
3.2.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ <i>Sideritis euboica</i>	201
3.2.2 ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ <i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>clandestina</i>	202

3.2.3 ΓΕΝΙΚΑ ΒΟΤΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ <i>Labiatae</i> ΚΑΙ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ <i>Sideritis</i> spp.	203
3.2.4 ΒΟΤΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ <i>Sideritis euboea</i>	206
3.2.5 ΒΟΤΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ <i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>clandestina</i>	208
3.3 ΔΡΟΓΟΧΗΜΕΙΑ	210
3.3.1 ΤΕΡΠΕΝΟΕΙΔΗ	210
3.3.1.1 ΙΡΙΔΟΕΙΔΗ	211
3.3.1.1.1 ΓΕΝΙΚΑ	211
3.3.1.1.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ	213
3.3.1.1.3 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ	214
3.3.1.1.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ	217
3.3.1.1.5 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ <i>Lamiaceae</i> ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ <i>Sideritis</i>	218
3.3.1.2 ΚΑΟΥΡΑΝΙΑ	221
3.3.1.2.1 ΓΕΝΙΚΑ	221
3.3.1.2.2 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ	222
3.3.1.2.3 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ <i>Lamiaceae</i> ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ <i>Sideritis</i>	223
3.3.2 ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ	227
3.3.2.1 ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ	228
3.3.2.1.1 ΓΕΝΙΚΑ	228
3.3.2.1.2 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ	229
3.3.2.1.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ	231
3.3.2.1.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ	233
3.3.2.1.5 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ <i>Lamiaceae</i> ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ <i>Sideritis</i>	236
3.3.2.2 ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΟΞΕΑ	240
3.3.2.2.1 ΓΕΝΙΚΑ	240
3.3.2.2.2 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ	240
3.3.2.2.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ	240
3.3.2.2.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ	242
3.3.2.2.4 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ <i>Lamiaceae</i> ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ <i>Sideritis</i>	244
3.3.3 ΦΑΙΝΥΛΛΑΙΘΑΝΟΪΔΙΚΟΙ ΓΛΥΚΟΣΙΔΕΣ	244
3.3.3.1 ΓΕΝΙΚΑ	244
3.3.3.2 ΔΟΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	245
3.3.3.3 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ	246
3.3.3.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ	247
3.3.3.5 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ	248
3.3.3.6 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ <i>Lamiaceae</i> ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ <i>Sideritis</i>	252
3.3.4 ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	253
3.3.4.1 ΓΕΝΙΚΑ	253

3.3.4.2 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ	254
3.3.4.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ	254
3.3.4.4 ΘΕΡΑΠΕΥΤΙΚΕΣ, ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ	255
3.3.4.5 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ Lamiaceae ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ <i>Sideritis</i>	256
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	259
3.4.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ-ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	259
3.4.1.1 ΞΗΡΑΝΣΗ	260
3.4.1.1.1 ΞΗΡΑΝΤΗΡΙΑ ΔΙΑ ΨΥΞΗΣ (freeze dryers) Ή ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΛΥΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗΣ	260
3.4.1.1.2 ΞΗΡΑΝΤΗΡΙΑ ΔΙΑ ΨΕΚΑΣΜΟΥ (Spray dryers)	261
3.4.1.1.3 ΞΗΡΑΝΣΗ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΞΗΡΑΝΤΗΡΙΩΝ ΔΙΑ ΨΕΚΑΣΜΟΥ (SPRAY DRYERS)	265
3.4.1.2 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ	266
3.4.1.3 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΜΕ ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΗΣΗ	267
3.4.1.3.1 ΓΕΝΙΚΑ	267
3.4.1.3.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	269
3.4.1.3.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	271
3.4.1.4 ΑΠΟΔΟΣΗ ΔΟΜΗΣ ΟΥΣΙΩΝ	275
3.4.2 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	277
3.4.2.1 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ (<i>Sideritis euboica</i>)	277
3.4.2.1.1 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΑΤΟΑΛΚΟΟΛΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ	278
3.4.2.2 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ (<i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>clandestina</i>)	287
3.4.2.2.1 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ	287
3.4.2.2.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΟΛΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ	303
3.4.2.2.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ	308
3.4.2.3.1 ΥΔΡΟΑΠΟΣΤΑΞΗ ΤΑΞΙΑΝΘΙΩΝ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ <i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>clandestina</i>	309
3.4.2.3.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΑΙΘΕΡΙΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ- ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (GC-MS)	309
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
3.5 ΦΥΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΕΙΔΩΝ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ <i>Sideritis</i>	313
3.5.1.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΤΟΥ <i>Sideritis euboica</i>	313
3.5.1.2 ΦΥΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ <i>Sideritis euboica</i>	314

3.5.2 ΦΥΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ <i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>clandestina</i>	315
3.6 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΩΝ ΑΠΟΜΟΝΩΘΕΝΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΦΥΤΟ <i>Sideritis euboica</i>	316
3.7.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΩΝ ΑΠΟΜΟΝΩΘΕΝΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΟΛΙΚΟ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ <i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>clandestina</i>	336
3.7.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΩΝ ΑΠΟΜΟΝΩΘΕΝΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΜΕΘΑΝΟΛΙΚΟ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ <i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>clandestina</i>	349
3.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	358
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
3.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	360
3.9.1 ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	360
3.9.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	379
3.9.3 ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ ΤΟΥ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ	379
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4- ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΟΙΝΟΥ	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	385
4.1.1 ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ	385
4.2 ΟΙΝΟΣ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ	386
4.3 ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΙ – ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΟΙ- ΙΑΤΡΙΚΟΙ ΟΙΝΟΙ (<i>Vina Medicata</i>)	387
4.3.1 ΓΕΝΙΚΑ	387
4.3.2 ΙΑΤΡΙΚΟΙ ΟΙΝΟΙ ΑΠΟ ΦΥΤΑ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ <i>Sideritis</i>	391
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	397
4.4.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΤΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΦΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	397
4.4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΟΙΝΟΥ	399
4.4.2.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	399
4.4.2.2 ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΟΙΝΟΥ ΜΕ ΤΑΞΙΑΝΘΙΕΣ ΔΡΟΓΗΣ	400
4.4.2.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΟΙΝΟΥ	401
4.4.3 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΣΕ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟ ΟΙΝΟ	404
4.4.3.1 ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΟΙΝΟΥ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ	404
4.4.4 ΜΕΛΕΤΗ ΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΟΙΝΩΝ	406
4.4.4.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΩΝ	406
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
4.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	411
4.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	424
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
4.7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	427

4.7.1 ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	427
4.7.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	427
4.7.3 ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ ΤΟΥ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ	427
5. ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	429
6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	431
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α (ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1)	
6.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ	432
6.1.1 ΜΥΘΟΛΟΓΙΑ	432
6.2 ΟΙΝΟΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΙΑ	432
6.2.1 ΧΡΙΣΤΙΑΝΙΣΜΟΣ	433
6.2.2 ΜΟΥΣΟΥΛΜΑΝΙΣΜΟΣ	433
6.3 ΟΙΝΟΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΕΣ	434
6.3.1 ΓΕΝΙΚΑ	434
6.3.2 ΠΟΙΗΣΗ	435
6.3.3 ΑΡΧΑΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΑΓΓΕΙΑ ΟΙΝΟΥ	436

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Το μεγάλο ενδιαφέρον που παρουσιάζει ο κόσμος του οίνου δεν ξεκινά στις μέρες μας. Από πολύ παλιά ήδη αποτέλεσε πεδίο πολυποίκιλων δραστηριοτήτων. Στην Αρχαία Ελλάδα έτσι, ο οίνος αποτελούσε εκτός από συνοδευτικό των συμποσίων, προϊόν εξαγωγών και εμπορίου, παράδειγμα και αντικείμενο στην οποιαδήποτε μορφή τέχνης, ένα χρήσιμο μέσο πρόληψης και θεραπείας για τους γιατρούς της εποχής. Τον αποκαλούσαν μάλιστα ιατρικό οίνο (*Vino Medicata*).

Τα σπουδαιότερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των οίνων είναι δύο, το περιεχόμενο των πτητικών συστατικών τους και οι θεραπευτικές τους ιδιότητες.

Τα πτητικά συστατικά των οίνων συνεισφέρουν, κατά ένα σημαντικό ποσοστό, στο βαθμό αποδοχής των οίνων από τους καταναλωτές, εφόσον συνδέονται με τις οργανοληπτικές τους ιδιότητες. Με άλλα λόγια, η ευφορία που πηγάζει από την κατανάλωση ενός ποτηριού οίνου οφείλεται στην αλληλεπίδραση της οσμής και της συνολικής αίσθησης της γεύσης του προϊόντος των σταφυλιών.

Η μελέτη επομένως των πτητικών συστατικών των οίνων αλλά και αποσταγμάτων (τσίπουρων), που αποτελούν με τη σειρά τους προϊόντα των στέμφυλων, θεωρείται απαραίτητη για τη γνώση του αρωματικού τους προφίλ. Επιδιώχθηκε έτσι η καταγραφή του προφίλ των οίνων και αποσταγμάτων που προέρχονται από ελληνικές ποικιλίες, εργασία που δεν έχει πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές τεχνικές ανάκτησης και μελέτης των πτητικών συστατικών και επιλέχθηκαν οι καταλληλότερες μέθοδοι.

Όσον αφορά στις θεραπευτικές ιδιότητες των οίνων, ο ιατρικός ή βιολειτουργικός οίνος της αρχαιότητας εμπεριείχε συνήθως ένα μίγμα βοτάνων και η χορήγησή του γινόταν ανάλογα με την πάθηση του ασθενούς και σύμφωνα με τις οδηγίες του γιατρού της εποχής.

Η σύγχρονη επιστήμη στρέφει το βλέμμα στην αρχαιότητα και συμβουλεύεται τη *de Materia Medica* του Διοσκορίδη (1 από τους 5 τόμους του συγγράμματος ήταν αφιερωμένος στους οίνους). Η τάση να αξιοποιηθεί το *φαρμακείο* της φύσης και οι συνταγές της παραδοσιακής θεραπευτικής μας οδήγησε στην ανεύρεση του κατάλληλου φυτικού υλικού και το ενδιαφέρον για έναν αναγεννημένο βιολειτουργικό οίνο αναζωπυρώθηκε.

Έτσι, στο στόχαστρο μπήκαν δυο ελληνικά ενδημικά είδη, το *Sideritis euboica* και το *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*, που παρουσιάζουν εξαιρετικό

βοτανικό και φυτοχημικό ενδιαφέρον. Τα είδη αυτά ανήκουν στο γένος *Sideritis* spp., (τσάι του βουνού), που χρησιμοποιείται επί σειρά ετών στη λαϊκή θεραπευτική και ιδιαίτερα για την αντιμετώπιση των συμπτωμάτων του κοινού κρυολογήματος. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, τα δύο προαναφερόμενα είδη δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς στο παρελθόν, ενώ από διάφορα είδη του γένους έχουν απομονωθεί σημαντικά βιοενεργά μόρια. Επομένως, η φυτοχημική μελέτη των δύο φυτών αποτέλεσε στόχο μας και στραφήκαμε στην απομόνωση των βιοδραστικών συστατικών τους και στην ταυτοποίησή τους.

Το αμέσως επόμενο στάδιο, για την παραγωγή του βιολειτουργικού οίνου, ήταν η ανεύρεση του κατάλληλου εκχυλιστικού σώματος, του οίνου. Η επιλογή των οίνων έγινε λαμβάνοντας υπόψη πολλά κριτήρια όπως, τις βιβλιογραφικές πηγές (Διοσκορίδης), το υψηλό ποσοστό σακχάρων και αλκοολικού τίτλου, την τάση να χρησιμοποιηθούν ελληνικοί οίνοι Ο.Π.Α.Π. Οι οίνοι που επιλέχθηκαν ήταν η Μαυροδάφνη Πατρών και το Μοσχάτο Σάμου.

Το προϊόν του συνδυασμού των γεύσεων, μεταξύ οίνου και φυτικού υλικού, έδωσε ένα *μυρωδάτο οίνο* του οποίου το αρωματικό προφίλ μελετήθηκε στη συνέχεια με μεθόδους που είχαν χρησιμοποιηθεί στους οίνους και τα αποστάγματα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε μελέτη των πτητικών συστατικών που προέρχονται από ελληνικές ποικιλίες. Για την ανάκτηση των πτητικών αξιολογήθηκαν διάφορες τεχνικές, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται η υγρή- υγρή εκχύλιση και η εκχύλιση μέσω προσροφητικής ρητίνης XAD-4, η οποία τελικά και επιλέχθηκε. Στη συνέχεια ο διαχωρισμός και η ταυτοποίηση των συστατικών έγινε με την τεχνική της Αέριας Χρωματογραφίας με Φασματομετρία Μαζών (GC-MS).

Για τις ελληνικές ποικιλίες που εξετάστηκαν έγινε καταγραφή του προφίλ των πτητικών τους και μια πρώτη προσπάθεια εντοπισμού ομοιοτήτων και διαφορών μεταξύ των ερυθρών ποικιλιών της ίδιας γεωγραφικής περιοχής. Επιπλέον, έγινε και μια απόπειρα σύγκρισης της ίδιας ερυθρής ποικιλίας που προέρχεται από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές. Ανάλογα αξιολογήθηκαν και οι λευκές ποικιλίες. Εκτός από τις ελληνικές ποικιλίες οίνων μελετήθηκαν αποστάγματα, τσίπουρα, που προέρχονταν από την ποικιλία Μοσχάτο Αμβούργου.

Ένα άλλο πεδίο έρευνας της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η φυτοχημική μελέτη δύο ενδημικών φυτών, του *Sideritis euboica* και του *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*, γνωστών στην Ελλάδα ως τσάι του βουνού. Πρόκειται για δύο φυτά της ελληνικής χλωρίδας που δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς και είναι άμεσα συνυφασμένα με την αντιμετώπιση του κοινού κρυολογήματος.

Όσον αφορά στο *Sideritis euboica*, απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν εννέα (9) φυσικά προϊόντα (υδατοαλκοολικό εκχύλισμα). Αξίζει να σημειωθεί ότι δύο (2) από αυτά, το κορχοριφατικό και το βανιλλικό οξύ, δεν έχουν απομονωθεί ξανά από το γένος *Sideritis*. Αντίστοιχα, από το *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* απομονώθηκαν επτά (7) φυσικά προϊόντα (διχλωρομεθανολικό εκχύλισμα), ένα (1) από τα οποία, η 9-δεκαοκτενόλη-1, δεν έχει απομονωθεί άλλη φορά από το γένος και έξι (6) φυσικά προϊόντα (μεθανολικό εκχύλισμα), ένα (1) από τα οποία, το γενιποσιδικό οξύ, δεν έχει απομονωθεί άλλη φορά από το γένος.

Απώτερος σκοπός της μελέτης όμως ήταν η παραγωγή βιολειτουργικού οίνου (ή ιατρικού οίνου), γνωστού από την αρχαιότητα για τις θεραπευτικές του ιδιότητες. Πρόκειται για μία πληθώρα θεραπευτικών πομάτων που προέρχονται από συνδυασμούς οίνων και βοτάνων.

Από τις βιβλιογραφικές αναφορές (Διοσκορίδης- *Περί Ιατρικής Ύλης*) τα δύο φυτά συγκέντρωσαν το ερευνητικό ενδιαφέρον μας και προσανατολιστήκαμε στο *χαιμαπιτύνο οίνο* (βιολειτουργικός οίνος που προέρχεται από την εκχύλιση φυτών του γένους *Sideritis* σε οίνο).

Εκτός όμως από το φυτικό υλικό σημαντικό ρόλο διαδραματίζει το εκχυλιστικό σώμα, ο οίνος. Για την παραγωγή βιολειτουργικού οίνου επιλέχθηκαν δύο ελληνικοί οίνοι Ο.Π.Α.Π. με υψηλό ποσοστό σακχάρων και αλκοολικού τίτλου, η Μαυροδάφνη Πατρών και το Μοσχάτο Σάμου.

Οι βιολειτουργικοί οίνοι μελετήθηκαν ως προς το προφίλ των πτητικών τους συστατικών, όπως ακριβώς και οι ελληνικοί οίνοι. Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η παρατήρηση ότι στους ιατρικούς αυτούς οίνους εκχυλίζονται ουσίες όπως η θυμόλη και η καρβακρόλη που παρουσιάζουν σημαντικές αντιμικροβιακές ιδιότητες.

ABSTRACT

One of the aims of the present thesis was the analysis of the volatile components in wines produced from greek monovarietal cultivars. Several techniques were studied for the extraction of volatiles, included liquid-liquid extraction and adsorption into XAD-4 resin. After preliminary experimentation, the latter was chosen for further sample analysis. The separation and identification of the compounds was carried out with Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC/MS).

Screening of the flavour profile and subsequently, differentiation of the red wines originating from the same geographical region was attempted. Furthermore, comparison among the same red varieties, cultivated in different areas, was accomplished. White wines were examined in a similar manner. In addition to the wines, the volatile composition of greek distillates (tsipouro) from a Muscat-type variety (Hamburg) was also studied.

Another research field of the present thesis was the phytochemical investigation of two endemic plants, namely *Sideritis euboea* and *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*, widely known in Greece as *mountain tea*. These plants are not thoroughly studied, even though they have been used traditionally for the treatment of the flu.

As regards *S. euboea*, nine (9) chemical compounds were isolated and identified from the hydro-alcoholic extract, two of which, corchorifatty and vanillic acid, have never been found before in the genus *Sideritis*. Similarly, seven (7) chemical compounds were isolated and identified from the dichloromethane extract and six (6) from the methanolic extract of *S. clandestina* subsp. *clandestina*. 9-Decaocten-1-ol, found in the dichloromethane extract, and geniposidic acid, found in methanolic extract, have never been reported previously as constituents of the genus *Sideritis*.

Finally, as it is generally known from available literature (Dioskorides-De materia Medica), people used to add various herbs in wine in order to prepare a product, called *medicinal wine (poma)*, which was characterized by therapeutic properties.

According to that old remedy, we combined the extract of *Sideritis* with two greek sweet wines (Mavrodafni of Patras and Muscat of Samos) separately, for the production of *medicinal wines*. Their aroma profile was examined as previously stated, and it was found that several plant constituents, not present in untreated wine, had been extracted into it. It is noteworthy that some of these compounds, such as thymol and carvacrol, are characterized by their antimicrobial properties.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο
ΜΕΛΕΤΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ
ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΟΙΝΩΝ



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.1 ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ

Άμπελος, αμπελουργία, οινοποίηση και οίνος.

Παλιές γραφές και απεικονίσεις επιβεβαιώνουν ότι το κρασί συνοδεύει τον άνθρωπο από τότε που αυτός έπαψε να ζει νομαδικά και άρχισε να καλλιεργεί τη γη. Κανείς δεν μπορεί να ισχυριστεί με βεβαιότητα ποιος είναι ο τόπος καταγωγής της αμπέλου. Ορισμένοι ισχυρίζονται ότι πρωτοεμφανίστηκε στη Δυτική Ασία.

Πριν από την εποχή των μεγάλων παγετώνων υπήρχαν αμπέλια ακόμα και στις πολικές περιοχές. Μετά τους παγετώνες, η άμπελος περιορίστηκε σε περιοχές με ευνοϊκότερο κλίμα: περιοχή Καυκάσου και Μεσοποταμίας, όπου γεννήθηκε το είδος Άμπελος η οινοφόρος (*Vitis vinifera*, υποείδος *caucasica*). Σύμφωνα με ορισμένους ερευνητές η αμπελουργία ξεκίνησε από την Ανατολή γύρω στο 5000 π.Χ., ενώ στη Ελλάδα εμφανίστηκε το 4000 π.Χ. .

Από τους πρώτους γνωστούς άμπελο-καλλιεργητές θεωρούνται οι Άρειοι (πρόγονοι των Ινδών που ζούσαν στην περιοχή Καυκάσου-Κασπίας), οι αρχαίοι Πέρσες, οι Σημιτικοί λαοί και οι Ασύριοι. Κατόπιν η τέχνη της αμπελουργίας και οινοποιίας πέρασε στους Αιγυπτίους, τους λαούς της Παλαιστίνης-Φοινίκης και τους κατοίκους της Μικρασίας και του Ελλαδικού χώρου. Την ίδια εποχή πάντως το κρασί αναφέρεται και στην αρχαία Κίνα.

Οι Έλληνες, οι οποίοι διέπρεψαν στην οινοποιία, μονοπωλώντας σχεδόν την αγορά για αιώνες, γνώρισαν τον οίνο πιθανότατα πριν το 1700 π.Χ. Δεν έχει διευκρινιστεί από πού διδάχθηκαν την οινοποίηση: Σύμφωνα με μια θεωρία, έμαθαν τον οίνο από τους ανατολικούς λαούς (Φοίνικες ή/ και Αιγυπτίους), με τους οποίους τόσο οι Μυκηναίοι, όσο και οι προγενέστεροι- μη ελληνικής καταγωγής- Κυκλαδίτες και Μινωίτες- είχαν ανεπτυγμένες εμπορικές σχέσεις.

Η χρήση του οίνου στην καθημερινή διατροφή εξελίχθηκε σε επιστήμη στην αρχαία Ελλάδα και συνόδευε κάθε θρησκευτική, κοινωνική και πολιτιστική εκδήλωση. Η πόση ανέρωτου οίνου, «*άκρατου*» θεωρείτο βαρβαρότητα και συνηθιζόταν μόνο από αρρώστους ή κατά τη διάρκεια ταξιδιών ως τονωτικό-δυναμωτικό, περιστάσεις στις οποίες ήταν επίσης διαδεδομένη η κατανάλωση οίνου με μέλι. Συχνά αρωμάτιζαν τον οίνο τους με διάφορα μυρωδικά. Η προσθήκη απίνθου στον οίνο (δηλ. η παρασκευή βερμούτ) ήταν γνωστή μέθοδος, αποδίδεται μάλιστα στον Ιπποκράτη, και το βερμούτ της εποχής ονομαζόταν και «*Ιπποκράτειος Οίνος*», καθώς και η προσθήκη ρητίνης που γινόταν όχι μόνο χάριν της ιδιάζουσας

γεύσης, αλλά και της συντήρησης. Συχνά πρόσθεταν και άλλα μπαχαρικά, όπως π.χ. θυμάρι, μέντα, γλυκάνισο, πιπέρι ή σμύρνα κ.α. Εκτός από τη χρήση του για τέρψη των ανθρώπων, το κρασί χρησιμοποιούνταν και ως φαρμακευτική ουσία. Σ' αυτήν την παλιά συνήθεια βασίζεται και το 4^ο Κεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής, η παραγωγή του βιολειτουργικού οίνου.

Οι Ρωμαίοι, λάτρεις του κρασιού, γνώρισαν τον οίνο από τους Ετρούσκους και τους Έλληνες αποίκους μετά την κατάκτησή τους. Η αμπελουργία αλλά και η οινοποίηση βασίζονταν σε ελληνικές μεθόδους, με μικρές παραλλαγές. Σιγά-σιγά η ρωμαϊκή οινοποιία κατέλαβε την πρώτη θέση στην ευρωπαϊκή αγορά και οι Ρωμαίοι κυριάρχησαν στο χώρο του κρασιού για 2-3 αιώνες. Αξίζει να σημειωθεί ότι και οι Ρωμαίοι, όπως οι Έλληνες αρχικά, έγραφαν πάνω στα αγγεία του κρασιού όσα ήταν απαραίτητα, τόσο για διευκόλυνση της φορολογίας όσο και για λόγους ανταγωνισμού (χρονιά εσοδείας, χρώμα, ονόματα εμφιαλωτή και αμπελοπαραγωγού). Μετά την κατάρρευση της Ρώμης και τις μεταναστεύσεις των λαών η αμπελουργία βρέθηκε σε μια περίοδο οπισθοδρόμησης. Οι κληρικοί και μοναχοί ήταν σε πολλές περιπτώσεις αυτοί που συνετέλεσαν στη διατήρηση της οινοποιητικής παράδοσης των τέως Ρωμαϊκών κτήσεων, όπως η Γαλλία, η Ισπανία και η Γερμανία.

Κατά τη βυζαντινή περίοδο, η εκκλησία διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της οινοποιίας. Λόγω της μεγάλης της περιουσίας, μπορούσε να κατασκευάζει σύγχρονα οινοποιεία, βελτιώνοντας διαρκώς την ποιότητα του οίνου. Ο πιο φημισμένος οίνος εκείνη την εποχή, ήταν της Μαλβαζίας (η προέλευση του οίνου αυτού μοιράζεται μεταξύ της Μονεμβασιάς και των Χανίων), ο οποίος αποτέλεσε αντικείμενο πανευρωπαϊκού εμπορίου. Μεταξύ των πραγμάτων που άλλαξαν ήταν και η συνήθεια της ανάμειξης του οίνου με νερό, που εγκαταλείφθηκε οριστικά. Σ' αυτήν την περίοδο εμφανίστηκαν ειδικά καταστήματα πώλησης οίνου: τα οινοπωλεία ή ταβερνεΐα ή κρασοπουλειΐα ή καπηλειΐα. Κάπηλοι ήταν οι καταστηματάρχες.

Στην περίοδο της τουρκοκρατίας η ελληνική αμπελουργία δεν περιορίστηκε ιδιαίτερα εφόσον αποτελούσε μια σοβαρή πηγή φόρων και «δοσμάτων». Και εδώ σχετικά ευνοημένα βρέθηκαν τα μοναστηριακά κτήματα, αλλά και οι νησιώτικες περιοχές, επειδή σ' αυτά η περίοδος της τουρκικής κυριαρχίας ήταν συντομότερη και η επιβολή φόρων λιγότερο πιεστική. Στα τέλη της Οθωμανικής αυτοκρατορίας η ελληνική αμπελουργία υπέστη σχεδόν ολοκληρωτική καταστροφή. Γρήγορα όμως, οι καλλιεργούμενες εκτάσεις αποκαταστάθηκαν και μάλιστα αυξήθηκαν.

Μεγάλο μέρος αυτών όμως, κυρίως στην Πελοπόννησο, φυτεύτηκε πλέον όχι με άμπελο για οινοποίηση, αλλά με σταφιδάμπελο: η κορινθιακή σταφίδα ήταν το κύριο εξαγωγικό προϊόν και στύλος της εθνικής οικονομίας του νεοσύστατου κράτους, με ανοδικές τάσεις μέχρι και το τέλος του 19^{ου} αιώνα. Σε αυτές και τις επόμενες δεκαετίες η αμπελουργία συνολικά αναπτύχθηκε και οι αντίστοιχες εκτάσεις στην ελληνική επικράτεια αυξήθηκαν, ειδικά με τις προσαρτήσεις της Θεσσαλίας, της Μακεδονίας και της Κρήτης. Μέχρι τα μέσα όμως του 20^{ου} αιώνα είχε επέλθει ξανά σημαντική πτώση οφειλόμενη στην επιδημία φυλλοξήρας που έπληξε τη Μακεδονία, αλλά και στις πολυτάραχες ιστορικές συγκυρίες. Σημαντικό πάντως για την ελληνική οινοποιία, από την επανάσταση του 1821 και έπειτα, είναι ότι στην περίοδο αυτή μπήκαν οι βάσεις της ελληνικής οινολογίας και της - επιστημονικού πλέον επιπέδου - παραγωγής οίνου ελεγχόμενης και υψηλής ποιότητας, που ξέφυγε από τα δεδομένα του πατροπαράδοτου σπιτικού οίνου (96, 103, 104, 105).

1.1.2 ΕΤΥΜΟΛΟΓΙΑ

Η λέξη *οίνος* είναι γλωσσικό γέννημα του αρχαϊκού *Foίνος*-προφέρεται *βοίνος*- από το οποίο προέκυψαν όλες οι ξενικές λέξεις (*vino* ιταλικά, *vinho* ισπανικά και πορτογαλικά, *vin* γαλλικά, *wein* γερμανικά, *wine* αγγλικά, *winj* ολλανδικά κ.ά.).

Η λέξη «*κρασί*» προέρχεται από τη λέξη *κράσις*= *ανάμειξη*, που με τη σειρά της είναι παράγωγο του ελληνικού θέματος *κρά* -ινδοευρωπαϊκό θέμα *ker-* (σύμφωνα με το ρήμα *κεράννομι*= *αναμειγνύω* και το ουσιαστικό *κρατήρ*= *σκεύος ανάμειξης*). Η ετυμολογία της λέξης αντανακλά τη συνήθεια των αρχαίων Ελλήνων να πίνουν το κρασί τους ανακατεμένο με νερό. Οι πρόγονοί μας έπιναν το κρασί τους με διάφορους τρόπους. Γενικός κανόνας ήταν η ανάμειξη του κρασιού με νερό (σε αναλογία συνήθως 1:3, οίνος/ νερό) ή μέλι.

Η λέξη *μούστος* είναι κατάλοιπο της ρωμαιοκρατίας που έφτασε μέχρι εμάς μέσω Βυζαντίου από παραφθορά του ρωμαϊκού *mustum*, το οποίο επέζησε στις λατινογενείς γλώσσες (*mosto* ιταλικά, *mout* γαλλικά, *must* αγγλικά, *most* γερμανικά κ.ά.).

1.2 ΟΙΝΟΣ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία:

οίνος καλείται το ποτό που προέρχεται αποκλειστικά από ολική ή μερική αλκοολική ζύμωση νωπών σταφυλών ή γλεύκους εκ νωπών σταφυλών (Νόμος 396/76 ΦΕΚ 198/Α/31-7-1976).

Ο ίδιος ορισμός με κάποιες διευκρινήσεις δίνεται στην νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης: *Οίνος* ή *κρασί* καλείται το προϊόν που παράγεται αποκλειστικά με αλκοολική ζύμωση, ολική ή μερική, νωπών σταφυλιών, σπασμένων ή όχι, ή γλεύκους σταφυλιών (Κανονισμός (Ε.Ο.Κ.) 822/87, Παράρτημα Ι. Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L 84/27-3-1987)

Από αυτές τις νομοθεσίες, την εθνική και την ευρωπαϊκή, δίνονται επίσης οι ορισμοί των *νωπών σταφυλιών* και του *γλεύκους σταφυλιών*. Οι κοινοτικοί ορισμοί έχουν ως εξής:

Νωπά σταφύλια: ο καρπός της αμπέλου που χρησιμοποιείται στην οινοποίηση, ώριμος ή έστω ελαφρά ηλιασμένος, που μπορεί να σπαστεί με τα συνήθη μέσα του οινοποιείου και να υποστεί μόνος του αλκοολική ζύμωση.

Γλεύκος ή μούστος σταφυλιών: το υγρό προϊόν που λαμβάνεται φυσικώς ή με φυσικές επεξεργασίες από νωπά σταφύλια. Το γλεύκος μετά την παραλαβή του από τις σταφυλές αποτελεί ένα υγρό θόλο, η πυκνότητα του οποίου κυμαίνεται μεταξύ 1,050 έως 1,130 ή πολλές φορές και περισσότερο.

Αλκοολικός τίτλος κατ' όγκο: Αλκοολικός τίτλος κατ' όγκο ενός οινικού προϊόντος καλείται ο αριθμός των λίτρων άνυδρης αιθυλικής αλκοόλης που περιέχεται σε 100 λίτρα του προϊόντος αυτού, όταν οι δύο όγκοι ογκομετρούνται σε θερμοκρασία 20 °C. Πρόκειται για το μέγεθος εκείνο που παλαιότερα καλούνταν αλκοολικός βαθμός. Έτσι, ένας οίνος που είχε π.χ 12 ° αλκοολικούς βαθμούς, σήμερα λέμε ότι έχει αλκοολικό τίτλο 12 % vol.

1.3 Η ΑΜΠΕΛΟΣ

1.3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η άμπελος (*Vitis vinifera*) ανήκει στην οικογένεια των Αμπελίδων (Ampelidae, Vitaceae ή Ampelidaceae) και η συστηματική κατάταξή της έχει ως εξής:

Βασίλειο (Regnum):	Plantae
Άθροισμα (Divisio):	Magnoliophyta
Κλάση (Classis):	Rosidae
Υποκλάση (Subclassis):	Dicotyledones
Τάξη (Ordo):	Rhamnales
Οικογένεια (Familia):	Vitaceae
Γένος (Genera):	<i>Vitis</i>
Είδος (Species):	<i>V. vinifera</i>

Ο αριθμός των ειδών του γένους *Vitis* κυμαίνεται γύρω στα πενήντα. Από τα είδη αυτά, 35 ανήκουν στα «βορειοαμερικανικά» αμπέλια, 15 στα είδη της Ανατολικής Ασίας κι ένα είδος, αυτό με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, το *vinifera*, στην Ευρώπη. Το είδος *Vitis vinifera*, η *άμπελος η οиноφόρος*, είναι η ονομαζόμενη, *Ευρωπαϊκή Άμπελος*. Το σύνολο σχεδόν των καλλιεργούμενων ποικιλιών αμπέλου ανήκουν στο είδος αυτό. Η Άμπελος η οиноφόρος, περιλαμβάνει περίπου 6.000 ποικιλίες, η ταξινόμηση των οποίων είναι πολύ δύσκολη.

Ανάλογα με τον προορισμό της κάθε ποικιλίας αυτές διακρίνονται σε:

- Ποικιλίες για οινοποίηση
- Ποικιλίες για επιτραπέζια χρήση
- Ποικιλίες για σταφιδοποιία
- Ποικιλίες που χρησιμοποιούνται ως υποκείμενα της ευρωπαϊκής αμπέλου για την αντιμετώπιση της φυλλοξήρας (88).

Η σταφυλή, το σταφύλι, ταξικαρπία ή βότρυς (κ. τσαμπί), αποτελείται από το βόστρυχο και τις ράγες. Ο βόστρυχος, ο σκελετός της σταφυλής, κοινώς το κοτσάνι, είναι ένας κεντρικός άξονα που διακλαδίζεται σε άξονες δεύτερης και τρίτης τάξης στην άκρη των οποίων υπάρχουν ποδίσκοι, πάνω στους οποίους στηρίζονται οι ράγες. Το μέγεθος και το σχήμα των σταφυλιών διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία.

Η οικογένεια *Vitaceae* κυριαρχεί σε τροπικά έως και υποτροπικά κλίματα και περιέχει περισσότερα από 1000 είδη που εντάσσονται σε 15 με 16 γένη.

Ο τόπος καταγωγής της αμπέλου είναι πιθανόν η Ασία. Το γένος *Vitis* είναι γένος μιας θερμοκρασιακής ζώνης, εκείνης του Βορείου ημισφαιρίου. Το αμπέλι ευδοκίμει κυρίως σε κλίμα μεσογειακού τύπου. Το κατάλληλο έδαφος για το αμπέλι είναι εκείνο το οποίο περιέχει άργιλο, ασβέστιο, οξείδια του σιδήρου, πυρίτιο και είναι βαθύ (36, 88, 89, 85).

1.3.2 ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΑΜΠΕΛΟΥ

Ο ελληνικός αμπελώνας αποτελείται κυρίως από γηγενείς ποικιλίες άλλοτε αυτόριζες και άλλοτε εμβολιασμένες με αντιφυλλοξηρικά υποκείμενα. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται περίπου 300 ποικιλίες αμπέλου. Από αυτές θα αναφέρουμε τις σπουδαιότερες ελληνικές και ξένες οινοποιήσιμες ποικιλίες στη χώρα μας.

1.3.2.1 ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΑΜΠΕΛΟΥ

Οι κυριότερες ελληνικές ποικιλίες οινοποιίας και τα χαρακτηριστικά τους είναι:

Αγιωργήτικο (Μαύρο Νεμέας, Μαυρούδι)

Καλλιεργείται συνήθως στο νομό Κορινθίας. Είναι ποικιλία έγχρωμη. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται βραχύ κλάδεμα. Οι οίνοι της ποικιλίας αυτής είναι πρώτης, άριστης ποιότητας και χαρακτηρίζεται από τον πλούτο του σε τανίνες και χρωστικές.

Αθήρι

Καλλιεργείται στην Κρήτη και στις Κυκλάδες. Το φύλλο της ποικιλίας αυτής είναι μεγάλο, σχεδόν στρογγυλό, παχύ, με την κάτω επιφάνεια καλυμμένη με βαμβακώδη χνοασμό. Το σταφύλι που παράγεται είναι μεγάλου μήκους, πυκνό, ενώ η ράγα ωσειδής με μαλακή και ελαστική επιδερμίδα κίτρινου χρώματος. Η σάρκα έχει γεύση γλυκιά. Η ποικιλία αυτή είναι πρώιμη, τα δε πρέμνα διαμορφώνονται σε κύπελλο και δέχονται κλάδεμα βραχύ. Εξ' αιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας του γλεύκους σε σάκχαρα παράγεται οίνος καλής ποιότητας. Παραλλαγές του είναι το Θραψαθήρι και το Μαυραθήρι.

Ασύρτικο

Καλλιεργείται κατά κύριο λόγο στις Κυκλάδες, είναι ποικιλία λευκή και πολύ παραγωγική. Ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή, το πρέμνο (αμπέλι) μορφώνεται σε χαμηλό κύπελλο και δέχεται κλάδεμα μακρό. Η ποικιλία παρουσιάζει μεγάλες αντοχές σε περονόσπορο και ωίδιο. Σε συνδυασμό με το γλεύκος των ποικιλιών Αϊδάνι, δίνει το κρασί Νυχτέρι και Βισάντο.

Βηλιάνα

Καλλιεργείται στους νομούς Ηρακλείου και Λασιθίου. Είναι λευκή ποικιλία μεγάλης παραγωγικότητας. Μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Από το γλεύκος της ποικιλίας αυτής παράγεται ο οίνος πεζιά, Ονομασία Προέλευσης Ανωτέρας Ποιότητας.

Γουστολίδι (Αυγουστολίδι, Βουστολίδι, Βοστυλίδι)

Καλλιεργείται κυρίως στα νησιά του Ιονίου πελάγους, όπως η Ζάκυνθος, Κεφαλονιά, αλλά συναντάται και στη Δυτική Πελοπόννησο. Το φύλλο της ποικιλίας αυτής είναι μεγάλο με την άνω επιφάνεια λεία και την κάτω βαμβακώδη. Το σταφύλι της είναι μετρίου μεγέθους, ενώ η ράγα μικρή, σφαιρική με φλοιό χρυσαφί έως κίτρινο. Χαρακτηριστικό της σάρκας είναι η γλυκιά και αρωματική γεύση της. Η ποικιλία αυτή είναι πρώιμη, παραγωγική (ωριμάζει το πρώτο δεκαήμερο του Αυγούστου). Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Το γλεύκος που παράγεται είναι πλούσιο σε σάκχαρα και ο οίνος καλής ποιότητας, με χαρακτηριστικό το λαμπερό ανοιχτό χρώμα του.

Κοτσιφάλι

Καλλιεργείται ως επί το πλείστον στο νησί της Κρήτης, στους νομούς Λασιθίου, Ηρακλείου και Χανίων. Το φύλλο είναι μεγάλο, κυκλικό, με βαμβακώδη υφή στην κάτω επιφάνειά του. Το σταφύλι είναι πυκνό και οι ράγες φέρουν σάρκα μαλακή με ελαφρά υπόξινη γεύση. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Οι οίνοι που παράγονται από την ποικιλία αυτή είναι ανωτέρας ποιότητας και πολλοί από αυτούς είναι Ονομασίας Προέλευσης όπως π. χ. Πεζιά και Αρχάνες.

Λημνιό (Λημνιόνα, Καλαμπάκι)

Η ποικιλία αυτής συναντάται στη Β. Ελλάδα και συγκεκριμένα στις περιοχές των Νομών Έβρου, Ξάνθης, Ροδόπης, Καβάλας, Χαλκιδικής, στα νησιά Λήμνο, Θάσο και Μυτιλήνη καθώς και στη Θεσσαλία. Παρουσιάζει φύλλο μεγάλο σε μέγεθος, σταφύλι ακανόνιστου σχήματος με ράγα σχεδόν σφαιρική. Η σάρκα είναι γλυκιά και εύγεστη. Είναι ποικιλία κανονικής ωριμότητας, -ωριμάζει αρχές Σεπτεμβρίου- και μεγάλης παραγωγής. Οι οίνοι που προέρχονται από την ποικιλία αυτή είναι ανωτέρας ποιότητας.

Λιάτικο (Λιάτης, Μαυρολιάτης, Διμηνίτης)

Άλλη μια έγχρωμη ποικιλία αμπέλου, μεγάλης ζωηρότητας και παραγωγικότητας, που απαντάται στο νησί της Κρήτης, αλλά και στις Κυκλάδες, τα Δωδεκάνησα, τη Δ. Πελοπόννησο και τη Ζάκυνθο.. Ωριμάζει πρώιμα, δηλαδή αρχές Ιουλίου, με μικρές αποκλίσεις ανάλογα με τις κατά τόπους κλιματολογικές συνθήκες. Από το γλεύκος της ποικιλίας αυτής παράγονται οίνοι με υψηλό αλκοολικό βαθμό, χαμηλή οξύτητα και μεγάλες ποσότητες χρωστικών.

***Μανδηλαριά (**)* (Μαντηλαριά, Μαντηλάρι, Κουντούρα μαύρη, Δομπραίνα μαύρη)**

Καλλιεργείται στην περιοχή των Κυκλάδων, Δωδεκανήσου, Λασιθίου, Ηρακλείου, Ρεθύμνου. Είναι μια έγχρωμη ποικιλία μεγάλης παραγωγικότητας. Περιέχει μεγάλα ποσά τανινών και χρωστικών. Εξ' αιτίας της σύστασης αυτής χρησιμοποιείται για την ενίσχυση του χρώματος του γλεύκους άλλων ποικιλιών όπως Ασύρτικο, Αθήρι κ.ά.

Μαντηλάρι (**)

Καλλιεργείται στα νησιά των Κυκλάδων, Δωδεκανήσου, Κρήτης. Το φύλλο της ποικιλίας αυτής είναι μεγάλο και ανθεκτικό. Η ράγα είναι μεγάλη, σφαιρική, με μεγάλες ποσότητες κηρώδους ανθηρότητας στην επιφάνειά της. Η επιδερμίδα έχει χαρακτηριστικό σκούρο μπλε χρώμα. Η ποικιλία αυτή είναι παραγωγική, μέσης πρωιμότητας (αρχές Σεπτεμβρίου). Το γλεύκος που δίνει είναι πλούσιο σε σάκχαρα, έως και 22 % και σε οξύτητα έως και 5 % σε τρυγικό οξύ, ανάλογα την περιοχή. Είναι από τις πιο πλούσιες σε χρώμα ερυθρές ποικιλίες. Για το λόγο αυτό το γλεύκος της χρησιμοποιείται για την ενίσχυση του χρώματος ασθενέστερων ποικιλιών κατά την οινοποίησή τους.

(**) Ο ΝΤΑΒΙΔΗΣ (1982) παρουσιάζει τις ποικιλίες Μανδηλαριά και Μαντηλάρι σαν μία και μοναδική γεγονός που έρχεται σε διαφωνία με τους μεταγενέστερους του Ζαμπούτη (88) και Σταυρακάκης (97).

Μαυροδάφνη (Θυνιάτικο)

Καλλιεργείται στην περιοχή Πατρών και Κεφαλληνίας. Από την ποικιλία αυτή και σε συνδυασμό με τη γηγενή ποικιλία μαύρη Κορινθιακή, παράγεται ο γλυκός οίνος Μαυροδάφνη Πατρών. Ο οίνος Μαυροδάφνη ανήκει στους γλυκούς οίνους τύπου Porto.

Μοσχάτο Σάμου (Μοσχοστάφυλο, Μοσχάτο άσπρο, Μοσχούδι)

Η ποικιλία αυτή συναντάται στις περιοχές της Σάμου, Αχαΐας και στα Δωδεκάνησα. Το φύλλο είναι στρογγυλό, μετρίου μεγέθους και το σταφύλι μεγάλο, απλό και πυκνό. Η ράγα φέρει επιδερμίδα σκληρή και η σάρκα της είναι τραγανή, έντονα αρωματισμένη. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Από την ποικιλία αυτή παράγονται οίνοι σαν το ρητινίτη (κ. ρετσίνα), τα μιστέλια και ημίγλυκοι.

Μπατίκι (Τιμπί-Μπατίκι, Ντεμπατίκι, Ντεβέ Μπατίκι)

Είναι λευκή ποικιλία μικρασιατικής προέλευσης που καλλιεργείται κυρίως στην Θεσσαλία (Τίρναβος) αλλά και στην Β. Εύβοια και Δ. Μακεδονία. Μορφώνεται σε κυπελλοειδές σχήμα και δέχεται βραχύ κλάδεμα. Οι οίνοι της ποικιλίας αυτής έχουν χαρακτηριστικό άρωμα.

Ντεμπίνα

Συναντάται σε ψυχρά κυρίως κλίματα όπως αυτό των Ιωαννίνων και της γύρω περιοχής. Το φύλλο του φυτού είναι μεγάλο, κυκλικό με την κάτω επιφάνεια καλυμμένη με βαμβακώδη χνοασμό. Το σταφύλι είναι μετρίου έως μεγάλου μεγέθους και η ράγα του, κιτρινωπή με χυμώδη σάρκα. Η ποικιλία αυτή είναι όψιμη, δηλαδή η πλήρης ωρίμανση παρατηρείται το δεύτερο δεκαήμερο του Οκτωβρίου και αρκετά παραγωγική. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Παρουσιάζει ευαισθησία στις προσβολές από περονόσπορο. Από την ποικιλία αυτή παρασκευάζεται και ο γνωστός οίνος ονομασίας Προελεύσεως Ζίτσα, καθώς και άλλοι τύποι οίνων όπως αφρώδεις, ξηροί κ.ά.

Ξινόμαυρο (Μαύρο Ναούσης, Ξινόμαυρο Κοζάνης, Ξυνόγκαλτσο, Μαύρο Γουμένισσας, Ποπόλκα)

Το συναντάμε στην περιοχή του νομού Ημαθίας, του νομού Κοζάνης και την επαρχία της Νάουσας. Σποραδικά η καλλιέργεια απαντά και στη Θεσσαλία (Ραψάνη). Η ποικιλία είναι έγχρωμη. Το φυτό μορφώνεται σε χαμηλό κύπελλο και δέχεται βραχύ κλάδεμα. Τα προϊόντα οινοποίησης της ποικιλίας αυτής είναι ανωτέρας ποιότητας.

Ροδίτης (Ρογδίτης, Ροϊδίτης, Αλεπού, Ροδομούσι, Βιολεντό)

Ευδοκμεί στις περιοχές των Νομών Πάτρας, Μαγνησίας, Ηλείας, Μεσσηνίας, στην Εύβοια, στην Αγχιάλο Θεσσαλίας αλλά και σποραδικά σε όλη τη χώρα (Κυκλάδες, Β.Δ. Ελλάδα κ.λ.π.). Η ποικιλία αυτή είναι έγχρωμη και παραγωγική. Παρουσιάζει ευαισθησία στον περονόσπορο. Από την ποικιλία αυτή παράγονται λευκοί οίνοι.

Ρομπόλα (Ρομπόλα κέρνιη, Ασπρορομπόλα)

Η ποικιλία αυτή καλλιεργείται με επιτυχία στην περιοχή της Κεφαλληνίας και Ζίτσας Μετσόβου. Είναι λευκή ποικιλία μεγάλης παραγωγικότητας. Μορφώνεται σε κυπελλοειδές σχήμα και δέχεται βραχύ κλάδεμα. Το φυτό της ποικιλίας αυτής αξιοποιεί εδάφη φτωχά και ξηρά δίνοντας οίνους ανωτέρας ποιότητας. Στον πληθυσμό της ρομπόλας απαντά και παραλλαγή με ερυθρές ρόγες, η Κοκκινόρομπόλα.

Σαββατιανό (Κουντούρα άσπρη, Δουμπραίνα άσπρη, Σακέικο, Σαββαθιανό, Σταματιανό)

Η ποικιλία αυτή καλλιεργείται στις περιοχές της Αττικής, Εύβοιας, Βοιωτίας και Μαγνησίας. Είναι λευκή και παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στην ξηρασία και στις προσβολές από ασθένειες. Η παραγωγικότητα είναι μεγάλη. Το πρέμνο μορφώνεται σε χαμηλό κύπελλο και δέχεται βραχύ κλάδεμα. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή της *ρετσίνας*.

Φιλέρι

Η καλλιέργεια της ποικιλίας αυτής συνίσταται στους νομούς Ηλείας και Μεσσηνίας. Το φύλλο είναι μεγάλο, παχύ, καθώς και η ράγα. Η σάρκα είναι μαλακή με λευκό χρωματισμό.

Είναι ποικιλία παραγωγική. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ . Ωριμάζει πλήρως στα τέλη του Σεπτεμβρίου. Οι οίνοι που παράγονται από την ποικιλία αυτή έχουν χαρακτηριστική γεύση και ιδιαίτερο άρωμα.

(88, 97, 92).

1.3.2.2 ΞΕΝΕΣ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ ΟΙΝΟΠΟΙΙΑΣ

Οι σπουδαιότερες ξένες ποικιλίες οινοποιίας είναι:

Cabernet sauvignon (Petit Cabernet, Carbonet)

Είναι γαλλική έγχρωμη ποικιλία. Καλλιεργείται στις περιοχές Bordeaux και Medoc. Στη χώρα μας τη συναντάμε στους νομούς Χαλκιδικής, Κοζάνης, Αχαΐας. Η ποικιλία αυτή είναι μέτρια παραγωγική. Παρόλα αυτά, έχει την ικανότητα να αξιοποιεί φτωχά και ξηρά εδάφη. Μορφώνεται σε κύπελλο ή γραμμικό και δέχεται κλάδεμα μακρό. Το γλεύκος της ποικιλίας αυτής συμμετέχει στην παραγωγή ερυθρών οίνων Bordeaux. Ο οίνος της ποικιλίας αυτής χαρακτηρίζεται από το σώμα του, τον πλούτο σε τανίνες και το λαμπερό του χρώμα

Carignan (Plant d' Espagne, Catalan, Carinera- Ισπανία)

Η ποικιλία αυτή προέρχεται από την Ισπανία και είναι αυξημένης παραγωγικότητας. Μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Μπορεί και εκμεταλλεύεται εδάφη ξηρά και θερμά. Οι οίνοι που παράγονται από την ποικιλία αυτή, έχουν υψηλό αλκοολικό βαθμό και είναι πλούσιοι σε χρώμα και σώμα. Παραλλαγές της ποικιλίας αυτής είναι οι *Carignan blanc* και *Carignan gris*.

Chardonnay (Pinot blanc, Pinot Chardonnay, Beaunois, Epinette blanche, Auxarrois blanche)

Είναι γαλλική ποικιλία. Στην Ελλάδα καλλιεργείται στις περιοχές Αχαΐας, Αρκαδίας, Γρεβενών, Κοζάνης. Η παραγωγικότητα της ποικιλίας αυτής είναι μέτρια. Τα πρέμνα μορφώνονται σε σχήμα γραμμικό και δέχεται μακρό κλάδεμα. Από την ποικιλία αυτή παρασκευάζονται οι λευκοί οίνοι Βουργουνδίας.

Pinot noir

Είναι ποικιλία γαλλική και τη συναντάμε στις περιοχές της Καμπανίας (Champagne) και της Βουργουνδίας (Burgundy). Είναι έγχρωμη και παραγωγική. Τα πρέμνα μορφώνονται σε κύπελλο και δέχεται μακρό ή βραχύ κλάδεμα. Η οινοποίηση της ποικιλίας αυτής δίνει προϊόντα ανωτέρας ποιότητας.

Merlot (Plant Medoc)

Η ποικιλία αυτή έρχεται από τη Γαλλία. Στην Ελλάδα μετά από πειράματα και δοκιμές διαπιστώθηκε η ευδοκίμησή της στις περιοχές των νομών Γρεβενών, Κοζάνης, καθώς επίσης Αχαΐας, Μεσσηνίας, Ηλείας και Αρκαδίας. Το φύλλο είναι μικρό, κυκλικό, το σταφύλι μέτριο σε μέγεθος, ενώ η ράγα είναι μικρή με παχύ φλοιό χρώματος κυανόμαυρου. Είναι ποικιλία παραγωγική, πρόιμη με αυξημένη ευαισθησία στις προσβολές από τον περονόσπορο. Οίνοι τύπου Bordeaux παρασκευάζονται από την ποικιλία αυτή.

Syrah (Petite Sirah, Sirah, Serine)

Είναι ποικιλία έγχρωμη, και προέρχεται από τη Γαλλία. Φέρει φύλλο μέτριο σε μέγεθος και σταφύλι κυλινδρικό. Η ράγα είναι μικρή με λεπτό φλοιό και η σάρκα γλυκεία και χυμώδης. Η παραγωγικότητα της ποικιλίας αυτής είναι μέτρια. Το πρέμνο μορφώνεται σε γραμμικό σχήμα και δέχεται κλάδεμα μακρό. Τα κρασιά που οινοποιούνται από την ποικιλία αυτή, παρουσιάζουν υψηλό αλκοολικό βαθμό και είναι πλούσια σε χρωστικές και τανίνες.

Riesling Rhenan (Johanisberger Riesling, Reislinger, Rheingauer)

Είναι ποικιλία λευκή προερχόμενη από την περιοχή της Γερμανίας. Στην χώρα μας καλλιεργείται στους Νομούς Κοζάνης, και Γρεβενών. Το φύλλο της ποικιλίας αυτής είναι μετρίου μεγέθους, ενώ η ράγα φέρει 1-3 γίγαρτα (κουκούτσια), κίτρινο φλοιό και σάρκα μαλακή με χαρακτηριστική γεύση. Η πλήρης ωρίμανση παρουσιάζεται στα τέλη Σεπτεμβρίου (όψιμη ποικιλία). Το πρέμνο μορφώνεται σε γραμμικό σχήμα και δέχεται κλάδεμα μακρό. Είναι ποικιλία ανθεκτική στην ξηρασία, αλλά ευαίσθητη στους παγετούς της άνοιξης. Οι οίνοι της ποικιλίας αυτής χαρακτηρίζονται από την ιδιάζουσα ευωδιά τους η οποία αναπτύσσεται όταν τα σταφύλια προέρχονται από πρέμνα σε καλλιεργούμενα σε αργιλοσχιστώδη εδάφη)

Sylvaner (Oestereicher, Frankenriesling)

Η ποικιλία αυτή προέρχεται από την Αυστρία, είναι λευκή και στην Ελλάδα καλλιεργείται στους Νομούς Φλωρίνης, Βοιωτίας και Αττικής. Το φύλλο της είναι κυκλικό, το σταφύλι είναι μέτριο σε μέγεθος και πυκνότητα. Η σάρκα των ραγών είναι μαλακή και χυμώδης. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο. Οι οίνοι που παράγονται από την ποικιλία αυτή φέρουν χαρακτηριστικό πρασινοκίτρινο χρωματισμό και περιορισμένο άρωμα και σώμα.

Ugni blanc

Η λευκή ποικιλία ιταλικής προέλευσης συνιστάται στη χώρα μας στις περιοχές των Νομών Αττικής, Βοιωτίας, Αχαΐας, Ηλείας, Χανίων, Χαλκιδικής και Μεσσηνίας. Είναι ποικιλία μέτριας παραγωγικότητας. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο αλλά και σε γραμμικό σχήμα. Λόγω αυξημένης ευαισθησίας που παρουσιάζει σε ανέμους, συνίσταται η φύτευσή της σε μη ανεμόπληκτες περιοχές. Οι οίνοι που παράγονται από την ποικιλία αυτή έχουν αυξημένη οξύτητα άρα και μειωμένη τάση για οξείδωση.

Grenache rouge (Allicante, Tinto, Aragonais)

Η έγχρωμη ποικιλία ισπανικής προέλευσης συνίσταται στις περιοχές των Νομών Θεσσαλονίκης, Χαλκιδικής, Ηλείας και Μεσσηνίας. Το φύλλο είναι μέτριο σε μέγεθος, η ράγα έχει φλοιό χρώματος ερυθρού, ενώ η σάρκα είναι χυμώδης με ουδέτερη γεύση. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Δίνει οίνους με χαρακτηριστικό χρώμα και άρωμα

(88, 97, 92).

1.4 Η ΣΤΑΦΥΛΗ

Η σταφυλή προέρχεται από την ταξιανθία της αμπέλου, η οποία είναι φόβη πυκνή, θυρσός και ανήκει στους βότρεις. Η σταφυλή αποτελείται από το ξυλώδες μέρος, το *βόστρυχο* ή τσαμπί ή κοτσάνι και τις *ράγες*, το εδώδιμο και οινοποιήσιμο τμήμα της σταφυλής.

Η ράγα

Η ράγα αποτελείται από το *φλοιό*, το σαρκώδες μέρος ή *σάρκα* και τα γίγαρτα.

Ο φλοιός

Στο φλοιό, το μεγαλύτερο μέρος του οποίου αποτελείται από νερό 75-80 % κ.β, απαντώνται οι οργανικές ουσίες που χαρακτηρίζουν τις διάφορες ποικιλίες αμπέλου και διαμορφώνουν τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες των παραγόμενων οίνων. Από αυτές αξίζει να αναφερθούν:

- κηρώδεις ουσίες, μεγάλης θρεπτικής αξίας για τους ζυμομύκητες
- αρωματώδη έλαια, χαρακτηριστικά της ποικιλίας του σταφυλιού
- χρωστικές ουσίες, ανθοκυάνες ή φλαβόνες, στις οποίες οφείλεται το χρώμα των ερυθρών ή λευκών σταφυλιών
- δεσμικές ουσίες (τανίνες) στις οποίες οφείλεται η στυφή γεύση των ερυθρών κυρίως οίνων

- ελάχιστες ποσότητες σακχάρων
- αδιάλυτες πηκτίνες, κυτταρίνη και πρωτεΐνες
- Διάφορα οργανικά οξέα το μεγαλύτερο μέρος των οποίων είναι υπό μορφή αλάτων (μηλικό οξύ, μόνο στο φλοιό των πράσινων σταφυλιών, τρυγικό οξύ σε μικρές ποσότητες, κιτρικό οξύ, σε υπεροχή σε σχέση με τα άλλα)

Η σάρκα

Η σάρκα, η οποία αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό της ράγας, απαρτίζεται από το μεσοκάρπιο και το ενδοκάρπιο, τα οποία αποτελούνται από 20-25 στοιβάδες μεγάλων πενταγωνικών ή εξαγωνικών κυττάρων. Το ενδοκάρπιο είναι ο χώρος που περιβάλλει τα γίγαρτα. Η σάρκα αποτελεί το τμήμα εκείνο της ράγας που περιέχει το χυμό της σταφυλής, ο οποίος αφού παραληφθεί με κατάλληλες επεξεργασίες της σταφυλής θα αποτελέσει το προς οينوποίηση γλεύκος.

Ο *πρόρρογος*, ο μούστος που εκρέει από το πιεστήριο πριν αρχίσει η πίεση της σταφυλομάζας προέρχεται από τα κύτταρα της μεσαίας ζώνης του μεσοκαρπίου.

Το γλεύκος είναι ουσιαστικά η *σάρκα της ράγας*, κι επομένως και τα δύο έχουν την ίδια χημική σύσταση. Η κ.β χημική σύσταση της σάρκα έχει ως εξής:

- Νερό 75-80 %
- Ζυμώσιμα σάκχαρα 17-25 %
- Οργανικά οξέα, ανόργανα άλατα, αζωτούχες ουσίες, πηκτινικές ουσίες και αρωματικές ουσίες.

Τα κύρια συστατικά της σάρκας είναι τα ζυμώσιμα σάκχαρα και τα οργανικά οξέα. Οι ουσίες αυτές, παρόλο που δεν προσδίδουν στον οίνο τις ιδιαιτερότητές του-όπως συμβαίνει με τις ουσίες του φλοιού- ωστόσο διαχωρίζουν τους οίνους σε *ευγενείς* και *κοινές* ποικιλίες αμπέλου, του εξασφαλίζουν την υδροοαλκοολική δομή του και τον πρωταρχικό χαρακτήρα ποιότητας ή τη γευστική ισορροπία του.

Το γίγαρτο

Το γίγαρτο, κοινώς κουκούτσι είναι ο σπόρος της αμπέλου και βρίσκεται στο ενδοκάρπιο. Κατά την οينوποίηση θα πρέπει να αποφεύγεται η θραύση των γιγάρτων, γιατί αλλιώς θα έχουμε διάχυση των ελαιωδών ουσιών και τανινών που εμπεριέχονται στα γίγαρτα, στο γλεύκος με αποτέλεσμα την αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτήρων του παραγόμενου οίνου (88, 89, 93).

1.5 Η ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΓΛΕΥΚΟΥΣ

Μέρος των συστατικών του γλεύκους ανευρίσκονται στο κρασί που θα παραχθεί, ενώ άλλα μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Ο τύπος του κρασιού που θα παραχθεί καθώς επίσης, και οι επεμβάσεις που θα γίνουν κατά τη διάρκεια οινοποίησης του, βασίζονται στη σύσταση του γλεύκους. Έτσι, γνωρίζοντας το γλεύκος, γνωρίζουμε τις δυνατότητές που έχουμε για να παράγουμε το επιθυμητό προϊόν.

Η σύσταση του γλεύκους έχει ως εξής:

- Ύδωρ 70-80 % (Στο νερό βρίσκονται εν διαλύσει τα διάφορα συστατικά αυτού. Η περιεκτικότητα σε νερό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως την ποικιλία της σταφυλής, τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής, το στάδιο ωρίμανσης, την εποχή κ.ά.
- Σάκχαρα. (Η περιεκτικότητα του γλεύκους σε σάκχαρα κυμαίνεται από 120-300 γραμμάρια ανά λίτρο. Εξαρτάται από ένα μεγάλο αριθμό παραγόντων όπως την ποικιλία της σταφυλής, τις κλιματολογικές συνθήκες πριν τον τρυγητό, την εποχή του τρυγητού, το βαθμό ωρίμανσης, την υγιεινή κατάσταση της σταφυλής, τον τρόπο έκθλιψης αυτών κ.ά.)
- Οξέα. (Τα οξέα που υπάρχουν στο γλεύκος υπάρχουν και στο κρασί. Όταν το γλεύκος προέρχεται από υγιή σταφύλια, τα οξέα είναι φυσικά συστατικά της σταφυλής, διαφορετικά, όταν τα σταφύλια έχουν προσβληθεί π.χ από σήψη, τότε στο γλεύκος ανευρίσκονται οξέα που προέρχονται από τη δράση των μυκήτων. Τα κυριότερα οξέα του γλεύκους είναι το τρυγικό, το μηλικό και το κιτρικό, βρίσκονται σε όλα τα όργανα της αμπέλου και προέρχονται από φαινόμενα μεταβολισμού στα πράσινα μέρη του φυτού).

1.6 Η ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ

Ο οίνος αποτελεί ένα δείγμα πολυπλοκότητας της ζωής και είναι αποτέλεσμα ζώντων οργανισμών. Το γλεύκος, που προκύπτει από τη θραύση των ζώντων κυττάρων του σταφυλιού, μετατρέπεται με την παρέμβαση των ζώντων κυττάρων- των ζυμών και των βακτηρίων –στον οίνο. Όπως είδαμε και στον ορισμό, πρόκειται για ένα υδροαλκοολικό διάλυμα οργανικών οξέων, ένα μέρος των οποίων βρίσκεται σε μορφή αλάτων.

Τα συστατικά του οίνου μπορούν να διακριθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες που περιέχουν:

- Το ύδωρ
- Τα οργανικά συστατικά: οργανικά οξέα, αλκοόλες, αρωματικές ενώσεις, σάκχαρα - πολυσακχαρίτες, φαινολικές ενώσεις, αζωτούχες ενώσεις, ένζυμα, βιταμίνες
- Τα ανόργανα συστατικά: ανιόντα και κατιόντα (93).

1.7. ΜΕΘΟΔΟΙ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

1.7.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο οίνος προέρχεται από τα χυμοτόπια της σάρκας των ραγών. Στα χυμοτόπια είναι συγκεντρωμένα τα σάκχαρα όταν τα σταφύλια είναι ώριμα, και επίσης αφθονούν τα οξέα που δίνουν που δίνουν γεύση στο υδροαλκοολικό διάλυμα που γεννιέται από την αλκοολική ζύμωση των σακχάρων. Οι ανθοκυάνες όμως, που διαμορφώνουν το χρώμα των ερυθρών οίνων, είναι συγκεντρωμένες στον φλοιό των ραγών. Στους φλοιούς επίσης βρίσκεται μεγάλο μέρος των φαινολικών παραγώγων τα οποία αφθονούν στα γίγαρτα και στους βοστρύχους. Οι φλοιοί είναι εξάλλου πλούσιοι σε αρωματικά συστατικά και αρωματικούς προδρόμους, καθώς και πληθώρα ουσιών που συνιστούν το κηρώδες επικάλυμμα του φλοιού, την ανθηρότητα.

Ανάλογα με τον τρόπο που εργάζεται ο οινοποιός, το υδροαλκοολικό διάλυμα που σχηματίζεται κατά την αλκοολική ζύμωση εμπλουτίζεται λιγότερο ή περισσότερο με τα συστατικά του φλοιού και των γιγάρτων.

1.7.2. ΕΡΥΘΡΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ

1.7.2.1 ΚΛΑΣΙΚΗ ΕΡΥΘΡΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ (***)

Κλασική μέθοδος οινοποίησης ονομάζεται η τεχνική, κατά την οποία διεξάγονται ταυτόχρονα δυο φαινόμενα:

- Η αλκοολική ζύμωση των σακχάρων του γλεύκους παρουσία των στερεών μερών της σταφυλής (φλοιοί, γίγαρτα και ενδεχομένως βόστρυχοι)
- Η εκχύλιση των συστατικών των στερεών μερών της σταφυλής από το υδροαλκοολικό διάλυμα που σχηματίζεται κατά την αλκοολική ζύμωση.

Η κλασική μέθοδος της ερυθρής οινοποίησης αποτελείται από έξι στάδια:

1. Έκθλιψη (σπάσιμο) των σταφυλών με ή χωρίς βοστρύχους (κοτσάνια).
2. Μεταφορά της σταφυλομάζας (σταφυλοπολτού) στα δοχεία οινοποίησης (δεξαμενές ζύμωσης, βαρέλια,) με ταυτόχρονη θείωση.

3. Αλκοολική ζύμωση των σακχάρων του χυμού της σταφυλής (γλεύκους) παρουσία των στερεών μερών της, οπότε πραγματοποιείται η εκχύλιση των συστατικών των μερών αυτών.
4. Διαχωρισμός του ημιζυμωμένου ή αποζυμωμένου γλεύκους (που δεν έχει τελείως ζυμωθεί) από τα στερεά μέρη (στέμφυλα) προς παραγωγή του *οίνου εκροής*.
5. Εκκένωση των δεξαμενών από τα στέμφυλα.
6. Πίεση των στεμφύλων προς παραγωγή *οίνου πίεσης*.

(***) Εκτός από την κλασική ερυθρή οινοποίηση υπάρχουν και ειδικές τεχνικές ερυθρής οινοποίησης (η οινοποίηση με εκχύλιση σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα και η θερμοοινοποίηση).

1.7.3 ΛΕΥΚΗ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ

Οι λευκοί οίνοι, κατά γενικό κανόνα, παράγονται από τη ζύμωση του γλεύκους που προέρχεται από λευκά σταφύλια και η οποία πραγματοποιείται αποκλειστικά στο χυμό, χωρίς την παρουσία των στερεών συστατικών του σταφυλιού. Η σπουδαιότερη διαφορά επομένως, ανάμεσα στη λευκή και στην ερυθρή οινοποίηση είναι ότι η πρώτη δε χαρακτηρίζεται από τη συμπαραμονή των στεμφύλων μέσα στο χυμό, γεγονός που περιορίζει στο ελάχιστο την εκχύλιση των διαφόρων συστατικών των στερεών μερών του σταφυλιού. Κατά συνέπεια ο διαχωρισμός του γλεύκους οφείλει να ολοκληρώνεται το συντομότερο δυνατό.

Σε αντίθεση βέβαια με τα παραπάνω, υπάρχουν περιπτώσεις που ο λευκός οίνος παράγεται από ερυθρά σταφύλια, όπως συμβαίνει με τον *καμπανίτη οίνο* (Champagne) και περιπτώσεις όπου η ζύμωση μπορεί να γίνει παρουσία στεμφύλων λευκών ποικιλιών. Αυτοί όμως σπανίζουν και αποτελούν εξαίρεση στην παραγωγή λευκών οίνων (94).

Η λευκή οινοποίηση οδηγεί σε παραγωγή οίνων λευκού χρώματος. Στους οίνους αυτούς δεν απουσιάζει το χρώμα, απλά αυτό οφείλεται σε κίτρινες χρωστικές. Η ποικιλία που θα χρησιμοποιηθεί, καθώς επίσης και τα διάφορα στάδια οινοποίησης που ακολουθούνται καθορίζουν τον τύπο του οίνου που θα παραχθεί.

Τα στάδια της λευκής οινοποίησης είναι τέσσερα:

1. Συλλογή και μεταφορά των σταφυλών στο οινοποιείο.
2. Έκθλιψη, αποβοστρύχωση, στράγγιση και πίεση των σταφυλών.
3. Θείωση και διαύγαση του γλεύκους.
4. Ζύμωση του γλεύκους

1.7.4 ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΗ ΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΓΛΥΚΩΝ ΟΙΝΩΝ

Γλυκά κρασιά είναι εκείνα που περιέχουν αζύμωτα σάκχαρα και συνεπώς η γεύση τους είναι γλυκιά και ο αλκοολικός τίτλος τους είναι μεγάλος.

Γλυκά κρασιά παράγονται:

1. Με την προσθήκη αιθανόλης (οινόπνευμα 95 % vol) στο γλεύκος πριν ή κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (αυτά τα κρασιά ανήκουν στους ειδικούς οίνους και διακρίνονται σε *οίνους ενισχυμένους*, *οίνους ενδυναμωμένους* και *μιστέλια*. Μπορούν να κυκλοφορούν στην αγορά με την ένδειξη *vins de liqueur*).
2. Με οиноποίηση γλευκών που περιέχουν υψηλά ποσοστά σακχάρων (88, 89).

1.8 ΑΡΩΜΑ- ΓΕΥΣΗ- ΕΥΩΔΙΑ

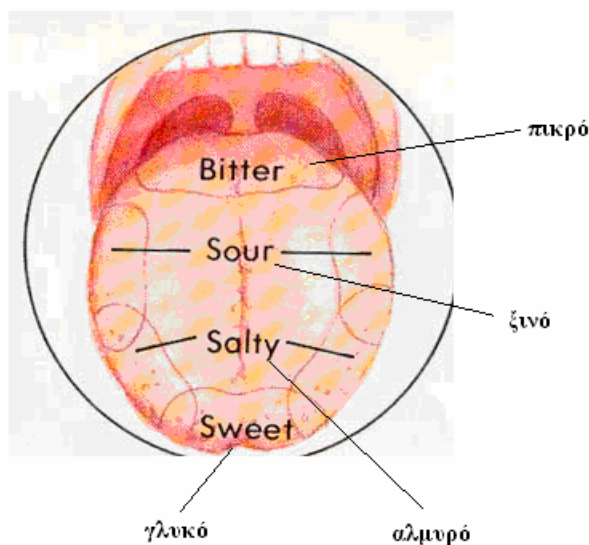
Η κατανάλωση τροφίμων και ποτών είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη διέγερση των ανθρώπινων χημικών αισθήσεων της οσμής και της γεύσης. Η αίσθηση της οσμής (όσφρηση) προκαλείται από ιδιαίτερα σύνθετα μίγματα μικρών, κυρίως υδροφοβικών μορίων, από πολλές χημικές τάξεις που υπάρχουν σε συγκεντρώσεις σε ίχνη και ανιχνεύονται από τα κύτταρα υποδοχής του οσφρητικού επιθηλίου της ρινικής κοιλότητας.

Σε επιστημονικό Αγγλοσαξονικό λεξικό υπάρχει διάκριση ανάμεσα στις λέξεις *taste*: το αίσθημα που παράγεται από ένα ιδιαίτερο τρόφιμο ή ποτό όταν αυτό εισέρχεται στη στοματική κοιλότητα.

flavour: η ιδιαίτερη γεύση ενός τροφίμου ή ποτού

odour & smell: η ποιότητα που άνθρωπος και ζώα αναγνωρίζουν χρησιμοποιώντας τη μύτη τους.

Όταν το φαγητό καταναλώνεται, η αλληλεπίδραση της γεύσης, οσμής και του αισθήματος της υφής παρέχει μια *συνολική αίσθηση της γεύσης* που προσδιορίζεται καλύτερα με τον όρο *flavour*. Τα συστατικά που είναι υπεύθυνα για τη γεύση (*taste*) γενικά δεν είναι πτητικά σε θερμοκρασία δωματίου. Όμως, οι μη πτητικοί αυτοί χημικοί μεταφορείς της αίσθησης της γεύσης αντιδρούν με τους υποδοχείς που βρίσκονται στη γλώσσα και μεταβιβάζουν, χωρίς να περιορίζονται από την πολικότητα ή το μέγεθος του μορίου, τέσσερις βασικές γεύσεις: ξινό, γλυκό, πικρό και αλμυρό.



Σχήμα 1.1. Γλωσσικοί υποδοχείς της γεύσης

Οι αρωματικές ουσίες είναι πητικά μόρια που γίνονται αντιληπτά από τις θέσεις υποδοχής, του οργάνου της οσμής δηλ. τον οσφρητικό ιστό της ρινικής κοιλότητας. Αγγίζουν τους υποδοχείς όταν διέρχονται μέσω της μύτης (ρινική αντίχνευση) και μέσω του λαιμού, αφού έχουν απελευθερωθεί με το μάσημα (οπισθορινική αντίχνευση). Η έννοια των αρωματικών ουσιών, όπως και η έννοια των γευστικών ουσιών, θα έπρεπε να χρησιμοποιείται αόριστα εφόσον ένα συστατικό μπορεί να συνεισφέρει στην τυπική γεύση ή οσμή ενός τροφίμου, ενώ σε ένα άλλο τρόφιμο μπορεί να προκαλεί ελαττωματική γεύση ή οσμή, ή και τα δύο.

Τα γνωστά πητικά συστατικά ταξινομούνται ανάλογα με το τρόφιμο και την τάξη τους. Μέχρι σήμερα έχουν καταγραφεί περισσότερα από 8.000 συστατικά σε περισσότερα από 300 τρόφιμα.

Από όλα τα πητικά συστατικά μόνο ένας περιορισμένος αριθμός είναι σημαντικός για το άρωμα. Συστατικά τα οποία θεωρούνται *αρωματικά* είναι κυρίως όσα ανιχνεύονται στα τρόφιμα σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από το όριο αντίχνευσης οσμής ή /και γεύσης. Ανάμεσα στις αρωματικές ύλες, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχει εστιαστεί σε αυτές που παρέχουν το χαρακτηριστικό άρωμα των τροφίμων, δηλαδή τις ενώσεις που επιδρούν *χαρακτηριστικά (character impact compounds)*. Επιπρόσθετα, συστατικά ιδιαίτερου ενδιαφέροντος είναι εκείνα που προσδίδουν σημαντική ιδιαιτερότητα στο άρωμα (28, 29,4).

Τα πτητικά συστατικά που συνεισφέρουν στο άρωμα των τροφίμων κατέχουν διαφορετικά χημικά χαρακτηριστικά, όπως το σημείο βρασμού και διαλυτότητας και οι αισθητήριες ιδιότητες του τροφίμου δεν μπορούν να γίνουν κατανοητές μόνο από τη γνώση της σύνθεσης του αρώματος.

1.9 ΟΙΝΟΣ ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

1.9.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το άρωμα του οίνου αποτελείται από ένα σύνολο συστατικών οι οποίες είτε προέρχονται από τα σταφύλια, είτε παράγονται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, ή σχηματίζονται μετά το τέλος της ζύμωσης, ενζυμικά ή χημικά. Προέρχεται δηλαδή, είτε από τα χαρακτηριστικά της ποικιλίας που οινοποιήθηκε (*πρωτογενές άρωμα*), ή εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων του γλεύκους (*δευτερογενές άρωμα*) και τελικά ολοκληρώνεται στο στάδιο της συντήρησης ή παλαίωσης του κρασιού (*τριτογενές άρωμα*) (88, 67).

Σύμφωνα με τους Belitz & Grosch, (4) τα πτητικά που έχουν ανιχνευτεί στο κρασί, αριθμούν σε μόρια περισσότερα από 600. Παρότι τα συστατικά αυτά έχουν ταυτοποιηθεί, η ακριβής συνεισφορά τους στο τελικό άρωμα του οίνου έχει μελετηθεί μόνο για ορισμένα από αυτά.

Ο Ortega-Heras και οι συνεργάτες του (57) θεωρούν ότι το κρασί είναι από τα πιο πολύπλοκα αλκοολούχα ποτά και σ' αυτό συνεισφέρει το άρωμά του. Η πολυπλοκότητα ενός τέτοιου συστήματος εξηγείται από πολλούς λόγους. Τα πτητικά συστατικά, σύμφωνα με αυτούς, είναι περισσότερα από 800, με πολύ διαφορετική φύση, που καλύπτει μεγάλο εύρος σε πολικότητα, διαλυτότητα, πτητικότητα και pH. Επιπλέον, οι χαμηλές συγκεντρώσεις στις οποίες συμμετέχουν ορισμένες ενώσεις αλλά και η αστάθειά τους είναι παράγοντες που πρέπει να αντιμετωπισθούν από τους ερευνητές. Τέλος, η επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας, μέσω της οποίας θα επιτύχουν ένα εκχύλισμα που θα περιέχει όλα τα πτητικά, είναι ζήτημα που απαιτεί μεγάλη έρευνα.

Υπάρχει γενική ομοφωνία ότι η *καλλιέργεια των σταφυλιών* αλλά και το *έδαφος* έχουν κύρια επίδραση στον τύπο του αρώματος και στην ποιότητά του οίνου. Το ίδιο ισχύει και με τα διαφορετικά στελέχη της ζύμης. Τα κύτταρα των ζυμών (*Saccharomyces cerevisiae*) παράγουν, *γεννούν* πτητικές ουσίες κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης τους. Οι ουσίες *απελευθερώνονται* από μη πτητικές πρόδρομες ενώσεις των σταφυλιών και οι ζύμες μπορούν να μεταβολίσουν (*catabolize*) τέτοιες όπως θειο-ενώσεις ή βινυλοφαινόλες. Ανάμεσα σε αυτές που αναφέρονται πολύ συχνά

είναι 3-μεθυλοβουτανόλη και ο οξικός εστέρας της, καθώς και οι αιθυλεστέρες των οξέων οξικού, εξανοϊκού και οκτανοϊκού (6).

Το άρωμα του οίνου, σε αντίθεση με το χρώμα και τη γεύση του, είναι δύσκολο να περιγραφεί. Δε χαρακτηρίζεται μόνο από ένα στοιχείο, αντίθετα αποτελείται από κράμα αρωμάτων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η πολυπλοκότητα του αρώματος είναι αυτή που δίνει στο κρασί ιδιαίτερο χαρακτήρα. Οι αρωματικές αποχρώσεις ενός κρασιού αποτελούν πλήθος κατηγοριών. Αναφέρονται μερικές από αυτές

- Άρωμα λουλουδιών
- Άρωμα φρούτων
- Άρωμα ξηρών φρούτων και καρπών
- Άρωμα χόρτων
- Άρωμα μπαχαρικών κ.ά.

Όσον αφορά στην ποιότητα του αρώματος, ο οίνος μπορεί να χαρακτηριστεί *αρωματικός* ή ότι *έχει λεπτό άρωμα, κομψό, κοινό, ελαττωματικό κ.λ.π.*

(88).

Η περιεκτικότητά ενός οίνου σε *πτητικά συστατικά* είναι ο σημαντικότερος παράγοντας για την ποιότητα και τις οργανοληπτικές του ιδιότητες. Οι περισσότερες έρευνες που διεξάγονται στη ανάλυση του αρώματος του κρασιού εστιάζουν, είτε στην ανάλυση των πτητικών, είτε στην ταυτοποίηση συστατικών (υπεύθυνων για πολύ εξειδικευμένες οσμές-γεύσεις). Συνεπώς, ελάχιστα είναι γνωστά για τον αριθμό, την τάξη μεγέθους, και τη σχετική σημαντικότητα των οσμηρών ενώσεων που είναι πράγματι ενεργές σε ένα κρασί.

Η πολυπλοκότητα της χημικής σύνθεσης των πτητικών κλασμάτων, σε συνδυασμό με το εύρος της συγκέντρωσης, με την οποία συμμετέχουν στον οίνο (συνήθως από 1 ng/L έως και ορισμένα g/L), κάνουν την ποιοτική καθώς και ποσοτική ανάλυση των πτητικών συστατικών αυτών μια εξαιρετικά πολύπλοκη και απαιτητική εργασία.

Αναμφισβήτητα, το μεγαλύτερο ποσοστό των αρωματικών ενώσεων που βρίσκονται στους οίνους παράγεται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης και αποτελείται κυρίως από *αλκοόλες, αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων, οξικούς εστέρες αλκοολών, αλειφατικά οξέα και καρβονυλικές ενώσεις* (67).

1.9.2 ΕΣΤΕΡΕΣ

Οι εστέρες αποτελούν αριθμητικά το μεγαλύτερο μέρος των αρωματικών ενώσεων και παράγονται από τους σακχαρομύκητες. Οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων και οι οξικοί εστέρες των αλκοολών απαντούν με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους οίνους και ακολουθούν, σε μικρότερες ποσότητες, εστέρες των υδροξυοξέων, κετοξέων και αρωματικών οξέων με αλκοόλες ή πολυόλες. Σε σχέση με τη συνεισφορά των εστέρων στην οσφρητική και γευστική αντίληψη των οίνων, οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων και οι οξικοί εστέρες θεωρούνται οι πιο σημαντικοί διότι προσδίδουν οσμές φρούτων και λουλουδιών παρόμοιες με εκείνες που χρησιμοποιούνται συχνά για να περιγράψουν τους οίνους.

Επίσης, απαντούν σε συγκεντρώσεις πολύ υψηλότερες από το όριο ανίχνευσης (*odour threshold*) (Πίνακας 1.1) (46, 20, 67).

Από όλους τους οξικούς εστέρες, ο οξικός εστέρας της 3-μεθυλο-βουτανόλης ή οξικός εστέρας της ισοαμυλικής ακκκοόλης (*isoamylacetate*) θεωρείται ότι συνεισφέρει περισσότερο στο άρωμα του οίνου.

Ο οξικός αιθυλεστέρας δεν συνεισφέρει σε χαμηλές συγκεντρώσεις ενώ προσδίδει αρνητικές οσμές όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Στατιστικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί για το άρωμα του οίνου συσχετίζουν θετικά την ποιότητά του με τη συγκέντρωση των αιθυλεστέρων των C₆, C₈ και C₁₀ λιπαρών οξέων, του οξικού αιθυλεστέρα, του οξικού εστέρα της 3-μεθυλο-βουτανόλης, της 2-φαινυλοαιθανόλης (*phenylethyl alcohol*) και της εξανόλης (1-hexanol). Άλλοι εστέρες που θεωρείται ότι συνεισφέρουν σημαντικά στο άρωμα του οίνου είναι ο αιθυλεστέρας του δεκ-9-ενοϊκού οξέος και του 2-υδροξυ-προπανοϊκού οξέος (*propanoic acid, 2-hydroxy ethyl ester*) (20).

Πίνακας 1.1. Περιγραφή αρώματος ορισμένων εστέρων σε οίνους.

Εστέρας	Περιγραφή αρώματος ^b
Φορμικός αιθυλεστέρας	Αιθέριο, φρουτώδες, σαν ρούμι
Οξικός αιθυλεστέρας	Αιθέριο, δριμύ, σαν κρασί-μπράντυ
Προπανοϊκός αιθυλεστέρας	Έντονο, αιθέριο, φρουτώδες, σαν ρούμι
Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	Αιθέριο, φρουτώδες, βουτυρώδες
Πεντανοϊκός αιθυλεστέρας	Έντονο, φρουτώδες, σαν μήλο
Εξανοϊκός αιθυλεστέρας	Έντονο, άρωμα λουλουδιού, σαν μήλο, μπανάνα, ροδάκινο
Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	Φρουτώδες, γλυκό, άρωμα λουλουδιού
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	Γλυκό, λιπώδες, σαν καρύδι, κρασί-κονιάκ
Οξικός βουτυλεστέρας	Έντονο, φρουτώδες
Οξικός πεντυλεστέρας	-
Οξικός εξυλεστέρας	Γλυκό, φρουτώδες, σαν αγλάδι
Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας	Άρωμα λουλουδιού, φρουτώδες σαν ξηρό δαμάσκηνο, καπνώδες, πικάντικο,
Κινναμωμικός αιθυλεστέρας	Γλυκό, βαλσαμικό, φρουτώδες, σαν μέλι
Οξικός 3-μεθυλο-βουτυλεστέρας	Έντονο, ευχάριστο, σαν μπανάνα
2-Υδροξυ-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	Φρουτώδες, άρωμα λουλουδιού
Οξικός 2-μεθυλο-προπυλεστέρας	-
2-Μεθυλο-προπανοϊκός αιθυλεστέρας	-
3-Μεθυλο-βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	Φρουτώδες

^b(50, 3)

Ανάμεσα στους παράγοντες που επηρεάζουν το ποσό των εστέρων που βρίσκονται στο κρασί είναι το ίδιο το σταφύλι (η ποικιλία, η φυσιολογία του φυτού καθώς και το στάδιο ωρίμανσης). Εφόσον όμως τα σταφύλια δεν είναι η κύρια πηγή προέλευσης εστέρων στο κρασί οι παράγοντες αυτοί δεν έχουν ερευνηθεί ιδιαίτερα. Ουσιαστικά, καθοριστικό ρόλο στη συγκέντρωση των εστέρων στο κρασί παίζουν οι συνθήκες ζύμωσης και παλαίωσης (20).

Οι Bertrand & Torres-Alegre (5) παρατήρησαν ότι η προσθήκη O₂ στο γλεύκος αυξάνει το ποσό του οξικού αιθυλεστέρα και των αιθυλεστέρων των λιπαρών οξέων, ενώ μειώνει τα ποσά των αλκοολών, της 2,3-βουτανοδιόλης, του οξικού οξέος και των οξικών εστέρων των αλκοολών.

Στη λευκή οινοποίηση, ο οίνος εκροής, σε σχέση με τον οίνο πίεσης, περιέχει μεγαλύτερες ποσότητες εστέρων. Μεγαλύτερες ποσότητες περιέχουν επίσης και οίνοι που προκύπτουν από γλεύκη που έχουν υποστεί απολάσπωση (93).

1.9.2 ΑΛΚΟΟΛΕΣ

Οι αλκοόλες ανιχνεύονται σε οίνους σε σημαντικές ποσότητες- αποτελούν περίπου το 50 % των αρωματικών ενώσεων, μη συμπεριλαμβανομένης της αιθανόλης - αλλά αντίθετα με τους εστέρες, σύμφωνα με το Jackson (36) συνεισφέρουν αρνητικά στο άρωμα και στη γεύση των οίνων.

Οι αλκοόλες διακρίνονται κατά το Σουφλερό (93), στις μονο-αλκοόλες και στις πολυαλκοόλες ή πολυόλες. Οι κυριότερες μονο-αλκοόλες έχουν C₃ (προπανόλη-1, ισοπροπανόλη), C₄ (βουτανόλη-1, ισοβουτανόλη), C₅ (ισοαμυλική, μεθυλο-2-βουτανόλη-1, πεντανόλη-1), C₆ (εξανόλη-1) και C₈ (φαινυλο-2 αιθανόλη)

Οι κυριότερες πολυαλκοόλες είναι η γλυκερόλη και η 2,3-βουτανοδιόλη. Το τεχνολογικό ενδιαφέρον των μονοαλκοολών είναι η συμμετοχή τους στη σύνθεση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των οίνων. Όταν οι ενώσεις αυτές περιέχονται σε μικρές ποσότητες ασκούν ευνοϊκή επίδραση στο άρωμα των οίνων, δε συμβαίνει όμως το ίδιο όταν οι ουσίες αυτές περιέχονται σε ποσότητες μεγαλύτερες από 500-600 mg/L.

Η προπανόλη φαίνεται να μην ασκεί μεγάλη επίδραση στο άρωμα των οίνων, γιατί έχει ουδέτερη οσμή. Οι αμυλικές αλκοόλες φαίνεται επίσης να μην έχουν ευνοϊκή επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων.

Η εξανόλη-1, η οποία προέρχεται από το σταφύλι, δίνει στους οίνους χορτώδη οσμή και γεύση (93).

Ποσοτικά, οι πιο σημαντικές μονο-αλκοόλες είναι η προπανόλη, η 2-μεθυλοπροπανόλη (ισοβουτανόλη), οι αμυλικές αλκοόλες (3-μεθυλο- και 2-μεθυλοβουτανόλη) και η 2-φαινυλοαιθανόλη. Οι περισσότεροι βέβαια ερευνητές θεωρούν ότι συνεισφέρουν περισσότερο στην ένταση του αρώματος του οίνου παρά στην ποιότητά του, η οποία μειώνεται σημαντικά εάν ξεπερνούν τα 400 mg/L (20, 67). Εξάιρεση αποτελεί η 2-φαινυλοαιθανόλη, της οποίας η συγκέντρωση στους οίνους έχει συσχετισθεί θετικά με την ποιότητά τους. Η ένωση αυτή έχει άρωμα τριαντάφυλλου και είναι βασικό πτητικό συστατικό των κρασιών *Muscadine*. Αν και περιέχεται σε μικρές ποσότητες στους οίνους, εντούτοις γίνεται αντιληπτή σε χαμηλές περιεκτικότητες (93, 42). Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι η

φαινυλοαιθανόλη, χαρακτηρίζεται από οσμή τριαντάφυλλου ή πικάντικη (spicy) (31) ή μελιού ή λουλουδιών (71).

Οι αλκοόλες προέρχονται κυρίως από την *αλκοολική ζύμωση* του γλεύκους, ενώ μόνο η εξανόλη, η εξ-3-ενόλη και η οκτανόλη ανευρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες στα σταφύλια.

Όσον αφορά στις πολυαλκοόλες, αξίζει να σημειωθεί ότι, η γλυκερόλη (από τον όρο *γλυκερός*) αποτελεί, μετά το νερό και την αιθανόλη, το συστατικό με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στον οίνο. Το τεχνολογικό της ενδιαφέρον είναι διπλό. Αρχικά, με την γλυκιά της γεύση, η γλυκερόλη συμμετέχει στην διαμόρφωση του *μυελώδους χαρακτήρα** του οίνου. Δεύτερον, η περιεκτικότητά της στους οίνους αντιπροσωπεύει το 1/10 -1/15 του βάρους της αλκοόλης και αποτελεί-υπό όρους-κριτήριο για τον έλεγχο προσθήκης αλκοόλης ή γλυκερίνης στους οίνους.

Η 2,3-βουτανοδιόλη αποτελεί βασικό κριτήριο για τη διαπίστωση τυχόν ενδυνάμωσης (προσθήκης αλκοόλης) στον οίνο Παράγεται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, προέρχεται από την αναγωγή της ακετοΐνης, και έχει χαρακτηριστική πικρή-γλυκιά γεύση (93).

**μυελώδες:* χαρακτηριστικό που δίνει την εντύπωση μιας γλυκύτητας ενδιάμεσης σε εκείνη του ξηρού και του γλυκού οίνου. Μερικές φορές ο όρος χαρακτηρίζει την *απαλότητα* ή το *βελούδινο* των οίνων. Στην αρχαία ελληνική γραμματεία ο όρος *μυελώδης* υπαινίσσεται το *ολισθηρό*, το *λιπαρό*, χαρακτηριστικά που ενυπάρχουν μέσα στη γλυκύτητα. Επομένως, με τον όρο *μυελώδες* ξεχωρίζει η γλυκύτητα από την ξηρότητα.

1.9.4 ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ

Ανάμεσα στα διάφορα οξέα που έχουν βρεθεί στους οίνους, τα λιπαρά οξέα αποτελούν τα μόνα που θεωρούνται πιθανά για τη συνεισφορά τους στο άρωμα. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό όριο ανίχνευσης που έχουν, στις σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις τους στους οίνους, σε σχέση με τα υπόλοιπα οξέα, και στην επαρκή πτητικότητά τους σε συνήθεις θερμοκρασίες. Το άρωμα των λιπαρών οξέων έχει περιγραφεί να μοιάζει με αυτό του ξυδιού, βουτύρου, τυριού, λαχανικών, και σάπωνα, καθώς αυξάνει το μοριακό βάρος (20).

Οι Rapp & Mandery (67) αναφέρουν ότι το οξικό, προπανοϊκό, βουτανοϊκό και 2-μεθυλο-προπανοϊκό οξύ είναι αρκετά πτητικά έτσι ώστε να συνεισφέρουν στο άρωμα των οίνων. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις τους στους οίνους που μελέτησαν ήταν μικρότερες από το όριο ανίχνευσής τους.

Στα συνήθη επίπεδα που βρίσκεται το οξικό οξύ στους οίνους είναι επιθυμητό, διότι συνεισφέρει στην πολυπλοκότητα της γεύσης και του αρώματος του οίνου. Επίσης, είναι εξίσου σημαντικό στην παραγωγή των οξικών εστέρων που προσδίδουν φρουτώδη χαρακτήρα. Ωστόσο, πάνω από το όριο συνεισφέρει αρνητικά στην ποιότητα των οίνων (36).

Ο Shinohara (78) διαπίστωσε ότι η συνολική συγκέντρωση των C₆, C₈ και C₁₀ λιπαρών οξέων ήταν υψηλότερη από το όριο ανίχνευσης στο μίγμα τους, δείχνοντας έτσι την πιθανή συνεισφορά τους στο άρωμα των οίνων που μελέτησε. Οι οίνοι που περιείχαν υψηλές συγκεντρώσεις από αυτά τα οξέα παρουσίασαν *απαλότερο* άρωμα.

Τα *λιπαρά πτητικά οξέα* ανευρίσκονται μόνο σε ίχνη στο γλεύκος. Η παρουσία τους στους οίνους οφείλεται στο σχηματισμό τους από τους *ζυμομόκητες* και τα βακτήρια.

1.9.5 ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Ένας μεγάλος αριθμός καρβονυλικών ενώσεων έχει ανιχνευθεί στους οίνους. Εκτός από μερικές εξαιρέσεις, όπως η ακεταλδεϋδη και η ακετοΐνη (3-υδροξυβουταν-2-όνη), οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις απαντούν σε ίχνη.

Οι αλειφατικές καρβονυλικές ενώσεις αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα στο σχηματισμό των αλκοολών από αμινοξέα και σάκχαρα. Σχηματίζονται με αποκαρβοξυλίωση του αντίστοιχου α-κετοξέος. Εν συνεχεία, μεταφέρονται από τους ζυμομόκητες στον οίνο, όπου ανάγονται ενζυμικά σε αλκοόλες. Τόσο το ειδικό *στέλεχος της ζύμης*, όσο και το *θρεπτικό υλικό* μπορεί να έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στο σχηματισμό των αλδεϋδών. Ανεπάρκεια των αζωτούχων θρεπτικών συστατικών κατά τη ζύμωση του γλεύκους έχει αναφερθεί ότι ανυψώνει σημαντικά τα επίπεδα των αλδεϋδών στον οίνο, λόγω αυξημένης σύνθεσης α-κετοξέων (54).

Οι αρωματικές ενώσεις είναι δυνατό να υφίστανται αλλαγές κατά τη διάρκεια αποθήκευσης των τροφίμων. Οι αλδεϋδες και οι θειόλες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες επειδή μπορούν εύκολα να οξειδωθούν σε οξέα και δισουλφίδια αντίστοιχα (4).

Η ακεταλδεϋδη σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Σε μικρές συγκεντρώσεις έχει ευχάριστο φρουτώδες άρωμα, αλλά σε υψηλά επίπεδα προσδίδει μια δριμεία και ενοχλητική οσμή (46, 51).

Ωστόσο, θεωρείται επιθυμητή στα *sherries* (17).

Κατά την ωρίμανση των οίνων αυξάνονται τα ποσά της ακεταλδεϋδης λόγω οξείδωσης της αιθανόλης (36, 47).

Το γλεύκος περιέχει ένα μικρό αριθμό από αλδεϋδες, από τις οποίες οι πιο

σημαντικές είναι η εξανάλη, η (E)-εξ-2-ενάλη, η (Z)-εξ-3-ενάλη, η εξα-2,4-διενάλη και η (E,E)-δεκα-2,4-διενάλη. Αυτές είτε προέρχονται από τα σταφύλια, είτε σχηματίζονται κυρίως από την ενζυμική οξείδωση του λινελαϊκού και λινολενικού οξέος, κατά τη διάρκεια της έκθλιψης των σταφυλιών. Ωστόσο, οι τελικές συγκεντρώσεις τους στους οίνους είναι συνήθως πολύ μικρές λόγω της αναγωγής τους σε αλκοόλες από τους ζυμομύκητες (14, 73).

Η φουρφουράλη και τα παράγωγά της που προκύπτουν από την αφυδάτωση και κυκλοποίηση των υδατανθράκων (λόγω θέρμανσης του οίνου κατά την επεξεργασία του), δε συνεισφέρουν γενικότερα στο άρωμα (25). Ωστόσο, είναι δυνατόν να αναχθούν σε διάφορα προϊόντα κατά την ωρίμανση του οίνου, τα οποία να συμμετέχουν στο άρωμα (80).

Από τις φαινολικές αλδεΐδες, σημαντικές θεωρούνται η κινναμωμική αλδεΐδη και η βανιλίνη. Προκύπτουν από την αποικοδόμηση της λιγνίνης του ξύλου των βαρελιών. Η βενζαλδεΐδη μπορεί επίσης να σχηματιστεί από την οξείδωση της βενζυλικής αλκοόλης και από τη δράση συγκεκριμένων ζυμομυκήτων (36).

Η δαμασκηνόνη, η α- και β-ιονόνη σχηματίζονται από τη βιοαποικοδόμηση μεγαλύτερου μοριακού βάρους τερπενοειδών ενώσεων που ανευρίσκονται στα σταφύλια. Έχουν πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης και προσδίδουν οσμή δαμάσκηνου, βιολέτας και βατόμουρου, αντιστοίχως. Ανιχνεύονται σε σημαντικές ποσότητες σε οίνους *Muscat*, *Riesling* και *Chardonnay* (20, 67).

Η ακετοΐνη αποτελεί παραπροϊόν της αλκοολικής ζύμωσης και το περιεχόμενό της στους οίνους προέρχεται από διάφορες πηγές. Το όριο ανίχνευσης της ακετοΐνης στους οίνους είναι υψηλό και θεωρείται αμελητέα η συνεισφορά της στο άρωμα. Ωστόσο, παίζει σημαντικό ρόλο στη βιοσύνθεση του διακετυλίου (βουτανο-2,3-διόνη), το οποίο προσδίδει μια δυσάρεστη βουτυρώδη οσμή και έχει χαμηλό όριο ανίχνευσης.

1.9.6 ΛΑΚΤΟΝΕΣ

Οι λακτόνες αποτελούν μία ιδιαίτερη κατηγορία εστέρων, οι οποίοι σχηματίζονται με *ένδο-εστεροποίηση* μεταξύ ενός καρβοξυλίου και υδροξυλίου. Με αυτόν τον τρόπο προκύπτει ένας κυκλικός εστέρας, ο οποίος βρίσκεται σε ισορροπία με το υδροξυ-οξύ. Οι περισσότερες λακτόνες που ανευρίσκονται στους οίνους είναι γ-λακτόνες, δηλαδή το υδροξύλιο βρίσκεται σε γ-θέση ως προς το καρβοξύλιο στο υδροξυ-οξύ και προέρχονται από το μεταβολισμό των ζυμών και από το ξύλο δρυός των βαρελιών (36).

Οι πιο σημαντικές λακτόνες για το άρωμα των οίνων είναι η σολερόνη (solerone: γ-λακτόνη του 4-ακέτυλο-4-υδροξυ-βουτανοϊκού οξέος), η σοτολόνη (sotolone: 4,5-διμεθυλο-3-υδροξυ-2(5H)-φουρανόνη) και οι λακτόνες δρυός (oak lactones: ισομερή της γ-λακτόνης του 3-μεθυλο-4-υδροξυ-οκτανοϊκού οξέος).

Το άρωμα που προσδίδει η σολερόνη έχει περιγραφεί παρόμοιο με αυτό οίνου παλαιωμένου σε φιάλη (*bottle-aged*). Η σοτολόνη έχει ανιχνευθεί σε οίνους που παράχθηκαν από σταφύλια τα οποία είχαν μολυνθεί από τον μύκητα *Botrytis cinerea*. Έχει γλυκό άρωμα που προσομοιάζει αυτό της καραμέλας (67).

Από τις πτητικές ενώσεις που εκχυλίζονται στους οίνους από το ξύλο δρυός κατά τη διάρκεια της παλαίωσης σε βαρέλια, οι λακτόνες δρυός (*oak lactones*) θεωρούνται πολύ σημαντικές για το άρωμα. Η συγκέντρωση του *cis*-ισομερούς έχει συσχετισθεί θετικά με την ένταση του αρώματος καρύδας που περιγράφουν τους οίνους *Chardonnay*, καθώς και με την ένταση του αρώματος καρύδας, βανίλιας και σοκολάτας που χαρακτηρίζουν τους οίνους *Cabernet Sauvignon* (64). Για τις περισσότερες από αυτές τις λακτόνες τα ποσοτικά δεδομένα που αφορούν στη γεύση και στο άρωμα είναι περιορισμένα ή όχι μεγάλης ακρίβειας. Αυτό εξηγείται από τις τεχνικές δυσκολίες κατά τη διάρκεια των πειραματικών δεδομένων (οι ενώσεις μπορούν να παραχθούν και από αφυδάτωση 4- και 5- υδροξυ οξέων, και άρα οι συγκεντρώσεις που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι πιθανό να είναι υψηλότερες από τις πραγματικές) (20).

1.9.7 ΑΚΕΤΑΛΕΣ

Οι ακετάλες σχηματίζονται από την αντίδραση μιας αλδεΐδης με δύο αλκοόλες, κατά τη διάρκεια παλαίωσης των οίνων. Η μέθοδος απομόνωσης επηρεάζει σημαντικά τον ποσοτικό προσδιορισμό τους, διότι επικρατούν συνθήκες οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό των ακεταλών. Επομένως, οι συγκεντρώσεις που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι συνήθως υπερεκτιμημένες.

Οι πιο σημαντικές ακετάλες που ανευρίσκονται στους οίνους είναι το 1,1-διαιθοξυ-αιθάνιο, το 1-αιθοξυ-1-(3-μεθυλο-βουτοξυ)-αιθάνιο και το 1,1-δι-(3-μεθυλο-βουτοξυ)-αιθάνιο, διότι σχηματίζονται από την ακεταλδεΐδη, την αιθανόλη και την 3-μεθυλο-βουτανόλη που απαντούν σε μεγάλες ποσότητες στους οίνους.

Το 1,1-διαιθοξυ-αιθάνιο έχει το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης και τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τις υπόλοιπες ακετάλες και γι' αυτό το λόγο θεωρείται ότι ίσως συνεισφέρει στο άρωμα των οίνων και κυρίως σε αυτούς τύπου *Sherry*. Η οσμή που προσδίδει έχει περιγραφεί ως χορτώδης (36, 68, 20).

Η αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ γλυκερόλης και ακεταλδεΐδης (σε pH κρασιού) οδηγεί στο σχηματισμό 4 ισομερών. Οι 4 ακετάλες είναι οι *cis* και *trans* 5-υδροξυ-2-μεθυλ-1,3-διοξάνιο καθώς και οι *cis* και *trans* 4-υδροξυμεθυλ-2-μεθυλ-1,3-διοξολάνιο οι οποίες είχαν ανευρεθεί σε κρασιά τύπου *sherry*. Ο da Silva Ferreira (21) κατόπιν μελέτης έδειξε ότι το άρωμά τους περιγράφεται σα *γλυκό*, που μοιάζει με *παλιού πόρτο* (old port-like), με την *trans*-5-υδροξυ-2-μεθυλ-1,3-διοξάνιο να έχει τη μεγαλύτερη ένταση αρώματος, και αποφάνθηκε ότι αυτές οι ουσίες θα μπορούσε να χρησιμοποιηθούν σα δείκτες ένδειξης παλαιότητας του κρασιού *πόρτο*.

1.9.8 ΠΗΗΤΙΚΕΣ ΦΑΙΝΟΛΕΣ

Οι πηητικές φαινόλες είναι δυνατό να συνεισφέρουν στο άρωμα του οίνου θετικά ή αρνητικά, κάτι το οποίο εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους (το όριο ανίχνευσής τους είναι πολύ χαμηλό) και από το γεγονός ότι έχουν εξαιρετικά ευδιάκριτο άρωμα (46).

Ο Etievant (20) μελέτησε το φαινολικό άρωμα ερυθρών οίνων και κατέληξε ότι οφείλεται στις 4-αιθυλο-φαινόλες. Επιπρόσθετα, κατέληξε ότι η 4-αιθυλο-φαινόλη συνεισφέρει περισσότερο από την 4-αιθυλο-γουαϊακόλη.

Το ευχάριστο άρωμα της 4-αιθυλο-φαινόλης (άρωμα δέρματος, ξύλου, φαρμακευτικό, φαινολικό) μεταβάλλεται σε δυσάρεστο όταν η συγκέντρωσή της αυξάνει.

Οι λευκοί οίνοι χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις 4-βινυλο-φαινολών και χαμηλές συγκεντρώσεις 4-αιθυλο-φαινολών. Το αντίστροφο ισχύει για τους ερυθρούς οίνους. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι οι ερυθροί οίνοι περιέχουν ενώσεις (όπως μεγάλου μοριακού βάρους τανίνες), οι οποίες δρουν παρεμποδιστικά στο σχηματισμό των βινυλο-φαινολών (16).

Οι πτητικές φαινόλες δεν ανευρίσκονται στα γλεύκη αλλά σχηματίζονται στους οίνους από το μεταβολισμό κάποιων πρόδρομων ενώσεων (πιο συγκεκριμένα, το *p*-κουμαρικό οξύ και το φερουλικό οξύ αποκαρβοξυλιώνονται από τους ζυμομύκητες και σχηματίζονται αντίστοιχα η 4-βινυλο-φαινόλη και η 4-βινυλο-γουαϊακόλη) (16).

Οι πτητικές φαινόλες είναι δυνατόν να σχηματισθούν και από τη χημική αποικοδόμηση της λιγνίνης των βαρελιών, κατά τη διάρκεια παλαίωσης των οίνων. Σημαντικό ρόλο στα ποσά των πτητικών φαινολών που παράγονται με αυτόν τον τρόπο παίζει ο τύπος του ξύλου των βαρελιών καθώς επίσης και ο τρόπος κατεργασίας τους (*ψήσιμο*) (63, 20).

1.9.9 ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι θειούχες ενώσεις που ανευρίσκονται στους οίνους ταξινομούνται σε πέντε κατηγορίες, σύμφωνα με τη χημική τους δομή: θειόλες, μερκαπτάνες, θειοεστέρες, σουλφίδια, και ετεροκυκλικές ενώσεις. Οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις προσδίδουν αρώματα, τα οποία έχουν περιγραφεί παρόμοια με του λάχανου, του σκόρδου, του κρεμμυδιού και του λάστιχου, και γενικότερα θεωρούνται ότι υποβαθμίζουν την ποιότητα του οίνου.

1.9.10 ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι πτητικές αζωτούχες ενώσεις που έχουν βρεθεί σε οίνους ταξινομούνται σε αμίνες, ακεταμίδια και ετεροκυκλικές ενώσεις. Οι αμίνες που ανευρίσκονται στα γλεύκη ή σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης είναι αδύνατον να συνεισφέρουν στο άρωμα των οίνων, διότι στο σύνθετο pH των οίνων, βρίσκονται υπό τη μορφή άλατος (20).

Ο βοτανώδης/ φυλλώδης χαρακτήρας των οίνων *Sauvignon Blanc*, *Cabernet Sauvignon* και *Semillion* οφείλεται στην παρουσία μεθυλοπυραζινών παράγωγων των σταφυλιών. Οι συγκεντρώσεις τους στους οίνους κυμαίνονται μεταξύ των 1-40 ng/L ενώ η τιμή 1-2 ng/L μπορεί να θεωρηθεί ως όριο ανίχνευσης για τις 2-μεθοξυ-3-(2-μεθυλοπροπυλο)-πυραζίνη (ή ισοβουτυλομεθοξυ πυραζίνη), 2-μεθοξυ-3-(1-μεθυλοπροπυλο)-πυραζίνη (ή sec-βουτυλομεθοξυ πυραζίνη) και 2-μεθοξυ-3-(1-μέθυλεθυλο)-πυραζίνη (ή ισοπροπυλομεθοξυ πυραζίνη) (1).

Η προέλευση των αλκοξυ-πυραζινών είναι τα σταφύλια, αν και οι μηχανισμοί σύνθεσής τους δεν είναι ακόμα ξεκαθαρισμένοι. Ο Kotseridis (39) αναφέρει ότι το περιεχόμενο των οίνων σε 3-ισοβουτυλο-2-μεθοξυ-πυραζίνη εξαρτάται από τις κλιματολογικές συνθήκες και το βαθμό ωριμότητας των σταφυλιών. Όσο μεγαλύτερος ο βαθμός ωριμότητας τόσο μικρότερο το περιεχόμενο στη συγκεκριμένη

πυραζίνη.

Ο ανθρανιλικός μεθυλεστέρας (methyl anthranilate) έχει συσχετισθεί με το τυπικό άρωμα ορισμένων αμερικάνικων ποικιλιών, αλλά δεν έχει ανιχνευθεί ποτέ σε ευρωπαϊκά γλεύκη και οίνους *Vitis vinifera*. Μια άλλη κατηγορία αζωτούχων ετεροκυκλικών ενώσεων είναι οι πυριδίνες, οι οποίες προσδίδουν δυσάρεστες οσμές στους οίνους. Μερικές από αυτές είναι η 2-αιθυλο-3,4,5,6-τετραϋδρο-πυριδίνη, η 2-ακετυλο-3,4,5,6-τετραϋδρο-πυριδίνη και η 2-ακετυλο-1,4,5,6-τετραϋδρο-πυριδίνη (67).

1.14.11 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Εκτός από τα αλειφατικά κανονικά αλκάνια και αλκένια που αποτελούν συστατικά των κηρών της επιφάνειας των σταφυλιών, έχουν ανιχνευθεί και μερικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, όπως το τολουόλιο, το ξυλόλιο και αλκυλο-βενζόλια. Ωστόσο, αυτές οι ενώσεις θεωρούνται ασήμαντες για το άρωμα των οίνων, επειδή η διαλυτότητά τους στο νερό είναι πολύ μικρή και δεν εκχυλίζονται σε σημαντικό ποσοστό στο γλεύκος. Επίσης, καθιζάνουν πολύ εύκολα κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης (67).

Σημαντικοί για το άρωμα θεωρούνται οι υδρογονάνθρακες 1,1,6-τριμεθυλο-1,2-διϋδρο-ναφθαλένιο (TDN) και βιτισπιράνιο (*vitispirane*). Προκύπτουν από πρόδρομες ενώσεις που υπάρχουν στα γλεύκη, κατά την παλαίωση των οίνων. Το TDN έχει άρωμα καμένου ή καπνού ή κηροζίνης.

Θεωρείται ότι συνεισφέρει στο μπουκέτο παλαίωσης ορισμένων λευκών οίνων. Το βιτισπιράνιο έχει άρωμα καμφοράς ή ευκαλύπτου (36, 20).

1.9.12 ΤΕΡΠΕΝΙΑ

Τα τερπένια αποτελούν μια σημαντική κατηγορία ενώσεων, διότι καθορίζουν τον αρωματικό χαρακτήρα ορισμένων ποικιλιών. Σε αντίθεση με τις περισσότερες ενώσεις που ανιχνεύονται στους οίνους, τα *τερπένια* προέρχονται από τα *σταφύλια*. Συναντώνται υπό τη μορφή των μονοτερπενοειδών αλκοολών ή των οξειδίων τους, ενώσεις οι οποίες είναι πτητικές και συνεισφέρουν στο άρωμα των οίνων. Ένα σημαντικό επίσης ποσοστό τερπενίων, υπάρχει υπό τη μορφή συμπλέγματος με γλυκοσίδες ή ως διόλες ή τριόλες. Οι δομές αυτές όμως δεν είναι πτητικές, οπότε δεν συνεισφέρουν στο άρωμα. Ωστόσο, είναι δυνατόν με ενζυμική υδρόλυση αυτών των συστατικών, να απελευθερωθούν τερπένια και με αυτόν τον τρόπο να ενισχυθεί το άρωμα πολλών οίνων (9, 84).

Το περιεχόμενο των τερπενίων δεν επηρεάζεται από την τεχνική οινοποίησης, αλλά εξαρτάται από την ποικιλία του πρέμνου. Σημαντικές ποσότητες τερπενίων ανιχνεύονται στις ποικιλίες *Muscat*, *Reisling* και *Scheurebe*. Κυριαρχούν οι μονοτερπενοειδείς αλκοόλες λιναλοόλη, γερανιόλη, νερόλη, κιτρονελλόλη, και α-τερπινόλη.

Κατά τη διάρκεια παλαίωσης των οίνων, το περιεχόμενο και η σύσταση των τερπενίων μεταβάλλεται ενώ γενικότερα, το ποσό των τερπενίων φθίνει με την παρέλευση του χρόνου (48, 67, 36).

1.10 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΡΩΜΑΤΟΣ

Οι αρωματικές ενώσεις αποτελούνται από αρκετά διαφοροποιημένες τάξεις ουσιών, κάποιες από τις οποίες είναι χημικά ενεργές και βρίσκονται στα τρόφιμα σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι δυσκολίες που συνήθως συναντώνται κατά την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των αρωματικών ενώσεων βασίζονται σ' αυτές τις ιδιότητες. Άλλες δυσκολίες συνδέονται με την ταυτοποίηση των αρωματικών ενώσεων, την αποσαφήνιση της χημικής τους δομής και το χαρακτηρισμό των αισθητηριακών ιδιοτήτων τους.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση αρώματος μπορούν να εξυπηρετήσουν σαν αντικειμενικός οδηγός στην επεξεργασία των τροφίμων για την εκτίμηση της καταλληλότητας των διαφορετικών σταδίων επεξεργασίας (processing steps), εκτίμηση της ποιότητας των πρώτων υλών, των ενδιάμεσων καθώς και των τελικών προϊόντων. Επιπλέον, η έρευνα του αρώματος των τροφίμων διευρύνει την πιθανότητα της καρύκευσης τροφίμων με ουσίες που αν και παράγονται συνθετικά, είναι χημικά ταυτόσημες με εκείνες τις ουσίες στη φύση, τις επονομαζόμενες *φυσικά αρωματικά* (4).

Για να αποφέρει οσμή μια ουσία θα πρέπει να είναι αρκετά πτητική ώστε να ερεθίσει το οσφρητικό επιθήλιο. Οι κύριες παράμετροι, με βάση τις οποίες κατηγοριοποιούνται οι αρωματικές ενώσεις, είναι το σημείο βρασμού, η τάση ατμών, οι διαστάσεις, το σχήμα καθώς και η παρουσία τους στις λειτουργικές ομάδες. Τα περισσότερα μόρια με αρωματική σημαντικότητα έχουν μοριακό βάρος μικρότερο από 300. Ενώσεις μεγαλύτερου Μ.Β., με δεδομένο ότι έχουν χαμηλή πτητικότητα και απουσιάζουν για αυτές οι *υποδοχείς*, αποκλείονται από το αντιληπτό (2).

1.10.1 ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΑΡΩΜΑΤΟΣ

Οι πτητικές ενώσεις θα έπρεπε να απομονώνονται από τα τρόφιμα με τη χρήση πολλών διαφορετικών μεθόδων διότι η κάθε μέθοδος έχει τα δικά της μειονεκτήματα, τα οποία μπορεί να καταλήξουν σε ποσοτικές αλλαγές στα φάσματα των αρωματικών ενώσεων.

Οι αρωματικές ενώσεις που βρίσκονται στους ατμούς, στο χώρο πάνω από το τρόφιμο θα πρέπει να ανιχνεύονται με πολύ μεγάλη προσοχή με την *ανάλυση υπερκείμενου χώρου (headspace analysis)*. Οι ποσότητες των ενώσεων που απομονώνονται με τη διαδικασία αυτή είναι τόσο μικρές που ακόμα και σημαντικές αρωματικές ενώσεις, που βρίσκονται στα τρόφιμα σε μικρές συγκεντρώσεις, δεν έχουν σήμα ανίχνευσης μετά το διαχωρισμό του δείγματος με αέρια χρωματογραφία. Συνήθως για τις μικροποσότητες αυτές χρειάζεται και συμπύκνωση από μια μεγάλη ποσότητα πτητικών (4).

Οι διάφορες μέθοδοι απομόνωσης των πτητικών είναι οι ακόλουθες

- Απόσταξη /Εκχύλιση (Distillation/ extraction)
- Εκχύλιση με αέριο (Gas extraction)
- Ανάλυση υπερκείμενου χώρου (Headspace analysis)

1.10.2. ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ

Όσον αφορά στη δομή των αρωματικών συστατικών, η αποσαφήνισή τους έχει βρει στην φασματομετρία μαζών το *απολύτως αναγκαίο εργαλείο*. Οι ουσίες που εκκλύονται (elute) από τον αέριο χρωματογράφο είναι γενικά επαρκής για να δώσουν φάσμα. Εάν ωστόσο η βιβλιοθήκη έχει διαθέσιμο ένα συγκρίσιμο φάσμα, τότε η ταυτοποίησή τους βασίζεται στην αντιστοιχία της ένωσης με το φάσμα, στους χρόνους ανάλυσης, συνήθως με στήλες 2 διαφορετικών πολικότητων, και στα όρια ανίχνευσης, εάν μιλάμε για GC-O χρωματογραφία (Gas Chromatography-Olfactometry) (4).

1.10.3.ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Η χημική ανάλυση των αρωματικών ενώσεων δειγμάτων τροφίμων προϋποθέτει να επιτευχθεί μια τέτοια συγκέντρωση της ένωσης, η οποία να είναι ταυτοποιήσιμη. Για να επιλυθούν ζητήματα που αφορούν στο ευρύ φάσμα της θερμοκίνης σταθερότητας, πολικότητας, πτητικότητας και διαλυτότητας, καθώς επίσης και της χημικής ενεργότητας που χαρακτηρίζει και τις μη πτητικές ενώσεις του μίγματος

είναι απαραίτητες ολοένα και περισσότερο πολύπλοκες διαδικασίες. Επιπλέον, σε αυτούς τους παράγοντες προστίθεται και η παρουσία του νερού ή της αιθανόλης και ο τρόπος απομάκρυνσής τους.

Ένα ακόμη πρόβλημα που επιζητά λύση, είναι η επιλογή και η διατήρηση του δείγματος. Το δείγμα θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό, όχι μόνο σε ότι αφορά στα θέματα νοθείας αλλά και σε σταθερότητα της αναλογίας των ποσοτήτων των πτητικών συστατικών που υπάρχουν στους ατμούς και στην κυρίως μάζα. Η σύνθεση των πτητικών συστατικών στον υπερκείμενο χώρο εξαρτάται από την τάση ατμών των ενώσεων στην καθαρή τους μορφή. Τα μη συσκευασμένα δείγματα επομένως θα πρέπει να τοποθετούνται έγκαιρα σε κατάλληλους περιέκτες, να απομακρύνεται ο αέρας και να αντικαθίσταται με αδρανές αέριο (άζωτο ή ήλιο).

Είναι επομένως προτιμότερη η άμεση ανάλυση του δείγματος λαμβανομένου υπόψη ότι κάτι τέτοιο διεξάγεται μέσω διαφορετικών τεχνικών. Οι τεχνικές αυτές διακρίνονται σε 2 βασικές ερευνητικές κατευθύνσεις: την *προσέγγιση*, που βασίζεται στην επιλογή εκχύλισης και την ανάλυση του υπερκείμενου χώρου. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο σκοπός της ανάλυσης δεν είναι μια εξαντλητική, λεπτομερής μελέτη με χρησιμοποίηση όλων των τεχνικών, αλλά η ταυτοποίηση κατευθυντήριων γραμμών ως προκαταρκτικό για την μετέπειτα λεπτομερή ανάλυση (2).

Στην προετοιμασία των δειγμάτων συχνά απαιτούνται επιπρόσθετες ενέργειες (refinements) για τον *καθαρισμό* των δειγμάτων και τη βελτίωση της εκχύλισης. Αξίζει να σημειωθεί ότι με υγρά δείγματα, πέρα από την προσθήκη αλάτων, η διόρθωση του pH ίσως να αποτελεί τη λύση για την επιτάχυνση της απομάκρυνσης προϊόντων που παρεμβάλλονται. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας και της πίεσης τέλος, είναι παράμετροι που συμβάλουν στην αποτελεσματικότερη προετοιμασία του δείγματος (2).

1.10.4 ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Η επιλεκτική εκχύλιση των πτητικών κλασμάτων, η οποία ακολουθείται από ποικίλες χρωματογραφικές τεχνικές, έχει το πλεονέκτημα να εξασφαλίζει ένα επαρκώς μεγάλο δείγμα για περαιτέρω αναλύσεις. Αποδεικνύεται όμως αρκετά περίπλοκη, από άποψη χρόνου που απαιτείται, για να ολοκληρωθούν τα διάφορα στάδια, τα οποία και καταλήγουν στην πλήρη φθορά του δείγματος. Παρά την πρόοδο η οποία λαμβάνει χώρα στη χημεία τροφίμων, πολύ λίγες νέες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και καμία από αυτές δεν επιτρέπει την ολοκληρωτική απομόνωση των πτητικών συστατικών γεύσης (2).

1.10.4.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ

Η απόσταξη είναι, για πολλά τρόφιμα, η πρώτη μορφή απομόνωσης πτητικών κλασμάτων. Είναι δυνατό να διεξάγεται μέσω ποικίλων τεχνικών οι οποίες διέπονται από τη φύση των τροφίμων.

- υδροαπόσταξη (hydrodistillation)

Για προϊόντα που δεν επηρεάζονται από τη θέρμανση ή για την ανάλυση ειδικών ψημένων γεύσεων (αρωματικών ουσιών) σε φυσιολογική πίεση, με ανάκτηση των πτητικών σε συστήματα παγίδευσης κοντά στους 0 ° C βαθμούς (refrigerated entrapment systems), προσφέρει μια άμεση λύση.

Για τρόφιμα ασταθή κατά τη θέρμανση η εκχύλιση θα πρέπει να λαμβάνει χώρα σε λιγότερο ακραίες συνθήκες, μειωμένες πιέσεις και θερμοκρασίες καθώς και επιπρόσθετες συσκευές παγίδευσης σε θερμοκρασίες κοντά στους 0° C βαθμούς. Οι τεχνικές της απόσταξης εγγυώνται υψηλό βαθμό εκχύλισης, δίνοντας τη δυνατότητα σε περαιτέρω αναλύσεις να διεξαχθούν. Αν και η διεξαγωγή σε συνθήκες υψηλού κενού συνοδεύεται από αποτελεσματικό σύστημα διατήρησης χαμηλής θερμοκρασίας, υπάρχουν απώλειες πτητικών συστατικών.

- Συμπύκνωση υπερκείμενου χώρου (headspace condensation)

Πρόκειται για απόσταξη μεθ' ατμών που διεξάγεται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Είναι μια μορφή εκχύλισης που εφαρμόζεται σε φρέσκα φρούτα και λαχανικά και κάνει χρήση συμπυκνωτή ο οποίος έρχεται σε επαφή με τους ατμούς που προέρχονται από τα τρόφιμα που διατηρούνται για ένα χρονικό διάστημα σε ειδικούς περιέκτες.

Τα πτητικά κλάσματα που διαχωρίζονται με τεχνικές απόσταξης παραλαμβάνονται σαν υδατικά διαλύματα τα οποία πρέπει να συμπυκνωθούν πριν από την ανάλυση. Οι εκχυλίσεις με διαλύτες είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιημένες μέθοδοι ανάκτησης του υδατικού εκχυλίσματος. Η τεχνική της λυοφιλοποίησης (freeze-drying) επιφέρει μερική αφαίρεση του νερού μέσω της κρυσταλλοποίησης με τη μορφή πάγου. Ωστόσο, αυτό οδηγεί στην απώλεια ουσιών μέσω εξάτμισης ή παγίδευσής τους σε κρυστάλλους πάγου. Μεγάλες ποσότητες οργανικών διαλυτών είναι απαραίτητες για τη διαδικασία της εκχύλισης η οποία είναι δυνατό να διεξαχθεί σε διαχωριστικές χοάνες ή σε εκχυλιστήρες υγρού- υγρού.

- Συνδυασμός απόσταξης μεθ' ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση με ταυτόχρονη εκχύλιση με οργανικό διαλύτη (SDE -steam distillation extraction)

Πρόκειται για μια πολύ κοινή διαδικασία στη μελέτη πτητικών ενώσεων σε τρόφιμα και ποτά. Εδώ ο οργανικός διαλύτης, μαζί με τις πτητικές ενώσεις συγκεντρώνεται σε ειδική φιάλη και οι απώλειες των πτητικών περιορίζονται με ειδικές συσκευές-συμπυκνωτήρες. Υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης και της ανάκτησης των πτητικών που εξαρτώνται από το διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε. Ανάμεσα σε εκείνους που εφαρμόζονται εκτενώς είναι το διχλωρομεθάνιο, το πεντάνιο, ο αιθυλεθέρας και το Φρέον 11. Η SDE είναι μια έγκυρη μέθοδος για ποσοτικές εκχυλίσεις, βασικό της όμως μειονέκτημα είναι ο σχηματισμός δευτερευόντων αρωμάτων σαν αποτέλεσμα της αποικοδόμησης που οφείλεται σε οξειδώσεις. Μια παραλλαγή της SDE είναι η εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE- liquid-liquid extraction). Η LLE εκμεταλλεύεται την κατανομή των αρωμάτων ανάμεσα σε υδατικό δείγμα και σε ένα οργανικό διαλύτη μη αναμίξιμο στο νερό.

- Εκχύλιση μέσω στερεάς φάσης (SPE- solid phase-extraction)

Η SPE είναι μια εναλλακτική λύση για την ανάκτηση των αρωματικών συστατικών από υδατικά διαλύματα. Η τεχνική βασίζεται στην επιλεκτική παγίδευση οργανικών συστατικών σε διαφορετικής φύσης προσροφητικά υλικά. Κι ενώ η χρήση προσροφητικών υλικών είναι η πιο αποτελεσματική και πάλι η ανάκτηση των πτητικών δεν είναι πλήρης.

- SPME

Η τεχνική *solid-phase microextraction* (SPME) αναπτύχθηκε από τους Arthur & Pawliszyn και αποτελεί μια σχετικά καινούρια μέθοδο προετοιμασίας δειγμάτων, η οποία είναι μια τεχνική εκχύλισης που εμφανίζεται συχνά και δίνει καλά αποτελέσματα. Η συσκευή της SPME αποτελείται από μία τριχοειδή ίνα (*fused silica fiber*) που είναι συνδεδεμένη σε ένα ατσάλινο έμβολο και από μία συσκευή συγκράτησης (*holder*) της ίνας που μοιάζει με μικροσύριγγα. Η ίνα επικαλύπτεται στην εξωτερική της επιφάνεια από τη στατική φάση και αποτελεί το εκχυλιστικό μέσο. Μετά τη διεξαγωγή της εκχύλισης ενός διαλύματος η ίνα μπορεί να τοποθετηθεί στην είσοδο έγχυσης του αέριου χρωματογράφου έτσι ώστε οι προς ανάλυση ενώσεις να μεταφερθούν μέσω του φέροντος αερίου.

Από τα βασικότερα πλεονεκτήματά της είναι η απλότητα και η πολύ μικρή τροποποίηση των δειγμάτων. Το κόστος όμως της τεχνικής αυτής δεν παύει συχνά να είναι ένας δεσμευτικός παράγοντας (79, 91).

- Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό (SFE- supercritical fluid extraction)

Η SFE αποτελεί λύση στην ανάλυση αρώματος επειδή το διοξείδιο του άνθρακα CO₂ είναι φυσικό, μη εύφλεκτο και χημικά αδρανές. Η καλή επιλεκτικότητα και ο υψηλός βαθμός διαχωρισμού της παρόλα αυτά, δεν την πιστοποιούν σαν εξαιρετικά κατάλληλη σε πολύ πτητικές αρωματικές ενώσεις (2).

- Προσρόφηση πτητικών σε ρητίνη AMBERLITE

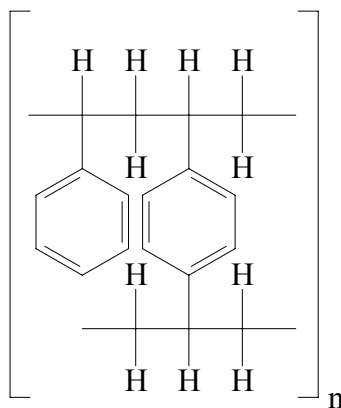
Οι εμπορικά διαθέσιμες ρητίνες AMBERLITE XAD είναι συμπολυμερή τα οποία έχουν μεγάλη έκταση επιφάνειας, είναι άκαμπτες και έχουν έντονα πορώδη δομή. Οι εσωτερικές τους επιφάνειες είναι σε θέση να προσροφούν κυρίως ενώσεις που συνδέονται με π-π δεσμούς και στην συνέχεια να αποδίδουν μια μεγάλη ποικιλία χημικών υποκαταστατών ανάλογα με τους διαλύτες έκλουσής τους.

Μερικές από τις πιο γνωστές ρητίνες είναι οι XAD-2, 4, 7 & 16. Όπως έχει αποδειχθεί πρόκειται για πολύ καλά προσροφητικά υλικά για μεγάλη ποικιλία οργανικών ουσιών με πάρα πολλά διαθέσιμα παραδείγματα εφαρμογών τόσο στη βιολογία και τη φαρμακευτική, όσο και στη βιομηχανία τροφίμων.

Κατά τη διέλευση υδατικού διαλύματος από τη ρητίνη τα πτητικά μόρια προσροφώνται επιλεκτικά στην επιφάνειά της και στη συνέχεια παραλαμβάνονται με έκπλυση της με σύστημα οργανικών διαλυτών (π.χ. διαιθυλαιθέρα: πεντάνιο 1:1), το οποίο είναι μικρότερης πολικότητας από εκείνης του αρχικού διαλύματος. Ουσιαστικά, τα επιθυμητά συστατικά διέρχονται στην κινητή φάση και εκρέουν από την ρητίνη. Αυτό οφείλεται κυρίως σε αλληλεπιδράσεις Van der Waals μεταξύ των υδρόφοβων ομάδων των μορίων και της ρητίνης που προκαλούνται από αλληλεπιδράσεις των ομάδων αυτών και από την τάση τους να διαφύγουν από το υδατικό περιβάλλον. Γενικότερα, αξίζει να σημειωθεί ότι η χημική δομή κάθε ρητίνης σε συνδυασμό με τις φυσικές ιδιότητές της (π.χ. πορώδες), καθορίζει την προσροφητική της ικανότητα (40).

Η ρητίνη προσρόφησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η XAD-4. Πρόκειται για μια μη ιοντική μακροπλεγματοειδή ρητίνη που προσροφά και απελευθερώνει μόρια μέσω υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων και αλληλεπιδράσεων Van der Waals. Η επιφάνειά της συνίσταται από αλυσίδες στυρενίου διασταυρωμένες με ομάδες

διβινυλοβενζολίου (Σχήμα 1.2). Η συγκεκριμένη δομή δίνει στις ρητίνες άριστη φυσική, χημική και θερμική σταθερότητα, όπως και σταθερότητα στις διακυμάνσεις του pH των υδατικών διαλυμάτων και επιτρέπει την προσρόφηση υδροφοβικών μορίων από πολικούς διαλύτες ή πτητικών οργανικών συστατικών από μίγματα.



Σχήμα 1.2. Δομή ρητινών XAD-4

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της ρητίνης XAD-4 παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2. Κυριότερα χαρακτηριστικά της ρητίνης προσρόφησης XAD-4.

Χαρακτηριστικά	XAD-4
Δομή	Αρωματική
Χρώμα	Λευκό
Εμβαδόν επιφάνειας (m ² /g)	750
Πορώδες (cm/cm ³)	0.65-0.70
Πυκνότητα (g/cm ³)	0.62-0.63
Μέγεθος κόκκου (mm)	0.3-1.2

(62)

1.10.5. ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (GC-MS).

Στην έρευνα των πτητικών συστατικών η πιο ευρέως διαδεδομένη τεχνική διαχωρισμού και ταυτοποίησης είναι η αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μαζών (GC-MS). Σύνθετα μίγματα πτητικών ενώσεων αφού διαχωριστούν με τον Αέριο Χρωματογράφο οδηγούνται στο Φασματογράφο Μάζας για ταυτοποίηση.

Ο φασματογράφος μάζας έχει θέση ανιχνευτή παρακολουθώντας το ιοντικό ρεύμα καθορισμένου λόγου m/z που προέρχεται από τα συστατικά του εκλούσματος. Τα κύρια λειτουργικά μέρη του MS είναι η πηγή ιόντων και ο αναλυτής φασμάτων. Οι σύγχρονες τεχνικές του MS χρησιμοποιούν EI πηγή (electronic impact) με πρόσκρουση ηλεκτρονίων ή CI πηγή (chemical ionization) με χημικό ιονισμό.

Στην μελέτη αρωματικών ουσιών οίνου η τεχνική της Αέρια Χρωματογραφίας με Φασματομετρία Μαζών (GC-MS) εφαρμόζεται σε μεγάλο βαθμό, κυρίως με τη χρήση τριχοειδών στηλών με μήκος (30-50m) και με εσωτερική διάμετρο (0.25-0.32 mm).

Τα πλεονεκτήματά της τεχνικής GC-MS είναι τα ακόλουθα:

- Υψηλή διαχωριστική ισχύς

Τα αρωματικά συστατικά διαφόρων μιγμάτων, από άποψης πολικότητας, ανήκουν σε ένα ευρύ φάσμα, από ιδιαίτερα άπολα έως και αρκετά πολικά. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση του οίνου. Έτσι, στις περισσότερες αναλύσεις πτητικών συστατικών οίνου, για τον καλύτερο διαχωρισμό των μορίων, επιλέγονται τριχοειδείς στήλες τύπου DB-5 (άπολη) ή/ και wax (ημιπολική).

- Με την συγκεκριμένη τεχνική πραγματοποιείται ανάλυση σε υγρά δείγματα όπως επίσης και σε *headspace* (ανάλυση υπερκείμενου χώρου)
- Τα δεδομένα καταγράφονται μέσω συστήματος ηλεκτρονικού υπολογιστή και είναι εφικτή η επεξεργασία των αποτελεσμάτων για πολλαπλές αναλύσεις, σε μικρό χρονικό διάστημα εφόσον υπάρχει μια βάση δεδομένων που περιλαμβάνει έναν μεγάλο αριθμό φασμάτων πρότυπων ενώσεων

Η αποτελεσματικότητα όμως της ανάλυσης με GC-MS εξαρτάται όχι μόνο από τη κατάλληλη επιλογή στήλης αλλά και τη σωστή επιλογή των συνθηκών κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.

Σε αυτήν συνυπολογίζονται το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της στήλης, το διάστημα παραμονής του δείγματος εντός της στήλης για ανάλυση, η θερμοκρασία του δείγματος κατά την είσοδο του στη στήλη, η επιλογή συστήματος split, splitless, ή συνδυασμού τους, η ροή φέροντος αερίου, η πηγή ιονισμού κ.ά.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.11 ΤΕΧΝΙΚΕΣ –ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Η πορεία που ακολουθείται για τη μελέτη των πτητικών συστατικών των ελληνικών οίνων περιλαμβάνει δύο στάδια.

Το πρώτο στάδιο στο οποίο:

- προετοιμάστηκε το δείγμα οίνου για απ' ευθείας έγχυσή του στο GC-MS και
- πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις των πτητικών συστατικών οίνου με
 - οργανικό διαλύτη και
 - ρητίνη προσρόφησης

και το δεύτερο στάδιο στο οποίο:

- τα πτητικά συστατικά αναλύθηκαν σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας με φασματομετρία μαζών.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τριχοειδείς στήλες 2 διαφορετικών πολικότητων, άπολη τύπου DB-5 και ημιπολική τύπου wax. Με έλεγχο των εφαρμογών που βρίσκουν οι ημιπολικές στήλες διαπιστώθηκε ότι υπήρχε η δυνατότητα απ' ευθείας έγχυσης δείγματος οίνου, δηλαδή υδατοαλκοολικού συστήματος, χωρίς προηγουμένως να υπάρξει εκχύλιση (direct injection).

Έτσι, εκτός από το εξειδικευμένο κομμάτι των πτητικών που παραλαμβάνονται με κάποια εκχυλιστική μέθοδο, από την παρούσα εργασία προκύπτει και το άμεσο προφίλ των πτητικών συστατικών του οίνου, χωρίς καμία προεργασία πέραν του φιλτραρίσματος, για την αποφυγή εισόδου στερεών στη τριχοειδή στήλη.

1.12.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΟΙΝΟΥ ΓΙΑ ΑΠ' ΕΥΘΕΙΑΣ ΕΓΧΥΣΗ (DIRECT INJECTION)

Η προετοιμασία του δείγματος οίνου για την απ' ευθείας έγχυσή του στο GC-MS περιλαμβάνει μόνο τη διέλευσή του από φίλτρο, αμέσως μετά το άνοιγμα της φιάλης, για την κατακράτηση στερεών υπολειμμάτων και την αποφυγή εισόδου τους στην τριχοειδή στήλη. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν GHP Acrodisc Syringe Filters, GF 0,45μm, PALL της εταιρίας *Gelman Laboratory*. Τα συγκεκριμένα φίλτρα χρησιμοποιούνται συνήθως για τη διάσπαση οργανικών γαλακτωμάτων, η επιλογή τους όμως είχε διπλό ρόλο. Από κάθε φίλτρο διήλθε ένα μόνο δείγμα οίνου και αυτό κρατήθηκε στη συνέχεια για να χρησιμοποιηθεί σε ενδεχόμενο σχηματισμό

γαλακτώματος στην μέθοδο εκχύλισης που ακολουθεί.

Αμέσως μετά το φιλτράρισμα τα δείγματα οίνου αποθηκεύτηκαν σε σκουρόχρωμα φιαλίδια σε θερμοκρασία -20°C μέχρι την έγχυσή τους. Στην απ' ευθείας έγχυση δείγματος οίνου στο GC-MS χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής ημιπολική στήλη τύπου AquaWax.

Για την πιθανότητα κατακράτησης από τα φίλτρα και άλλων συστατικών, πέραν των στερεών, ακολούθησε έκπλυση των φίλτρων με μεθανόλη και στο διάλυμα έγινε έγχυση στο GC-MS χωρίς όμως ποτέ να αποδειχθεί ότι υπήρχε απώλεια πτητικών συστατικών.

Για την προστασία του οίνου από οξειδώσεις μετά από κάθε άνοιγμα φιάλης, η φιάλη πωματίζεται με ελαστικό πώμα και ο αέρας απομακρύνεται με την είσοδο αδρανούς αερίου (αργό ή άζωτο).

1.12.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΤΗ

Το σύνολο των πτητικών συστατικών των οίνων απομονώθηκε με έναν συνδυασμό και τροποποίηση των μεθόδων που περιγράφονται από τον Moio και τους συνεργάτες του (52) και τον Priser και τους συνεργάτες του (66). Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξής: σε σφαιρική φιάλη των 500 mL μεταφέρθηκαν 200 mL οίνου*, 5 mL διχλωρομεθανίου και 30 g χλωριούχου νατρίου. Το διφασικό σύστημα αναδεύτηκε για 3 ώρες στους $^{\circ}\text{C}$ (με παγόλουτρο) έτσι ώστε να διατηρηθεί η θερμοκρασία χαμηλή και να προστατευθούν τα ευαίσθητα πτητικά συστατικά. Στη σφαιρική φιάλη διαβιβάστηκε ρεύμα αζώτου για 1 λεπτό για την απομάκρυνση του αέρα (για την αποφυγή οξειδώσεων), ενώ η φιάλη καλύφθηκε πλήρως με φύλλα αλουμινίου για την αποφυγή της επαφής με το φως.

Μετά το τέλος της εκχύλισης το διφασικό σύστημα τοποθετήθηκε σε διαχωριστική χοάνη των 250 mL όπου και παρέμεινε μέχρι να ισορροπήσει. Τα πτητικά συστατικά εκχυλίστηκαν στην οργανική φάση (διχλωρομεθανική) η οποία είχε- ανάλογα με το χρώμα του κρασιού λευκό ή ερυθρό- χρώμα υποκίτρινο έως έντονα κίτρινο.

Στις περιπτώσεις που σχηματίστηκε γαλάκτωμα, αυτό διαχωρίστηκε με τη χρήση φίλτρου GHP Acrodisc Syringe Filters, GF 0,45 μm , PALL, *Gelman Laboratory*, το οποίο είχε χρησιμοποιηθεί και στο φιλτράρισμα του οίνου.

Το οργανικό εκχύλισμα των πτητικών, αφού απομάκρυνθηκε η υγρασία με την προσθήκη άνυδρου θειικού νατρίου, τοποθετήθηκε σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο όγκου 5 mL και αποθηκεύτηκε στους -20°C μέχρι τη στιγμή της έγχυσής του στο GC-MS.

* Σε δείγματα οίνων με αλκοολικό τίτλο μεγαλύτερο από 11 % vol πραγματοποιήθηκε αραίωση δείγματος οίνου με νερό (50-450 mL) έτσι ώστε να ρυθμιστεί ο αλκοολικός τίτλος του στα 11 % vol.

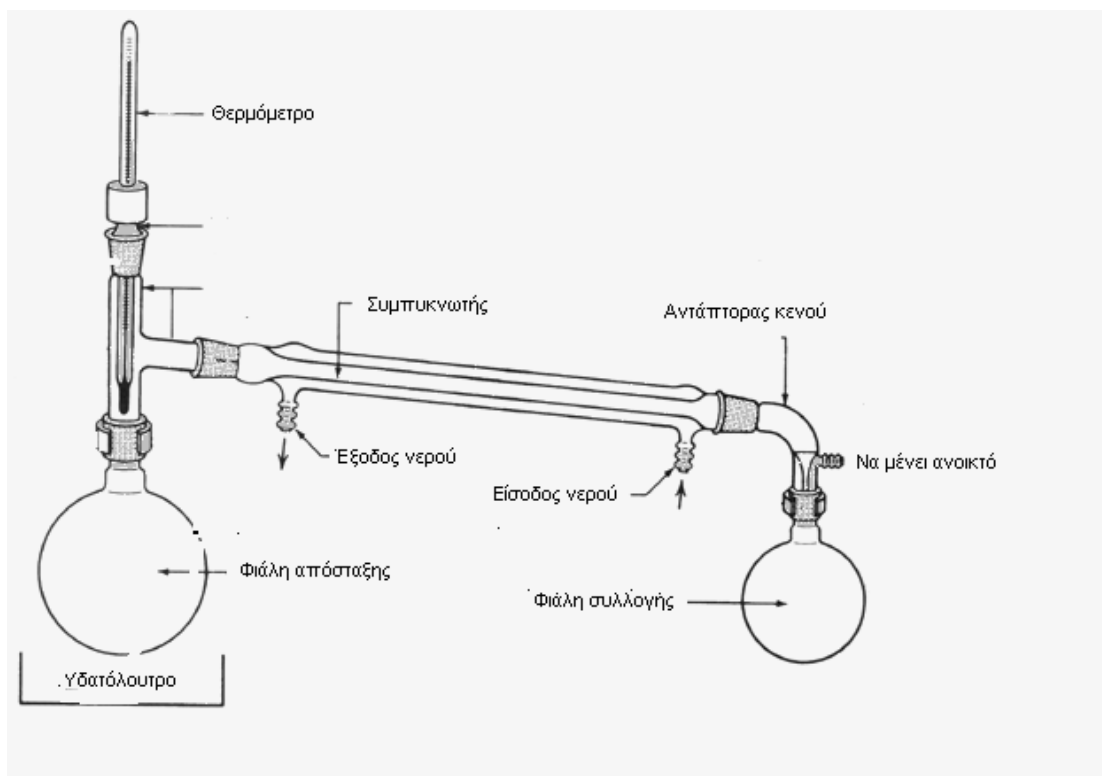
1.12.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕΣΩ ΡΗΤΙΝΗΣ ΧΑD-4- ΜΕΘΟΔΟΣ FERREIRA

Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση των συνολικών πτητικών συστατικών των οίνων είναι αυτή που περιγράφεται από τον Ferreira και τους συνεργάτες του (24). Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε γυάλινη στήλη (1,2 cm εξωτερική διάμετρος X 45 cm μήκος) η οποία είχε πακεταριστεί (packing) με ρητίνη ΧΑD-4. Ο σχηματισμός φυσαλίδων αέρα αποφεύχθηκε με την εισαγωγή του υλικού πληρώσεως ως υδατικό εναιώρημα. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 12-14 g και σχηματίστηκε ένα υπόστρωμα με διαστάσεις 1 cm εσωτερική διάμετρο X 10 cm μήκος. Το υπόστρωμα εκπλύθηκε με 50-100 mL απιονισμένο νερό πριν από κάθε χρήση.

Μια τυπική εκχύλιση μέσω ρητίνης ΧΑD-4 περιλαμβάνει την αραίωση δείγματος οίνου 150 mL με νερό (150-350 mL) έτσι ώστε να ρυθμιστεί ο αλκοολικός τίτλος του στα 6 % vol. Στη συνέχεια, το διάλυμα εκλούστηκε από στήλη ρητίνης ΧΑD-4 οπότε παρατηρήθηκε μερικός αποχρωματισμός του εκκρεόμενου δείγματος και ο χρωματισμός του πληρωτικού υλικού της ρητίνης, αφού η συγκεκριμένη ρητίνη προσρόφησε -εκτός των πτητικών συστατικών- και φαινολικά συστατικά, πολλά από τα οποία είναι έγχρωμα (ανθοκυάνες). Η παραλαβή των πτητικών συστατικών πραγματοποιήθηκε με έκπλυση της ρητίνης με σύστημα διαλυτών διαιθυλαιθέρα : πεντανίου (1:1), συνολικού όγκου 40 mL. Το διάλυμα των πτητικών ξηράνθηκε με προσθήκη άνυδρου θειικού νατρίου και στη συνέχεια συμπυκνώθηκε.

Η διαδικασία εκχύλισης με τη ρητίνη πραγματοποιήθηκε δύο φορές για κάθε δείγμα οίνου. Τα εκχυλίσματα που προέκυψαν από αυτές τις εκχυλίσεις συμπυκνώθηκαν με δύο διαφορετικούς τρόπους:

- σε στήλη vigreux, σε θερμοκρασία υδατόλουτρου 40° C, μέχρι όγκου 1 mL (Σχήμα 1.3)
 - σε περιστροφικό συμπυκνωτή υπό κενό, χωρίς τη χρήση κενού, μέσα σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 40° C, μέχρι όγκου 1 mL
- (Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν Rotavapor V-200 και heating bath B-490 της εταιρίας Büchi).



Σχήμα 1.3 Στήλη vigreux για τη συμπύκνωση των πτητικών συστατικών

Και στις δύο περιπτώσεις το συμπυκνωμένο οργανικό εκχύλισμα των πτητικών τοποθετήθηκε σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο όγκου 1.5 mL και αποθηκεύτηκε στους -20°C μέχρι τη στιγμή της έγχυσής του στον αέριο χρωματογράφο.

Κατά τη συμπύκνωση του οργανικού εκχυλίσματος χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικοί τρόποι για να ελεγχθεί η πιθανότητα απώλειας πτητικών συστατικών κατά τη θέρμανση.

1.13 ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΟΥ ΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (GC-MS)

Η ανίχνευση των κύριων πτητικών συστατικών των οίνων πραγματοποιήθηκε αφενός, στα δύο εκχυλίσματα που προέκυψαν με τις μεθόδους που ήδη αναφέρθηκαν και αφετέρου, με την απ' ευθείας έγχυση δείγματος οίνου. Όσον αφορά στα όργανα ανίχνευσης χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω:

⊕ Αέριος χρωματογράφος *Thermo Finnigan, Trace GC Ultra* με φασματογράφο μάζας *Finnigan Trace DSQ* με πηγή πρόσκρουσης ηλεκτρονίων *EI (Electron Impact)*, ενέργειας ιονισμού 70 eV και εύρος μαζών 35-650 m/z. Η εισαγωγή έγινε με αυτόματο δειγματολήπτη *Autoinjector AI 3000*. Ο όγκος του δείγματος που εισάχθηκε ήταν 1 μL , με τον εισαγωγέα σε λειτουργία *split*. Η καταγραφή των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό *X-calibur*.

Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου για τους ελληνικούς οίνους που εξετάστηκαν ήταν :

➤ *Θερμοκρασία εισαγωγέα: 220°C*

➤ *Τριχοειδής στήλη: AT™ AquaWax (30m X 0,32mm, DF=0,25 μm)*

της εταιρίας Hewlett Packard

➤ *Φέρον αέριο: Ήλιο υψηλής καθαρότητας με ταχύτητα ροής 0,80 mL/min.*

⊕ Αέριος χρωματογράφος *GC System HP6890 Series*, με φασματογράφο μάζας *Mass Selective Detector HP5973* της *Agilent* με πηγή πρόσκρουσης ηλεκτρονίων *EI (Electron Impact)*, ενέργειας ιονισμού 70 eV και εύρος μαζών 35-650 m/z. Η εισαγωγή έγινε με αυτόματο δειγματολήπτη *Autoinjector 6890 Series Injector*. Ο όγκος του δείγματος που εισάχθηκε ήταν 1 μL , με τον εισαγωγέα σε λειτουργία *split (1/10)*. Η καταγραφή των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό *Enhanced Chemstation- Data Analysis- G-1701AA A.03.00*

Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου και για τις δυο αναλύσεις ήταν :

➤ *Θερμοκρασία εισαγωγέα: 220°C*

➤ *Τριχοειδής στήλη: HP-5ms (30m X 0,25mm, DF=0,25 μm) της εταιρίας Hewlett Packard*

➤ *Φέρον αέριο: Ήλιο υψηλής καθαρότητας με ταχύτητα ροής 0.80 mL/min.*

Η ανάλυση κάθε δείγματος οίνου σε *ημιπολική στήλη* είχε συνολική διάρκεια 50 min και το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου του αέριου χρωματογράφου για για την τριχοειδή στήλη AT™ AquaWax και ήταν το ακόλουθο:

Η θερμοκρασία του φούρνου τη στιγμή της ένεσης του δείγματος ήταν 40°C και παρέμεινε η ίδια για τα επόμενα 10 min. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε με ρυθμό 6°C/min μέχρι τους 220 °C όπου και παρέμεινε για 10 min.

Η ανάλυση κάθε δείγματος οίνου σε άπολη στήλη είχε συνολική διάρκεια 41 min και το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου του αέριου χρωματογράφου για την τριχοειδή στήλη **HP-5ms** ήταν το ακόλουθο: η θερμοκρασία του φούρνου τη στιγμή της ένεσης του δείγματος ήταν 40°C και παρέμεινε η ίδια για τα επόμενο 1 min. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε με ρυθμό 5°C/min μέχρι τους 220 °C. Χωρίς να παραμείνει εκεί συνέχισε να αυξάνει με ρυθμό 10°C/min μέχρι τους 240 °C όπου και παρέμεινε για 2 min (18).

Η ταυτοποίηση των ενώσεων και στις 2 περιπτώσεις έγινε κατά **a, b** ή **c**:

a: Ταυτοποίηση με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης και δεδομένων φασματομετρίας μαζών με τα αντίστοιχα πρότυπης ουσίας.

b: Φάσμα μάζας σε συμφωνία με φάσματα της βιβλιογραφίας.

c: Φάσμα μάζας με βαθμό αβεβαιότητας (tentatively identified).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1.15 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν ως προς τα πτητικά συστατικά τους ελληνικοί μονοποικιλιακοί οίνοι, οι οποίοι βρίσκονταν σε διαφορετικά στάδια οινοποίησης. Για ορισμένους από αυτούς υπήρχε η δυνατότητα να γίνει ανάλυση σε πολλά στάδια σε ένα έτος. Συγκεκριμένα, τα στάδια που μελετήθηκαν ήταν:

- Μετά την απολάσπωση
- Μετά τη ζύμωση και θείωση και πριν τη διαύγαση
- Μετά τη διαύγαση
- Έτοιμοι προς εμπορία ή προς εμφιάλωση
- Εμπορικό δείγμα (Εμφιαλωμένοι Οίνοι)

Στον Πίνακα 1.3 που ακολουθεί, οι προς μελέτη οίνοι έχουν ταξινομηθεί με βάση τα έτη εσοδείας τους, για τα έτη από το 2002 έως και το 2005, καθώς επίσης και τις διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας από τις οποίες προήλθαν (προηγούνται οι Εμφιαλωμένοι Οίνοι).

Πίνακας 1.3 Ελληνικοί οίνοι που μελετήθηκαν

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΟΙΝΟΙ
	ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟΙ
Λ61	ΑΙΓΑΙΟΠΕΛΑΓΙΤΙΚΟΣ ΤΟΠΙΚΟΣ ΟΙΝΟΣ (Ε.Ο.Σ.Σ 2003)
Λ62	ΧΡΥΣΗ ΣΑΜΕΝΑ (SAMENA GOLDEN) - (Ε.Ο.Σ.Σ 2003)
Λ63	ΔΟΥΣΣΑ- (Ε.Ο.Σ.Σ 2003)
Λ58	SAMOS - VIN DOUX- (Ε.Ο.Σ.Σ 2002)
Λ59	SAMOS GRAND CRU- (Ε.Ο.Σ.Σ 2002)
Λ57	SAMOS NECTAR- (Ε.Ο.Σ.Σ 1999)
Λ60	SAMOS NECTAR- (Ε.Ο.Σ.Σ 2000)
Λ56	SAMOS ANTHEMIS- (Ε.Ο.Σ.Σ 1997)
Λ54	SAMOS ANTHEMIS- (Ε.Ο.Σ.Σ 1998)
Λ55	ΑΙΓΑΙΟΠΕΛΑΓΙΤΙΚΟΣ ΤΟΠΙΚΟΣ ΟΙΝΟΣ-ΑΘΗΡΙ-ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ
	ΕΣΘΛΕΙΑΣ 2002
Λ6	ΑΣΥΡΤΙΚΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Κ11	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙΑ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ3	GRENACHE (POZE)- ΡΟΔΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ4	ΜΟΣΧΑΤΟ ΡΟΔΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ2	ΑΘΗΡΙ ΡΟΔΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ47	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ ΡΟΔΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
	ΕΣΘΛΕΙΑΣ 2003
Λ18	ΑΣΥΡΤΙΚΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Κ14	ΒΟΗΔΟΜΑΤΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Κ12	ΜΑΥΡΟΤΡΑΓΑΝΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Κ15	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙΑ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Κ5G	ΚΟΤΣΙΦΑΛΙ (ΔΕΞΑΜΕΝΗ 5Γ) ΕΝΩΣΗΣ ΠΕΖΩΝ
Κ6G	ΚΟΤΣΙΦΑΛΙ (ΔΕΞΑΜΕΝΗ 6Γ) ΕΝΩΣΗΣ ΠΕΖΩΝ
	ΕΣΘΛΕΙΑΣ 2004
Λ22	ΑΣΥΡΤΙΚΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ25	ΑΣΥΡΤΙΚΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ23	ΑΘΗΡΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ24	ΑΗΔΑΝΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ26	ΒΙΝΣΑΝΤΟ ΛΕΥΚΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Κ27	ΒΙΝΣΑΝΤΟ ΕΡΥΘΡΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)

K29	ΒΟΗΔΟΜΑΤΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
K28	ΜΑΥΡΟΤΡΑΓΑΝΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Λ36	ΑΘΗΡΙ Δ1- ΡΟΔΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ37	ΑΘΗΡΙ Δ1 -ΡΟΔΟΥ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ38	ΑΘΗΡΙ Δ1- ΡΟΔΟΥ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Λ33	ΑΘΗΡΙ Δ2- ΡΟΔΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ35	ΑΘΗΡΙ Δ2 -ΡΟΔΟΥ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ39	ΑΘΗΡΙ Δ2- ΡΟΔΟΥ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Λ34	ΑΘΗΡΙ Δ3- ΡΟΔΟΥ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ40	ΑΘΗΡΙ Δ3- ΡΟΔΟΥ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
K30	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ Δ1- ΡΟΔΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
K31	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ Δ2- ΡΟΔΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
K32	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ Δ3- ΡΟΔΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
K42	ΜΟΣΧΑΤΟ ΑΜΒΟΥΡΓΟΥ ΤΙΡΝΑΒΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ41	ΡΟΔΙΤΗΣ ΤΙΡΝΑΒΟΥ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ45	ΑΣΥΡΤΙΚΟ ΣΗΤΕΙΑΣ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
K46	ΛΙΑΤΙΚΟ ΣΗΤΕΙΑΣ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
	ΕΣΟΔΕΙΑΣ 2005
Λ78	ΑΗΔΑΝΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Λ79	ΑΘΗΡΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Λ80	ΑΣΥΡΤΙΚΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Λ81	ΑΣΥΡΤΙΚΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΛΑΣΠΩΣΗ)
K82	ΜΑΥΡΟΤΡΑΓΑΝΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
K83	ΒΟΗΔΟΜΑΤΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
K84	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙΑ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Λ85	ΒΙΝΣΑΝΤΟ ΛΕΥΚΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Λ71	ΑΘΗΡΙ ΡΟΔΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ72	ΑΘΗΡΙ ΡΟΔΟΥ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ73	ΑΘΗΡΙ ΡΟΔΟΥ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
K68	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ ΡΟΔΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
K69	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ ΡΟΔΟΥ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)

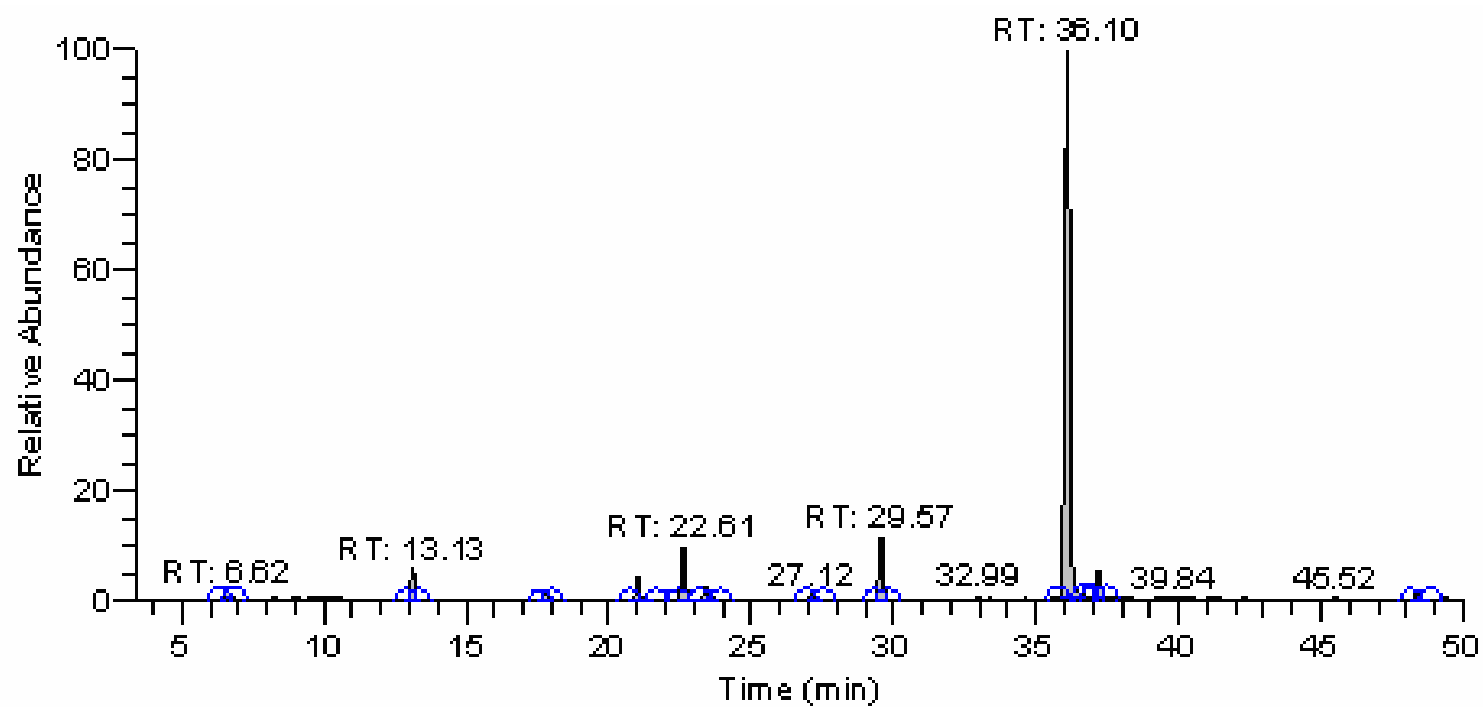
K70	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ ΡΟΔΟΥ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)
Λ66	ΡΟΔΙΤΗΣ ΤΙΡΝΑΒΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ67	ΜΠΑΝΤΙΚΙ ΤΙΡΝΑΒΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
K77	ΜΟΣΧΑΤΟ ΑΜΒΟΥΡΓΟΥ ΤΙΡΝΑΒΟΥ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
K74	ΛΙΑΤΙΚΟ ΣΗΤΕΙΑΣ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ75	ΑΣΥΡΤΙΚΟ ΣΗΤΕΙΑΣ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
Λ76	ΒΗΛΑΝΑ ΣΗΤΕΙΑΣ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)

Οι αναλύσεις που διεξάχθηκαν για τα δείγματα οίνων με την τεχνική της απ' ευθείας έγχυσης οίνου στο GC-MS είχαν σαν αποτέλεσμα την ανίχνευση πολύ περιορισμένου αριθμού πτητικών συστατικών.

Στο Σχήμα 1.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται το προφίλ των πτητικών συστατικών από την απ' ευθείας έγχυση οίνου Βοηδόματο Σαντορίνης (2003) στο GC-MS, στην ημιπολική στήλη AquaWax.

Το υψηλότερο ποσοστό, επί του συνόλου των πτητικών συστατικών, αποτελεί η γλυκερίνη (71%) σε χρόνο RT=36.10 min. Ακολουθούν, η φαινυλαιθανόλη (6,35%) σε χρόνο RT=29.57 min, η 2,3-βουτανοδιόλη (5,75%) σε χρόνο RT=22.61 min και ο οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης (3,39%) σε χρόνο RT=13.13 min.

Τα αποτελέσματα από τις απ' ευθείας εγχύσεις των οίνων που μελετήθηκαν στην ημιπολική στήλη είναι παραπλήσια με αυτά από το Βοηδόματο Σαντορίνης (2003). Έτσι, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν τα πτητικά συστατικά των οίνων και μετά από εκχύλιση με οργανικό διαλύτη όπως και με ρητίνη προσρόφησης για την ανάκτηση μεγαλύτερου αριθμού πτητικών μορίων.



Σχήμα 1.4 Προφίλ πτητικών συστατικών του οίνου Βοηδόματο Σαντορίνης (2003)
(AquaWax / direct injection)

Μετά από δοκιμαστικές μελέτες ορισμένων ελληνικών οίνων, ως προς τα κύρια πτητικά συστατικά τους, προέκυψε το συμπέρασμα ότι και οι δύο διαφορετικές εκχυλιστικές μέθοδοι (με οργανικό διαλύτη και με τη ρητίνη προσρόφησης XAD-4) είναι συγκρίσιμες. Η μέθοδος της ρητίνης προσρόφησης όμως, υπερτερεί διότι στο σύνολο των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν με αυτήν περιλαμβάνονταν και μόρια σε ιδιαίτερα χαμηλό ποσοστό. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε να γίνει *καθολική εφαρμογή στα δείγματα οίνων, της εκχυλιστικής μεθόδου με τη ρητίνη προσρόφησης XAD-4 και συγκεκριμένα να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος συμπύκνωσης με τη στήλη vigreux* (Σχήμα 1.3).

Στον Πίνακα 1.4 που ακολουθεί περιγράφονται οι ουσίες που ανιχνεύθηκαν, στους ελληνικούς οίνους που μελετήθηκαν, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, καθώς και η μέθοδος με την οποία έγινε η ταυτοποίησή τους. Οι ουσίες, ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκουν, αναφέρονται με τη χρονική σειρά εξόδου τους από την άπολη στήλη τύπου DB-5.

Πίνακας 1.4. Πτητικές ενώσεις που εντοπίστηκαν στους Ελληνικούς Οίνους

ΕΝΩΣΗ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ
ΕΣΤΕΡΕΣ	
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl acetate)	a
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl butanoate)	a
ΟΞΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΟΚΤΑΝΟΛΗΣ (octyl acetate/ caprylyl acetate)	c
ΟΞΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylaceae)	a
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl hexanoate)	a
4- ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)	a
ΛΕΒΟΥΛΙΝΕΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (4-Ketovaleric Acid Ethyl Ester; Levulinic Acid Ethyl Ester)	b
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)	b
ΣΟΡΒΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (2,4-hexadecanoic acid, ethyl ester)	c
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (diethyl butanedioate)	a
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΟΚΤΑΝΟΛΗΣ (octanoic acid ethyl ester)	a
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΙΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	a
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester// diethyl malate)	a
ΠΡΟΠΥΛΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (propyl ethyl hydroxy butanodiate)	c
3-ΥΔΡΟΞΥ ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (hexanoic acid, 3-hydroxy-ethyl ester)	c
2,3-ΔΙΎΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, 2,3-dihydroxy-diethyl ester /diethyl tartrate)	c
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2-hydroxypentanedioate)	b
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (decanoic ethyl ester)	b
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΠΡΟΠΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanoic acid, propyl ester)	c
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥ 3- ΦΑΙΝΥΛΟΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl 2-hydroxy-3-phenylpropanoate)	c
ΔΙΠΡΟΠΥΛΟ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ (dipropyl hydroxybutanedioate)	c

ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (hexadecanoic acid ethyl ester)	c
ΤΡΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΚΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ- TEC (triethyl citrate)	c
2-ΜΕΘΥΛ ΦΑΙΝΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (Benzoic acid, 2-methylphenyl ester)	c
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΒΕΝΖΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Benzyl benzoate)	c
4- ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ [ethyl 3-(4-hydroxyphenyl)-propenoate]	c
ΔΕΚΑΟΚΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (octadecanoic acid, ethyl ester)	c
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΔΕΚΑΟΚΤΑΝΟΛΗΣ (Acetic acid, octadecyl ester)	c
ΑΛΚΟΟΛΕΣ	
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (1-propanol, 2-methyl/ iso butyl alcohol)	a
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol or 1-butanol-3-methyl)	a
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	a
3-ΑΙΘΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΛΗ (1-propanol, 3-ethoxy)	b
ΠΕΝΤΑΝΟΛΗ -2 ή ΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (2-pentanol)	a
3-ΕΞΕΝΟΛΗ cis ή trans (3-hexen-1-ol)	c
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)	a
ΒΕΝΖΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (benzyl alcohol)	b
ΙΣΟΠΡΟΠΑΝΟΛΗ (2-propanol/ iso propanol)	c
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthio) / methionol)	a
ΛΙΝΑΛΟΟΛΗ (Linalool)	b

ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol)	b
ΒΟΥΤΑΝΟΛΗ-1 (1-butanol)	c
α-ΤΕΡΠΙΝΕΟΛΗ (α-terpineol)	a
ΦΑΙΝΥΛΛΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	a
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZΥΛΛΑΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy)	c
ΟΞΕΑ	
ΙΣΟΒΟΥΤΥΡΙΚΟ ή 2-ΜΕΘΥΛΟ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ(isobutyric acid)	c
ΙΣΟΒΑΛΕΡΙΚΟ ΟΞΥ (isovaleric acid)	c
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (acetic acid)	b
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid)	b
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid)	b
BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)	b
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ	b
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟ ΟΞΥ (butanedioic acid, hydroxy/ hydrosuccinic acid)	b
ΔΩΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (dodecanoic acid/ lauric acid)	c
ΒΑΝΙΛΛΙΚΟ ΟΞΥ ή 4-ΥΔΡΟΞΥ-3-ΜΕΘΟΞΥ BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy)	c
ΔΕΚΑΤΕΤΡΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (tetradecanoic acid)	c
ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexadecanoic acid)	c
ΔΕΚΑΟΚΤΕΝ-9-ΙΚΟ ΟΞΥ ή ΕΛΑΪΚΟ ΟΞΥ (9-octadecenoic acid/ oleic acid)	c
9,12- ΔΕΚΑΟΚΤΑΔΙΕΝΙΚΟ ΟΞΥ ή ΛΙΝΕΛΑΪΚΟ ΟΞΥ (9,12-octadecadienoic acid)	c

ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	
3-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΟΥΤΑΝ-2-ΟΝΗ (ΑΚΕΤΟΪΝΗ)	a
ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ (furfural/2-furancarboxaldehyde)	c
γ-ΒΟΥΤΥΡΟΛΑΚΤΟΝΗ (2(3)-furanone, dihydro or butan-4-olide/ gamma butyrolactone)	c
5-ΜΕΘΥΛΟ ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ (2-furancarboxaldehyde, 5-methyl)	c
BENZAΛΔΕΨΔΗ (benzaldehyde)	c
ΦΑΙΝΥΛΑΚΕΤΑΛΔΕΨΔΗ (benzeneacetaldehyde)	c
2-ΦΟΥΡΑΝΑΛΔΕΨΔΗ ΔΙΑΙΘΥΛΑΚΕΤΑΛΗ (furan, 2-(diethoxymethyl)/ 2-furaldehyde diethylacetal)	c
ΣΟΛΕΡΟΝ (4-hydroxy-5-oxohexanoic acid lactone/ OR soleron)	c
ΛΑΚΤΟΝΗ ΤΟΥ ΟΥΙΣΚΥ (2(3H)-furanone, 5-butylidihydro-4 methyl/cis-oak lactone/cis whiskey lactone)	c
γ-ΛΑΚΤΟΝΗ ΤΟΥ 2(3H)-furanone, 5-ethylidihydro-5-methyl gamma lactone	c
5-ΑΙΘΟΞΥ ΜΕΘΥΛΟ ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ (5-Ethoxymethyl furfural)	c
5-ΥΔΡΟΞΥ ΜΕΘΥΛΟ ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ (5-hydroxymethyl-2-furfural)	c
β-ΜΕΘΥΛ-ΟΚΤΑΛΑΚΤΟΝΗ (cis-methyl-hydroxyoctanoic acid lactone/ b. methyl-gamma.-octalactone)	c
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma-butanolactone)	c
γ-ΕΠΤΑΛΑΚΤΟΝΗ (2(3H)-furanone, dihydro-5-propyl/	c
γ-ΟΚΤΑΛΑΚΤΟΝΗ (2(3H)-furanone, 5-butylidihydro-/ gamma octalactone)	c
BΑΝΙΛΙΝΗ (vanillin/ benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy)	c
4-ΥΔΡΟΞΥ-3,5-ΜΕΘΟΞΥ BENZAΛΔΕΨΔΗ ή ΣΥΡΙΓΚΑΛΔΕΨΔΗ (benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy/ syringaldehyde)	c

ΕΝΔΕΚΑΛΑΚΤΟΝΗ (2(3H)-furanone, 5-heptyldihydro/ undecalactone)	c
ΆΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	
2,3-ΔΙΥΔΡΟ ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1H-indene 2,3-dihydro methyl)	c
3-ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-Indene, 3-methyl-)	c
ΙΝΔΟΛ-3-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (1H-indole-3-ethanol-)	c
ΞΥΛΕΝΙΟ (o, p, m -xylene/ BENZENE 1,2/ 1,3/ 1,4 DIMETHYL)	c
ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (diethyl benzene /benzene, 1,2 or 1,3 or 1,4 -diethyl)	c
2-ΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (decahydro-2 methyl naphthalene)	c
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)	c
1,2-ΔΙΥΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, 1,2-dihydro)	c
1,6-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl)	c
2,3-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, decahydro-2,3-dimethyl)	c

***a:** Ταυτοποίηση με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης και δεδομένων φασματομετρίας μάζας με τα αντίστοιχα πρότυπης ουσίας.

b: Φάσμα μάζας σε συμφωνία με φάσματα της βιβλιογραφίας.

c: Φάσμα μάζας με βαθμό αβεβαιότητας (tentatively identified).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι οίνοι που μελετήθηκαν με κριτήριο την ποικιλία και στη συνέχεια την περιοχή και το χρώμα τους.

1.14.1 ΜΑΝΔΗΛΑΡΙΑ

Η ποικιλία Μανδηλαριά ή Βάφτρα δίνει κρασιά μέσου έως χαμηλού αλκοολικού τίτλου, μέτριας οξύτητας, πλούσια σε χρώμα. Συμμετέχει μαζί με το Κοτσιφάλι στην παραγωγή των ερυθρών ξηρών κρασιών Ονομασίας Προελεύσεως *Πεζά* και *Αρχάνες* και μαζί με τη Μονεμβασιά στην παραγωγή των Ερυθρών Ξηρών Κρασιών Ονομασίας Προελεύσεως *Πάρος*, ενώ μόνη της δίνει τον Ερυθρό Ξηρό Οίνο Ονομασίας Προελεύσεως *Ρόδος*.

Οι οίνοι έχουν πορφυρό χρώμα και έντονη γεύση κυρίως μπαχαρικών. Στην παρούσα διατριβή αναλύθηκαν τόσο οίνοι της ποικιλίας Μανδηλαριά από τη Σαντορίνη όσο και οίνοι Μανδηλάρι από τη Ρόδο. (Αν και ορισμένοι θεωρούν ότι πρόκειται για διαφορετικές ποικιλίες, στην μελέτη που ακολουθεί εξετάστηκαν σαν ίδια ποικιλία από διαφορετικό τόπο προέλευσης).

Οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από την μελέτη των πτητικών συστατικών των οίνων Μανδηλαριάς και για τα 3 έτη αναφέρονται στη συνέχεια.

Οι *Μανδηλαριές* από τη Ρόδο και τη Σαντορίνη χαρακτηρίζονται από τις ενώσεις ισοαμυλική αλκοόλη, 2,3-βουτανοδιόλη, 2-υδροξυ προπανοϊκός αιθυλεστέρας, εξανοϊκό οξύ, φαινυλαιθανόλη, οκτανοϊκό οξύ, βενζοϊκό οξύ, βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας, βουτανοδιοϊκός μονοαιθυλεστέρας, διαιθυλεστέρας του υδροξυ βουτανοδιοϊκού οξέος και 4-υδροξυ-βενζυλαλκοόλη.

Αντίστοιχα, στο μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων υπάρχουν οι ουσίες:

- βουτανοϊκός μονοαιθυλεστέρας (εξαιρείται η χρονιά 2005 για Ρόδο και Σαντορίνη)
- βενζοϊκός μεθυλεστέρας (με εξαίρεση το Μανδηλάρι Δ2 της χρονιάς 2004).

Οι *Μανδηλαριές* είναι δύσκολο να διαφοροποιηθούν με την τεχνική που αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη. Παρόλα αυτά, οι **οξικός αιθυλεστέρας** και **οξικός εστέρας της φαινυλαιθανόλης**, οποίες βρέθηκαν μόνο στη Μανδηλαριά του 2005.

Αντίστοιχα, η ένωση αιθυλεστέρας του p-υδροξυ κινναμμικού οξέος εντοπίστηκε μόνο στα *Μανδηλάρια της Ρόδου* ενώ ουσίες πως οι ακετοΐνη, ισοπεντανοϊκό οξύ, ισοπροπανόλη, εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης, ο-ξυλένιο, 1-μεθυλο-4-μεθυλοπροπυλο βενζόλιο και 1,2-διϋδρο ναφθαλένιο οι οποίες βρέθηκαν μόνο στο Μανδηλάρι του 2005.

Η μεθιονόλη, η οποία συνδέεται άμεσα με τα επίπεδα μεθιονίνης στο μούστο (35) εμφανίστηκε σε όλα τα δείγματα οίνων της Σαντορίνης και σε ορισμένα δείγματα οίνων της Ρόδου.

Όσον αφορά στα ιδιαίτερα ποικιλιακά γνωρίσματα στο Μανδηλάρι της Ρόδου παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Η **ακετοΐνη** και το **ισοπεντανοϊκό οξύ** βρέθηκαν μόνο στο έτοιμο προς εμφιάλωση δείγμα της χρονιάς 2005
- Η **ισοβουτυλική αλκοόλη** βρέθηκε στα δείγματα του 2004, τα οποία δεν ήταν έτοιμα προς εμφιάλωση
- Ο **3-μεθυλο βουτυλο αιθυλεστέρας** του βουτανοδιοϊκού οξέος, ο φαινυλεστέρας του ισοβαλερικού οξέος και το δεκατετρανοϊκό οξύ βρέθηκαν μόνο στο Μανδηλάρι του 2002.

Για τον 3-μεθυλο-βουτυλο-αιθυλεστέρα του βουτανοδιοϊκού οξέος οι Fan & Qian (22) αναφέρουν ότι έχει άρωμα γλυκό, μελιού και φρουτώδες. Στις σελίδες που ακολουθούν παρουσιάζεται ο Πίνακας 1.5 των πτητικών ενώσεων των οίνων Μανδηλάρι από τη Ρόδο και Μανδηλαριά από τη Σαντορίνη.

Πίνακας 1.5. Πτητικές ενώσεις των οίνων της ποικιλίας Μανδηλαριά από τη Σαντορίνη και Μανδηλάρι από τη Ρόδο.

	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ_ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2002	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ Δ1_ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ Δ2_ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ Δ3_ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ (ΕΤΟΙΜΟ ΓΙΑ ΕΜΦΙΑΛΩΣΗ) 2005	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙΑ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2002	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙΑ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2003	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙΑ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2005
ΟΙΝΟΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΡΟΔΟΥ								
ΚΩΔΙΚΟΣ ΟΙΝΟΥ	K47	K30	K31	K32	K70	K11	K15	K84
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)								
ΑΚΕΤΟΪΝΗ (2-butanone, 3 hydroxy/ acetoin)					0,19			
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (1-propanol, 2-methyl (iso butyl alcohol))		0,99	2,20	4,25		0,45	2,22	
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol or 1-butanol-3-methyl)	2,01	14,95	27,52	20,16	22,00	19,01	21,39	25,66
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (acetic acid ethyl ester)								0,06
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol,)	4,95	2,37	0,75	1,84	2,62	5,77	3,60	3,58
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester/ethyl lactate)	1,17	0,37	0,45	0,68	4,20	3,87	1,43	0,69
ΙΣΟΠΕΝΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (isovaleric acid/ isopentanoic/ butanoic acid 3-methyl/)					0,07			
p-ΞΥΛΕΝΙΟ (p-xylene/ BENZENE 1,4 DIMETHYL)			0,42	0,33			0,42	
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)	0,21	0,43	0,41	0,55	0,46			0,25
m-ΞΥΛΕΝΙΟ (m-xylene/ BENZENE 1,3 DIMETHYL)				0,74				
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (acetic acid)		0,80	0,77	1,72		2,23	2,39	
1-ΜΕΘΥΛΟ-4-ΜΕΘΥΛΟΠΡΟΠΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene,1-methyl-4-(1-methylpropyl)				0,28				
1-ΜΕΘΥΛΟ-4-ΜΕΘΥΛΟΠΡΟΠΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene,1-methyl-4-(1-methylpropyl)				0,38				
ΟΞΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΟΚΤΑΝΟΛΗΣ (octyl acetate/ caprylyl acetate)					0,38			
ΕΣΤΕΡΑΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylacetate)				0,63		0,30		0,49
o-ΞΥΛΕΝΙΟ (o-xylene/ BENZENE 1,2 DIMETHYL)				0,37				
γ-ΒΟΥΤΥΡΟΛΑΚΤΟΝΗ (2(3)-furanone, dihydro or butan-4- olide/ gamma butyrolactone)					0,11			
ΙΣΟΠΡΟΠΑΝΟΛΗ (2-propanol/ iso propanol)	0,11				0,37			
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthi) / methionol)		0,44			0,56	0,59	0,43	0,41
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (hexanoic acid ethyl ester)					0,18			
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)	0,44	0,58	0,36	0,58	0,73	0,58	0,44	1,19
BENZYLΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (benzyl alcohol)	0,16				0,28			
o-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (o-diethyl benzene /benzene, 1,2-diethyl)				0,33				
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol/ glycerine)	0,29					1,61	0,93	1,33
p-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (p-diethyl benzene /benzene, 1,4-diethyl)				0,43				
4 -ΥΔΡΟΞΥ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)					0,14			0,71
ΜΕΘΟΞΥ 2-ΜΕΘΥΛΟ ΒΟΥΤΑΝΙΟ (butane, 1-methoxy-2- methyl)	1,20							
3 (ή 4)- ΑΙΘΥΛΟΦΑΙΝΟΛΗ (phenol-3-ethyl or phenol-4ethyl/ p -or o-styrene)				0,97				
BENZOΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)		0,31		0,38	0,92	0,57	0,53	0,87

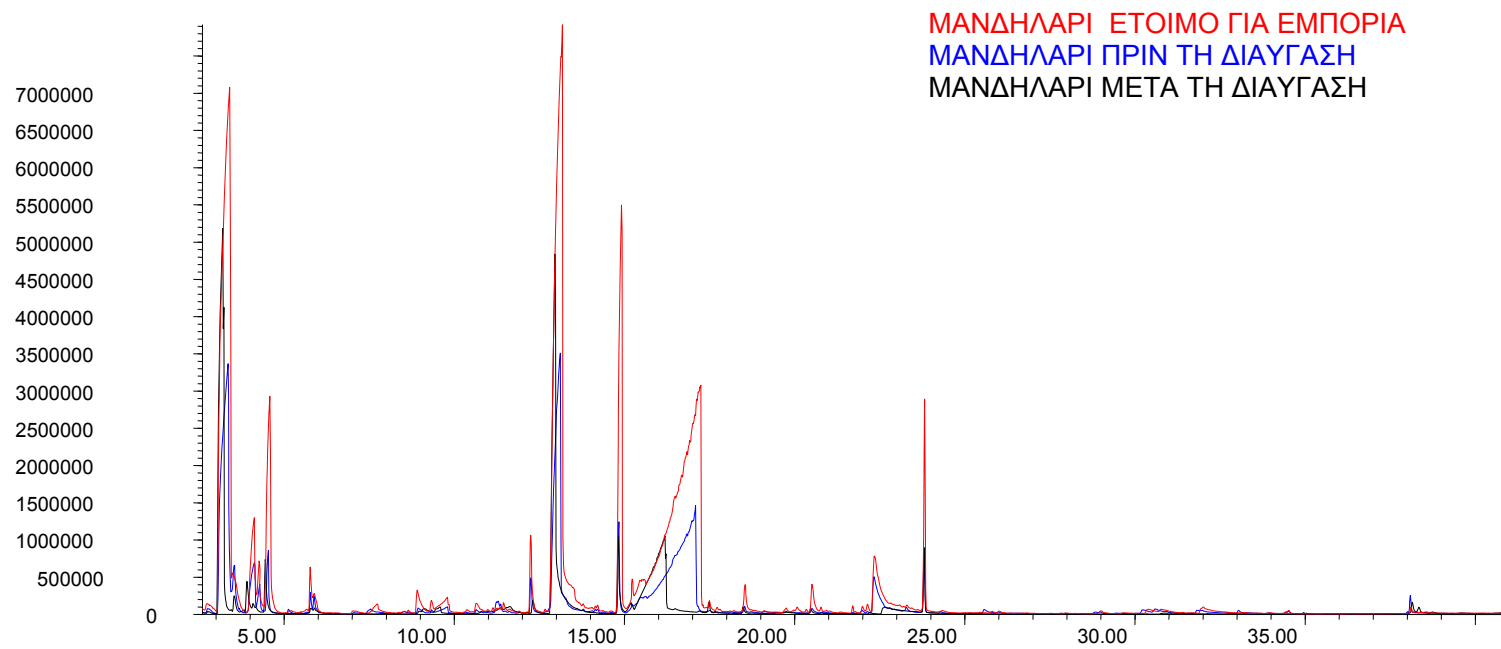
ΦΑΙΝΥΛΛΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	20,09	28,83	30,77	25,38	24,08	22,69	24,36	22,50
3-ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-Indene, 3-methyl-)				0,65			0,37	
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)				0,60	0,06		0,29	
1,2-ΔΙΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, 1,2-dihydro)					0,09			
1,6-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl)				0,36				
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	9,25	1,65	1,30	1,95	6,66	6,72	3,70	9,05
3 (ή 4)- ΑΙΘΥΛΟΦΑΙΝΟΛΗ (phenol-3-ethyl or phenol-4ethyl)						0,37		0,13
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid/caprylic acid)		1,18	0,66	1,34	0,49	0,45	0,77	1,85
BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)	8,17	8,86	3,01	6,13	1,10	3,15	11,20	4,12
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΦΑΙΝΥΛΛΙΘΑΝΟΛΗΣ (b-phenylethyl acetate)	0,49							0,2
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester// diethyl malate/ diethyl hydroxybutanedioate)	0,34				0,17	0,55	0,52	0,19
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma-butanolactone)	0,20				0,33	0,23		0,22
2,3-ΔΙΪΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, 2,3-dihydroxy-[diethyl ester / diethyl tartrate)	0,12				0,14			
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2-hydroxypentanedioate)	0,44				0,47	0,36		0,08
3-ΜΕΘΥΛΟ ΒΟΥΤΥΛΟ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl 3-methylbutyl butanedioate)	4,83							
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)				0,37				0,08
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΔΕΚΑΤΕΤΡΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (tetradecanoic acid ethyl ester)					0,06			
2-ΥΔΡΟΞΥ-3-ΦΑΙΝΥΛΟ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl 2-hydroxy-3-phenylpropanoate)					0,10			
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZΥΛΛΑΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy/p-hydroxyphenethyl alcohol)	3,94	5,49	4,35	5,42	2,30	2,64	4,24	2,57
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	30,53	13,19	10,47	15,69	29,02	25,06	17,82	21,08
ΔΕΚΑΤΕΤΡΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (tetradecanoic acid)	0,14							
ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexadecanoic acid)	0,30					1,98		
2,3-ΔΙΪΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (hexadecanoic acid, 2,3- dihydroxypropyl ester)		0,41	0,58				0,37	
ΙΝΔΟΛ-3-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (1H-indole-3-ethanol-)		2,00	6,70		0,40			0,19
3-ΜΕΘΥΛΟ-2-ΦΑΙΝΥΛΛΙΘΥΛ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (b.phenylethyl 2-methyl butyrate/ isovaleric acid, phenyl ester)	1,56							
4- ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ [ethyl 3-(4-hydroxyphenyl)-propenoate]	3,98	0,56	7,67		0,21			
ΔΕΚΑΟΚΤΕΝ-9-ΙΚΟ ΟΞΥ (9-octadecenoic acid)		0,11						

Όπως παρατηρήθηκε στον Πίνακα 1.3. για το Μανδηλάρι Ρόδου (Εσοδείας 2005) υπάρχουν δείγματα οίνων, από τρία διαφορετικά στάδια οινοποίησης: πριν τη διαύγαση, μετά τη διαύγαση και έτοιμο για εμφιάλωση δείγμα με κωδικό K70.

Στον Πίνακα 1.5 όμως, παρουσιάζεται μόνο το προφίλ των πτητικών συστατικών του έτοιμου για εμφιάλωση Μανδηλαριού 2005 (K70).

Στη Σχήμα 1.5 που ακολουθεί παρατίθενται τα χρωματογραφήματα και των τριών δειγμάτων Μανδηλαριού της Ρόδου εσοδείας 2005. Με έλεγχο των χρωματογραφημάτων παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές μεταξύ τους και καταχωρήθηκαν τα πτητικά συστατικά του δείγματος (K70), που εμφανίζεται πιο πλήρες.

e



Σχήμα 1.5. Προφίλ πτητικών συστατικών των οίνων Μανδηλάρι Ρόδου (2005)
(DB-5/Μέθοδος Ferreira)

1.14.2 ΑΣΥΡΤΙΚΟ

Το Ασύρτικο είναι μία από τις εξαιρετικές λευκές ελληνικές ποικιλίες που καλλιεργείται σήμερα σ' όλη την Ελλάδα. Συμμετέχει στην παραγωγή των οίνων Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας *Σαντορίνη* (του ξηρού, φρέσκου ή παλαιωμένου σε δρύινα βαρέλια και του γλυκού παλαιωμένου *Vinsanto*) και *Πλαγιές Μελίτων* αλλά και αρκετών Τοπικών (*Επανομής, Δράμας, Αγιορείτικος, Μακεδονικός, Πλαγιές Βερτίσκου, Αττικός* κ.α.) και Επιτραπέζιων οίνων.

Το Ασύρτικο δίνει οίνους υψηλόβαθμους με υψηλή οξύτητα, συνδυασμός σπάνιος για λευκή μεσογειακή ποικιλία. Η οινοποίηση της ποικιλίας οδηγεί σε κρασιά ανοιχτόχρωμα, σχεδόν λευκά, όπου στο άρωμα κυριαρχούν τα άνθη των εσπεριδοειδών, παράλληλα όμως τα φρούτα, όπως αχλάδι ή μήλο, έχουν σημαντική παρουσία. Οι οίνοι από Ασύρτικο χαρακτηρίζονται από τη ζωνηρή και γεμάτη γεύση και την ιδιαίτερη *μύτη*.

Τα Ασύρτικα που μελετήθηκαν προέρχονται από τη Σαντορίνη και τη Σητεία. Εύκολα ομαδοποιούνται σαν οίνοι που χαρακτηρίζονται από τις ενώσεις:

ισοαμυλική αλκοόλη, 2,3-βουτανοδιόλη, εξανοϊκό οξύ, φαινυλαιθανόλη, διαιθυλεστέρας του υδροξυ βουτανοδιοϊκού οξέος και 4-υδροξυ-βενζυλαλκοόλη.

Στο μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων υπάρχουν οι ουσίες:

- 2-υδροξυ προπανοϊκός αιθυλεστέρας (με εξαίρεση το Ασύρτικο Σαντορίνης πριν τη διαύγαση, της χρονιάς 2004)
- Δεκανοϊκό οξύ (με εξαίρεση το Ασύρτικο Σητείας της χρονιάς 2004)
- Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας (με εξαίρεση τα Ασύρτικα Σαντορίνης για το 2003 και από το 2004 μόνο το δείγμα πριν τη διαύγαση)
- Εξανόλη (με εξαίρεση τα Ασύρτικα Σαντορίνης για το 2002 και από το 2004 μόνο το δείγμα πριν τη διαύγαση)

Η διαφοροποίηση της τοποθεσίας προέλευσης των Ασύρτικων με βάση το προφίλ των πτητικών ενώσεων είναι υπό συζήτηση. Έτσι:

- Η **βενζυλική αλκοόλη** παρατηρήθηκε αποκλειστικά και μόνο στα δείγματα Ασύρτικου της Σητείας (δεν εντοπίστηκε σε κανένα δείγμα της **Σαντορίνης**).
- Ο 2,3-διυδροξυ-βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας είναι ένωση που ανιχνεύθηκε αποκλειστικά στο Ασύρτικο Σητείας της χρονιάς 2004 και δεν παρατηρήθηκε σε κανένα άλλο δείγμα της Σητείας ή της Σαντορίνης.
- Η μεθιονόλη, το δωδεκανοϊκό οξύ, ο 2-μεθυλο-φαινυλεστέρας του βενζοϊκού οξέος, η γ-βουτανολακτόνη, ο 3-μεθυλο-βουτυλο βουτανοδιοϊκός αιθυλεστέρας, ο οξικός αιθυλεστέρας και ο ισοαμυλικός εστέρας του

οκτανοϊκού οξέος είναι ενώσεις που συναντήθηκαν αποκλειστικά στο Ασύρτικο Σητείας της χρονιάς 2005 και δεν παρατηρήθηκαν στο Ασύρτικο Σητείας του 2004 όπως και σε κανένα δείγμα του Ασύρτικου της Σαντορίνης.

- Ο βουτανοϊκός μονοαιθυλεστέρας αποτελεί μια ουσία που δεν εμφανίστηκε στο Ασύρτικο Σητείας. Παρά το γεγονός ότι συναντάται στα περισσότερα δείγματα Ασύρτικου Σαντορίνης αποτελούν εξαίρεση τα δείγματα της χρονιάς 2005.

Σε συνέχεια των παρατηρήσεών μας για ενώσεις που δεν απαντώνται στα Ασύρτικα Σητείας προκύπτει επιπλέον το συμπέρασμα ότι δεν εντοπίστηκαν σ' αυτά παράγωγα βενζολίου (ο-, p- ή m-ξυλένιο κ.ά), ενώ υπήρχαν παράγωγα ινδενίου (π.χ. 2,3 διυδρο, 5-μεθυλο ινδένιο)

Τέλος, θεωρείται απαραίτητο ορισμένες ενώσεις που εντοπίστηκαν στα Ασύρτικα να συνοδεύονται από βιβλιογραφικές αναφορές. Επομένως,

- √ Τα περισσότερα φουρανικά παράγωγα (με εξαίρεση τη φουρφοιλική αλκοόλη) σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της καύσης της βελανιδιάς (των βαρελιών στα οποία θα παλαιωθούν οι οίνοι) και διέρχονται στα κρασιά κατά την παραμονή τους σ' αυτά. (15).
- √ Ο 3-μεθυλο-βουτυλο-βουτανοδιοϊκός αιθυλεστέρας (ethyl 3-methylbutyl butanedioate) αποτελεί μια από τις σημαντικότερες για το άρωμα των κρασιών *Pinot noir* (23)
- √ Ο 5-οξοτετραϋδρο-φουρανο αιθυλεστέρας του 2-καρβοξυλικού οξέος (5-oxo- tetrahydrofuran-2-carboxylic acid, ethyl ester) ανήκει στα κυριότερα συστατικά των λευκών ξηρών κρασιών από το Ecolly (44)

Στις σελίδες που ακολουθούν παρουσιάζεται ο Πίνακας 1.6 των πτητικών ενώσεων των οίνων Ασύρτικο από τη Σαντορίνη και από τη Σητεία. (Σε επόμενες σελίδες της μελέτης θα παρουσιαστεί πίνακας με τις πτητικές ενώσεις των λευκών οίνων της Σητείας, Ασύρτικου και Βηλάνα).

Πίνακας 1.6. Πτητικές ενώσεις των οίνων της ποικιλίας Ασύρτικο από τη Σαντορίνη και τη Σητεία.

	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2002	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2003	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΛΑΣΠΙΣΗ) 2005	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2005	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) ΣΗΤΕΙΑ 2005	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) ΣΗΤΕΙΑ 2004
ΟΙΝΟΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΣΗΤΕΙΑΣ								
ΚΩΔΙΚΟΣ ΟΙΝΟΥ	Λ6	Λ18	Λ25	Λ22	Λ81	Λ80	Λ75	Λ45
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)								
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (1-propanol, 2-methyl/ iso butyl alcohol)	0,91	0,66		0,31				
ΕΝΔΕΚΑΝΙΟ (undecane)	0,51							
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol or 1-butanol-3-methyl)	18,43	15,97	10,84	18,73	23,18	24,71	23,52	5,80
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (acetic acid ethyl ester)							0,12	
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	2,68	2,30	2,08	2,53	3,49	3,86	7,23	5,47
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	1,80	0,43		0,45	0,76	1,01	1,83	1,50
p-ΞΥΛΕΝΙΟ (p-xylene/ BENZENE 1,4 DIMETHYL)	0,80							
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)		0,34		0,51	0,13	0,23	0,55	0,49
m-ΞΥΛΕΝΙΟ (m-xylene/ BENZENE 1,3 DIMETHYL)	0,93							
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (acetic acid)	2,67	0,93		1,38				
ΠΕΝΤΥΛ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene, pentyl)	0,40							
1-ΜΕΘΥΛΟ-4-ΜΕΘΥΛΟΠΡΟΠΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)	1,61							
ΦΑΙΝΥΛΟΒΟΥΤΕΝΕΝΙΟ (E-1-phenylbutene)	2,36							
ΟΞΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylacetate)				0,34	0,50	1,08	1,16	
o-ΞΥΛΕΝΙΟ (o-xylene/ BENZENE 1,2 DIMETHYL)	0,22							
γ-ΒΟΥΤΥΡΟΛΑΚΤΟΝΗ (2(3)-furanone, dihydro or butan-4-olide/ gamma butyrolactone)					0,32			0,63
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthi) / methionol)							0,54	
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl hexanoate)	0,77			0,30	0,30	0,94	1,00	
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)	2,50	0,95	0,70	2,19	1,21	2,67	2,75	3,15
ΒΕΝΖΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (benzyl alcohol)							0,09	0,25
ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (diethyl benzene /benzene, 1,2 or 1,3 or 1,4 -diethyl)	0,60							
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol/ glycerine)			1,12	0,63	1,11	0,42	0,13	0,23
2,3 ΔΙΥΔΡΟ, 5-ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-indene, 2, 3-dihydro-5-methyl-)						0,16	0,27	
4 -ΥΔΡΟΞΥ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)					0,64	0,79	0,63	
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)	0,47			0,35	0,85	1,26	1,60	
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	10,99	27,04	36,51	28,34	32,96	22,78	23,21	30,16
3-ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-Indene, 3-methyl-)	0,77	0,40		0,36			0,28	
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)	0,85	0,34		0,31	0,13	0,19	0,12	
1,6-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl)	1,90	0,38			0,09	0,15	0,24	
2,3-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, decahydro-2,3-dimethyl)	0,26							

ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (octanoic acid ethyl ester/ ethyl octanoate/ ethyl caprylate)		0,84		1,37	1,51	2,43	1,64	
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	2,79	9,41	4,07	2,96			18,23	5,05
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid)	4,71	2,23	1,84	5,34				1,39
BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)	10,12	4,47	6,76	8,17		1,54		
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (b-phenylethyl acetate)					0,18	0,25	0,25	0,23
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester// diethyl malate/ diethyl hydroxybutanedioate)	1,07	2,08	0,89	1,37	0,34	0,42	0,54	1,47
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma-butanolactone)							0,43	
5-ΟΞΟΤΕΤΡΑΪΔΡΟΦΟΥΡΑΝΟ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (5-oxotetrahydrofuran-2-carboxylic acid, ethyl ester)		0,40	0,38	0,30				
ΒΟΥΤΥΛΙΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butyl butyrate/ butyric acid butyl ester)						1,54	1,20	
2,3-ΔΙΪΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, 2,3-dihydroxy- [diethyl ester / diethyl tartrate)								0,33
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2-hydroxypentanedioate)	0,33	0,81	0,36	0,40			0,37	1,12
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)	0,99	0,76	0,63	2,65	1,34	2,36	1,24	
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (decanoic acid, ethyl ester /ethyl decanoate/ethyl caprate)	0,60			0,71	0,44	0,62	0,43	0,19
3-ΜΕΘΥΛΟ, ΒΟΥΤΥΛΟ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl 3-methylbutyl butanedioate)							0,15	
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΟΚΤΑΝΟΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (isoamyl octanoate/ octanoic acid 3-methyl butyl ester)							0,09	
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZΥΛΛΑΛΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy)	1,77	4,37	6,30	5,22	5,92	5,25	3,56	2,36
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	10,81	21,96	24,60	11,56	16,15	17,60		35,15
ΔΩΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (dodecanoic acid/ lauric acid)							0,03	
2-ΜΕΘΥΛΟ ΦΑΙΝΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ BENZOΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (benzoic acid, 2-methylphenyl ester)	0,64						0,13	
5-ΥΔΡΟΞΥ ΜΕΘΥΛΟ, 2-ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ (2-furancarboxaldehyde,5-hydroxymethyl)			1,19					
ΙΝΔΟΛ-3-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (1H-indole-3-ethanol-)					2,38	1,59	1,50	0,98
3 ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΙΟΝΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl 3- (4-hydroxyphenyl)-propenoate)	2,68				0,17			1,75

1.14.3 ΑΘΗΡΙ

Η ποικιλία αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή λευκών ξηρών οίνων αλλά και για την παραγωγή γλυκών καθώς και αφρωδών οίνων, μόνη της ή σε συνυποποίηση με άλλες ποικιλίες. Όταν οινοποιείται μόνη της, δίνει οίνους υψηλόβαθμους και ελαφρά αρωματικούς.

Συμμετέχει

- στην παραγωγή των λευκών ξηρών ή γλυκών οίνων Ονομασίας Προέλευσης Ανωτέρας Ποιότητας (Ο.Π.Α.Π.) *Σαντορίνη*, σε συνυποποίηση με τις ποικιλίες Ασύρτικο και Αηδάνι άσπρο
- στην παραγωγή του φημισμένου γλυκού οίνου Βισάντο, που παράγεται στη Σαντορίνη από λιαστά σταφύλια.
- στην παραγωγή του λευκού ξηρού οίνου Ονομασίας Προέλευσης Ανωτέρας Ποιότητας (Ο.Π.Α.Π.) *Πλαγές Μελιτόνα*, που παράγεται στη Χαλκιδική. Το ποσοστό συμμετοχής του είναι 50% ενώ το υπόλοιπο 15% προέρχεται από την ποικιλία Ασύρτικο και το 35% από τη ποικιλία Ροδίτης.

Αποκλειστικά από Αθήρι παράγεται ο λευκός ξηρός οίνος Ονομασίας Προέλευσης Ανωτέρας Ποιότητας (Ο.Π.Α.Π.) *Ρόδος ενώ*, στη Ρόδο, από την ποικιλία αυτή παράγεται και *αφρώδης οίνος*.

Το Αθήρι δίνει κρασιά με φρουτώδη αρώματα, μέτριο αλκοολικό τίτλο και οξύτητα, με ευχάριστη, απαλή και γεμάτη γεύση.

Στη διατριβή μελετήθηκαν οίνοι Αθήρι από την Σαντορίνη και τη Ρόδο και έγινε προσπάθεια για τη διάκριση των ποικιλιών στις περιοχές προέλευσής τους με βάση το προφίλ των πτητικών ενώσεων που τα χαρακτηρίζουν.

Οι ενώσεις που χαρακτηρίζουν τους οίνους Αθήρι Σαντορίνης και Ρόδου είναι οι ακόλουθες:

ισοαμυλική αλκοόλη, 2,3- βουτανοδιόλη, 2-υδροξυ προπανοϊκός αιθυλεστέρας, εξανοϊκό οξύ, φαινυλαιθανόλη, 1,2,3,4 τετραϋδρο ναφθαλένιο, οκτανοϊκός αιθυλεστέρας, διαιθυλεστέρα του υδροξυ βουτανιοϊκού οξέος, 4-αιθοξυ-καρβονυλο-γ-βουτανολακτονη, δεκανοϊκό οξύ, δεκανοϊκός αιθυλεστέρας και 4-υδροξυ-βενζυλαλκοόλη.

Η διαφοροποίηση των οίνων της ποικιλίας Αθήρι, ως προς την προέλευσή τους, με βάση το προφίλ των πτητικών ενώσεων σχολιάζεται στη συνέχεια:

- Η **3-εξενόλη** ανευρίσκεται μόνο στους εμφιαλωμένους οίνους ποικιλίας Αθήρι Σαντορίνης.

Αξίζει να αναφερθεί ότι δεν υπήρχε εμφιαλωμένο δείγμα από το Αθήρι Ρόδου για να συγκριθούν.

- Η **μεθιονόλη** ανιχνεύτηκε μόνο σε οίνους της Ρόδου οι οποίοι ήταν έτοιμοι προς εμπορία

Στον Πίνακα 1.7 που ακολουθεί παρουσιάζεται το προφίλ των πτητικών ενώσεων των οίνων της ποικιλίας Αθήρι από τη Σαντορίνη και τη Σητεία.

Πίνακας 1.7. Πτητικές ενώσεις των οίνων της ποικιλίας Αθήρι από τη Σαντορίνη και τη Ρόδο

	ΣΑΝΤΟ ΑΘΗΡΙ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΣΑΝΤΟ ΑΘΗΡΙ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ)	ΑΙΓΑΙΟΠΕΛΑΓΙΤΙΚΟΣ ΤΟΠΙΚΟΣ ΟΙΝΟΣ - ΑΘΗΡΙ	ΑΘΗΡΙ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2002-ΡΟΔΟΣ	ΑΘΗΡΙ Δ1-(ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2004-ΡΟΔΟΣ	ΑΘΗΡΙ Δ2-(ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2004-ΡΟΔΟΣ	ΑΘΗΡΙ Δ3-(ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2004-ΡΟΔΟΣ	ΑΘΗΡΙ Δ4-(ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) (2005-ΡΟΔΟΣ)
ΟΙΝΟΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΡΟΔΟΥ								
ΚΩΔΙΚΟΣ ΟΙΝΟΥ	Λ23	Λ79	Λ55	Λ2	Λ38	Λ39	Λ40	Λ73
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)								
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (1-propanol, 2-methyl/ iso butyl alcohol)	0,93							
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol or 1-butanol-3-methyl)	20,36	28,81	4,52	9,59	20,10	14,31	8,10	28,58
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	0,98	2,76	5,20	4,14	1,15	2,75	4,44	5,57
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	3,19	0,88		0,77	0,95	0,70	0,50	1,22
ΠΕΝΤΑΝΟΛΗ -2 ή ΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (2-pentanol)			3,42					
3-ΑΙΘΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΛΗ (1-propanol, 3-ethoxy)								0,36
ΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΑΙΟ (benzene ethyl)					0,17	0,08		
3-ΕΞΕΝΟΛΗ cis ή trans (3-hexen-1-ol.)		0,21	0,27					
ΙΣΟΒΑΛΕΡΙΚΟ ΟΞΥ (isovaleric acid)								0,09
p-ΞΥΛΕΝΙΟ (p-xylene/ BENZENE 1,4 DIMETHYL)	0,65				0,36	0,23		
m-ΞΥΛΕΝΙΟ (m-xylene/ BENZENE 1,3 DIMETHYL)	0,36				0,21	0,14		
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)			0,69					
ΕΣΤΕΡΑΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylacetate)	1,53	2,00			0,58	0,33		1,93
o-ΞΥΛΕΝΙΟ (o-xylene/benzene, 1,2-dimethyl)					0,25	0,06		
1-ΜΕΘΥΛΟ-4-(1-ΜΕΘΥΛΟΠΡΟΠΥΛΟ) ΒΕΝΖΟΑΙΟ (benzene,1-methyl-4-(1-methylpropyl))	0,59							
γ-ΒΟΥΤΥΡΟΑΚΤΟΝΗ [2(3H)-furanone, dihydro-/ gamma butyrolactone/]			0,02					0,09
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthi) / methionol)					0,25	0,24		0,60
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl hexanoate)	0,80		0,57		0,81	0,62		0,93
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)	2,60	1,15	0,26	2,42	3,34	3,65	3,99	2,51
ΒΟΥΤΑΝΟΛΗ-1 (1-butanol)								0,20
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol/ glycerine)	0,35	0,52	1,36	2,31			0,81	
o-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΑΙΟ (o-diethylbenzene/ benzene, 1,2-diethyl)					0,46	0,36		0,11
p-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΑΙΟ (p-diethylbenzene/ benzene, 1,4-diethyl)					0,50	0,34		0,13
m-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΑΙΟ (m-diethylbenzene/ benzene, 1,3-diethyl)	1,02				0,18	0,15		
4-ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)	0,54	0,75			0,28	0,26		0,91
ΑΙΘΥΛ ΣΤΥΡΕΝΙΟ (benzene,1-ethenyl-4-ethyl / -ethylstyrene)			0,08		0,89	0,71		0,75
ΕΝΔΕΚΑΝΙΟ (undecane)	0,30				0,50	0,40		
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)	0,29	1,06	1,26	0,32				
2-ΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (decahydro-2 methyl naphthalene)			0,02		0,10	0,08		
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	19,06	29,38	18,91	16,20	17,84	18,78	24,29	25,59
2-ΜΕΘΥΛΟ-2-ΦΑΙΝΥΛΟ ΒΟΥΤΑΝΙΟ (2-methyl-2-phenyl butane/ benzene (1,1-dimethylpropyl))					1,00			
3-ΦΑΙΝΥΛΟ ΠΕΝΤΑΝΙΟ (3-phenyl pentane/ benzene (1-ethylpropyl))					0,35			
1-ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-methylindene/ 1H-indene, 1 methyl)					0,33	0,30		0,27
ΠΕΝΤΥΛ ΒΕΝΖΟΑΙΟ (benzene, pentyl)					0,35	0,30		

1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)	0,62	0,24	0,26	0,26	0,57	0,44		0,10
1,2 ΔΙΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2-dihydro)					1,05	0,83		0,37
1,6 ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene decahydro-1,6-dimethyl)	0,69		0,20		0,46	0,37		0,14
2,3 ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene decahydro-2,3-dimethyl)	0,34							
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (acetic acid)	1,48			0,60				
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl caprylate/ethyl octanoate)	2,31		1,73	0,93	2,29	2,26		1,36
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid)	5,18	3,07		5,83			2,90	
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	1,18		7,40	3,81			2,25	
BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)	4,82			14,26		1,00	1,75	0,46
2-ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΟΞΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (acetic acid, 2-phenylethyl ester/ phenyl ethyl acetate)		0,41			0,17	0,24	0,37	0,37
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (butanedioic acid hydroxy diethyl ester/ diethyl malate)	0,35	0,30	5,75	1,70	1,27	1,50	1,68	0,37
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma-butanolactone)		0,30	1,16	0,34	0,49	0,58	0,69	0,40
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟ ΟΞΥ (butanedioic acid, hydroxy/ hydrosuccinic acid)					1,31			
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanoic acid butyl ester)							1,39	0,88
ΠΡΟΠΥΛΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (propyl ethyl hydroxybutanedioate)						2,88		
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΠΕΝΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (BUTANOIC ACID PENTYL ESTER)							1,38	
3 (ή 4)- ΑΙΘΥΛΟΦΑΙΝΟΛΗ (phenol-3-ethyl or phenol-4ethyl)	0,46							
ΠΡΟΠΥΛΙΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propyl butyrate/ butanoic acid propyl ester/ propyl butyrate/ propyl butanoate)		0,22			0,44			0,23
2-ΥΔΡΟΞΥ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyl 2-hydroxypentanedioate)				0,33	0,64			
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΕΞΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (BUTANOIC ACID HEXYL ESTER)							1,35	
γ-ΕΠΤΑΛΑΚΤΟΝΗ (2(3H)-furanone, dihydro-5-propyl/ gamma heptalactone)			1,00			0,80		
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)	1,92	1,33	1,12	1,58	1,96	3,33	3,58	1,54
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (decanoic acid, ethyl ester / ethyl caproate or decanoate)	0,66	0,35	1,30	0,56	0,50		0,58	0,33
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZΥΛΑΛΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy)	4,06	4,68	3,08	3,14	2,54	2,89	1,88	4,20
ΔΩΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (dodecanoic acid/ lauric acid)			0,06			0,13		
ΔΕΚΑΕΞΑΝΙΟ (hexadecane)			0,10					
ΤΡΙΑΙΘΥΛ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΚΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (triethyl citrate)			0,08					
ΤΕΤΡΑΔΕΚΑΝΙΟ (tetradecane)			0,02					
2-ΦΑΙΝΥΛ-ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (benzoic acid, 2-methylphenyl ester/ 2-tolyl-benzoate)	0,21		0,10			0,28		0,02
ΦΑΙΝΥΛ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ή ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΒΕΝΖΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, phenylmethyl ester/ benzyl benzoate)								0,06
ΙΝΔΟΛ-3-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (1H-indole-3-ethanol-)		0,86	0,92			0,17		
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	12,11	15,65	35,35	25,51	24,79	27,32	34,18	13,70
ΕΙΚΟΣΑΝΙΟ (eicosane)			0,06					
3 ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΙΟΝΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl 3- (4-hydroxyphenyl)-propenoate)	0,83							
ΕΙΚΟΣΙΤΕΤΡΑΝΙΟ (tetracosane)			0,02					
ΔΕΚΑΟΚΤΕΝ-9-ΙΚΟ ΟΞΥ ή ΕΛΑΪΚΟ ΟΞΥ (9-octadecenoic acid/ oleic acid)								0,20

1.14.4 ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ

Εκτός από την ποικιλία Μανδηλαριά, από τη Σαντορίνη μελετήθηκαν οι ερυθροί οίνοι Βοηδόματο, Μαυροτράγανο και ερυθρό Βινσάντο.

ΒΟΗΔΟΜΑΤΟ

Το **Βοηδόματο** έχει χρώμα ελλειμματικό για ερυθρό οίνο, άρωμα διακριτικό και γεύση μαλακή και γεμάτη. Δεν μπορεί να αποτελέσει προϊόν από μόνο του για *μεγάλα* κρασιά. Οι τανίνες του είναι πολύ μαλακές. Ενδιαφέρον έχει η συνοινοποίησή του με μανδηλαριά. Ο αλκοολικός του τίτλος είναι 12,5% vol.

ΜΑΥΡΟΤΡΑΓΑΝΟ

Από τις ερυθρές ποικιλίες η πιο ενδιαφέρουσα είναι το **μαυροτράγανο** τόσο σε χρωματικό όσο και σε αρωματικό δυναμικό. Το άρωμά του θυμίζει φραγκοστάφυλο, βύσσινο, μέντα κι έχει διάρκεια. Η γεύση είναι ισορροπημένη, γεμάτη και με μακρά επίγευση. Ο αλκοολικός του τίτλος είναι 13 % vol.

ΒΙΝΣΑΝΤΟ

Το **Vinsanto** – ή Visanto είναι ένα ξεχωριστό προϊόν της Σαντορίνης. Το όνομά του προέρχεται από το vino santo και σημαίνει *άγιο κρασί*. Πρόκειται για κρασί γλυκό, λευκό ή κόκκινο, που παράγεται με τη παραδοσιακή μέθοδο του λιασίματος, από σταφύλια δηλαδή υπερώριμα τα οποία εκτίθενται στον ήλιο.

ΒΙΝΣΑΝΤΟ ΕΡΥΘΡΟ

Στην παραγωγή του ερυθρού Βινσάντο συμμετέχει η Μανδηλαριά.

Μετά τον τρύγο, κατά τα μέσα Σεπτεμβρη, τα σταφύλια εκτίθενται στον ήλιο για δέκα ημέρες. Σκοπός αυτής της έκθεσης, είναι η συμπύκνωση των συστατικών, με την εξάτμιση του νερού, που προσδίδει πλούσια, πυκνά αρώματα. Ο μούστος που προκύπτει, οδηγείται σε ξύλινα βαρέλια όπου και ακολουθεί η διαδικασία της ζύμωσης για τουλάχιστον τέσσερις μήνες. Αυτό μας οδηγεί σε ένα κρασί με ιδιαίτερο γευστικό πλούτο, με έντονα αρώματα, από ξηρά κυρίως φρούτα, όπως σταφίδα, σύκο κ.α. Ακολουθούν οι απαιτούμενες μεταγγίσεις, συνήθως δύο με τρεις, ενώ στη συνέχεια το κρασί αναπαύεται σε δρύινα βαρέλια, όπου θα παλαιώσει για 24 μήνες, με σκοπό, να εξελίξει με την επίδραση του χρόνου, την γευστική και αρωματική του πολυπλοκότητα. Ο αλκοολικός του τίτλος είναι 15 % vol.

Από τις αναλύσεις που έγιναν οι πτητικές ενώσεις που χαρακτηρίζουν τους ερυθρούς οίνους Σαντορίνης είναι οι ακόλουθες:

ισοαμλική αλκοόλη, 2,3-βουτανοδιόλη, 2-υδροξυ προπανοϊκός αιθυλεστέρας, εξανοϊκό οξύ, φαινυλαιθανόλη, οκτανοϊκό οξύ, βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας, βενζοϊκό οξύ, βουτανοδιοϊκος μονοαιθυλεστέρας και 4-υδροξυ-βενζυλαλκοόλη.

Η διάκριση των 4 διαφορετικών ερυθρών οίνων στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους μια εξαιρετικά δύσκολη υπόθεση. Παρόλα αυτά σημειώνουμε τις εξής παρατηρήσεις:

- Η **ισοβουτυλική αλκοόλη** βρίσκεται σε όλους τους οίνους του 2002, 2003 και 2004 **εκτός** από το ερυθρό **βινσάντο**
- Ο 2-υδροξυ προπανοϊκός αιθυλεστέρας ο οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης δεν ανιχνεύτηκαν στο ερυθρό βινσάντο
- Ο βενζοϊκός μεθυλεστέρας δεν ανιχνεύτηκε ούτε στο Βοηδόματο ούτε στο ερυθρό Βινσάντο.
- Το **4-αιθοξυ βενζοϊκό οξύ** και ο εστέρας του **βανιλικού οξέος** ανιχνεύτηκε μόνο στο ερυθρό Βινσάντο
- Ο **αιθυλεστέρας του 2-υδροξυ βουτανοδιοϊκού οξέος** εμφανίζεται μόνο στη **Μανδηλαριά** και στο ερυθρό **Βινσάντο**
- Η 4-αιθοξυ-καρβονυλο-γ-βουτανολακτόνη παρουσιάστηκε στο Βοηδόματο και στη Μανδηλαριά του 2005, ενώ η 4-ισοπροπενυλ-5-μεθυλ-4-εξανάλη στους ίδιους οίνους του 2004.
- Ο 2-υδροξυ διαιθυλεστέρας του πεντανοδιοϊκού οξέος παρατηρήθηκε μόνο στους οίνους Μανδηλαριάς
- Η λακτόνη του ούισκι [2(3H)-furanone, 5-butyldihydro-4 methyl] ανιχνεύτηκε στον οίνο Βοηδόματο μόνο για τη χρονιά 2005

Αξίζει να αναφερθεί ότι όσον αφορά στις λακτόνες, είναι προφανής η συμμετοχή τους στο άρωμα του κρασιού. Ειδικά για την **4-αιθοξυ-καρβονυλο-γ-βουτανολακτόνη**, ανάλογα με το ποσό με το οποίο συμμετέχει μπορεί να δίνει άρωμα που θυμίζει κεράσι (70), ενώ για τη λακτόνη του ούισκι το άρωμά της περιγράφεται σαν κουμαρινικό ή άρωμα καρύδας ή ξύλου από σφένδαμο (11, 43).

Στον Πίνακα 1.8. που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα ερυθρά κρασιά που προέρχονται από τη Σαντορίνη.

Πίνακας 1.8. Πηκτηκές ενώσεις ερυθρών οίνων της Σαντορίνης
(Βοηδόματο, Μανδηλαριά, Μαυροτράγανο και Βισάντο ερυθρό)

	ΒΟΗΔΟΜΑΤΟ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2003	ΒΟΗΔΟΜΑΤΟ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2004	ΒΟΗΔΟΜΑΤΟ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2005	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙΑ 2002	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙΑ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2003	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙΑ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2005	ΜΑΥΡΟΤΡΑΓΑΝΟ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2003	ΜΑΥΡΟΤΡΑΓΑΝΟ-(ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2004	ΜΑΥΡΟΤΡΑΓΑΝΟ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2005	ΒΙΣΑΝΤΟ ΕΡΥΘΡΟ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2004
ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ	K14	K29	K83	K11	K15	K84	K12	K28	K82	K27
ΚΩΔΙΚΟΣ ΟΙΝΟΥ										
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)										
ΒΟΥΤΑΝΟΛΗ-2 (2-butanol)		0,19								
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (1-propanol, 2-methyl (iso butyl alcohol))	1,16	1,59		0,45	2,21		2,95	0,81		
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol or 1-butanol-3-methyl)	22,13	14,95	27,98	19,01	21,36	25,66	22,54	13,74	32,04	1,59
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (acetic acid ethyl ester)						0,06				
ΙΣΟΒΟΥΤΥΡΙΚΟ ΟΞΥ (isobutyric acid/ propanoic acid, 2-methyl)									0,18	
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	1,40	1,09	1,41	5,77	3,60	3,58	1,72	3,23	1,16	6,29
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	3,46	1,45	1,60	3,87	1,42	0,69	5,05	1,56	1,61	
p-ΞΥΛΕΝΙΟ (p-xylene/ BENZENE 1,4 DIMETHYL)		0,37								
ΕΞΕΝΟΛΗ -3 (cis-3-hexanol)			0,08						0,10	
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)		0,48	0,45			0,25		0,84	0,34	
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (acetic acid)	1,28	1,20		2,23	2,38		1,78	1,48		0,36
ΕΣΤΕΡΑΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylacetate)			0,84	0,30		0,49			0,81	
ο-ΞΥΛΕΝΙΟ (o-xylene/benzene, 1,2-dimethyl)					0,41					
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthi) / methionol)			0,37	0,59	0,42	0,41			0,33	
ΙΣΟΠΡΟΠΑΝΟΛΗ (isopropanol/ 2-propanol)			0,18							
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)		0,31	0,52	0,58	0,44	1,19		0,46	0,58	0,85
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol/ glycerine)			0,87	1,61	0,93	1,33	0,82	0,79		
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 4-ΥΔΡΟΞΥΒΟΥΤΥΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)		0,32	0,98			0,71	0,37	0,65	0,86	0,35
ΑΙΘΥΛ ΣΤΥΡΕΝΙΟ (benzene, 1-ethenyl-3-ethyl/ -ethylstyrene)								0,49		
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)				0,57	0,53	0,87		0,33	0,46	
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	29,89	18,79	25,39	22,69	24,33	23,58	26,48	21,30	27,63	27,32
3-ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-Indene, 3-methyl-)		0,25			0,37			0,47		
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)		0,18			0,29			0,28		
1,6 ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene decahydro-1,6-dimethyl)		0,25								
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid)		0,56	0,65	0,45	0,77	1,85	0,33	1,00		2,31
ΔΙΟΞΟ ΠΑΡΑΓΩΓΟ (3-furanacetic acid, 4-hexyl-2,5-dihydro- 2,5-dioxo)										0,48
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	4,19	2,72	4,31	6,72	3,69	9,05	3,41	4,07	2,79	3,23
ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)	4,60	5,63	0,67	3,15	11,19	4,12	5,03	8,20		15,40
2-ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΟΞΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (acetic acid, 2-phenylethyl ester/ phenyl ethyl acetate)						0,20				
4-ΑΙΘΟΞΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid-4-ethoxy)										0,64

ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (butanedioic acid hydroxy diethyl ester/ diethyl malate)				0,55	0,52	0,19				1,56
4-ΙΣΟΠΡΟΠΙΕΝΥΛ-5-ΜΕΘΥΛ-4-ΕΞΑΝΑΛΗ (4-isopropenyl-5-methyl-4-hexen-1-al)		0,46						0,27		
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma-butanolactone)			0,13			0,22				
ΣΟΛΕΡΟΝ (4-hydroxy-5oxohexanoic acid lactone/ OR soleron)									0,10	
ΛΑΚΤΟΝΗ ΤΟΥ ΟΥΙΣΚΥ (2(3H)-furanone, 5-butylidihydro-4 methyl/cis-oak lactone/cis whiskey lactone)			0,08							
γ-ΛΑΚΤΟΝΗ ΤΟΥ 2(3H)-furanone, 5-ethylidihydro-5-methyl gamma lactone									0,08	
3 (ή 4)- ΑΙΘΥΛΟΦΑΙΝΟΛΗ (phenol-3-ethyl or phenol-4ethyl)	1,05	1,42		0,37		0,13	0,66	2,00		
2-ΥΔΡΟΞΥ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2-hydroxypentanedioate)				0,36		0,08				
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)						0,08		0,36		1,16
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZΥΛΑΛΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy)	2,59	1,66	1,32	2,64	4,23	2,57	3,46	3,62	0,72	6,06
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΙΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	23,01	19,72	29,84	25,06	17,80	23,00	20,16	26,74	27,83	25,46
ΔΕΚΑΠΕΝΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (pentadecanoic acid)		0,26								
ΜΟΝΟΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΕΝΕΑΔΙΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (nonanedioic acid, monomethyl ester)		0,51								
ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (n-hexadecanoic acid)		12,66		1,98				3,23		
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΑΝΙΛΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (vanillic acid ethyl ester)										2,89
4- ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ [ethyl 3-(4-hydroxyphenyl)-propenoate]	1,16	3,06								

1.14.5 ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ

Εκτός από τις ποικιλίες Ασύρτικο και Αθήρι, από τους λευκούς οίνους της Σαντορίνης μελετήθηκαν το Αηδάνι και το λευκό Βινσάντο.

ΑΗΔΑΝΙ

Το κρασί της ποικιλίας Αηδάνι έχει μέτριο αλκοολικό τίτλο και οξύτητα, αλλά έχει πλούσιο άρωμα ανθέων και προσφέρεται για αναμειξείς με κρασιά υψηλόβαθμα ή υψηλής οξύτητας, π.χ. από την ποικιλία Ασύρτικο, όπως στην περίπτωση του οίνου Ονομασίας Προελεύσεως Ανωτέρας Ποιότητας Σαντορίνη. Συμμετέχει στους οίνους Ο.Π.Α.Π Σαντορίνης Σαντορίνη Νυχτέρι (Οίνος Λευκός Ξηρός) και Σαντορίνη Νυχτέρι Βαρέλι (Οίνος Λευκός Ξηρός).

ΒΙΝΣΑΝΤΟ ΛΕΥΚΟ

Όπως και στην περίπτωση του ερυθρού Βινσάντο, το λευκό ακολουθεί την πατροπαράδοτη τεχνική του λιασίματος. Επιλέγονται καλά ωριμασμένα σταφύλια, Ασύρτικο και Αϊδάνι, τα οποία παραμένουν εκτεθειμένα στον ήλιο για 10 -15 ημέρες. Μετά από το προσεκτικό σπάσιμο και την πίεση των σταφυλιών αρχίζει η αργή ζύμωση που ελέγχεται καθημερινά. Λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε σάκχαρα η ζύμωση σταματά πρόωρα δίνοντας ένα γλυκό κρασί που ενισχύεται έως τους 15% βαθμούς αλκοόλης. Στην συνέχεια, το κρασί ωριμάζει σε δρύινα βαρέλια για τουλάχιστον 24 μήνες όπου και αποκτά το μεθυστικό του μπουκέτο αλλά επιδέχεται και μακρόχρονη παλαίωση.

Το βινσάντο εμφανίζει πορτοκαλέρυθρο χρώμα. Στο κρασί κυριαρχούν τα αρωματικά γλυκά μπαχαρικά όπως το γαρύφαλλο, η κανέλλα, και διάφορα ξερά φρούτα με κυρίαρχο το ροδάκινο.

Από τη ποικιλία Βινσάντο προκύπτουν δύο Οίνοι Ο.Π.Α.Π Σαντορίνης με την ονομασία, Σαντορίνη Vinsanto, ο Οίνος Φυσικός Γλυκός από λιασμένα σταφύλια και ο Οίνος Λικέρ από λιασμένα σταφύλια.

Οι λευκοί οίνοι Σαντορίνης χαρακτηρίζονται από τις πτητικές ενώσεις: ισοαμυλική αλκοόλη, 2,3- βουτανοδιόλη, 2-υδροξυ-προπανοϊκός αιθυλεστέρας, εξανοϊκό οξύ, φαινυλαιθανόλη, 1,2,3,4-τετραϋδρο ναφθαλένιο, δεκανοϊκό οξύ και 4-υδροξυ-βενζυλαλκοόλη.

Σε αντίθεση με τους ερυθρούς οίνους που εξετάστηκαν, παρατηρούμε ότι στο προφίλ των πτητικών ουσιών το **δεκανοϊκό οξύ**, βρίσκεται στο μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων των λευκών οίνων. Η βιβλιογραφία παρόλα αυτά αναφέρει την ύπαρξη δεκανοϊκού οξέος και αιθυλεστέρα τόσο σε λευκά όσο και σε ερυθρά κρασιά (75).

Αν και η γεύση των τεσσάρων διαφορετικών ποικιλιών των λευκών οίνων Σαντορίνης είναι αρκετά χαρακτηριστική για καθένα από αυτά, εντούτοις η διαφοροποίηση με βάση το προφίλ των πτητικών ενώσεων τους είναι αρκετά περίπλοκη. Οι αξιοσημείωτες πληροφορίες που προέκυψαν είναι οι εξής:

- Οι οίνοι λευκό Βινσάντο δεν εμφάνισαν στο προφίλ των πτητικών ουσιών τους 3-εξενόλη, εξανοϊκό και οκτανοϊκό αιθυλεστέρα, γλυκερίνη, οξικό αιθυλεστέρα της φαινυλαιθανόλης και 2-υδροξυ-διαιθυλεστέρα του πεντανοδιοϊκού οξέος.
- Οι οίνοι της ποικιλίας Αηδάνι στερούνταν 4-υδροξυ-βουτυλεστέρα, ενδεκάνιο και 2-υδροξυ-διαιθυλεστέρα του πεντανοδιοϊκού οξέος και δωδεκανοϊκό οξύ.
- Ο **2-υδροξυ διαιθυλεστέρας του πεντανοδιοϊκού οξέος**, παρατηρήθηκε μόνο σε δείγματα οίνων της ποικιλίας **Ασύρτικο**.
- Η **3-εξενόλη** παρατηρήθηκε μόνο σε δείγματα οίνων της ποικιλίας **Αθήρι** Σαντορίνης
- Στο λευκό Βινσάντο του 2004 υπάρχει ένα σχετικά υψηλό ποσοστό ελαϊκού οξέος το οποίο δεν εμφανίζεται στο λευκό Βινσάντο του 2005.

Στις σελίδες που ακολουθούν παρουσιάζεται το προφίλ των πτητικών ενώσεων για τα λευκά κρασιά που προέρχονται από τη Σαντορίνη (Πίνακας 1.9).

	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2002	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΕΤΟΙΜΟΣ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2003	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΑΣΥΡΤΙΚΟ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)	ΑΣΥΡΤΙΚΟ 2005 (ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΛΑΣΠΩΣΗ)	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΕΤΟΙΜΟ ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2005	ΣΑΝΤΟ ΑΦΗΡΙ (ΜΕΤΑ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΣΑΝΤΟ ΑΦΗΡΙ ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟ 2005	ΣΑΝΤΟ ΑΦΗΡΙ ΕΤΙΚΕΤΑ 2005	ΑΗΛΑΝΙ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΑΗΛΑΝΙ ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟ 2005	ΒΙΝΣΑΝΤΟ ΛΕΥΚΟ 2004	ΒΙΝΣΑΝΤΟ ΛΕΥΚΟ 2005
ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ ΣΑΝΤΟΡΙΝΗΣ													
ΚΩΔΙΚΟΣ ΟΙΝΟΥ	Λ6	Λ18	Λ25	Λ22	Λ81	Λ80	Λ23	Λ79	Λ55	Λ24	Λ78	Λ26	Λ85
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)													
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (1-propanol, 2-methyl/ iso butyl alcohol)	0,91	0,66		0,31			0,93			0,48		1,12	
BOYTANOΛH-2 (2-butanol)												0,40	
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol or 1-butanol-3-methyl)	18,43	15,97	10,84	18,73	23,18	24,71	20,36	28,81	4,52	17,47	21,79	18,13	32,8
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	2,68	2,30	2,08	2,53	3,49	3,86	0,98	2,76	5,20	1,65	5,36	11,41	21,3
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΟΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	1,80	0,43		0,45	0,76	1,01	3,19	0,88		0,99	0,60	0,95	1,91
ΠΕΝΤΑΝΟΛΗ -2 ή ΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (2-pentanol)									3,42				
3-ΕΞΕΝΟΛΗ cis ή trans (3-hexen-1-ol)								0,21	0,27				
p-ΞΥΛΕΝΙΟ (p-xylene/ BENZENE 1,4 DIMETHYL)	0,80						0,65					0,57	
m-ΞΥΛΕΝΙΟ (m-xylene/ BENZENE 1,3 DIMETHYL)	0,93						0,36			0,31			
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)		0,34		0,51	0,13	0,23			0,69	0,65		0,57	
ΟΕΙΚΟ ΟΞΥ (acetic acid)	2,67	0,93		1,38			1,48					6,27	
ΠΕΝΤΥΛ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene, pentyl)	0,40												
1-ΜΕΘΥΛΟ-4-ΜΕΘΥΛΟΠΡΟΠΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene,1-methyl-4-(1-methylpropyl)	1,61						0,59			0,37			
ΟΕΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylacetate)				0,34	0,50	1,08	1,53	2,00		0,97	0,99		0,47
o-ΞΥΛΕΝΙΟ (o-xylene/benzene, 1,2-dimethyl)	0,22											2,69	
γ-ΒΟΥΤΥΡΟΛΑΚΤΟΝΗ [2(3H)-furanone, dihydro-/ gamma butyrolactone/]					0,32				0,02				
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthi) / methionol)										0,28			

ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl hexanoate)	0,77			0,30	0,30	0,94	0,80		0,57	0,31			
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)	2,50	0,95	0,70	2,19	1,21	2,67	2,60	1,15	0,26	1,51	3,57	1,03	0,82
5-hydroxy-2-methyl-1,3-dioxane *												0,61	1,34
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol/ glycerine)			1,12	0,63	1,11	0,42	0,35	0,52	1,36		0,93		
ο-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (o-diethylbenzene/ benzene, 1,2-diethyl)	0,60									0,49			
m-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (m-diethylbenzene/ benzene, 1,3-diethyl)							1,02						
4-ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)					0,64	0,79	0,54	0,75				0,34	
5-hydroxy-2-methyl-1,3-dioxane *												0,37	
ΑΙΘΥΛ ΣΤΥΡΕΝΙΟ (benzene, 1-ethenyl-3-ethyl/ -ethylstyrene)									0,08				
2,3 ΔΙΥΔΡΟ, 5-ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-indene, 2, 3-dihydro-5-methyl-)						0,16							
ΑΙΘΥΛ ΣΤΥΡΕΝΙΟ (benzene,1-ethenyl-4-ethyl / -ethylstyrene)												0,49	
ΕΝΔΕΚΑΝΙΟ (undecane)	0,51						0,30						
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)	0,47			0,35	0,85	1,26	0,29	1,06	1,26		1,04	0,89	2,12
2-ΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (decahydro-2 methyl naphthalene)									0,02				
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	10,99	27,04	36,51	28,34	32,96	22,78	19,06	29,38	18,91	26,81	26,16	16,90	25,1
1-ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-methylindene/ 1H-indene, 1 methyl)	0,77	0,40		0,36			1,16			0,35		0,82	
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)	0,85	0,34		0,31	0,13	0,19	0,62	0,24	0,26	0,34	0,27	0,28	
1,6 ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene decahydro-1,6-dimethyl)	1,90	0,38			0,09	0,15	0,69		0,20		0,40		
2,3 ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene decahydro-2,3-dimethyl)	0,26						0,34			0,45			
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl caprylate/ethyl octanoate)		0,84		1,37	1,51	2,43	2,31		1,73	1,10	3,65		
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid)	4,71	2,23	1,84	5,34			5,18	3,07		3,26		1,80	0,82
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	2,79	9,41	4,07	2,96			1,18		7,40	2,04		1,87	6,74
ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)	10,12	4,47	6,76	8,17		1,54	4,82			3,54		8,26	2,22
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (b-phenylethyl acetate)					0,18	0,25		0,41		0,47	0,55		
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (butanedioic acid hydroxy diethyl ester/ diethyl malate)	1,07	2,08	0,89	1,37	0,34	0,42	0,35	0,30	5,75		0,34	0,66	0,61
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma-butanolactone)								0,30	1,16		0,25		
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanoic acid butyl ester)						1,54							
ΔΙΟΞΟ ΠΑΡΑΓΩΓΟ: 3-furanacetic acid, 4-hexyl-2,5-dihydro-2,5-dioxo								0,33					
3 (ή 4)- ΑΙΘΥΛΟΦΑΙΝΟΛΗ (phenol-3-ethyl or phenol-4ethyl)							0,46						
ΠΡΟΠΥΛΙΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propyl butyrate/ butanoic acid propyl ester/ propyl butyrate/ propyl butanoate)								0,22					
2-ΥΔΡΟΞΥ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2-hydroxypentanedioate)	0,33	0,81	0,36	0,40									

γ-ΕΠΤΑΛΑΚΤΟΝΗ (2(3H)-furanone, dihydro-5-propyl/ gamma heptalactone)										1,00			
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)	0,99	0,76	0,63	2,65	1,34	2,36	1,92	1,33	1,12	0,92	1,49	0,23	
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (decanoic acid, ethyl ester / ethyl caproate or decanoate)	0,60			0,71	0,44	0,62	0,66	0,35	1,30		0,90		
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZΥΛΛΑΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy)	1,77	4,37	6,30	5,22	5,92	5,25	4,06	4,68	3,08	4,27	2,72	1,73	0,49
ΔΩΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (dodecanoic acid/ lauric acid)									0,06				
ΔΕΚΑΕΞΑΝΙΟ (hexadecane)									0,10				
ΤΡΙΑΙΘΥΛ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΚΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (triethyl citrate)									0,08				
ΤΕΤΡΑΔΕΚΑΝΙΟ (tetradecane)									0,02				
5-ΥΔΡΟΞΥ ΜΕΘΥΛΟ, 2-ΦΟΥΡΑΝΟΚΑΡΒΟΞΥΛΟΑΛΔΕΨΔΗ (2-furancarboxaldehyde,5-hydroxymethyl)			1,19										
2-ΦΑΙΝΥΛ-ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (benzoic acid, 2-methylphenyl ester/ 2-tolyl-benzoate)	0,64						0,21		0,10				
ΙΝΔΟΛ-3-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (1H-indole-3-ethanol-)	0,46				2,38	1,59		0,86	0,92		0,15		
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΙΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	10,81	21,96	24,60	11,56	16,15	17,60	12,11	15,65	35,35	24,02		8,61	
3-ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΙΟΝΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl 3- (4-hydroxyphenyl)-propenoate Z or E OR ethyl 2-hydroxy-3-phenylpropanoate)	2,68				0,17		0,83			1,40			
ΕΙΚΟΣΑΝΙΟ (eicosane)									0,06				
hexadecanoic acid, 2,3- dihydroxypropyl ester												1,64	
ΔΕΚΑΟΚΤΕΝ-9-ΙΚΟ ΟΞΥ ή ΕΛΛΑΙΚΟ ΟΞΥ (9-octadecenoic acid/ oleic acid)												5,58	

Πίνακας 1.9. Πτητικές ενώσεις λευκών οίνων της Σαντορίνης (Ασύρτικο, Αθήρι, Αηδάνι και Βινσάντο λευκό)

1.14.6 ΟΙΝΟΙ ΚΡΗΤΗΣ

Οι ποικιλίες που μελετήθηκαν από την Κρήτη ήταν το Ασύρτικο, η Βηλάνα και το Λιάτικο από τη Σητεία και το Κοτσιφάλι, Εφόσον μεταξύ των περιοχών δεν υπήρχαν ίδιες ποικιλίες κρίθηκε σκόπιμο το Λιάτικο και το Κοτσιφάλι να ομαδοποιηθούν υπό την ευρύτερη σκέπη του όρου ερυθροί οίνοι Κρήτης. Όσον αφορά στο Ασύρτικο, αρχικά έγινε σύγκριση με την αντίστοιχη ποικιλία της Σαντορίνης και στη συνέχεια με τη Βηλάνα, ως λευκοί οίνοι της Ένωσης Πεζών.

1.14.6.1 ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ ΚΡΗΤΗΣ

ΛΙΑΤΙΚΟ

Τα συνώνυμά του είναι Λιάτης και Μαυρολιάτης. Πρόκειται για Ερυθρή ποικιλία που ωριμάζει πρώιμα και καλλιεργείται σ' ολόκληρη την Κρήτη και σποραδικά στις νότιες Κυκλάδες και την Κεφαλονιά.

Το Λιάτικο δίνει ερυθρά ξηρά κρασιά υψηλόβαθμα, αρωματικά, μέτριας οξύτητας, που όμως υστερούν σε χρώμα, καθώς και θαυμάσια γλυκά κρασιά. Από την ποικιλία Λιάτικο παράγονται κρασιά Ο.Π.Α.Π ξηρά και γλυκά *Σητεία*, και γλυκά *Δαφνές*, καθώς και ορισμένοι Τοπικοί οίνοι, σε ανάμειξη με άλλες ποικιλίες (Ηρακλειώτικος, Κρητικός, Λασηθιώτικος).

ΚΟΤΣΙΦΑΛΙ

Πρόκειται για μία από τις πιο αξιόλογες ερυθρές ποικιλίες της Κρήτης, καλλιεργούμενη σε μεγαλύτερη έκταση στο νομό Ηρακλείου. Το Κοτσιφάλι δίνει κρασιά υψηλόβαθμα, αρωματικά, χαμηλής οξύτητας με ασταθές χρώμα. Για το λόγο αυτό συνοινοποιείται με την ποικιλία Μανδηλαριά, που χαρακτηρίζεται από έντονο χρώμα και υψηλό φανολικό δυναμικό, για την παραγωγή των ξηρών ερυθρών οίνων Ονομασίας Προελεύσεως *Πεζά* και *Αρχάνες*. Το Κοτσιφάλι επίσης συμμετέχει στην παραγωγή ορισμένων Τοπικών οίνων (Κρητικός, Ηρακλειώτικος, Λασηθιώτικος).

Τα δείγματα οίνων της ποικιλίας Λιάτικο που μελετήθηκαν (για τις 2 διαφορετικές εσοδειές) δε βρίσκονταν στο ίδιο στάδιο οινοποίησης. Παρόλα αυτά στο προφίλ των πτητικών συστατικών τους παρατηρούνται αρκετές ομοιότητες.

Τα δείγματα οίνων της ποικιλίας Κοτσιφάλι που μελετήθηκαν προήλθαν από το ίδιο στάδιο οινοποίησης (πρίν τη διαύγαση), και από δύο διαφορετικές δεξαμενές. Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι:

- Τα δείγματα αποτελούνταν από μεγάλο ποσοστό στερεών ουσιών οι οποίες κατέστησαν εξαιρετικά δύσκολη την απομόνωση των πτητικών συστατικών.
- Οι διαφορετικές δεξαμενές περιείχαν γλεύκος από διαφορετικούς παραγωγούς και μικροπεριοχές.

Συνολικά οι δυο ποικιλίες ερυθρών οίνων από την Κρήτη χαρακτηρίζονται από τις ενώσεις:

2,3- βουτανοδιόλη, 2-υδροξυ προπανοϊκός αιθυλεστέρας, μεθιονόλη, εξανοϊκό οξύ, γλυκερίνη, βενζοϊκός μεθυλεστέρας, φαινυλαιθανόλη, βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας, οκτανοϊκό οξύ, 4-υδροξυ-βενζυλαλκοόλη και ινδολ-3-αιθανόλη.

Οι δυο ερυθρές ποικιλίες όμως είναι δυνατό να διαχωριστούν ως προς το προφίλ των πτητικών τους ενώσεων. Στο Λιάτικο δε ανιχνεύτηκαν: Ισοβουτυλική και ισοαμυλική αλκοόλη, ξυλένιο, 4-ύδροξυ αιθυλεστέρας του βουτανοϊκού οξέος και βενζοϊκό οξύ.

Επιπλέον, σε κανένα από τα δείγματα **Κοτσιφάλι** δεν ανιχνεύτηκε **4-αιθοξυ-καρβονυλο-γ-βουτανολακτόνη** όπως και σε κανένα από τα δείγματα **Λιάτικο** δεν απομονώθηκαν λιπαρά οξέα ή εστέρες τους.

Στον Πίνακα 1.10. που ακολουθεί παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις για τους ερυθρούς οίνους της Κρήτης.

Πίνακας 1.10. Πτητικές ενώσεις ερυθρών οίνων της Κρήτης

(Λιάτικο Σητείας και Κοτσιφάλι Πεζών)

	ΛΙΑΤΙΚΟ (ΕΤΟΙΜΟ ΠΡΟΣ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2004	ΛΙΑΤΙΚΟ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2005	ΚΟΤΣΙΦΑΛΙ 2(ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2003	ΚΟΤΣΙΦΑΛΙ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2003
ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ ΕΝΩΣΗΣ ΠΕΖΩΝ ΚΑΙ ΣΗΤΕΙΑΣ				
ΚΩΔΙΚΟΣ ΟΙΝΟΥ	K46	K74	K-5Γ	K-6Γ
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)				
ΑΚΕΤΟΪΝΗ (2-butanone, 3 hydroxy/ acetoin)		0,35		0,17
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (1-propanol, 2-methyl /iso butyl alcohol)			1,35	2,59
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol or 1-butanol-3-methyl)			18,05	18,00
ΒΟΥΤΑΝΟΛΗ-2 (2-butanol)				0,34
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	1,73	2,99	5,62	5,32
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	1,12	2,56	3,98	3,55
m-ΞΥΛΕΝΙΟ (m-xylene/ BENZENE 1,3 DIMETHYL)			0,27	2,14
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (acetic acid)			1,46	2,70
ΟΞΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΟΚΤΑΝΟΛΗΣ (octyl acetate)		0,82		
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthi) / methionol)	1,30	0,69	0,49	0,33
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)	1,77	1,52	0,39	0,27
BENZYLAIKH AΛKOOΛH (benzyl alcohol)	0,27	0,32	0,24	
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol/ glycerine)	0,28	1,36	1,36	1,84
4-ΥΔΡΟΞΥ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)			0,33	
2,3-ΔΙΥΔΡΟ ΜΕΘΥΛ ΙΝΔΕΝΙΟ (1H-indene 2,3-dihydro methyl)	0,13			
BENZOΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)	0,22	1,27	0,29	0,33
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	34,59	22,45	21,44	12,98
3-ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-Indene, 3-methyl-)	0,22			0,33
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)	0,13			
1,2-ΔΙΥΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, 1,2-dihydro)		0,19		
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	6,81	5,08	3,12	1,60
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid)	2,85	0,65	0,45	0,48
BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)			6,54	7,66
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (b-phenylethyl acetate)		0,10		
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma-butanolactone)	0,80	0,31		
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (decanoic acid, ethyl ester /ethyl decanoate/ethyl caprate)		0,13		
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)		0,63		
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl hydrogen succinate)	39,70	50,22	28,19	17,33
ΔΕΚΑΤΕΤΡΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (tetradecanoic acid)				1,40
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZYLAIKH AΛKOOΛH (benzeneethanol, 4-hydroxy)	2,56	2,38	2,61	1,40
BANIIAIKH OΞY η 4-ΥΔΡΟΞΥ-3-ΜΕΘΟΞΥ BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy)		0,06		
ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (n-hexadecanoic acid)				9,69

ΕΝΔΕΚΑΛΑΚΤΟΝΗ (2(3H)-furanone, 5-heptyldihydro/ undecalactone)				0,62
4- ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ [ethyl 3-(4-hydroxyphenyl)-propenoate]			1,08	
ΙΝΔΟΛ-3-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (1H-indole-3-ethanol-)	1,35	0,97	0,87	
ΔΕΚΑΟΚΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (octadecanoic acid, ethyl ester)				1,52

1.14.6.2 ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ ΣΗΤΕΙΑΣ

ΒΗΛΑΝΑ

Η Βηλάνα είναι λευκή ποικιλία της Κρήτης η οποία ωριμάζει μετά τα μέσα Σεπτεμβρίου. Συναντάται στους νομούς Ηρακλείου και Λασιθίου και σποραδικά στους νομούς Ρεθύμνου και Χανίων, καταλαμβάνοντας μεγάλη έκταση.

Όταν η Βηλάνα καλλιεργείται στα κατάλληλα εδάφη με μικρό φορτίο ανά πρέμνο, δίνει κρασιά μέτριου έως υψηλού αλκοολικού τίτλου, υψηλής οξύτητας και μέτριου αρωματικού πλούτου. Πρόκειται για μία ευοξειδωτή ποικιλία, η οποία απαιτεί πάντα προσοχή στην οινοποίηση. Το χρώμα και το άρωμά της είναι αρκετά διαφορετικό από το συνηθισμένο υποκίτρινο των λευκών οίνων.

Η ποικιλία Βηλάνα συμμετέχει στην παραγωγή των λευκών ξηρών οίνων Ο.Π.Α.Π. *Πεζά* (κατά το 100 %) και *Σητεία* (μαζί με την ποικιλία Θραψαθήρι), καθώς και ορισμένων Τοπικών οίνων (Κρητικός, Λασηθιώτικος, Κίσσαμου, Ηρακλειώτικος).

Η ποικιλία Βηλάνα αποτέλεσε μια ποικιλία της οποίας δείγματα υπήρχαν μόνο για μια εσοδειά και για μια φάση οινοποίησης, αυτής πριν από τη διαύγαση.

Παρόλα αυτά όσον αφορά στο προφίλ της μπορούμε να παρατηρήσουμε ομοιότητες με το Ασύρτικο, την άλλη λευκή ποικιλία της Σητείας. Αυτές αφορούν στις πτητικές ενώσεις:

2,3- βουτανودیολη, 2-υδροξυ προπανοϊκό αιθυλεστέρα, εξανοϊκό οξύ, γλυκερίνη, φαινυλαιθανόλη, οξικό αιθυλεστέρα της φαινυλαιθανόλης, υδροξυ βουτανοδιοϊκό διαιθυλεστέρα, 4-αιθοξυ-καρβονυλο-γ-βουτανολακτόνη, δεκανοϊκό αιθυλεστέρα, 4-υδροξυ βενζυλαλκοόλη και ινδολ-3-αιθανόλη.

Αξίζει να αναφερθεί ότι στην ποικιλία Βηλάνα δεν ανευρέθηκαν: βενζυλική αλκοόλη, 2-υδροξυ προπανοϊκός αιθυλεστέρας, βουτυλεστέρας βουτυρικού οξέος και διαιθυλεστέρας του 2-υδροξυπεντανοδιοϊκού οξέος.

Σημαντική είναι ακόμη η παρατήρηση της ύπαρξη πτητικών ουσιών στις ποικιλίες Ασύρτικο και Βηλάνα, που βρίσκονται στην ίδια φάση οινοποίησης, (πριν από το κολλάρισμα), οι οποίες δεν υπάρχουν στο Ασύρτικο που βρίσκεται στη φάση μετά τις επεξεργασίες.

Οι ουσίες αυτές είναι οι:

εξανοϊκός αιθυλεστέρας, βενζυλική αλκοόλη, βενζοϊκός μεθυλεστέρας, μέθυλο ινδένιο, διμέθυλο δεκαϋδρο ναφθαλένιο, οκτανοϊκός αιθυλεστέρας, δωδεκανοϊκό οξύ και 2-μεθυλφαινυλ εστέρας του βενζοϊκού οξέος.

Στον πίνακα 1.11. που ακολουθεί παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις των λευκών οίνων Σητείας.

Πίνακας 1.11. Πτητικές ενώσεις λευκών οίνων της Σητείας (Ασύρτικο και Βηλάνα)

	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΠΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΑΣΥΡΤΙΚΟ (ΠΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2005	ΒΗΛΑΝΑ (ΠΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2005
ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ ΣΗΤΕΙΑΣ			
ΚΩΔΙΚΟΣ ΟΙΝΟΥ	Λ45	Λ75	Λ76
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)			
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol or 1-butanol-3-methyl)	5,80	23,52	
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	5,47	7,23	2,71
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	1,50	1,83	
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)	0,49	0,55	0,89
ΕΣΤΕΡΑΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylacetate)		1,16	
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (acetic acid ethyl ester)		0,12	
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthi) / methionol)		0,54	
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl hexanoate)		1,00	0,76
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)	3,15	2,75	3,25
BENZYLΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (benzyl alcohol)	0,25	0,09	
4 -ΥΔΡΟΞΥ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)		0,63	0,75
2,3 ΔΙΥΔΡΟ, 5-ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-indene, 2, 3-dihydro-5-methyl-)		0,27	
BENZOΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)		1,60	1,67
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol/ glycerine)	0,23	0,13	0,22
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	30,16	23,21	33,31
ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-Indene, 3-methyl-/ 1-H-Indene, 1-methyl-)		0,28	0,68
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)		0,12	
1,6-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl)			0,58
1,6-(ή 2,3) ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, decahydro-1,6-(or 2,3) dimethyl)		0,24	0,21
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (octanoic acid ethyl ester/ ethyl octanoate/ ethyl caprylate)		1,64	2,01
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid)	1,39		
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	17,05	18,23	
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (b-phenylethyl acetate)	0,23	0,25	0,36
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester// diethyl malate/ diethyl hydroxybutanedioate)	1,47	0,54	0,60
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma-butanolactone)	0,63	0,43	0,82
4-BINΥΛ ΜΕΘΟΞΥ ΦΑΙΝΟΛΗ (4-vinyl-methoxy phenol)			0,23
ΒΟΥΤΥΛΙΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butyl butyrate/ butyric acid butyl ester)		1,20	
2,3-ΔΙΪΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ 7 (butanedioic acid, 2,3-dihydroxy-diethyl ester / diethyl tartrate)	0,33		
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2-hydroxypentanedioate)	1,12	0,37	
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)		1,24	1,37
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (decanoic acid, ethyl ester /ethyl decanoate/ethyl caprate)	0,19	0,43	3,24
3-ΜΕΘΥΛΟ, ΒΟΥΤΥΛΟ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl 3-methylbutyl butanedioate)		0,15	
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (isoamyl octanoate/ octanoic acid 3-methyl butyl ester)		0,09	
2-ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛΟ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl 2-hydroxy phenylpropanoate)			0,09
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZYLΑΛΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy)	2,36	3,56	7,43
ΔΩΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (dodecanoic acid/ lauric acid)		0,03	0,18
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΔΩΔΕΚΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (dodecanoic acid ethyl ester / ethyl laurate)			0,15
ΦΑΙΝΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ BENZOΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (benzoic acid, phenyl ester)			0,09

ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΙΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	23,15		27,11
2-ΜΕΘΥΛΦΑΙΝΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (benzoic acid, 2-methylphenyl ester)		0,13	0,41
4- ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ [ethyl 3-(4-hydroxyphenyl)-propenoate]	0,24		
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΒΕΝΖΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzyl benzoate/ benzoic acid phenyl methyl ester)			0,15
ΙΝΔΟΛ-3-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (1H-indole-3-ethanol-)	0,98	1,50	1,68
3 (ή 2) ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΙΟΝΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl 3- (4-hydroxyphenyl)-propenoate ethyl 2-hydroxy-3-phenylpropanoate)	1,51		

1.14.7 ΟΙΝΟΙ ΤΙΡΝΑΒΟΥ

Οι οίνοι που μελετήθηκαν από την περιοχή του Τιρνάβου είναι οι Ροδίτης, Μπαντίκι και Μοσχάτο Αμβούργου. (Εφόσον καμμία από τις ποικιλίες δεν είχε κάποια αντίστοιχή της από διαφορετική περιοχή αποφασίστηκε να αναλυθούν και οι 3 μαζί).

ΡΟΔΙΤΗΣ

Ονομάζεται και Ρογδίτης, Αλεπού, Ροδομούσι, Κανελλάτο, Κοκκινοστάφυλο, Λιτσιτσίνες, Σουρβιώτης, Κρυτσανιστή. Ο Ροδίτης, στα κατάλληλα εδάφη δίνει αξιόλογα λευκά ξηρά κρασιά, με φρουτώδες άρωμα, μέτριο έως υψηλό αλκοολικό τίτλο, στρογγυλή, δροσερή και ισορροπημένη γεύση, τα οποία μπορούν να ωριμάσουν σε δρύινα βαρέλια. Επίσης συμμετέχει στην παραγωγή ροζέ οίνων. Η ποικιλία Ροδίτης συμμετέχει στην παραγωγή των λευκών οίνων Ο.Π.Α.Π.-*Πλαγιές Μελίτων* (μαζί με Αθήρι και Ασύρτικο), ξηρός, -*Αγκίαλος* (μαζί με Σαββατιανό), ξηρός, ημίξηρος και ημίγλυκος, αλλά και αρκετών Τοπικών Οίνων (Αναβουσιώτικος, Αττικός, Αγιορείτικος, Θεσσαλικός, Μακεδονικός, Πέλλας κ.α.), Οίνων Ονομασίας κατά Παράδοση *Ρετσίνα* και πολλών Επιτραπέζιων οίνων.

ΜΠΑΝΤΙΚΙ

Το Μπατίκι είναι μία ποικιλία που καλλιεργούταν ευρέως στη Θεσσαλία για την παραγωγή επιτραπέζιων σταφυλιών. Τα τελευταία όμως χρόνια, μετά την εισαγωγή και διάδοση άλλων καλύτερων επιτραπέζιων ποικιλιών αμπέλου, χρησιμοποιείται κυρίως για οινοποίηση. Από αυτή τη ποικιλία, που χαρακτηρίζεται από πολύ μικρή οξύτητα, παράγονται κυρίως ρετσίνες (ρετσίνα Τιρνάβου) και επιτραπέζιοι λευκοί ξηροί οίνοι. Στους επιτραπέζιους οίνους συνήθως συνοινοποιείται με άλλες ποικιλίες. Στον Θεσσαλικό Τοπικό Οίνο για παράδειγμα, συνοινοποιείται με την ποικιλία Ροδίτη και παράγεται λευκός ξηρός οίνος 11,5% vol, με λαμπερό χρώμα, πλούσιο άρωμα φρούτων, δροσερή και ισορροπημένη γεύση.

ΜΟΣΧΑΤΟ ΑΜΒΟΥΡΓΟΥ

Το Μοσχάτο Αμβούργου ανήκει στις ερυθρές ποικιλίες και αξιοποιείται εκτός από την παραγωγή ερυθρών οίνων, στην παραγωγή αποστάγματος- τσίπουρου. Έτσι, η μελέτη του εκτός από την ενότητα αυτή θα γίνει και στο Μέρος II για να συγκριθεί το προφίλ του με εκείνο των πτητικών ενώσεων των τσίπουρων και να εντοπισθούν, αν είναι εφικτό, οι ενώσεις που μεταφέρονται από την ποικιλία στα αποστάγματα.

Κατά τη μελέτη των Οίνων Τιρνάβου οι λευκοί οίνοι Ροδίτης και Μπαντίκι παρουσίασαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί σ' αυτούς ανιχνεύτηκαν τα πτητικά συστατικά:

Ισοαμυλική αλκοόλη, 2,3- βουτανοδιόλη, οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης, εξανόλη, εξανοϊκός αιθυλεστέρας, εξανοϊκό οξύ, αιθυλεστέρας του 4-υδροξυβουτυρικού οξέος, φαινυλαιθανόλη, και 1,6-διμεθυλο ναφθαλένιο, οτανοϊκός αιθυλεστέρας, 4-αιθοξυ καρβονυλο- γ-βουτανολακτόνη, **4-βινυλο-2-μεθοξυ-φαινόλη, δεκανοϊκό οξύ** και 4-υδροξυ βενζυλαλκοόλη.

Η διαφοροποίηση στις λευκές ποικιλίες του Τιρνάβου είναι δυνατό να γίνει εφόσον στο Μπαντίκι ανιχνεύτηκαν ουσίες που δεν βρέθηκαν στο Ροδίτη. Οι πτητικές αυτές ουσίες είναι:

- Αιθυλεστέρας του 3-υδροξυβουτυρικού οξέος
- Φαινυλοξικό οξύ
- 3-μεθυλοβουτυλο αιθυλεστέρας του βουτανοδιοϊκού οξέος
- δεκαεξανοϊκός αιθυλεστέρας
- αιθυλεστέρας του βανιλλικού οξέος
- ινδολ-3-αιθανόλη του οξικού οξέος

Ομοίως, από τις 2 λευκές ποικιλίες, βρέθηκαν **μόνο** στο Ροδίτη οι ουσίες:

- 2-υδροξυ-3-φαινυλ-αιθυλεστέρας του προπανοϊκού οξέος
- 2-μεθυλ-φαινυλεστέρας του βενζοϊκού οξέος

Όσον αφορά στις ποικιλίες Μοσχάτο, (ανεξάρτητα με το αν πρόκειται για λευκά ή ερυθρά), οι πτητικές ενώσεις που παρατηρούνται από κοινού στα ερυθρά και στο λευκό κρασί είναι οι ακόλουθες:

Ισοαμυλική αλκοόλη, 2,3-βουτανοδιόλη, 2-υδροξυ-προπανοϊκός αιθυλεστέρας, φαινυλαιθανόλη, οκτανοϊκός αιθυλεστέρας, **γερανικό οξύ**, δεκανοϊκό οξύ και 4-υδροξυ βενζυλαλκοόλη.

Αξίζει να αναφερθεί ότι το **γερανικό οξύ** είναι μια ένωση που εμφανίστηκε **μόνο** σε κρασιά της ποικιλίας **Μοσχάτο** (ερυθρά και λεύκα).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι ένωση που χαρακτηρίζει την ποικιλία και βρίσκεται σε σταφύλια, μούστο και κρασιά (48).

Η διαφοροποίηση μεταξύ λευκών και κόκκινων Μοσχάτων είναι εφικτό να γίνει ακόμη και μέσω του προφίλ των πτητικών ουσιών τους.

Στο Λευκό Μοσχάτο Ρόδου ανιχνεύτηκαν οι ουσίες:

- 1-μεθυλο-4-μεθυλοπροπυλο-βενζόλιο
- Βουτενυλο βενζόλιο
- Βενζυλική αλκοόλη
- 6,7-διϋδρο, 7-υδροξυ λιναλοόλη
- 2,3-διμεθυλο ναφθαλένιο
- 2-υδροξυ διαιαθυλεστέρας του πεντανοδιοϊκού οξέος και
- 4-υδροξυ φαινυλο προπανοϊκός αιθυλεστέρας

Ορισμένες ενώσεις, αν και εντοπίστηκαν στα δείγματα των οίνων Ερυθρό Μοσχάτο, δεν ανιχνεύτηκαν στο Λευκό Μοσχάτο Ρόδου. Αυτές είναι:

- εξανόλη, εξανοϊκός αιθυλεστέρας και εξανοϊκό οξύ
- μεθιονόλη
- οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης
- λιναλοόλη
- Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας
- 2-φαινυλαιθυλεστέρας του οξικού οξέος
- Ινδολο-3-αιθανόλη

Στον Πίνακα 1.12. που ακολουθεί παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις των οίνων Τιρνάβου και του Μοσχάτου της Ρόδου.

Πίνακας 1.12. Πτητικές ενώσεις Οίνων Τιρνάβου και Μοσχάτου Ρόδου

	ΡΟΛΙΓΗΣ (ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΡΟΛΙΓΗΣ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2005	ΜΠΑΝΤΙΚΙ (ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2005	ΜΟΣΧΑΤΟ ΑΜΒΟΥΡΓΟΥ (ΠΡΙΝ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΜΟΣΧΑΤΟ ΑΜΒΟΥΡΓΟΥ 2005	ΜΟΣΧΑΤΟ ΡΟΔΟΥ 2002
ΟΙΝΟΙ ΤΙΡΝΑΒΟΥ & ΜΟΣΧΑΤΟ ΡΟΔΟΥ						
ΚΩΔΙΚΟΣ ΟΙΝΟΥ	Λ41	Λ66	Λ67	Κ42	Λ77	Λ4
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (COMPOUNDS)						
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isobutylalcohol)						1,02
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol or 1-butanol-3-methyl)	26,90	37,47	35,19	20,30	34,52	14,02
ΙΣΟΒΟΥΤΥΡΙΚΟ ή 2-ΜΕΘΥΛΟ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (isobutyric acid)					0,07	
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	3,53	3,01	1,47	2,23	3,86	2,36
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (butanoic acid)						0,30
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester	1,73		1,83	2,91	0,32	5,22
ΕΞΑΝΟΛΗ-2 (2-hexanol)		2,10				
ΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (ethyl benzene)	0,22			0,13		
p-ΞΥΛΕΝΙΟ (p-xylene/ BENZENE 1,4 DIMETHYL)	0,60			0,36		
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)				0,35	0,14	
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (acetic acid)						2,69
m-ΞΥΛΕΝΙΟ (m-xylene/ BENZENE 1,3 DIMETHYL	0,44					
1-ΜΕΘΥΛΟ-4-ΜΕΘΥΛΟΠΡΟΠΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene,1-methyl-4-(1-methylpropyl)						0,36
ΟΞΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylacetate)	2,20	3,55	0,90	0,66	1,56	
Ο-ΞΥΛΕΝΙΟ (o-xylene)/ benzene, 1,2-dimethyl	0,48			0,10		
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 3-ΥΔΡΟΞΥΒΟΥΤΥΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl 3 hydroxybutyrate)			0,04			
benzene, 1-butenyl-,(E)						0,36
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthi) / methionol)	0,35	0,12	0,53	0,52	0,52	
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl hexanoate)	0,95	0,72	0,26	0,19	0,66	
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)	3,57	2,97	0,98	1,03	1,01	
ΒΕΝΖΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (benzyl alcohol)						0,17
ΛΙΜΟΝΕΝΙΟ (Limonene)	0,20					
ο-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (o-diethylbenzene/ benzene, 1,2-diethyl)	0,57			0,38		0,49
p-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (p-diethylbenzene/ benzene, 1,4-diethyl)	0,58			0,47		
m-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (m-diethylbenzene/ benzene, 1,3-diethyl)			0,06			
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 4-ΥΔΡΟΞΥΒΟΥΤΥΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)	1,29	1,40	1,40	1,34	2,38	
p-ΣΤΥΡΕΝΙΟ (benzene, 1-ethenyl-4ethyl -/ p-styrene)	0,71			0,69		
ο-ΣΤΥΡΕΝΙΟ (benzene, 1-ethenyl-3ethyl -/ p-styrene)	0,37		0,03	0,41		
ΕΝΔΕΚΑΝΙΟ (undecane)	0,63			0,44		
ΛΙΝΑΛΟΟΛΗ (LINALOOL)				0,56	1,05	
2 ΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (NAPHTHALENE, DECAHYDRO-2-METHYL)	0,15			0,15		
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)		1,09	0,87		0,67	0,35
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	12,95	10,59	16,14	24,69	27,50	17,19

3-ΦΑΙΝΥΛ-ΠΕΝΤΑΝΙΟ ή 1-ΑΙΘΥΛΟΠΡΟΠΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene, 1-ethylpropyl-/ 3-phenyl pentane)	1,10			0,44		
2-ΦΑΙΝΥΛ-2-ΜΕΘΥΛ-ΒΟΥΤΑΝΙΟ ή 1,1-ΔΙΜΕΘΥΛΟΠΡΟΠΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene, 1,1-dimethylpropyl-/ 2-phenyl 2-methyl butane)	0,35			0,69		
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol/ glycerine)		0,96	0,69			
ΜΕΘΥΛ-ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-indene-1-methyl or 1-H-indene-3-methyl)	0,35		0,18	0,29		0,47
N-3-ΜΕΘΥΛΟΒΟΥΤΥΛΟ ΑΚΕΤΑΜΙΔΙΟ (N-(3-methylbutyl) acetamide)	0,78					
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)	0,96			0,51	0,15	
1,2 ΔΙΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2-dihydro)	1,56			0,98		
1,6 ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene decahydro-1,6-dimethyl)	0,55	0,18	0,36	0,47		0,32
naphthalene, decahydro-2,3-dimethyl						0,72
ΟΚΤΑΝΟΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl caprylate/ethyl octanoate)	2,94	1,82	0,60	1,01	2,60	1,07
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΙΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	3,00		3,10	3,40		4,84
ΟΚΤΑΝΟΙΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid)					2,49	
ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)	2,49				2,22	10,46
2-ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΟΞΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (acetic acid, 2-phenylethyl ester/ phenyl ethyl acetate)	0,20			0,39	0,39	
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (butanedioic acid hydroxy diethyl ester/ diethyl malate)	0,14					
ΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (phenylacetic acid/ benzene acetic acid)			0,07			
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma- butanolactone)	0,29	0,11	0,14	0,15		0,25
4-BΙΝΥΛΟ-2-ΜΕΘΟΞΥ ΦΑΙΝΟΛΗ (4-vinyl-2-methoxy-phenol)	1,14	0,33	0,43			
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟ ΟΞΥ (butanedioic acid hydroxy/ alpha hydroxy succinic acid)		0,05				
2-ΥΔΡΟΞΥ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2- hydroxypentanedioate)						0,32
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanoic acid butyl ester)		0,10				
ΓΕΡΑΝΙΚΟ ΟΞΥ (geranic acid)				0,38	0,47	0,62
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)	2,74	3,14	0,54	0,74	1,08	0,63
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl caprate/ethyl decanoate)		2,12	0,51	0,17	0,83	
2-ΦΑΙΝΥΛ-ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ (1,1'-biphenyl,2-phenyl/ 2-phenyl toluene)	0,19			0,10		
3-ΜΕΘΥΛΟΒΟΥΤΥΛΟ-ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl 3- methylbutyl butanedioate)			0,05	0,05		
2-ΥΔΡΟΞΥ-3-ΦΑΙΝΥΛ-ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl-2- hydroxy-3-phenyl propanoate)	0,19	0,05		0,08		
4-ΥΔΡΟΞΥ-BΕΝΖΥΛΛΑΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy)	1,06	2,27	3,97	3,67	6,40	4,07
3-ΦΑΙΝΥΛ-ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ (1,1'-biphenyl,3-phenyl/ 3-phenyl toluene)		0,13	0,12	0,23		
4-ΦΑΙΝΥΛ-ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ (1,1'-biphenyl,4-phenyl/ 4-phenyl toluene)	0,07		0,08	0,25		
ΔΩΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (dodecanoic acid /lauric acid)		0,28	0,03			
ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl palmitate/ethyl cetulate)			0,05		0,07	
ΔΩΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl laurate/ethyl dodecanoate)		0,17			0,07	
ΝΟΝΑΔΕΚΑΝΙΟ (nonadecane)	0,06			0,04		
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΑΝΙΛΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ή ΤΟΥ 4-ΥΔΡΟΞΥ-3-ΜΕΘΟΞΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy ethyl ester/ ethyl ester of vanillic acid)			0,03			
ΦΑΙΝΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (benzoic acid, phenyl ester/ phenyl benzoate)		0,05	0,02			
2-ΜΕΘΥΛ-ΦΑΙΝΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (benzoic acid, 2-methylphenyl ester/ 2-tolyl-benzoate)	0,24	0,17		0,19		0,52
ΜΕΘΥΛ-ΦΑΙΝΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (benzyl benzoate/ benzoic acid, phenylmethyl ester)		0,09	0,02			
ΙΝΔΟΛ-3-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (1H-indole-3-ethanol-)		0,22	0,45	2,51	4,67	
ΟΞΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΙΝΔΟΛ-3-ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (1H-indole-3-ethanol acetate)			0,13			
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΙΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	11,90	20,06	22,19	18,65		19,05
4- ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ [ethyl 3-(4-hydroxyphenyl)-propanoate]						0,98

Ακολουθώντας την ίδια τακτική, όπως και με τους ερυθρούς και λευκούς οίνους της Σαντορίνης, έγιναν συγκρίσεις μεταξύ των λευκών κρασιών της Ρόδου, του Μοσχάτου Ρόδου με τα κρασιά Αθήρι.

Αξιόλογα στοιχεία προέκυψαν από τη σύγκριση των λευκών οίνων της Ρόδου ως προς το προφίλ των πτητικών ενώσεων τους.

Έτσι, το Μοσχάτο Ρόδου παρουσιάζει ομοιότητες με τα λευκά κρασιά Αθήρι ως προς τις ουσίες:

Ισοσαμυλική αλκοόλη, 2,3-βουτανοδιόλη, 2-υδροξυ προπανοϊκός αιθυλεστέρας, εξανοϊκό οξύ, φαινυλαιθανόλη, οκτανοϊκό αιθυλεστέρα, βενζοϊκό οξύ, 4-αιθοξυ καρβονυλο- γ-βουτανολακτόνη, δεκανοϊκό οξύ και 4-υδροξυ βενζυλαλκοόλη.

Η διαφοροποίηση όμως του Μοσχάτου Ρόδου από τα κρασιά Αθήρι έγκειται στην ύπαρξη των ουσιών:

- Βουτανοϊκό οξύ
- Βενζυλική αλκοόλη
- Γερανικό οξύ και
- 4- υδροξυ φαινυλο προπανοϊκός αιθυλεστέρας

Στον Πίνακα 1.13 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις των λευκών κρασιών Ρόδου.

Πίνακας 1.13. Πτητικές ενώσεις λευκών Οίνων Ρόδου (Αθήρι και Μοσχάτο)

	ΑΘΗΡΙ (ΠΡΙΝ ΤΟ ΚΟΛΛΑΡΙΣΜΑ) 2002-ΡΟΛΟΣ	ΑΘΗΡΙ Δ1-(ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2004-ΡΟΛΟΣ	ΑΘΗΡΙ Δ2-(ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2004-ΡΟΛΟΣ	ΑΘΗΡΙ Δ3-(ΓΙΑ ΕΜΠΟΡΙΑ) 2004-ΡΟΛΟΣ	ΑΘΗΡΙ Δ4-(ΕΤΟΙΜΟ ΓΙΑ ΕΜΦΙΑΛΑ) 2005-ΡΟΛΟΣ	ΜΟΣΧΑΤΟ ΡΟΛΟΥ 2002
ΛΕΥΚΟΙ ΟΙΝΟΙ ΡΟΛΟΥ						
ΚΩΔΙΚΟΣ	Λ2	Λ38	Λ39	Λ40	Λ73	Λ4
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)						
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (1-propanol, 2-methyl/ iso butyl alcohol)						1,02
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol or 1-butanol-3-methyl)	9,59	20,10	14,31	8,10	28,58	14,02
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	4,14	1,15	2,75	4,44	5,57	2,36
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (butanoic acid)						0,3
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	0,77	0,95	0,70	0,50	1,22	5,22
3-ΑΙΘΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΛΗ (1-propanol, 3-ethoxy)					0,36	
ΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene ethyl)		0,17	0,08			
ΙΣΟΒΑΛΕΡΙΚΟ ΟΞΥ (isovaleric acid)					0,09	
p-ΞΥΛΕΝΙΟ (p-xylene/ BENZENE 1,4 DIMETHYL)		0,36	0,23			
m-ΞΥΛΕΝΙΟ (m-xylene/ BENZENE 1,3 DIMETHYL)		0,21	0,14			
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (acetic acid)	0,60					2,69
ΕΣΤΕΡΑΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylacetate)		0,58	0,33		1,93	
o-ΞΥΛΕΝΙΟ (o-xylene/benzene, 1,2-dimethyl)		0,25	0,06			
1-ΜΕΘΥΛΟ-4-(1-ΜΕΘΥΛΟΠΡΟΠΥΛΟ) ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene,1-methyl-4-(1-methylpropyl))						0,36
γ-ΒΟΥΤΥΡΟΛΑΚΤΟΝΗ [2(3H)-furanone, dihydro-/ gamma butyrolactone/]					0,09	
benzene, 1-butenyl-,(E)						0,36
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthi) / methionol)		0,25	0,24		0,60	
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl hexanoate)		0,81	0,62		0,93	
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)	2,42	3,34	3,65	3,99	2,51	0,86
ΒΟΥΤΑΝΟΛΗ-1 (1-butanol)					0,20	
ΒΕΝΖΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (benzyl alcohol)						0,17
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol/ glycerine)	2,31			0,81		
o-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (o-diethylbenzene/ benzene, 1,2-diethyl)		0,46	0,36		0,11	0,49
p-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (p-diethylbenzene/ benzene, 1,4-diethyl)		0,50	0,34		0,13	
m-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (m-diethylbenzene/ benzene, 1,3-diethyl)		0,18	0,15			
4-ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)		0,28	0,26		0,91	0,22
ΑΙΘΥΛ ΣΤΥΡΕΝΙΟ (benzene, 1-ethenyl-3-ethyl/ -ethylstyrene)		0,58	0,47		0,40	
ΑΙΘΥΛ ΣΤΥΡΕΝΙΟ (benzene,1-ethenyl-4-ethyl / -ethylstyrene)		0,31	0,24		0,35	
ΕΝΔΕΚΑΝΙΟ (undecane)		0,50	0,40			
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)	0,32					0,35
2-ΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (decahydro-2 methyl naphthalene)		0,10	0,08			
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	16,20	17,84	18,78	24,29	25,59	17,19
2-ΜΕΘΥΛΟ-2-ΦΑΙΝΥΛΟ ΒΟΥΤΑΝΙΟ (2-methyl-2-phenyl butane/ benzene (1,1-dimethylpropyl))		1,00				
3-ΦΑΙΝΥΛΟ ΠΕΝΤΑΝΙΟ (3-phenyl pentane/ benzene (1-ethylpropyl))		0,35				
1-ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-methylindene/ 1H-indene, 1 methyl)		0,33	0,30		0,27	

ΠΕΝΤΥΛ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene, pentyl)		0,35	0,30			0,21
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)	0,26	0,57	0,44		0,10	0,58
1,2 ΔΙΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2-dihydro)		1,05	0,83		0,37	
1,6 ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene decahydro-1,6-dimethyl)		0,46	0,37		0,14	0,33
2,3 ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene decahydro-2,3-dimethyl)						0,72
ΟΚΤΑΝΟΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl caprylate/ethyl octanoate)	0,93	2,29	2,26		1,36	1,07
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid)	5,83			2,90		1,94
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	3,81			2,25		4,84
ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)	14,26		1,00	1,75	0,46	10,46
2-ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΟΞΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (acetic acid, 2-phenylethyl ester/ phenyl ethyl acetate)		0,17	0,24	0,37	0,37	
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (butanedioic acid hydroxy diethyl ester/ diethyl malate)	1,70	1,27	1,50	1,68	0,37	
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma-butanolactone)	0,34	0,49	0,58	0,69	0,40	0,25
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟ ΟΞΥ (butanedioic acid, hydroxy/ hydrosuccinic acid)		1,31				
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanoic acid butyl ester)				1,39	0,88	
ΠΡΟΠΥΛΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (propyl ethyl hydroxybutanedioate)			2,88			
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΠΕΝΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (BUTANOIC ACID PENTYL ESTER)				1,38		
3 (ή 4)- ΑΙΘΥΛΟΦΑΙΝΟΛΗ (phenol-3-ethyl or phenol-4ethyl)						
ΠΡΟΠΥΛΙΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propyl butyrate/ butanoic acid propyl ester/ propyl butyrate/ propyl butanoate)		0,44			0,23	
2-ΥΔΡΟΞΥ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2-hydroxypentanedioate)	0,33	0,64				0,32
ΓΕΡΑΝΙΚΟ ΟΞΥ (geranic acid)						0,62
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΕΞΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (BUTANOIC ACID HEXYL ESTER)				1,35		
γ-ΕΠΤΑΛΑΚΤΟΝΗ (2(3H)-furanone, dihydro-5-propyl/ gamma heptalactone)			0,80			
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)	1,58	1,96	3,33	3,58	1,54	0,63
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (decanoic acid, ethyl ester / ethyl caproate or decanoate)	0,56	0,50		0,58	0,33	
4-ΥΔΡΟΞΥ-BΕΝΖΥΛΛΑΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy)	3,14	2,54	2,89	1,88	4,20	4,07
ΔΩΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (dodecanoic acid/ lauric acid)			0,13			
2-ΦΑΙΝΥΛ-ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (benzoic acid, 2-methylphenyl ester/ 2-tolyl-benzoate)			0,28		0,02	0,52
ΦΑΙΝΥΛ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ή ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΒΕΝΖΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, phenylmethyl ester/ benzyl benzoate)					0,06	
ΙΝΔΟΛ-3-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (1H-indole-3-ethanol-)			0,17			
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	25,51	24,79	27,32	34,18	13,70	19,05
2-benzoyl-8-octanelactam	0,63					
4- ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ [ethyl 3-(4-hydroxyphenyl)-propenoate (Z or E)]						0,98
ΔΕΚΑΟΚΤΕΝ-9-ΙΚΟ ΟΞΥ ή ΕΛΑΪΚΟ ΟΞΥ (9-octadecenoic acid/ oleic acid)					0,20	

1.14.8 GRENACHE ROUGE ή GRENACHE ROSE

Η ερυθρή αυτή ποικιλία προέρχεται από την Ισπανία (*Garnacha*) και από τα σταφύλια της φτιάχνονται αρκετά ενδιαφέροντα ροζέ κρασιά. Τα κρασιά της ποικιλίας αυτής έχουν καλό χρώμα, μέτριο σώμα, υψηλό αλκοολικό τίτλο και μέτρια οξύτητα. Γερνούν όμως γρήγορα και οξειδώνονται εύκολα.

Συμμετέχει στην παραγωγή τοπικών οίνων (Αγιορείτικος, Γερανίων, Δωδεκανησιακός, Θηβαϊκός, Κισσάμου). Από πολλούς θεωρείται ότι δίνει ερυθρά και από άλλους ροζέ κρασιά.

Κατά τη μελέτη των ελληνικών οίνων παραλάβαμε δείγματα grenache rosé από τη Ρόδο, για μια μόνο χρονιά, το 2002. Αν και το grenache rosé δεν ανήκει στις ελληνικές ποικιλίες και δεν είναι δυνατό να συγκριθεί το προφίλ των πτητικών του για διαφορετικές χρονιές, παρόλα αυτά αποφασίστηκε να ενταχθεί στον πίνακα των ερυθρών οίνων από τη Ρόδο και να συγκριθεί το προφίλ των πτητικών του με εκείνο άλλης ερυθρής ποικιλίας.

Στις σελίδες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πτητικά συστατικά του grenache rosé συγκρινόμενα με εκείνα του Μανδηλαριού της Ρόδου (τα οποία εμφανίστηκαν και στον Πίνακα 1.5).

Τα Μανδηλάρια και το grenache rosé από Ρόδο χαρακτηρίζονται από τις ενώσεις ισοαμυλική αλκοόλη, 2,3-βουτανοδιόλη, 2-υδροξυ προπανοϊκός αιθυλεστέρας, εξανοϊκό οξύ, φαινυλαιθανόλη, οκτανοϊκό οξύ, βενζοϊκό οξύ, βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας και 4-υδροξυ-βενζυλαλκοόλη.

Αντίστοιχα, στο μεγαλύτερο ποσοστό των ερυθρών οίνων της Ρόδου υπάρχουν οι ουσίες:

- βουτανοϊκός μονοαιθυλεστέρας (με εξαίρεση το Μανδηλάρι της χρονιάς 2002 και το έτοιμο προς εμφιάλωση Μανδηλάρι της χρονιάς 2005)
- βενζοϊκός μεθυλεστέρας (με εξαίρεση το Μανδηλάρι της χρονιάς 2002 και το Μανδηλάρι Δ2 της χρονιάς 2004)

Η διαφοροποίηση της ποικιλίας grenache rosé ως προς το προφίλ των πτητικών συστατικών της, είναι δυνατό να γίνει με πτητικές ουσίες οι οποίες δεν ανιχνεύτηκαν σ' αυτήν. Αυτές είναι η **εξανόλη** και η **ινδολο-3-αιθανόλη**.

Πίνακας 1.14. Πτητικές ενώσεις ερυθρών Οίνων Ρόδου
(Μανδηλάρι και Grenache rosé)

	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ_ (ΠΙΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2002	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ Δ1_ (ΠΙΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ Δ2_ (ΠΙΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ Δ3_ (ΠΙΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ) 2004	ΜΑΝΔΗΛΑΡΙ (ΕΤΟΙΜΟ ΓΙΑ ΕΜΦΙΑΛΩΣΗ) 2005	GRENAACHE ROSE 2002 (ΠΙΡΙΝ ΤΗ ΔΙΑΥΓΑΣΗ)
ΕΡΥΘΡΟΙ ΟΙΝΟΙ ΡΟΔΟΥ						
ΚΩΔΙΚΟΣ ΟΙΝΟΥ	K47	K30	K31	K32	K70	K3
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)						
ΑΚΕΤΟΪΝΗ (2-butanone, 3 hydroxy/ acetoin)					0,19	
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (1-propanol, 2-methyl (iso butyl alcohol))		0,99	2,20	4,25		0,48
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol or 1-butanol-3-methyl)	2,01	14,95	27,52	20,16	22,00	10,31
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	4,95	2,37	0,75	1,84	2,62	4,76
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester/ethyl lactate)	1,17	0,37	0,45	0,68	4,20	2,85
ΙΣΟΠΕΝΤΑΝΟΪΚΟ (isovaleric acid/ isopentanoic/ butanoic acid 3-methyl/ delphinic acid)					0,07	
p-ΞΥΛΕΝΙΟ (p-xylene/ BENZENE 1,4 DIMETHYL)			0,42	0,33		
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)	0,21	0,43	0,41	0,55	0,46	
m-ΞΥΛΕΝΙΟ (m-xylene/ BENZENE 1,3 DIMETHYL)				0,74		
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (acetic acid)		0,80	0,77	1,72		1,19
1-ΜΕΘΥΛΟ-4-ΜΕΘΥΛΟΠΡΟΠΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene,1-methyl-4-(1-methylpropyl)				0,28		
1-ΜΕΘΥΛΟ-4-ΜΕΘΥΛΟΠΡΟΠΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (benzene,1-methyl-4-(1-methylpropyl)				0,38		
ΟΞΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (octyl acetate/ caprylyl acetate/ 2-Ethylhexyl Ethanoate)					0,38	
ΟΞΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylacetate)				0,63		
o-ΞΥΛΕΝΙΟ (o-xylene/ BENZENE 1,2 DIMETHYL)				0,37		
γ-ΒΟΥΤΥΡΟΛΑΚΤΟΝΗ (2(3)-furanone, dihydro or butan-4-olide/ gamma butyrolactone)					0,11	
ΙΣΟΠΡΟΠΑΝΟΛΗ (2-propanol/ iso propanol)	0,11				0,37	
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthi) / methionol)		0,44			0,56	0,36
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (hexanoic acid ethyl ester)					0,18	
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)	0,44	0,58	0,36	0,58	0,73	0,51
ΒΕΝΖΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (benzyl alcohol)	0,16				0,28	
o-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (o-diethyl benzene /benzene, 1,2-diethyl)				0,33		
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol/ glycerine)	0,29					3,25
p-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (p-diethyl benzene /benzene, 1,4-diethyl)				0,43		
4 -ΥΔΡΟΞΥ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)					0,14	
ΜΕΘΟΞΥ 2-ΜΕΘΥΛΟ ΒΟΥΤΑΝΙΟ (butane, 1-methoxy-2-methyl)	1,20					
3 (ή 4)- ΑΙΘΥΛΟΦΑΙΝΟΛΗ (phenol-3-ethyl or phenol-4ethyl/ p -or o-styrene)				0,97		
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)		0,31		0,38	0,92	0,38
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	20,09	28,83	30,77	25,38	24,08	22,5
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)				0,60	0,06	
1-o-ΤΟΛΥΛ ΠΡΟΠΥΝΙΟ (1-(O-tolyl)1-propyne)				0,65		
1,2-ΔΙΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, 1,2-dihydro)					0,09	

1,6-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl)				0,36		
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	9,25	1,65	1,30	1,95	6,66	7,81
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid/caprylic acid)		1,18	0,66	1,34	0,49	0,83
ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)	1,17	8,86	3,01	6,13	1,10	10,91
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (b-phenylethyl acetate)	0,49					
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester/ diethyl malate)	0,34				0,17	
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma-butanolactone)	0,20				0,33	
2,3-ΔΙΪΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, 2,3-dihydroxy-[diethyl ester / diethyl tartrate)	0,12				0,14	
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2-hydroxypentanedioate)	0,44				0,47	
3-ΜΕΘΥΛΟ ΒΟΥΤΥΛΟ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl 3-methylbutyl butanedioate)	4,83					
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)				0,37		
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΔΕΚΑΤΕΤΡΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (tetradecanoic acid ethyl ester)					0,06	
2-ΥΔΡΟΞΥ-3-ΦΑΙΝΥΛΟ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl 2-hydroxy-3-phenylpropanoate)					0,10	
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZΥΛΛΑΛΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy/ p-hydroxyphenethyl alcohol)	3,94	5,49	4,35	5,42	2,30	2,96
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	37,53	13,19	10,47	15,69	29,02	28,42
ΔΕΚΑΤΕΤΡΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (tetradecanoic acid)	0,14					
ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexadecanoic acid)	0,30					
2,3-ΔΙΪΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (hexadecanoic acid, 2,3- dihydroxypropyl ester)		0,41	0,58			
ΙΝΔΟΛ-3-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (1H-indole-3-ethanol-)		2,00	6,70		0,40	
3-ΜΕΘΥΛΟ-2-ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΥΛ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (b.phenylethyl 2-methyl butyrate/ isovaleric acid, phenyl ester)	1,56					
4- ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ {ethyl 3-(4-hydroxyphenyl)-propenoate }	3,98	0,56	7,67		0,21	
ΔΕΚΑΟΚΤΕΝ-9-ΙΚΟ ΟΞΥ (9-octadecenoic acid)		0,11				

1.14.9 ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟΙ ΟΙΝΟΙ

Ε.Ο.Σ.Σ. (ΕΝΩΣΗΣ ΟΙΝΟΠΟΙΗΤΙΚΩΝ ΣΥΝΕΤΑΙΡΙΣΜΩΝ ΣΑΜΟΥ)

ΜΟΣΧΑΤΟ ΣΑΜΟΥ

Οι εμφιαλωμένοι οίνοι που μελετήθηκαν προέρχονται από την Ε.Ο.Σ.Σ. (Ένωση Οινοποιητικών Συνεταιρισμών Σάμου) και ανήκουν στην ποικιλία Μοσχάτο Σάμου. Η ποικιλία συναντάται και με τις ονομασίες Μοσχούδι, Μοσχάτο Ρίου, Μοσχοστάφυλο, Muscat de Frontignan, Muscat à petits grains, Moscato bianco, Moscato di Trani. Το Μοσχάτο ωριμάζει στις αρχές Σεπτεμβρίου, είναι ευοξειδωτο και απαιτεί προσοχή κατά την οινοποίηση.

Από Μοσχάτο λευκό παράγονται οι γλυκείς οίνοι Ονομασίας Προελεύσεως Ελεγχόμενη Σάμος, *Μοσχάτος Πατρών*, *Μοσχάτος Ρίου Πατρών*, *Μοσχάτος Κεφαλληνίας* και *Μοσχάτος Ρόδου*.

Το Μοσχάτο μπορεί να δώσει εξαιρετικά γλυκά κρασιά, είτε λιαστά, είτε οίνους λικέρ, με πληθωρική μύτη και γεμάτη γεύση αλλά και ξηρά κρασιά με πλούσιο τυπικό άρωμα, υψηλόβαθμα και με μέτρια οξύτητα.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν από αυτήν την ποικιλία οίνοι και των δυο κατηγοριών:

- οι Επιδόρπιοι Οίνοι που ονομάζονται Vins de Liqueur ή και γλυκείς οίνοι και
- οι Ξηροί Επιτραπέζιοι Οίνοι.

ΕΠΙΔΟΡΠΙΟΙ ΟΙΝΟΙ

Στους γλυκούς οίνους ανάλογα με την εφαρμοζόμενη οινοποίηση, απαντούν αρώματα που θυμίζουν λουλούδια, μέλι, μπαχαρικά και αποξηραμένα ή καραμελωμένα φρούτα, ενώ οι λευκοί ξηροί οίνοι διατηρούν το άρωμα της ποικιλίας και χαρακτηρίζονται από φρεσκάδα και ζωντάνια.

Οι επιδόρπιοι οίνοι Μοσχάτο Σάμου κυκλοφορούν στο εμπόριο σε 4 τύπους: το Vin Doux, το Grand cru, το Anthemis και το Nectar.

Η πιο κλασική έκφραση του Μοσχάτου, το Vin Doux είναι το κρασί που έκανε το Σαμιώτικο Μοσχάτο διάσημο στη διεθνή αγορά. Πρόκειται για κρασί Ο.Π.Ε. (Ονομασία Προελεύσεως Ελεγχόμενη).

SAMOS VIN DOUX Vin de Liqueur (Οίνος Γλυκός) 15% vol

Παράγεται από ώριμα μοσχάτα σταφύλια με υψηλό βαθμό γλυκύτητας. Στο γλεύκος κατά τη διάρκεια της οινοποίησης, και πριν από την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης προστίθεται καθαρό οινόπνευμα οινικής προελεύσεως. Έτσι το κρασί έχει όλο το

άρωμα του μοσχάτου σταφυλιού και είναι έντονα γλυκό γιατί κρατάει σχεδόν όλη τη γλυκύτητα που είχε αρχικά. Το φυσικό μπουκέτο του θυμίζει κάποιο λουλούδι, μέλι ή ζαχαρωτά φρούτα ενώ έχει χρυσαφί λαμπερή απόχρωση.

SAMOS GRAND CRU Vin Doux Naturel (Οίνος Γλυκός Φυσικός) 15% vol

Παράγεται όπως και το Samos Vin Doux. Το κρασί έχει ένα ξεχωριστό έντονα χρυσό αλλά και λαμπερό κίτρινο χρώμα και στο πλούσιο άρωμά του κυριαρχούν τα άνθη (τριαντάφυλλο, γιασεμί) αλλά και νότες μελιού. Αν και αρκετά γλυκό, η οξύτητα έρχεται να του δώσει καλή ισορροπία στο στόμα. Μικρής διάρκειας και ελαφρά περιορισμένο αρωματικά στο στόμα.

SAMOS ANTHEMIS Vin de Liqueur (Οίνος Γλυκός) 15% vol

Πρόκειται για ένα κρασί που παραμένει για πέντε χρόνια σε δρύινα βαρέλια όπου αποκτά μία ξανθιά απόχρωση και μπουκέτο που θυμίζει μέλι και ξηρούς καρπούς.

SAMOS NECTAR Vin naturellement doux (Οίνος Φυσικώς Γλυκός) Λιαστός 14% vol

Παράγεται από σταφύλια υπερώριμα με την παραδοσιακή μέθοδο του «λιασίματος». Μετά τον τρύγο τα σταφύλια απλώνονται στον ήλιο για αρκετές μέρες έτσι ώστε να αφυδατωθούν και να αυξηθεί η περιεκτικότητά τους σε σάκχαρο (συνήθως φτάνει μέχρι και 500 g/L). Από τη φυσική αλκοολική ζύμωση του χυμού αυτού προέρχεται το Νέκταρ, ένα κρασί με αρκετό οινόπνευμα και αρκετό σάκχαρο, χωρίς να χρησιμοποιηθεί πρόσθετο οινόπνευμα. Προκύπτει έτσι ένας φυσικώς γλυκός οίνος ο οποίος παλαιώνει για τρία τουλάχιστον χρόνια σε δρύινα βαρέλια. Το λιαστό είναι έντονα αρωματικό, τόσο από το άρωμα του μοσχάτου από το οποίο προέρχεται, όσο και από τις αρωματικές ουσίες που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της ευαίσθητης αλκοολικής ζύμωσής του, καθώς επίσης και στη διάρκεια της παλαίωσής του. Το άρωμά του θυμίζει αποξηραμένα φρούτα, κυρίως βερίκοκο, μέλι, καραμέλα και βούτυρο. Η γεύση είναι πλούσια και στην επίγευση αφήνει μέλι. Το χρώμα του είναι από βαθύ πορτοκαλί έως κεχριμπαρένιο και η υφή του μεταξένια.

ΞΗΡΟΙ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΟΙ ΟΙΝΟΙ

Οι Ξηροί Επιτραπέζιοι Οίνοι που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη είναι η Δόρυσσα, ο Αιγαιοπελαγίτικος Τοπικός Οίνος και η Χρυσή Σάμενα (Samena Golden).

ΔΟΡΥΣΣΑ 12% vol

Πρόκειται για οίνο ξηρό λευκό που διατηρεί όλο το άρωμα του Μοσχάτου γιατί τα σταφύλια των ορεινών αμπελώνων τρυγούνται για οινοποίηση λίγο πριν την ωρίμανση.

ΑΙΓΑΙΟΠΕΛΑΓΙΤΙΚΟΣ ΤΟΠΙΚΟΣ ΟΙΝΟΣ 12% vol

Το αχνοκίτρινο χρώμα του δένει με τα ζωνρά αρώματα μοσχάτου σταφυλιού, που θυμίζουν τριαντάφυλλο και ροδάκινο.

ΧΡΥΣΗ ΣΑΜΕΝΑ (SAMENA GOLDEN) 12% vol

Είναι ένα κρασί με ανοιχτό λαμπερό κίτρινο χρώμα και ένα εξαιρετικό σε ένταση ποικιλιακό άρωμα μοσχάτου που συνοδεύεται από νότες εξωτικών φρούτων. Το κρασί διαθέτει χαρακτηριστική φρεσκάδα που οφείλεται στο άρωμα λευκόσαρκου ροδάκινου και στα εσπεριδοειδή, κυρίως στο λεμόνι.

Τα 7 είδη Μοσχάτων Οίνων της Ε.Ο.Σ.Σ. Σάμου, οι τρεις (3) επιδόρπιοι και οι τέσσερις (4) επιτραπέζιοι οίνοι εξετάζονται από κοινού στον Πίνακα 1.15. και μέσω αυτού γίνεται προσπάθεια να εντοπισθούν διαφορές και ομοιότητες στις 2 μεγάλες κατηγορίες τους, Επιδόρπιους και Επιτραπέζιους.

Οι Επιτραπέζιοι και οι Επιδόρπιοι Οίνοι της Σάμου, αν και αρωματικά και γευστικά έχουν τις ιδιαιτερότητές τους δεν είναι εύκολο να διακριθούν σύμφωνα με το προφίλ των πτητικών τους ουσιών. Και οι 7 τύποι οίνων χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες πτητικές ενώσεις:

ισοαμυλική αλκοόλη, 2,3- βουτανοδιόλη, 2-υδροξυ προπανοϊκός αιθυλεστέρας, εξανόλη, εξανοϊκό οξύ, οξείδιο της λιναλοόλης, βενζοϊκός μεθυλεστέρας, φαινυλαιθανόλη, βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας, υδροξυ βουτανοδιοϊκος διαιθυλεστέρας, 2,3 διϋδροξυ βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας, διαιθυλεστέρας του 2-υδροξυ πεντανοδιοϊκού οξέος και 4-υδροξυ-φαινυλο προπανοϊκός αιθυλεστέρας.

Διαφοροποίηση των Επιτραπέζιων Μοσχάτων οίνων είναι δυνατό να γίνει με τις ενώσεις:

- √ σορβικός αιθυλεστέρας
- √ σορβικό οξύ
- √ 3-υδροξυ εξανοϊκός αιθυλεστέρας
- √ Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας

Το σορβικό οξύ συχνά προστίθεται σε επιτραπέζιους γλυκούς οίνους για την παρεμπόδιση της ανάπτυξης της ζύμης. Εισέρχεται με τη μορφή άλατος καλίου και συχνά μπορεί να εμφανιστεί στα κρασιά και ως αιθυλεστέρας του σορβικού οξέος (58, 60).

Ο **3-υδροξυ εξανοϊκός αιθυλεστέρας** εντοπίστηκε σε κόκκινα κρασιά (61) καθώς και στην ποικιλία μήλων *Malápio de Vale de Açores* κατά των έλεγχο των πτητικών της με SPME (71).

Όσον αφορά στους Επιδόρπιους οίνους, οι πτητικές ενώσεις που διευκολύνουν το διαχωρισμό τους από τους Επιτραπέζιους Οίνους είναι:

- √ βενζυλική αλκοόλη, αν και εμφανίζεται και στη Χρυσή Σάμενα
- √ φουρφουράλη, αν και εμφανίζεται και στον Αιγαιοπελαγίτικο Τοπικό Οίνο
- √ μεθυλο ινδένιο
- √ βενζοϊκό οξύ
- √ γερανικό οξύ

Το γερανικό οξύ έχει άρωμα που περιγράφεται σαν αυτό των ανθέων, πράσινου, ξύλου, (*Green, floral, weedy, woody notes*). Στην παρούσα διατριβή ανευρέθηκε **μόνο** σε οίνους Μοσχάτους. Η ένωση έχει ανευρεθεί στο φυτό μέλισσα (*Melissa officinalis*) καθώς και σε νεράντζια (99).

Σημαντική είναι η πληροφορία που δίνεται από τον Sellì και τους συνεργάτες του (76) ότι το γερανικό οξύ, η λιναλοόλη και το οξειδίο της, μαζί με πληθώρα ενώσεων, ανευρέθηκαν σε μούστο της ποικιλίας *Muscat της Bornova*.

Η φουρφουράλη και παράγωγά της μεταφέρονται στο κρασί από το βαρέλι μέσα στο οποίο γίνεται η παλαίωση. Για το λόγο αυτό και συναντώνται όχι σε νεαρά αλλά σε ώριμα ή παλαιωμένα κρασιά (13). Η ποσότητα στην οποία εμφανίζονται εξαρτάται εκτός άλλων παραγόντων και από το βαθμό καπνίσματος των δρύινων βαρελιών μέσα στα οποία γίνεται η παλαίωση (11).

Οι 4 διαφορετικοί Επιδόρπιοι Οίνοι όμως είναι δυνατό να διακριθούν και μεταξύ τους. Η διαφοροποίηση των Επιδόρπιων Μοσχάτων οίνων γίνεται με τις ενώσεις:

- √ **5-μεθυλο φουρφουράλη** και **λεβουλινελαϊκό αιθυλεστέρα** που εντοπίστηκαν μόνο στους 2 οίνους Samos Anthemis
- √ **α-τερπινεόλη, 5-υδροξυ μεθυλο φουρφουράλη, συριγκαλδεϋδη, βανιλίνη** και **τριαιθυλεστέρα του κιτρικού οξέος** που εντοπίστηκαν στους οίνους Samos Nectar και Samos Anthemis, σε οίνους δηλαδή που έχουν παλαιωθεί για τουλάχιστον 3 χρόνια.
- √ προπυλαιθυλεστέρα του υδροξυ βουτανιοδικού οξέος, προπυλεστέρα του βουτανιοδικού οξέος, διπροπυλο υδροξυ αιθυλεστέρα του βουτανιοδικού οξέος, **5-αιθοξυ μεθυλο φουρφουράλη**, προπυλενογλυκόλη, 2-μεθυλο-3-βουτενόλη-2 που εντοπίστηκαν μόνο στο Samos Vin Doux
- √ **γ-βουτυρολακτόνη** και **δεκανοϊκό αιθυλεστέρα**, που εντοπίστηκαν μόνο στο Samos Grand Cru

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθούν βιβλιογραφικές πηγές που σχετίζονται με το άρωμα ορισμένων ενώσεων.

Έτσι, η 5-υδροξυμεθυλο φουρφουράλη είναι το κύριο αρωματικό συστατικό των βατόμουρων (83).

Το άρωμα της βανίλιας και καραμέλας σε παλαιωμένους οίνους είναι συνδεδεμένο με τη βανιλίνη, τη φουρφουράλη και την 5-μεθυλο φουρφουράλη (101), γεγονός το οποίο υποστηρίζεται και από το Ινστιτούτο Έρευνας Αυστραλιανού Οίνου. Σύμφωνα με το Ινστιτούτο η φουρφουράλη και η 5-μεθυλο φουρφουράλη έχουν άρωμα καραμέλας, καραμέλας βουτύρου ή γλυκού (100).

Όσο για βανιλίνη, αναφέρεται να συμμετέχει ενεργά στο άρωμα των κρασιών της Μαδέρα (Madeira) (11).

Η **συριγκαλδεϋδη** που εμφανίζεται στους οίνους Samos Nectar και Samos Anthemis αποτελεί ένα προϊόν της αποικοδόμησης της λιγνίνης που βρίσκεται στα δρύινα βαρέλια. Δημιουργείται έτσι μια ποικιλία πτητικών φαινολών, οι οποίες μπορούν να εκχυλιστούν από το κρασί. Από αυτές, εκείνες που βρίσκονται σε αφθονία είναι η βανιλίνη και η συριγκαλδεϋδη. Η βανιλίνη μάλιστα είναι δυνατό να θεωρηθεί και ως δείκτης ζύμωσης και παλαιώσης σε δρύινα βαρέλια (34).

Σύμφωνα και πάλι με αναφορά του Camara και των συνεργατών του (11) ο λεβουλινελαϊκός αιθυλεστέρας εμφανίζεται σε κρασιά της Μαδέρα (Madeira) κατά τη διάρκεια της παλαιώσης τους. Η πρότυπη ένωση του εστέρα έχει άρωμα γλυκό, φρουτώδες, και πιο συγκεκριμένα, ανανά και ανθέων (102).

Πίνακας 1.15. Πτητικές ενώσεις Εμφιαλωμένων Οίνων της ποικιλίας Μοσχάτο

(Επιδόρπιων και Ξηρών) από την Ε.Ο.Σ.Σ. Σάμου

	ΧΡΥΣΗ ΣΑΜΕΝΑ	ΛΙΓΑΙΟΠΕΛΛΗΓΙΤΙΚΟΣ ΤΟΠΙΚΟΣ ΟΙΝΟΣ	ΛΟΥΥΣΣΑ	SAMOS-NECTAR 1999	SAMOS-NECTAR 2000	SAMOS-ANTHEMIS 1997	SAMOS-ANTHEMIS 1998	Grand cru SAMOS 2002	SAMOS Vin Doux 2002
ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟΙ ΟΙΝΟΙ Ε.Ο.Σ.Σ ΣΑΜΟΥ									
ΚΩΔΙΚΟΣ ΟΙΝΟΥ	Λ62	Λ61	Λ63	Λ57	Λ60	Λ56	Λ54	Λ59	Λ58
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)									
ΑΚΕΤΟΪΝΗ (3-hydroxy-2-butanone/acetoin)									0,17
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol)	15,74	16,06	22,50	7,33	18,19	8,20	3,23	17,74	4,61
ΟΕΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl acetate)								0,05	
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	1,34	1,51	2,23	5,47	4,09	1,68		0,74	0,37
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanoic acid ethyl ester)			0,23						
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl lactate /propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	0,70	0,81	1,11	2,14	5,41	1,48	0,81	1,52	0,48
ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ (furfural/2-furancarboxaldehyde)		0,12		0,78	1,06	2,76	1,59	0,17	0,43
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)	0,11	0,46	0,31	0,51	0,68	0,39	1,66	0,78	1,23
γ-ΒΟΥΤΥΡΟΛΑΚΤΟΝΗ [2(3H)-furanone, dihydro-/ gamma butyrolactone/]		0,07						0,08	
5-ΜΕΘΥΛΟ ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ (2-furancarboxaldehyde, 5-methyl)						0,82	0,27		
ΟΚΤΑΝΟΛΗ-1 (1-octanol)	0,16								
ΒΕΝΖΑΛΔΕΪΔΗ (benzaldehyde)							0,26		
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (hexanoic acid ethyl ester)		0,33	0,44	0,62	0,33			0,46	
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid)	0,82	0,97	1,85	1,13	1,02	0,44	0,43	1,16	0,63
ΒΕΝΖΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (benzyl alcohol)	0,11			0,39	0,33	0,31	0,74	0,10	0,28
ΦΑΙΝΥΛΑΚΕΤΑΛΔΕΪΔΗ (benzeneacetaldehyde)							0,32		
2-ΥΔΡΟΞΥ-4-ΜΕΘΥΛΟ ΠΕΝΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (pentanoic acid, 2-hydroxy-4-methyl)		0,03							
4-ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)	0,15	0,10		0,54	0,45	0,25		0,16	
ΛΕΒΟΥΛΙΝΕΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl levulinate/pentanoic acid, 4-oxo, ethyl ester)						0,14	0,13		
ΟΞΕΪΔΙΟ ΤΗΣ ΛΙΝΑΛΟΟΛΗΣ (Linalool oxide (cis)- furanoid)	0,17	0,13	0,65	0,08	0,09	0,27	0,44	0,23	0,29
2-ΦΟΥΡΑΝΑΛΔΕΪΔΗ ΔΙΑΙΘΥΛΑΚΕΤΑΛΗ (furan, 2-(diethoxymethyl)/ 2-furaldehyde diethylacetal)							0,16		
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)	0,40	0,59	0,77	1,52	1,12	1,49	3,03	1,19	3,28
ΣΟΡΒΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl sorbate/ 2,4-hexadecanoic acid, ethyl ester)	0,28	0,44							
ΛΙΝΑΛΟΟΛΗ (Linalool)					0,22				
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (1,2,3-propanetriol)	0,78								
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	13,31	9,22	14,04	14,43	12,45	5,94	4,81	7,56	3,94
ΣΟΡΒΙΚΟ ΟΞΥ (2,4-hexadecanoic acid/ sorbic acid)	12,29	3,69							
ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-indene-1-methyl)				0,19	0,1		0,18	0,16	0,28
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)			0,11			0,17	0,28	0,19	
1,6-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl)			0,19					0,28	1,51
1,2 ΔΙΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2-dihydro)				0,38		0,24	0,21		
ΟΞΕΪΔΙΟ ΤΗΣ ΛΙΝΑΛΟΟΛΗΣ (Linalool oxide (cis)- furanoid)							0,19	0,10	0,14
2,6-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene, decahydro-2,6-dimethyl)									0,43
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (diethyl butanedioate)	16,77	2,74	5,80	11,70	8,92	7,50	5,19	7,54	
α. ΤΕΡΠΗΝΕΟΛΗ (alpha terpineol)				1,22	0,98	1,22	0,64		
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid/caprylic acid)			0,78			0,30		2,27	
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (octanoic acid ethyl ester)	0,47		1,32						

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)		6,72		1,79	3,96	2,00	0,71	2,04	3,79
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	20,27	34,33	24,70	32,50	30,81	26,60	16,27	26,45	19,61
5-ΑΙΘΟΞΥ ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ (5-Ethoxymethyl furfural)									0,75
ΠΡΟΠΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ (PROPYLENE GLYCOL)									0,31
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ 1 (butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester// diethyl malate/ diethyl hydroxybutanedioate)	4,08	11,99	7,07	7,61		12,55	40,61	11,53	20,30
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ 2 (butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester// diethyl malate/ diethyl hydroxybutanedioate)						11,39			
5-ΥΔΡΟΞΥ ΜΕΘΥΛΟ ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ (5-hydroxymethyl-2-furfural)				2,40	1,72		3,81		
β-ΜΕΘΥΛΟ ΟΚΤΑΛΑΚΤΟΝΗ (cis-methyl-hydroxyoctanoic acid lactone/ b. methyl-gamma.-octalactone)						1,31			
4-ΑΙΘΟΞΥ-ΚΑΡΒΟΝΥΛΟ-γ-ΒΟΥΤΑΝΟΛΑΚΤΟΝΗ (4-ethoxycarbonyl. Gamma-butanolactone)		0,69		0,80				0,64	
γ-ΕΠΤΑΛΑΚΤΟΝΗ (2(3H)-furanone, dihydro-5-propyl/	0,46		0,68		0,3	1,14	0,22		
ΠΡΟΠΥΛΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (propyl ethyl hydroxy butanodiate)									11,53
γ-ΟΚΤΑΛΑΚΤΟΝΗ (gamma.octalactone)		0,17							
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟ ΟΞΥ (malic acid/butanedioic acid, hydroxy)	4,14	2,40	5,98				5,53	6,00	2,2
2-ΜΕΘΥΛΟ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (2-methyl propionic acid)						4,46			
3-ΥΔΡΟΞΥ ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (hexanoic acid, 3-hydroxy- ethyl ester)	0,71		1,07						
2,3-ΔΙΑΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, 2,3-dihydroxy- diethyl ester / diethyl tartrate)	0,92	0,68	0,94	0,71	0,19	0,84	2,39	0,96	2,48
ΓΕΡΑΝΙΚΟ ΟΞΥ (geranic acid)				0,47		0,19	0,36	0,42	1,24
γ-ΟΚΤΑΛΑΚΤΟΝΗ (2(3H)-furanone, 5-butylidihydro- / gamma octalactone)					0,12				
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2-hydroxypentanedioate)	0,61	0,59	1,12	1,04	0,89	0,52	0,38	1,87	
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (decanoic ethyl ester)	0,15	0,26	0,13					0,17	
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)	0,52	0,40	0,56		0,3				
1,1'-Biphenyl, 2-methyl							0,07		0,77
ΒΑΝΙΛΙΝΗ (vanillin/ benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy)				0,41	0,34	0,73	0,29		
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΠΡΟΠΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanoic acid, propyl ester)									0,22
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥ 3- ΦΑΙΝΥΛΟΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl 2-hydroxy-3-phenylpropanoate)	0,10				0,1	0,10			
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZΥΛΑΛΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy/ p-hydroxyphenethyl alcohol)	2,04	1,50	2,30	1,75	1,05	0,50		0,74	
ΔΙΠΡΟΠΥΛΟ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ (dipropyl hydroxybutanedioate)									0,54
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (hexadecanoic acid ethyl ester)				0,18					
4-ΥΔΡΟΞΥ-3-ΜΕΘΟΞΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid, 4-hydroxy-3methoxy)				0,10					
ΤΡΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΚΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ- TEC (triethyl citrate)		0,04		0,22	0,06	0,14	0,22		
4-ΥΔΡΟΞΥ-3,5-ΜΕΘΟΞΥ ΒΕΝΖΑΛΔΕΨΔΗ (benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy/ syringaldehyde)				0,25		0,36			
2-ΜΕΘΥΛΦΑΙΝΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (Benzoic acid, 2-methylphenyl ester)	0,21	0,11		0,16	0,09		0,13		1,08
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΒΕΝΖΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Benzyl benzoate)		0,05		0,08		0,10			0,33
4- ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ [ethyl 3-(4-hydroxyphenyl)-propenoate]	0,54	0,11		0,30	0,49	0,42	0,69	0,26	1,80
ΠΑΛΜΙΤΙΚΟ ΟΞΥ (hexadecanoic acid- palmitic acid)		0,04							1,00
p- ΚΥΜΕΝΙΟ (p-cymene)		0,02							0,17
ΔΕΚΑΟΚΤΕΝ-9-ΙΚΟ ή ΕΛΛΪΚΟ ΟΞΥ (9-octadecenoic acid)									0,58

1.15 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε μια ευρεία καταγραφή του περιεχομένου των ελληνικών οίνων σε πτητικά συστατικά. Στο πλαίσιο αυτό μελετήθηκαν οίνοι:

- √ σε διαφορετικά στάδια οινοποίησης, από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας
- √ εμφιαλωμένοι (Επιτραπέζιοι και Επιδόρπιοι) της ποικιλίας Μοσχάτου Σάμου

Η ανίχνευση των πτητικών συστατικών πραγματοποιήθηκε με απ' ευθείας έγχυση οίνου (direct injection) σε σύστημα αεριοχρωματογραφίας με φασματογράφο μάζας. Η μέθοδος αυτή οδήγησε σε ανίχνευση συντριπτικού ποσοστού γλυκερίνης επί του συνόλου των πτητικών (της τάξης του 53-72%), με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ανίχνευση πτητικών μικρής συγκέντρωσης.

Αξιολογήθηκαν δύο μέθοδοι εκχύλισης των πτητικών μορίων

- √ η κλασική εκχύλιση με οργανικό διαλύτη, υγρού-υγρού και
- √ η εκχύλιση με ρητίνη προσρόφησης XAD-4

Η σύγκριση των παραπάνω μεθόδων εκχύλισης έδειξε ότι η ρητίνη προσρόφησης XAD-4 υπερτερεί διότι στο σύνολο των πτητικών συστατικών που ανιχνεύτηκαν με αυτήν συμπεριλαμβάνονταν και μόρια με ιδιαίτερα χαμηλό ποσοστό.

Τέλος, για την ταυτοποίηση των πτητικών συστατικών των οίνων χρησιμοποιήθηκε σύστημα αεριοχρωματογραφίας με φασματομετρία μαζών και δύο τριχοειδείς στήλες, μία ημιπολική, για τις απευθείας εγχύσεις οίνων στη στήλη, και μία άπολη για τα οργανικά εκχυλίσματα των πτητικών συστατικών των οίνων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1.16. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1.16.1. ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ALLEN, M.S.; LACEY, J.M. (1999) ACS Symposium Series. Chemistry of wine flavor. Methylopyrazines of Grapes and Wines. eds Waterhouse A.L., Ebeler S.E , Davis, .pp 31-38
2. BARCAROLO, R.; TUTTA, C.; CASSON, P. (1996.) Aroma Compounds. In *Handbook of Food Analysis Vol 1, Physical Characterization and Nutrient Analysis*, eds. L. M. L. Mollet, New York, Basel, pp. 1015-1049.
3. BAUMES, R.; CORDONNIER, R.; NITZ, S.; DRAWERT, F. (1986) Identification and determination of volatile constituents in wines from different vine cultivars. *J. Sci. Food Agric.* **37**: 927-943.
4. BELITZ, D.H.; & GROSCH, W. (1987) Food Chemistry. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 319, 324, 367,
5. BERTRAND, A. & TORRES-ALEGRE, V. (1984) Incidence de L'action de L'oxygene sur la formation des produits secondaires de la fermentation alcoolique du mout de raisin. *Science des Aliments* **4**: 45-64.
6. BERGER R. G. (1995) Aroma Biotechnology Ch. 1, 6, 7, 15, pp. 50-63, 234, 255.
7. BEVERIDGE, T.H.; GIRARD, B.; KOPP, T. & DROVER, J.C. (2005) Yield and composition of grape seed oils extracted by supercritical carbon dioxide and petroleum ether: varietal effects *J. Agric Food Chem.* **53**:1799-1804
8. BISSON, F.L. (1993) Yeasts. Metabolism of Sugars. In *Wine. Microbiology and Biotechnology*, eds. H.G. Fleet, Hardwood academic publishers, Switzerland, Ch. 3, pp. 55.
9. BONNLANDER, B.; BADERSCHNEIDER, B.; MESSERER, M.; WINTERHALTER, P. (1998) Isolation of two novel terpenoid glucose esters from Riesling wine. *J. Agric. Food Chem.* **46**: 1474-1478.
10. BOUCHILLOUX, P.; DARRIET, P.; HENRY, R.; LAVIGNE-CRUEGE, V.; DUBURDIEU, D. (1998) Identification of volatile and powerful odorous thiols in Bordeaux red wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* **46**: 3095-3099.
11. CAMARA, J.S.; ALVES, M.A. & MARQUES, J.C. (2006) Changes in volatile composition of Madeira wines during their oxidative ageing *Anal. Chim. Acta.* **563**:188-197
12. CABAROGLU, T.; CANBAS, A.; BAUMES, R.; BAYONOVE, C.; LEPOUTRE, P.J.; GUNATA, Z. (1997) Aroma composition of a white wine of *Vitis vinifera* L. cv. Emir as affected by skin contact. *J. Food Sci.* **62**: 680-683.
13. CARRILLO, J.D. & TENA, M.T. (2006) Determination of volatile oak compounds in aged wines by multiple headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography–Mass Spectrometry (MHS-SPME–GC–MS) *Anal. Bioanal. Chem.* **385**:37–943
14. CAYREL, A.; CROUZET, J.; CHAN, H.W.S.; PRICE, K.R. (1983) Evidence for the occurrence of lipoxygenase activity in grapes (variety Carignene). *Am. J. Enol. Vitic.* **34**: 77-82.
15. CERDAN, T.G.; GOÑI ,D.T. & AZPILICUETA, C.A. (2004) Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition *J. Food Eng.* **65**:349-356

16. CHATONNET, P.; DUBOURDIEU, D.; BOIDRON, J.-N.; LAVIGNE, V. (1993) Synthesis of volatile phenols by *Saccharomyces cerevisiae* in wines. *J. Sci. Food Agric.* **62**: 191-202.
17. CORTES, M.B.; MORENO, J.; ZEA, L.; MOYANO, L.; MEDINA, M. (1998) Changes in aroma compounds of sherry wines during their biological aging carried out by *Saccharomyces cerevisiae* races *bayanus* and *capensis*. *J. Agric. Food Chem.* **46**: 2389-2394.
18. DEMYTTENAERE, J.C.R.; DAGHER, C.; SANDRA, P.; KALLITHRAKA, S.; VERHÉ R. & de KIMPE N. (2003) Flavour analysis of Greek white wine by solid-phase microextraction–capillary gas chromatography–mass spectrometry *Journal of Chromatography A*, **985**:233-246
19. EDWARDS, G.C.; BEELMAN, B.R. (1990) Extraction and analysis of volatile compounds in white wines using amberlite XAD-2 resin and capillary gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.* **38**: 216-220.
20. ETIEVANT, X.P. (1991) Wine. In *Volatile compounds in foods and beverages*, eds. H. Maarse, New York, Marcel Dekker, pp. 483-546.
21. da SILVA FERREIRA, A.C.; BARBE, J.C.; BERTRAND, A. (2002) Heterocyclic Acetals from Glycerol and Acetaldehyde in Port Wines: Evolution with Aging. *J. Agric. Food Chem.* **50**: 2560-2564.
22. FAN, W. & QIAN, M.C. (2006) Identification of aroma compounds in Chinese *Yanghe Daqu* liquor by normal phase chromatography fractionation followed by Gas Chromatography/Olfactometry. *Flavour Fragr. J.* **21**:333–342
23. FANG, Y. & QIAN, M.C. (2004) Aroma extract dilution analysis of Oregon Pinot noir wine. *Food Chemistry: Flavor chemistry. Session 114B*. IFT Annual Meeting, July 12-16 - Las Vegas, NV
24. FERREIRA, V.; ORTIÁN, N.; ESCUDERO, A.; PEZ, R.L.; & CACHO, J. (2002) Chemical Characterization of the Aroma of Grenache Rose Wines: Aroma Extract Dilution Analysis, Quantitative Determination, and Sensory Reconstitution Studies *J. Agric. Food Chem.* **50**: 4048-4054.
25. FERREIRA, V.; FERNANDEZ, P.; GRACIA, P.J.; CACHO, F.J. (1995) Identification of volatile constituents in wines from *Vitis* var *Vidadillo* and sensory contribution of the different wine flavour fractions. *J. Sci. Food Agric.* **69**: 299-310.
26. GOMEZ, E.; LAENCINA, J.; MARTINEZ, A. (1994) Vinification effects on changes in volatile compounds of wine. *J. Food Sci.* **59**: 406-409.
27. de GOROSTIZA, E.F.; CABEZUDO, M.D.; MARTIN-ALVAREZ, P.; SUAREZ, M.A. (1982) Modeles Lineaires pour differencier des Vins. *Agron. Techn. de Aliment.* **22**: 229-236.
28. GROSCH, W. (2001) Evaluation of the Key Odorants of Foods by Dilution Experiments, Aroma Models and Omission. *Chem. Senses* **26**: 533-545
29. GROSCH, W. (1993) Detection of potent odorants in foods by aroma extracts dilution analysis. *Trends in Food Science and Technology* **4**: 68-73
30. GUEDES de PINHO P.; ANOCIBAR BELOQUI A.; BERTRAND, A. (1997) Detection d'un compose soufre responsable de l'arome typique de vins issus de certains cepages non *Vitis vinifera*. *Sciences des Aliments* **17**: 341-348.

31. GÜRBÜZ, O.; ROUSEFF, J.M. & ROUSEFF R.L. (2006) Comparison of Aroma Volatiles in Commercial Merlot and Cabernet Sauvignon Wines Using Gas Chromatography-Olfactometry and Gas Chromatography-Mass Spectrometry *J. Agric. Food Chem.* **54**: 3990 -3996
32. GUTH, H. (1997) Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* **45**: 3027-3032.
33. HENSCHKE, A.P.; JIRANEK, V. (1993) Yeasts. Metabolism of nitrogen compounds. In *Wine Microbiology and Biotechnology*, eds. G.H. Fleet, Harwood Academic Publishers, Switzerland, pp. 77-164.
34. HERJAVEC, S.; JEROMEL, A.; da SILVA, A.; ORLIC, S. & REDZEPOVIC, S. (2007) The quality of white wines fermented in Croatian oak barrels. *Food Chem.* 100:124-128
35. HERNANDEZ-ORTE, P.; CACHO, J.F. & FERREIRA, V. (2002) Relationship between varietal amino acid profile of grapes and wine aromatic composition. Experiments with model solutions and chemometric study. *J. Agric. Food Chem.* **50**:2891-2899
36. JACKSON, S.R. (2000) Wine Science. Principles, Practice, Perception (2nd edition), *Academic Press INC*, San Diego
37. KAMEOKA, H. (1983) GC-MS Method for volatile Components of Foods In: Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Modern Methods of Plant Analysis. New Series Volume 3. Edited by Lickens, H.F. & Jackson, H.F.
38. KOSMERL, T.; KORDIS-KRAPEZ, M. (1997) Aroma compounds in wine. In P. Raspor, D. Pitako, I. Hocevar, Technology, food, health, Proc. 1st Slovenian congress on food and nutrition with international participation (vol. 2, pp. 877-887), 21-25 April 1996, Bled. Ljubljana: Association of Food and Nutrition Specialists of Slovenia.
39. KOTSERIDIS, Y.; ANOCIBAR BELOQUI, A.; BERTRAND, A.; DOAZAN, P.J. (1998) An analytical method for studying the volatile compounds of Merlot noir clone wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **49**: 44-48.
40. KYRIAKOPOULOS, G.; DOULIA, D. & ANAGNOSTOPOULOS, E. (2005) Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. *Chemical Engineering Science* **60**:1177-1186
41. LACEY, M.J.; ALLEN, S.M.; HARRIS, N.L.R.; BROWN, V.W. (1991) Methoxypyrazines in Sauvignon blanc grapes and wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **42**: 103-108.
42. LAMIKANRA, O.; GRIMM, C.; INYANG, D.I. (1996) Formation and occurrence of flavor components in noble muscadine wine. *Food Chem.* **56**: 373-376.
43. LEFFINGWELL, J.C. & ALFORD, E.D. (2005) Volatile constituents of perique tobacco. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry* **4**: March - April Issue
44. LI, H.; WANG, H.; LIU, L.P.; WANG, Z.Q. & SHU, Y. (2005) Analysis of Aroma Components of Ecolly Dry White Wine by Gas Chromatography/Mass Spectrometry **38**:1250-1254 (<http://www.ceps.com.tw/ec/ecjnlarticleView.aspx?jnlcatttype=1&jnlptype=5&jnltype=43&jnliid=1004&issueiid=15363&atlid=482826>)
45. LICKER, L.J.; ACREE, E.T.; HENICK-KLING, T. (1999) What is 'Brett' (*Brettanomyces*) flavor?: A preliminary investigation. In *Chemistry of Wine Flavor*, eds A. L. Waterhouse and S. E. Ebeler, ACS Symposium Series, Washington, Ch. 8, pp. 96-115.

46. LIU, S-Q. (2002) Malolactic fermentation in wine- beyond deacidification. *J. Appl. Microbiol.* **92**: 589-601.
47. LIU, S-Q.; PILONE, J.G. (2000) An overview of formation and roles of acetaldehyde in winemaking with emphasis on microbiological implications. *Int. J. Food Sci. Technol.* **35**: 49-61.
48. MATEO, J.J.; JIMENEZ, M. (2000) Monoterpenes in grape juice and wines. *J. Chromatog. A* **881**: 557-567.
49. MESTRES, M.; BUSTO, O.; GUASCH, J. (2000a) Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. *J. Chromatog. A* **881**: 569-581.
50. MIRANDA-LOPEZ, R.; LIBBEY, M.L.; WATSON, T.B.; McDANIEL, R.M. (1992) Odor analysis of Pinot Noir wines from grapes of different maturities by gas chromatography-olfactometry technique (Osme). *J. Food Sci.* **57**: 985-993.
51. MIYAKE, T.; SHIBAMOTO, T. (1993) Quantitative analysis of acetaldehyde in foods and beverages. *J. Agric. Food Chem.* **41**: 1968-1970.
52. MOIO, L.; CHAMBELLANT, E.; LESSCHAEVE, I.; ISSANCHOU, S.; SCHLICH, P.; ETIEVANT, X.P. (1995) Production of representative wine extracts for chemical and olfactory analysis. *Ital. J. Food Sci.* **3**: 265-278.
53. MORUNO, F.G.; DI STEFANO, R. (1989) Determination of glycerol, 2,3-butanediol and glycols in wine. *Vini Ital.* **31**: 41-46.
54. NYKÄNEN, L. (1986) Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. *Am. J. Enol. Vitic.* **37**: 84-96
55. NYKANEN, L.; & SUOMALAINEN, H. (1983) Aroma of Beer, Wine and Distilled Alcoholic Beverages. D. Reidel Publishing Company, Holland.
56. OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (1990) L272, pp. 1-192, Publications Office of the E.U., Brussels.
57. ORTEGA-HERAS, M.; GONZALEZ-SANJOSE, M.L.; BELTRAN, S. (2002) Aroma composition of wine studied by different extraction methods *Anal. Chim. Acta* **458**:85-93
58. SOUGH, C.S. (1987) Chemicals Used in Making Wine. C. & E.N.: Jan. 19-28
59. OUGH, C.S.; BELL, A.A. (1980) Effects of nitrogen fertilization of grapevines on amino acid metabolism and higher alcohol formation during grape juice fermentation. *Am. J. Enol. Vitic.* **31**: 122-123.
60. OUGH, C.S. & INGRAHAM, L.J. (1960) Use of sorbic acid and sulfur dioxide in sweet table wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **11**:117-122
61. PERESTRELO, R.; FERNANDES, A.; ALBUQUERQUE, F.F.; MARQUES, J.C. & CAMARA, J.S. (2006) Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: Identification of the main odorants compounds *Anal. Chim. Acta* **563**:154-164
62. PLETRZYK, D.J.; CHU, C.-H.; (1977) Amberlite XAD Copolymers in Reversed Phase Gravity Flow and High Pressure Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* **49**: 757-758.
63. POLLNITZ, P.A.; PARDON, H.K.; SEFTON, A.M. (2000) Quantitative analysis of 4-ethylphenol and 4-ethylguaiacol in red wine. *J. Chromatog. A* **874**: 101-109.

64. POLLNITZ, P.A.; JONES, P.G.; SEFTON, A.M. (1999) Determination of oak lactones in barrel-aged wines and in oak extracts by stable isotope dilution analysis. *J. Chromatog. A* **857**: 239-246.
65. PRIOR, A.B.; HOHMANN, S. (1997) Glycerol production and osmoregulation. In *Yeast Sugar Metabolism. Biochemistry, Genetics, Biotechnology and Applications*, eds. F.K. Zimmermann and K.-D. Entian, pp. 313-333, Technomic Publishing Company, Pennsylvania, USA.
66. PRISER, C.; ETIEVANT, X.P.; NICKLAUS, S.; BRUN, O. (1997) Representative champagne wine extracts for gas chromatography-olfactometry analysis. *J. Agric. Food Chem.* **45**: 3511-3514.
67. RAPP, A.; MANDERY, H. (1986) Wine aroma. *Experientia* **42**: 873-884.
68. RIBEREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. (2000) Alcohols and other volatile compounds. In *Handbook of Enology, The chemistry of wine. Stabilization and treatments*, Vol. 2, John Wiley & Sons Ltd.
69. RIBEREAU-GAYON, P.; SUDRAUD, P. (1991) *Technologia enologica moderna*. Brescia: Edizioni AEB, p. 157.
70. ROCHA, S.M.; COUTINHO, P.; DELGADILLO, I.; dias CARDOSO, A. & COIMBRA, M.A. (2005) Effect of enzymatic aroma release on the volatile compounds of white wines presenting different aroma potentials. *J. Sci. Food Agric* **85**:199-205
71. ROCHA, S.M.; RODRIGUES, F.; COUTINHO, P.; DELGADILLO, I. & COIMBRA, M.A. (2004) Volatile composition of Baga red wine Assessment of the identification of the would-be impact odourants *Analytica Chimica Acta* **513**:257-262
72. ROCHA, S.; AUGUSTO, D.; BARROS, A. & COIMBRA M.A. (2001) Volatile multivariate analysis of three apple varieties . *6^o Encontro de Química de Alimentos*, Lisboa.
73. SCHREIER, P. (1979) Flavor composition of wines: a review. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutrition* **12**: 59-111.
74. SELLI S., CANBAS A., CABAROGLU T., ERTEN H, GUNATA Z. (2006) Aroma components of cv. Muscat of Bornova wines and influence of skin contact treatment. *Food Chem.* **94** 319-326
75. SELLI, S.; CABAROGLU, T.; CANBAS, A.; ERTEN, H.; NURGEL, C.; LEPOUTRE, J.P. & GUNATA, Z. (2004) Volatile composition of red wine from cv. Kalecik Karasi grown in central Anatolia *Food Chem.* **85**:207-213
76. SELLI, S.; CABAROGLU, T.; CANBAS, A.; ERTEN, H. & NURGEL, C. (2003) Effect of skin contact on the aroma composition of the musts of *Vitis vinifera* L. cv. Muscat of Bornova and Narince grown in Turkey. *Food chem.* **81**:341-347
77. SHAKER, E.S. (2006) Antioxidative effect of extracts from red grape seed and peel on lipid oxidation in oils of sunflower *Food Scie. Techn.* **39**:883-892
78. SHINOHARA, T. (1985) Gas chromatographic analysis of volatile fatty acids in wines. *Agric. Biol. Chem.* **49**: 2211-2212.
79. SMITH, R.M. (2003) Before the injection- modern methods of sample preparation for separation techniques. A review *J. Chrom. A.* **1000**:3-27.

80. SPILLMAN, J.P.; POLLNITZ, P.A.; LIACOPOULOS, D.; PARDON, H.K.; SEFTON, A.M. (1998) Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methylfurfuryl alcohol, vanillyl alcohol and their ethyl ethers in barrel-aged wines. *J. Agric. Food Chem.* **46**: 657-663.
81. STRYER, L. (1995) Βιοχημεία, Τόμος Ι. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, σελ. 365-389.
82. TOMINAGA, T.; MURAT, M-L.; DUBOURDIEU, D. (1998a) Development of a method for analyzing the volatile thiols involved in the characteristic aroma of wines made from *Vitis vinifera* L. Cv. Sauvignon Blanc. *J. Agric. Food Chem.* **46**: 1044-1048.
83. TUREMIS, N.; KAFKAS, E.; KAFKAS, S.; KURKCUOGLU, M. & BASER, K.H.C. (2003) Determination of aroma compounds in blackberry by GC/MS analysis *Chemistry of Natural Compounds*, **39**:174-176
84. ZOECKLEIN, W.B.; MARCY, E.J.; WILLIAMS, M.J.; JASINSKI Y. (1997) Effect of native yeasts and selected strains of *Saccharomyces cerevisiae* on glycosyl glucose, potential volatile terpenes and selected aglycones of white Riesling (*Vitis vinifera* L.) wines. *J. Food Composition Anal.* **10**: 55-65.

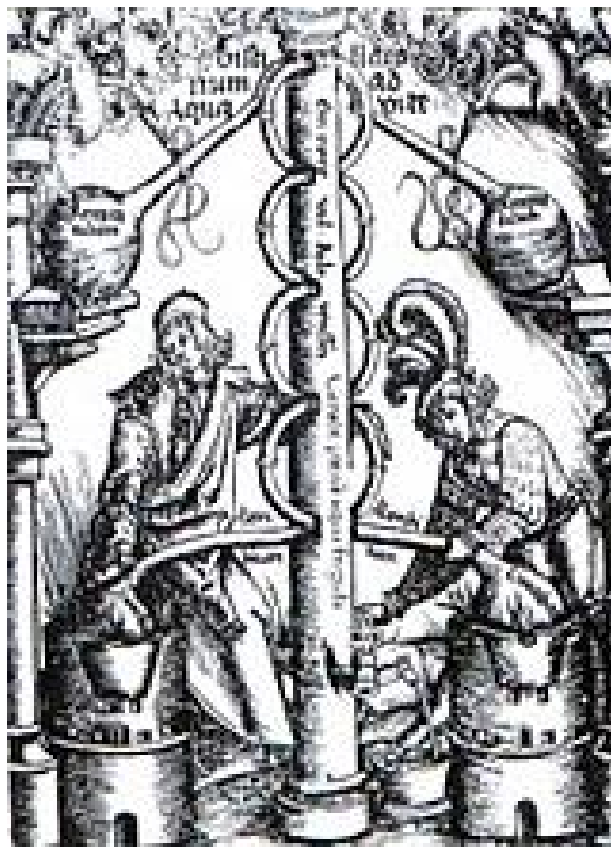
1.16.2. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

85. ΒΑΡΔΑΒΑΚΗ Μ., Συστηματική Βοτανική Τόμος Ι (Κρυπτόγαμα-Σπερματόφυτα), Αθήνα, 1993, 367-370
86. ΒΑΡΕΛΛΑ, Ε. Α., ΜΗΛΙΩΝΗΣ, Χ. (2004) ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ «ΕΠΤΑ ΗΜΕΡΕΣ»–Οίνος ο Αγαπητός, Εφημερίδα ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ 14 Μαρτίου 2004
87. ΒΕΚΙΟΣ, Γ.; ΚΟΥΚΗΣ, Δ.; ΤΣΑΚΙΡΗΣ, Α. (1997) Το Βιβλίο Του Κρασιού, Β' Έκδοση. *Ελληνική Ακαδημία Οίνου*, Αθήνα, σελ. 13-17.
88. ΖΑΡΜΠΟΥΤΗΣ Γ.Β.& ΤΣΙΒΕΡΙΩΤΟΥ Μ. (2003), *Στοιχεία Αμπελουργίας και Οινολογίας, Εκδόσεις Των, Αθήνα*
89. ΚΟΥΡΑΚΟΥ- ΔΡΑΓΩΝΑ Σ. (1998) Θέματα οινολογίας. *Εκδόσεις Τροχαλία*, Αθήνα, σελ. 17-25.
90. ΚΥΡΙΑΚΙΔΗΣ Β., ΚΩΝΣΤΑΣ Η. (1976) Μεγάλη Εγκυκλοπαίδεια Νόμπελ, Δ' Έκδοση, Εκδοτικός οίκος Χ. Γιobάνη, Τόμος 8^{ος}, σελ. 3066-3067
91. ΜΑΛΛΟΥΧΟΣ, Α. (2003) Μελέτη Δευτερογενούς Αρώματος με GC/MS Οίνων που Παράγονται με Ακινήτοποιημένα Κύτταρα. *Διδακτορική Διατριβή*, Πάτρα..
92. ΝΤΑΒΙΔΗΣ, Ο.Ε. (1982) *Ελληνική Αμπελολογία, Τόμος Γ'*. Αθήνα, σελ. 237-306, .
93. ΣΟΥΦΛΕΡΟΣ Ε.ΗΡ. (1997α) *Οινολογία. Επιστήμη και Τεχνολογία, Τόμος Ι*. Θεσσαλονίκη.
94. ΣΟΥΦΛΕΡΟΣ Ε.ΗΡ. (1997β) *Οινολογία. Επιστήμη και Τεχνολογία, Τόμος ΙΙ*. Θεσσαλονίκη.
95. ΣΟΥΦΛΕΡΟΣ Ε.ΗΡ. (1997γ) *Οίνος και Αποστάγματα- Μέθοδοι ανάλυσης*. Θεσσαλονίκη.
96. ΤΣΑΚΙΡΗΣ, Α. (2003) *Ελληνική Οινολογία.. Εκδόσεις Ψύχαλου*, Αθήνα, σελ. 9-26.
97. ΣΤΑΥΡΑΚΑΚΗΣ Μ.Ν., (1990) *Αμπελουργία ΙΙ Θέματα Αμπελογραφίας (Σημειώσεις)*, Αθήνα Γεωπονικό Παν/μιο Αθηνών

1.16.3. ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ ΤΟΥ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ

98. (www.sigmaldrich.com/catalog/saerch/ProductDetail/Supelco)
99. (<http://www.bedoukian.com/products/product.asp?id=520>)
100. (<http://www.awri.com.au>)
101. (<http://www.etslabs.com>)
102. (<http://www.thegoodscentscompany.com>)
103. (www.history-of-wine.com)
104. (www.thegreekwine.com)
105. (www.greekwinemakers.com)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο
ΜΕΛΕΤΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ
ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ



Δύο άμβυκες με έναν ψυκτήρα. Υπερρεαλιστική συσκευή άλλων εποχών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1.1 ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ

Στην Ελλάδα, η πώληση αποσταγμάτων για απ' ευθείας κατανάλωση ήταν απαγορευμένη μέχρι το 1988. Μέχρι τότε το τσίπουρο παραγόταν αποκλειστικά από *διήμερους οινοπνευματοποιούς Α' κατηγορίας*, σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 8 του κώδικα των Νόμων περί φορολογίας του οινοπνεύματος. Οι *διήμεροι οινοπνευματοποιοί* είναι αμπελοκτήμονες παραγωγοί που ο νομοθέτης τους επέτρεπε να το παράγουν και να το εμπορεύονται τοπικά. Σκοπός ήταν να ενισχύσει το εισόδημα τους. Μόνο αυτοί είχαν το δικαίωμα να αποστάζουν και να εμπορεύονται, σε τοπικό επίπεδο, τα στέμφυλα, ενώ επιτρεπόταν και η πώληση του αποστάγματος σε εταιρείες παραγωγής οινοπνεύματος.

Σήμερα, με την ψήφιση νόμου από το 1988 για την παραγωγή αποστάγματος στέμφυλων, επιτρέπεται η παραγωγή και διάθεση τσίπουρου σε όλη την Ελλάδα μόνο 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').

Παράδοση σε απόσταγμα στέμφυλων έχει η Κρήτη, η Θεσσαλία, η Μακεδονία και η Ήπειρος. Η νομοθεσία σήμερα δίνει το δικαίωμα να κυκλοφορούν αποστάγματα με τις τοπωνυμικές ενδείξεις: Τσικουδιά Κρήτης, Τσίπουρο Μακεδονίας, Τσίπουρο Τιρνάβου και Τσίπουρο Θεσσαλίας, με την προϋπόθεση βέβαια ότι εμφιαλώνονται στον τόπο παραγωγής τους (23).

2.2.1 ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΑ ΠΟΤΑ ΚΑΙ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ- ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Σύμφωνα με τη Γαλλική αντίληψη υπάρχουν δυο κατηγορίες αλκοολούχων ποτών:

- τα αποστάγματα, τα αλκοολούχα ποτά δηλαδή που προέρχονται από σακχαρούχες ή αμυλούχες γεωργικές πρώτες ύλες, οι οποίες αφού ζυμώθηκαν προς αλκοόλη στη συνέχεια αποστάχθηκαν και
- τα λικέρ, τα αλκοολούχα ποτά δηλαδή που παρασκευάζονται με αρωμάτιση της αλκοόλης.

Αυτή η κατάταξη όμως δεν υπάρχει στον κανονισμό της ΕΟΚ 1576/89. Στο συγκεκριμένο νομοθετικό κείμενο κάθε αλκοολούχο ποτό ορίζεται ξεχωριστά διατηρώντας έτσι απόλυτη ανεξαρτησία ως προς τον τρόπο παρουσίασης, τη χημική σύσταση, τη διάρκεια παλαίωσης και τον αλκοολικό τίτλο κατανάλωσης.

Με τον όρο αλκοολούχα ποτά νοείται το σύνολο των ποτών που χαρακτηρίζονται αποκλειστικά από τη παρουσία αλκοόλης, ανεξάρτητα από το εάν είναι ή όχι κατάλληλα να καταναλωθούν ως έχουν, με εξαίρεση τα ποτά που προέρχονται από αλκοολική ζύμωση, όπως οι οίνοι, οι μηλίτες, οι μπύρες κ.ά.

Με τον όρο απόσταγμα νοείται ένα ποτό ή ένα υγρό κατάλληλο προς κατανάλωση αποτελούμενο από αλκοόλη και νερό, που περιέχει γενικά δευτερεύοντα προϊόντα, το σύνολο των οποίων προσδίδει στο απόσταγμα τη γεύση και το χαρακτηριστικό άρωμά του (20).

Το ούζο, το pastis και το anis αποτελούν μια κατηγορία αλκοολούχων ποτών που έχουν αρωματιστεί με άνισο και διέπονται από το γενικό ορισμό:

Αλκοολούχο ποτό με άνισο καλείται το αλκοολούχο ποτό που λαμβάνεται με αρωμάτιση αιθυλικής αλκοόλης γεωργικής προέλευσης με προσθήκη φυσικού εκχυλίσματος του ανίσου του αστεροειδούς (*Illicium verum*), του ανίσου του κοινού, κοινώς γλυκάνισου (*Pimpinella anisum*), του μάραθου (*Foeniculum vulgare*) ή οποιουδήποτε άλλου φυτού που περιέχει το ίδιο βασικό αρωματικό συστατικό με μία από τις εξής μεθόδους:

- Με διαβροχή και/ ή απόσταξη
- Επαναπόσταξη παρουσία των σπόρων ή άλλων μερών των φυτών αυτών
- Προσθήκη φυσικού αποσταγμένου εκχυλίσματος αυτών των φυτών
- Συνδυασμένη χρήση των προηγούμενων τριών μεθόδων.

Συμπληρωματικά, μπορούν να χρησιμοποιούνται και άλλα φυσικά εκχυλίσματα ή αρωματικοί σπόροι, αλλά πρέπει να επικρατεί το άρωμα του ανίσου.

2.2.2 ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΩΝ

2.2.2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ένας πιο τεχνικός όρος αποκαλεί απόσταγμα αλκοολούχων προϊόντων το υγρό που προκύπτει από την υγροποίηση των ατμών που σχηματίζονται κατά το βράσιμο αυτών. Με άλλα λόγια είναι η συμπυκνωμένη μορφή των πτητικών ουσιών που περιέχονται στο αρχικό αλκοολούχο προϊόν. Τα αποστάγματα αυτά είναι πλούσια σε αιθυλική αλκοόλη η οποία προέρχεται από τη ζύμωση των σακχαρούχων προϊόντων. Ωστόσο, περιέχουν και δευτερεύοντα προϊόντα, τα οποία διαφοροποιούν τα διάφορα αποστάγματα μεταξύ τους (22).

Τα αποστάγματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Φυσικά αποστάγματα και
- Βιομηχανικά αποστάγματα ή βιομηχανικές αλκοόλες

Για την παραγωγή της βιομηχανικής αλκοόλης χρησιμοποιούνται διάφορα γεωργικά προϊόντα ή υποπροϊόντα μετά τη ζύμωσή τους. Τέτοια είναι τα ζαχαρότευτλα, η μελάσα, διάφοροι σπόροι του κριθαριού, της σίκαλης κ.λ.π.

Στα φυσικά αποστάγματα ανήκουν τα:

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

Σε αντίθεση με τα βιομηχανικά, που χαρακτηρίζονται από δυσάρεστες οσμές και γεύσεις, τα φυσικά αποστάγματα διακρίνονται για το ευχάριστο άρωμά τους, που υπάρχει στην πρώτη ύλη ή σχηματίζεται κατά τη ζύμωση και την απόσταξη.

2.2.2.2 ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ ΣΤΑΦΥΛΗΣ- ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Σύμφωνα με τον κανονισμό, απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής καλείται το αλκοολούχο ποτό που λαμβάνεται με ζύμωση και απόσταξη στεμφύλων σταφυλής απ' ευθείας με υδρατμούς, είτε έπειτα από προσθήκη νερού, στα οποία μπορεί να προστεθεί οινολάσπη σε συγκεκριμένη αναλογία. Η αναλογία αυτή καθορίζεται από τον κανονισμό (ΕΟΚ) 1014/90, περί λεπτομερών κανόνων εφαρμογής για τον ορισμό, τον χαρακτηρισμό και την παρουσίαση των αλκοολούχων ποτών (Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L 105/24-4-1990, σελ. 9-10)*. Το απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής πρέπει να περιέχει συναπόστακτα όχι λιγότερα από 140 g/hl απόλυτης αλκοόλης και μεθυλική αλκοόλη όχι μεγαλύτερη από 1,000 g/hl απόλυτης αλκοόλης.

*Σύμφωνα με αυτόν τον κανονισμό ορίστηκε ότι η αναλογία των οινολασπών που μπορούν να προστεθούν στα στέμφυλα για την παρασκευή αποστάγματος στεμφύλων σταφυλής είναι κατά ανώτατο όριο 25 Kg ανά 100 Kg χρησιμοποιούμενων στεμφύλων σταφυλής. Η ποσότητα της αλκοόλης που προέρχεται από τις οινολάσπες δεν πρέπει να υπερβαίνει το 35% της συνολικής ποσότητας αλκοόλης στο τελικό προϊόν.

2.3 ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ

2.3.1. Η ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ

Το τσίπουρο αποτελεί ένα απόσταγμα παράδοσης. Ως τσίπουρο ή τσικουδιά ορίζεται το προϊόν απόσταξης των στεμφύλων σε άμβυκες ασυνεχούς λειτουργίας χωρητικότητας 100 λίτρων. Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, ο τελικός αλκοολικός τίτλος της τσικουδιάς ή του τσίπουρου πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 37,5 % vol.

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή του είναι πάντα τα *στέμφυλα*, δηλαδή τα *ράκη* των σταφυλιών, λευκών ή κόκκινων, που μένουν μετά την έκθλιψη και την εξαγωγή του μούστου για την παραγωγή κρασιού. Στα διάφορα μέρη της Ελλάδας τα λένε *τσίπουρα* ή *τσάμπουρα* ή *στράφυλα* ενώ οι Κρητικοί τα ονομάζουν *τσίκουδα*. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ονομασία *ρακή* προέρχεται ετυμολογικά από τα *ράκη των σταφυλιών*, όπως η *τσικουδιά* προέρχεται από τα *τσίκουδα*. Συνεπώς *τσίπουρο* και *τσικουδιά* είναι σχεδόν το ίδιο πράγμα. Τα στέμφυλα αποτελούνται από βοστρύχους (κοτσάνια)**, γίγαρτα (κουκούτσια), φλοιούς και περικλείουν κάποιο ποσοστό γλεύκους αζύμωτου, γλεύκους σε ζύμωση ή κρασί.

**Στα τσίπουρα που μελετήθηκαν δεν υπήρχαν βόστρυχοι.

Για να μας δώσουν αλκοολούχο απόσταγμα τα στέμφυλα θα πρέπει αφενός να μην έχουν αποστραγγιστεί εντελώς και αφετέρου να έχουν υποστεί αλκοολική ζύμωση ώστε τα σάκχαρα του εναπομένοντος μούστου να μετατραπούν σε αλκοόλη. Άλλες φορές ζυμώνονται μόνα και άλλες μαζί με τον μούστο από τον οποίο θα παραχθεί κρασί. Συνήθως στην ερυθρή οινοποίηση παρατηρούνται να επιπλέουν στην επιφάνεια των δεξαμενών. Η ζύμωση διαρκεί περίπου 30 μέρες όταν τα στέμφυλα ζυμώνονται μόνα τους και πολύ λιγότερο όταν ζυμώνονται μαζί με το μούστο.

Έτσι τα *στέμφυλα* ζυμώνονται και μάλιστα σε χαμηλές θερμοκρασίες (20°C) για να διατηρηθούν τα ποικιλιακά αρώματά τους. Όταν η ζύμωση έχει ολοκληρωθεί αυτά οδηγούνται στα καζάνια (αποστακτήρες ή *άμβυκες*) μαζί με την οινολάσπη που έχουν κατακρατήσει στη μάζα τους, για να γίνει η απόσταξη. Οι παραδοσιακοί άμβυκες είναι συνήθως χάλκινοι, κι ένας μέτριος έχει χωρητικότητα 100 λίτρων. Το λαμβανόμενο απόσταγμα διαφέρει ως προς τη χημική σύσταση και τα οργανοληπτικά συστατικά από το απόσταγμα που θα παίρναμε αποστάζοντας το αντίστοιχο κρασί. Η

διαφορά βρίσκεται στα αρωματικά συστατικά που θυμίζουν την προέλευση του. Είναι συστατικά που υπάρχουν στα στέμφυλα και κατά την απόσταξη περνούν στο απόσταγμα. Η χαρακτηριστική αυτή η οσμή σε πολλούς καταναλωτές είναι ιδιαίτερα ευχάριστη.

Η λέξη *άμβουκας* ή *άμβυξ* είναι ελληνική και προσδιορίζει ένα δοχείο με στενό, μικρό άνοιγμα. Αυτό το δοχείο αποτελούσε τμήμα της αποστακτικής συσκευής. Οι Άραβες μετέτρεψαν την λέξη *άμβυξ* σε *al' ambic* και οι Ευρωπαίοι με τη σειρά τους σε *alambic*. Με παράφραση του αραβικού λήμματος *al' ambic* σε *al' ambico* προέκυψε το *λαμπίκο*. Ο *άμβουκας* ή *λαμπίκος* είναι ο αποστακτήρας. Αυτή είναι η εξήγηση για το ότι η λέξη *λαμπίκος* ετυμολογικά συνδέεται με την καθαρότητα (ή και την καθαριότητα) και τη διαύγεια. *Λαμπίκος*, εκτός από *αποστακτήρας*, είναι ό,τι καθαρό και διαυγές και *λαμπικάρω* σημαίνει *γίνομαι διαυγής, καθαρίζομαι και διευκρινίζομαι*. Το απόσταγμα επομένως είναι προϊόν *διαυγές και καθαρό*.

Μέσα στα καζάνια προσθέτονται, κατά βούληση, διάφορα αρωματικά ή μίγματα αρωματικών (συνήθως σπόροι ή και φυτικά τμήματα), σε ποσότητες και αναλογίες που συνήθως είναι τα μυστικά του κάθε αποστάγματος. συναποστάζονται με τα στέμφυλα και καταλήγουν κάθε φορά σε ένα ιδιαίτερο απόσταγμα με προσωπικό αρωματικό χαρακτήρα. Συνήθως το τσίπουρο αρωματίζεται με γλυκάνισο ή μάραθο, οι σπόροι των οποίων προσθέτονται επίσης στον άμβουκα. Η γλυκανισάτη γεύση προέρχεται από το αιθέριο έλαιο του γλυκάνισου το οποίο αποτελείται στο μεγαλύτερο ποσοστό του από την ανηθόλη. Το αιθέριο έλαιο ανοίγει την όρεξη, βοηθάει την πέψη κι είναι καταπραϊντικό.

Με ή χωρίς αρωματικούς σπόρους, το καζάνι σφραγίζεται ερμητικά και η απόσταξη αρχίζει. Η απόσταξη όμως είναι αργή και η θερμοκρασία παρακολουθείται συνεχώς. Καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει, οι ατμοί περνούν από το *δοξάρι* και οδηγούνται στον ψυκτήρα όπου και υγροποιούνται. Σταγόνα- σταγόνα αρχίζουν να συγκεντρώνονται στο δοχείο συλλογής. Συλλέγονται ξεχωριστά οι *κεφαλές*, η *καρδιά* και οι *ουρές* (τα πρώτα, τα μεσαία και τα τελευταία αποστάγματα αντίστοιχα).

Η κεφαλή έχει μεγάλο αλκοολικό βαθμό και είναι πλούσια σε αλδεΐδες, που δίνουν μια *σκουριασμένη* γεύση στο τσίπουρο, ενώ η ουρά περιέχει πολλές ανώτερες αλκοόλες που *βαραίνουν* τη γεύση και το άρωμα. Απομακρύνονται και μπαίνουν ξανά στον αποστακτήρα μαζί με την επόμενη παρτίδα ενώ η καρδιά συλλέγεται. Στις

περισσότερες περιπτώσεις η καρδιά, που συγκεντρώνει και τα γευστικότερα συστατικά, αποστάζεται για δεύτερη φορά. Η καρδιά της δεύτερης απόσταξης συνήθως αραιώνεται με νερό για να φτάσει στον αλκοολικό τίτλο των 40-46 % vol, με τον οποίο και το τσίπουρο κυκλοφορεί στο εμπόριο. Το διπλοαποσταγμένο τσίπουρο έχει καθαρότερο και λεπτότερο άρωμα και γεύση. Πολλή προσοχή χρειάζεται για τον περιορισμό του ποσοστού της μεθυλικής αλκοόλης (ξυλοπνεύματος) που είναι τοξικότερη για το νευρικό σύστημα

Αν και το τσίπουρο ορίζεται σαν απόσταγμα στέμφυλων στην καθομιλουμένη μπορεί να χαρακτηρίζει και αποστάγματα άλλων φρούτων, κυρίως άγριων. Έτσι στη Μακεδονία συναντάται π.χ. το κουμαρίσιο ρακί ενώ στην Κρήτη συνηθίζεται η μουνρόρακη (απόσταγμα από μούρα) (23).

2.3.2 ΚΡΙΣΙΜΑ ΣΗΜΕΙΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΤΣΙΠΟΥΡΟΥ

Η παρακολούθηση της απόσταξης απαιτεί μεγάλη προσοχή. Η θέρμανση του άμβυκα μπορεί να γίνει με ξύλα, κάρβουνο ή υγραέριο. Όταν χρησιμοποιείται υγραέριο η πορεία της θέρμανσης μπορεί να ελεγχθεί με σχετική ευκολία. Στην περίπτωση χρησιμοποίησης ξύλων ή κάρβουνων η θέρμανση ρυθμίζεται ανάλογα με την τροφοδοσία. Επίσης, ρυθμίζεται με την παροχή αέρα, ανοίγοντας ή κλείνοντας την πόρτα που βρίσκεται κάτω από την εστία και στην οποία καίγονται ξύλα ή κάρβουνα.

Όταν έχουμε επαφή στέμφυλων με τον πυθμένα του βραστήρα προκαλείται απανθράκωση τους με αποτέλεσμα να δημιουργούνται δυσάρεστες οσμές καμένου υλικού, που φυσικά θα διέλθουν στο απόσταγμα. Η επαφή αυτή αποφεύγεται με την τοποθέτηση σίτας σε ανώτερη θέση από τον πυθμένα του βραστήρα. Σε περίπτωση που δεν υπάρχει σίτα, στον πυθμένα να τοποθετούνται άχυρα. Κατόπιν εισέρχονται τα στέμφυλα και διαβρέχονται με μια ποσότητα νερού. Το νερό διευκολύνει τη θέρμανση των στέμφυλων και την μετατροπή της αλκοόλης σε ατμούς. Οι ατμοί νερού, αλκοόλης και πτητικών συστατικών κατευθύνονται στον ψυκτήρα και θα παραλαμβάνονται ως απόσταγμα.

Μαζί με τα στέμφυλα στο καζάνι συχνά προσθέτονται, σε ένα μικρό ποσοστό, και οινολάσπες οι οποίες λόγω της ρευστότητας τους διέρχονται από τη σίτα και καταλήγουν στον πυθμένα. Η υπερθέρμανση τους είναι πιθανό να δημιουργήσει

δυσάρεστες οσμές από την πυρόλυση των οργανικών ουσιών που περιέχουν, οι οποίες και θα διέλθουν στο απόσταγμα. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η μηχανική ανάδευση εντός του άμβυκα η οποία αποτρέπει τη σταθερή επαφή της οινολάσπης με τον πυθμένα (22).

2.3.3 ΔΙΑΦΟΡΑ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΚΑΙ ΞΕΝΑ

Σε όσες αμπελουργικές περιοχές της χώρας μας υπήρχε μια κάποια παράδοση απόσταξης παρατηρούμε ότι οι ερασιτέχνες αποσταγματοποιοί, προσπαθώντας να βελτιώσουν, αρωματικά, την ποιότητα της απόσταξής τους ενισχύουν τη *ρακή* τους με φρούτα ή με καρπούς. Σε αυτήν τη λογική συναντάμε, για παράδειγμα, στην Αρναία της Χαλκιδικής τη *μπουντουβίνα* (με χλιαρό νερό από το ξέπλυμα των κυψελών το οποίο υφίσταται ζύμωση) ή στην Κρήτη τη *μερτόρακη* (με καρπούς μυρτιάς) και την πιο διάσημη *μουρνόρακη* (από ένα απόσταγμα μούρων). Το ίδιο συμβαίνει και σε διάφορες άλλες περιοχές, όπως στην Ήπειρο, όπου χρησιμοποιούν αγριόμηλα και φασκόμηλο για να αρωματίσουν τα τσίπουρά τους. Στην Κοζάνη, την καρδιά της παραγωγής του κρόκου (*Crocus sativus*), η πιο δημοφιλής συνταγή είναι ένα δυνατό ποτό με βάση το τσίπουρο, το σαφράν και τα άφθονα αρωματικά. Χαρακτηρίζεται απλά σαν *Κοζανίτικο ποτό με τσίπουρο και ζαφορά*.

Σε πολλές χώρες της Μέσης Ανατολής συναντάμε ένα παρόμοιο ποτό με το όνομα *arak*, στην Τουρκία συναντάμε το *raki* και στην Ιταλία παράγεται ένα παρόμοιο ποτό η *grappa* (από απόσταξη ολόκληρων σταφυλιών ή ζυμωμένου μούστου). Η ελληνική ρακή δεν έχει καμία σχέση με το απόσταγμα *raki* της Τουρκίας. Σύμφωνα με τον επίσημο ορισμό για το Raki: Το raki λαμβάνεται με επαναπόσταξη αποστάγματος οίνου ή σταφίδας ή μίγματος των δύο, παρουσία σπόρων ανίσου. Τα αποστάγματα έχουν 92-94 % vol και αραιώνονται στους 35-50 % vol πριν από την επαναπόσταξη. Η χρήση αιθερίων ελαίων απαγορεύεται. Τίτλος κατανάλωσης 40-50 % vol, πτητικές ουσίες (συναπόστακτα) 1.000 g/hl απόλυτης αλκοόλης, φουρφουράλη 3 g/hl απόλυτης αλκοόλης (20).

2.4 *Foeniculum vulgare*

2.4.1 ΠΕΡΙ ΜΑΡΑΘΟΥ (*Foeniculum vulgare*)

Ονομάζεται μάραθο, ή φοινίκουλον το κοινό ή και μάραθρο. Πρόκειται για ένα αρωματικό, πολυετές φυτό που φτάνει σε ύψος το 1,5 μ. περίπου. Έχει σκούρα πράσινα, πτερόμορφα φύλλα, σκιάδια από κίτρινα άνθη και μικρούς ραβδωτούς οβάλ σπόρους.

Το μάραθο καλλιεργείται στις εύκρατες περιοχές σ' όλον τον κόσμο αλλά πρόκειται για ιθαγενές φυτό των περιοχών της Μεσογείου.

Το μάραθο είναι γνωστό από την αρχαιότητα, το χρησιμοποιούσαν στη αρχαία Ελλάδα ως θεραπευτικό και το θεωρούσαν σύμβολο της επιτυχίας. Μερικοί αρχαίοι συγγραφείς στην Κίνα, την Ινδία και αλλού, το χρησιμοποιούσαν ως αντίδοτο για τις δηλητηριάσεις από δήγματα φιδιών και σκορπιών καθώς και ως αντίδοτο στα δηλητηριώδημανιτάρια, ενώ στο Μεσαίωνα το φυτό θεωρούνταν αντίδοτο για τη μαγεία.

Το μάραθο είναι ασφαλές για τα παιδιά και, ως έγχυμα ή σιρόπι, μπορεί να χορηγείται στα μωρά για τους κολικούς και τους πόνους της οδοντοφυΐας. Θεωρείται ότι διευκολύνει την παραγωγή γάλακτος στις γυναίκες που θηλάζουν, καθώς επίσης και ότι καταπολεμά την κακοσμία του στόματος.

Οι σπόροι του χαίρουν μακράιωνης φήμης ως υποβοηθητικά για την απώλεια βάρους και τη μακροζωία, ενώ το αιθέριο έλαιο για τις χωνευτικές και χαλαρωτικές τους ιδιότητες.

Η κύρια χρήση των σπόρων του είναι για την ανακούφιση των πόνων από τον τυμπανισμό, αλλά καταπραΰνουν επίσης τους στομαχόπονους, διεγείρουν την όρεξη, και είναι διουρητικοί και αντιφλεγμονώδεις. Οι σπόροι του ακόμη βοηθούν στη θεραπεία των πετρών στα νεφρά και σε συνδυασμό με βότανα αντισηπτικά του ουροποιητικού, όπως π.χ. του αρκουδοστάφυλου (*Arctostaphylos ulva-ursi*), φτιάχνουν ένα αποτελεσματικό φάρμακο για την κυστίτιδα.

Το αιθέριο έλαιο των σπόρων του, που περιέχει κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του trans-ανηθόλη, ανακουφίζει από τα αέρια και είναι αντισπασμωδικό ενώ, θεωρείται ότι η χρήση του σε φαγητά και ροφήματα αυξάνει την ερωτική επιθυμία.

Το μάραθο χρησιμοποιείται στη μαγειρική και ποτοποιία (οι σπόροι του κατά κύριο λόγο στην παρασκευή του τσίπουρου και το αιθέριο έλαιό του σε λικέρ π.χ. στο Αψέντι των Άλπεων) (21).

2.4.2 ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ *Foeniculum vulgare*

Ακολούθως, δίνεται η βοτανική ταξινόμηση του (μάραθου) *Foeniculum vulgare* (24):

Βασίλειο (*Regnum*): **Plantae**

Υποβασίλειο (*Subregnum*): **Tracheobionta**

Υπεράθροισμα (*Superdivisio*): **Spermatophyta**

Άθροισμα (*Divisio*): **Magnoliophyta**

Κλάση (*Classis*): **Magnoliopsida**

Υποκλάση (*Subclassis*): **Rosidae**

Τάξη (*Ordo*): **Apiales**

Οικογένεια (*Familia*): **Apiaceae**

Γένος (*Genus*): ***Foeniculum*** P. Mill.

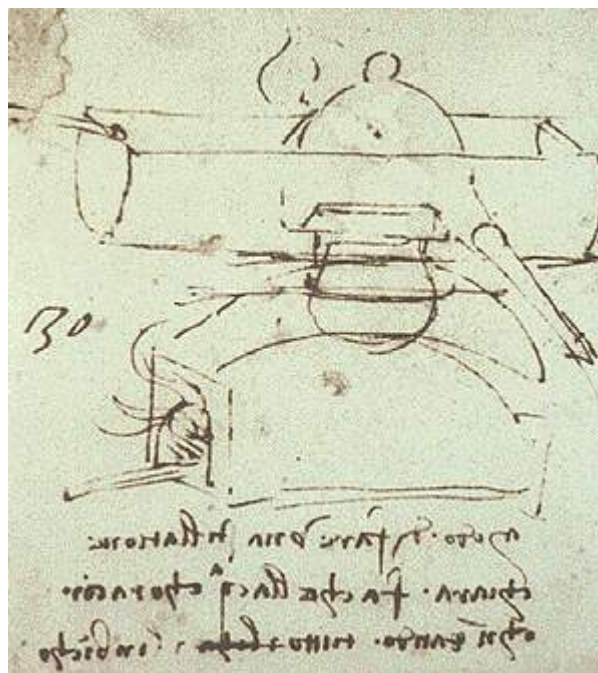
Είδος (*Species*): ***Foeniculum vulgare*** P. Mill.

Ενώ στη συνέχεια φαίνονται σπόροι του (μάραθου) *Foeniculum vulgare*.



Εικόνα 2.1. Σπόροι μάραθου

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σκαρίφημα του Leonardo da Vinci για τον άμβυκα (alambic)

2.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.5.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ –ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Οι διεθνείς βιβλιογραφικές αναφορές στον τομέα αποστάγματα και πτητικά καθώς και αρωματικά συστατικά δεν είναι ιδιαίτερα πλούσιες. Παρόλα αυτά, ορισμένοι ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τα πτητικά του *τσίπουρου* (1, 8), του *μούρου* ή *μουρνόρακης*, (17), του *cognac* (5), του *calvados* (12) και άλλων αποσταγμάτων.

Η μελέτη των ελληνικών αποσταγμάτων περιλαμβάνει τη μελέτη των σπόρων του μαραθου, του φυτού που συμμετέχει στην απόσταξη, αλλά και τη μελέτη του αλκοολούχου ποτού.

Η πορεία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη των πτητικών συστατικών των τσίπουρων αποτελείται, όπως και στους οίνους, από 2 στάδια: την εκχύλιση των πτητικών συστατικών και την ανάλυσή τους με σύστημα αεριοχρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας.

Για τη μελέτη των πτητικών των ελληνικών αποσταγμάτων (τσίπουρα) έγιναν διάφορες δοκιμές βασισμένες στη διεθνή βιβλιογραφία, οι οποίες και παρουσιάζονται στη συνέχεια:

2.5.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΑ

2.5.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ 1

Σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από τον Flouros και τους συνεργάτες του (8): σε κωνική φιάλη Erlenmeyer των 50 mL μεταφέρονται 30 mL αποστάγματος, 2 mL διχλωρομεθανίου και 1 g χλωριούχου νατρίου. Η φιάλη βρίσκεται μέσα σε δοχείο με θρυμματισμένο πάγο και αναδεύεται μαγνητικά στις 200 rpm επί 2 ώρες. Μετά το τέλος της ανάδευσης το γαλάκτωμα που σχηματίζεται μεταξύ διχλωρομεθανικής και υδατικής φάσης, τοποθετείται στην κατάψυξη, στους -20 °C για 30 min και στη συνέχεια διαχωρίζεται από την υδατική στοιβάδα. Η διχλωρομεθανική φάση μεταφέρεται σε φιαλίδια χωρίς περαιτέρω συμπύκνωση και γίνεται έγχυση στο GC-MS.

Η μέθοδος δεν ήταν επιτυχής διότι δεν πραγματοποιήθηκε διάσπαση του γαλακτώματος στις δύο φάσεις του.

2.5.2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ 2

Στην επόμενη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε και πάλι το διχλωρομεθάνιο για την εκχύλιση των πτητικών συστατικών του τσίπουρου. Στη συγκεκριμένη μέθοδο πραγματοποιήθηκε αραιώσή του με απιονισμένο νερό. Η διαδικασία της εκχύλισης παρέμεινε η ίδια, με τη διαφορά ότι 100 mL τσίπουρο, 200 απιονισμένο νερό και 15 g χλωριούχο νάτριο αναδεύονταν μαζί με 16 mL διχλωρομεθάνιο. (Αν και οι λεπτομέρειες της μεθόδου δε διευκρινίζονταν, εφαρμόστηκαν οι ίδιες ακριβώς συνθήκες όπως στη ενότητα 2.2.1). Στη συνέχεια, ο διαχωρισμός των δύο φάσεων έγινε με τη βοήθεια διαχωριστικής χράνης και η διχλωρομεθανική φάση συμπυκνώθηκε στα 2 mL στην αποστακτική συσκευή *vigreux* (5).

Η μέθοδος δεν είχε επιτυχία διότι δεν πραγματοποιήθηκε διάσπαση του γαλακτώματος στις δύο φάσεις του.

2.5.2.3 ΜΕΘΟΔΟΣ 3-

Η επόμενη μέθοδος που δοκιμάστηκε, ήταν εκείνη που περιγράφεται από τον Μοίο και τους συνεργάτες του (13) και τον Priser και τους συνεργάτες του (15), και εφαρμόστηκε με επιτυχία στους ελληνικούς οίνους (Κεφάλαιο 1, ενότητα 1.12.2). Ο αρχικός όγκος του δείγματος τσίπουρου ήταν 47,82 mL, ο οποίος και αραιώθηκε στα 200 mL.

Η συγκεκριμένη μέθοδος ήταν απολύτως επιτυχής (εφαρμόστηκε και στα 7 δείγματα τσίπουρου τα οποία και αναλύθηκαν με εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας) και προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι μέθοδοι για τους οίνους έχουν εφαρμογή και σε αποστάγματα, με μοναδική προϋπόθεση τη διόρθωση του αλκοολικού τίτλου τους.

Στη συνέχεια αποφασίστηκε να δοκιμαστεί και η μέθοδος Ferreira.

2.5.2.4 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕΣΩ ΡΗΤΙΝΗΣ ΧΑΔ-4- ΜΕΘΟΔΟΣ FERREIRA

Στη μέθοδο που περιγράφεται από τον Ferreira και τους συνεργάτες του (6), και είχε εφαρμογή στους ελληνικούς οίνους, (Κεφάλαιο 1, ενότητα 1.12.3) χρησιμοποιήθηκε δείγμα τσίπουρου όγκου 50 mL το οποίο αραιώθηκε με απιονισμένο νερό σε τελικό όγκο 450 mL.

Το εκχύλισμα που προέκυψε συμπυκνώθηκε σε στήλη *vigreux* σε θερμοκρασία υδατόλουτρου 40°C μέχρι όγκου 1 mL.

Το συμπυκνωμένο οργανικό εκχύλισμα των πτητικών τοποθετήθηκε σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο όγκου 1.5 mL και αποθηκεύτηκε στους -20°C μέχρι την έγχυσή του σε σύστημα αεριοχρωματογραφίας με φασματομετρία μαζών.

2.5.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΣΙΠΟΥΡΑ

Για την απομόνωση των πτητικών συστατικών των τσίπουρων χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο μέθοδοι που εφαρμόστηκαν στους ελληνικούς οίνους. Οι μέθοδοι αυτές, όπως και στην περίπτωση των οίνων, έδωσαν ικανοποιητικά και *συγκρίσιμα* αποτελέσματα και για τα τσίπουρα. Προκειμένου όμως να γίνει σύγκριση του προφίλ των πτητικών συστατικών των αποσταγμάτων με εκείνο του οίνου Μοσχάτο Τυρνάβου*, επιλέχθηκε η μέθοδος Ferreira.

* Τα στέμφυλα της ποικιλίας Μοσχάτο Τυρνάβου αποτελούν τη βασική πρώτη ύλη και για τα 7 αποστάγματα.

Όπως και στους οίνους, η χρήση εσωτερικού προτύπου δεν κρίθηκε απαραίτητη εφόσον κύριος στόχος της διατριβής ήταν η ποιοτική μελέτη του συνόλου των πτητικών συστατικών.

2.5.4 ΥΔΡΟΑΠΟΣΤΑΞΗ ΣΠΟΡΩΝ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ *Foeniculum vulgare*

Η παραλαβή του αιθερίου ελαίου των σπόρων του μάραθου, που χρησιμοποιείται στην παρασκευή τσίπουρου, πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της υδροαπόσταξης (14). Σύμφωνα με αυτήν ποσότητα σπόρων του φυτού *Foeniculum vulgare* 178,1 g αποστάχθηκαν σε συσκευή αιθερίων ελαίων για 3 ώρες και το αιθέριο έλαιο που προέκυψε ήταν όγκου 4,1 mL. Η χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου στη συνέχεια μελετήθηκε σε GC-MS.

2.6 ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΟΥ ΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΙΘΕΡΙΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (GC/MS)

Η ποιοτική ανάλυση των τσίπουρων, ως προς τα κύρια πτητικά συστατικά τους, και του αιθερίου ελαίου του μάραθου έγινε με την χρήση συστήματος αεριοχρωματογραφίας με φασματομετρία μαζών που περιγράφεται στη συνέχεια:

⊕ Αέριος χρωματογράφος *GC System HP6890 Series*, με φασματογράφο μάζας *Mass Selective Detector HP5973* της *Agilent* με πηγή πρόσκρουσης ηλεκτρονίων *EI (Electron Impact)*, ενέργειας ιονισμού 70 eV και εύρος μαζών 35-650 m/z. Η εισαγωγή έγινε με αυτόματο δειγματολήπτη *Autoinjector 6890 Series Injector*. Ο όγκος του δείγματος που εισάχθηκε ήταν 1 μL , με τον εισαγωγέα σε λειτουργία *split*. Η καταγραφή των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό *Enhanced Chemstation- Data Analysis- G-1701AA A.03.00*

Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου και για τις δυο αναλύσεις ήταν :

- *Θερμοκρασία εισαγωγέα: 220°C*
- *Τριχοειδής στήλη: HP-5ms (30m X 0,25mm, DF=0,25 μm) της εταιρίας Hewlett Packard*
- *Φέρον αέριο: Ήλιο υψηλής καθαρότητας με ταχύτητα ροής 0.80 mL/min.*

Κάθε ανάλυση δείγματος τσίπουρου είχε διάρκεια 23,23 min. Το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου ήταν το ακόλουθο: η θερμοκρασία του φούρνου τη στιγμή της ένεσης του δείγματος ήταν 40°C και παρέμεινε η ίδια για τα επόμενα 7 min. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε με ρυθμό 15°C/min μέχρι τους 160 °C όπου και παρέμεινε για 1 min. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξήθηκε με ρυθμό 30°C/min μέχρι τους 230 °C όπου και παρέμεινε για 5 min (1).

Η ανάλυση του αιθερίου ελαίου του μάραθου είχε διάρκεια 93,33 min. Το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου ήταν το ακόλουθο: η θερμοκρασία του φούρνου τη στιγμή της ένεσης του δείγματος ήταν 60°C και παρέμεινε η ίδια για τα επόμενα 5 min. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε με ρυθμό 3 °C/min μέχρι τους 280 °C όπου και παρέμεινε για 15 min.

Η ταυτοποίηση των ενώσεων και στις 2 περιπτώσεις έγινε κατά **a, b** ή **c**:

a: Ταυτοποίηση με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης και δεδομένων φασματομετρίας μαζών με τα αντίστοιχα πρότυπης ουσίας.

b: Φάσμα μάζας σε συμφωνία με φάσματα της βιβλιογραφίας.

c: Φάσμα μάζας με βαθμό αβεβαιότητας (tentatively identified).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

2.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν ως προς τα πτητικά συστατικά τους 7 τσίπουρα που προέρχονταν από στέμφυλα της ποικιλίας Μοσχάτο Αμβούργου. Για τα δείγματα αυτά πρέπει να αναφερθεί ότι:

- 2 από αυτά παρασκευάστηκαν και εμφιαλώθηκαν στο Συν/σμό Τιρνάβου
- 4 από αυτά παρασκευάστηκαν από ιδιώτες (homemade) κατά τη διάρκεια του ίδιου έτους (2003)
- 2 από αυτά παρασκευάστηκαν από τον ίδιο ιδιώτη σε 2 συνεχόμενες χρονιές (2003 & 2004)

Τα τσίπουρα που μελετήθηκαν φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 2.1. Δείγματα τσίπουρων που μελετήθηκαν

ΕΤΟΣ	ΚΩΔΙΚΟΣ	ΤΣΙΠΟΥΡΑ
2003	1	ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟ 40%
2003	2	ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟ 46%
2003	3	ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ Κου ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ
2003	4	ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ Κου ΡΑΨΑΝΙΩΤΗ
2003	5	ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ Κου ΠΑΠΡΑ
2003	6	ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ Κου ΠΑΠΑΦΙΓΚΟΥ
2004	7	ΤΣΙΠΟΥΡΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ Κου ΠΑΠΑΦΙΓΚΟΥ

Αξιίζει να σημειωθεί ότι:

- √ Αν και στις ετικέτες των εμφιαλωμένων τσίπουρων αναγράφονται ανάλογα με την περίπτωση «*με γλυκάνισο*» ή «*χωρίς γλυκάνισο*» χρησιμοποιούνται σπόροι *μάραθου*
- √ Το εμφιαλωμένο τσίπουρο 40% vol δεν περιέχει μάραθο.
- √ Το εμφιαλωμένο τσίπουρο 46% vol καθώς και όλα τα homemade τσίπουρα περιέχουν μάραθο.
- √ Μαζί με τα αποτελέσματα των τσίπουρων παρουσιάζεται το προφίλ του Μοσχάτου Αμβούργου και το προφίλ του αιθέριου ελαίου μάραθου.

Τα κύρια πτητικά συστατικά που μελετήθηκαν για τα τσίπουρα ανήκουν στους εστέρες, στις αλκοόλες, στα οξέα, στα τερπένια καθώς και σε μία κατηγορία που καλείται άλλες ουσίες. Στον Πίνακα 2.3 που ακολουθεί περιγράφονται οι ουσίες που ανιχνεύθηκαν καθώς και η μέθοδος με την οποία έγινε η ταυτοποίησή τους. Οι ουσίες, ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκουν, αναφέρονται με τη χρονική σειρά εξόδου τους από τη στήλη τύπου DB-5.

Πίνακας 2.2. Πτητικές ενώσεις που εντοπίστηκαν στα Ελληνικά Τσίπουρα

ΕΝΩΣΗ	
ΕΣΤΕΡΕΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl acetate)	a
ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl propanoate)	c
ΑΙΘΥΛΙΚΟΣ ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl isobutyrate /ethyl isobutanoate)	c
ΒΟΥΤΑΝΟΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanoic acid, ethyl ester)	a
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	c
ΕΣΤΕΡΑΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylacetate)	a
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl hexanoate)	a
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)	b
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	a
ΟΚΤΑΝΟΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl caprylate/ethyl octanoate)	a
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl caprate/ethyl decanoate)	b
ΔΩΔΕΚΑΝΟΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl laurate/ethyl dodecanoate)	c
ΔΕΚΑΤΕΤΡΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ- ΜΥΡΙΣΤΙΚΟΣ (tetradecanoic acid ethyl ester/ethyl myristate)	c
ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl palmitoleinate)	c
ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl palmitate/ethyl cetulate)	c
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΛΙΝΕΛΑΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (linoleic acid ethyl ester)	c
ΑΛΚΟΟΛΕΣ	
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (1-propanol, 2-methyl)	a
ΒΟΥΤΑΝΟΛΗ-1 (1-butanol)	c
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol)	a

ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)	a
ΛΙΝΑΛΟΟΛΗ (linalool)	b
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	a
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZYΛΑΛΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy)	c
ΟΞΕΑ	
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)	b
BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)	b
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)	b
ΤΕΡΠΗΝΙΑ	
α-ΘΟΥΓΙΕΝΙΟ (alpha-thujene)	b
α-ΠΙΝΕΝΙΟ (alpha-pinene)	b
ΚΑΜΦΕΝΙΟ (camphene)	b
ΣΑΜΠΙΝΕΝΙΟ (sabinene)	b
β-ΠΙΝΕΝΙΟ (beta.pinene)	b
ΜΥΡΚΕΝΙΟ (myrcene)	b
α-ΦΕΛΛΑΝΔΡΕΝΙΟ (alpha-phellandrene)	b
α-ΤΕΡΠΙΝΕΝΙΟ (alpha.-terpinene)	b
ΛΙΜΟΝΕΝΙΟ (Limonene)	b
β-(Z)-ΟΚΙΜΕΝΙΟ (β-(Z)-ocimene)	b
β-(E)-ΟΚΙΜΕΝΙΟ (β-(E)-ocimene)	b
γ-ΤΕΡΠΙΝΕΝΙΟ (gamma-terpinene)	b
(Z)- ΥΔΡΟΣΑΜΠΙΝΕΝΙΟ - Sabinene hydrate, cis	b
1-ΑΙΘΟΞΥ-1-ΠΕΝΤΟΞΥ ΑΙΘΑΝΙΟ (1-ethoxy-1-pentoxy-ethane)	b
α-ΘΟΥΓΙΟΝΗ (alpha-thujone)	b

ΦΕΝΧΟΝΗ (fenchone)	b
ΚΑΜΦΟΡΑ (camphor)	b
ΤΕΡΠΙΝ-4-ΟΛΗ (terpin-4-ol)	b
ΕΣΤΡΑΓΚΟΛΗ-ΜΕΘΥΛΟΚΑΒΙΚΟΛΗ (estragol)	b
trans-(+)-ΚΑΡΒΕΟΛΗ (trans-(+)-carveol)	b
ΚΙΤΡΟΝΕΛΛΟΛΗ (citronellol)	b
trans-ΑΝΗΘΟΛΗ ((E)-anethole)	b
ΚΑΡΒΟΝΗ (carvone)	b
ΆΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	
ΕΠΤΑΝΙΟ (heptane)	c
1,1 –ΔΙΑΙΘΟΞΥΑΙΘΑΝΙΟ (ethane, 1,1-diethoxy)	c
1,1-ΔΙΑΙΘΟΞΥ-2-ΜΕΘΥΛΟ ΠΡΟΠΑΝΙΟ (propane, 1, 1-diethoxy-2-methyl)	c
Ο-ΞΥΛΕΝΙΟ (o-xylene)	c
1,2-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (o-diethylbenzene/ benzene, 1,2-diethyl)	c
ΕΝΔΕΚΑΝΙΟ (undecane)	c
benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	c
ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-indene-1-methyl)	c
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)	c
1-4-ΜΕΘΟΞΥΦΑΙΝΥΛ-2-ΠΡΟΠΑΝΟΝΗ (2-Propanone,1(4-methoxyphenyl)	c

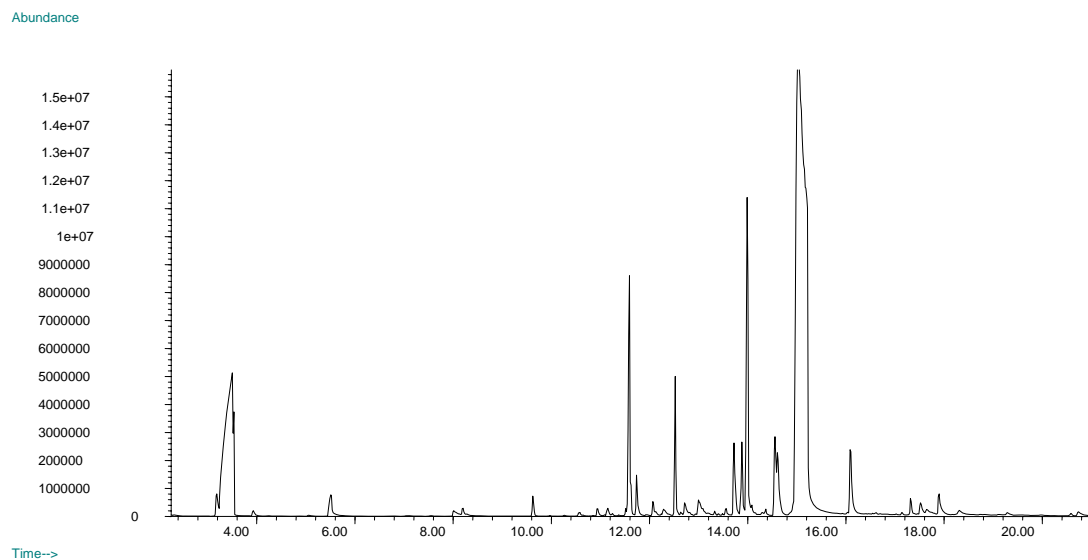
*

a Ταυτοποίηση με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης και δεδομένων φασματομετρίας μαζών με τα αντίστοιχα πρότυπη ουσίας.

b Φάσμα μάζας σε συμφωνία με φάσματα της βιβλιογραφίας.

c Φάσμα μάζας με βαθμό αβεβαιότητας (tentatively identified).

Στο Σχήμα 2.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα τυπικό χρωματογράφημα τσίπουρου, που εκχυλίστηκε με ρητίνη προσρόφησης XAD-4.



Σχήμα 2.1. Προφίλ πτητικών συστατικών του Τσίπουρου 4 (DB-5, Ferreira)

Στον Πίνακα 2.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται το προφίλ του αιθέριου ελαίου του μάραθου, το προφίλ των πτητικών συστατικών των τσίπουρων και του Μοσχάτου Αμβούργου που απομονώθηκαν με την τεχνική της ρητίνης προσρόφησης XAD-4 και συμπυκνώθηκαν σε στήλη vigreux.

Πίνακας 2.3. Προφίλ του αιθέριου ελαίου σπόρων *Foeniculum vulgare* και πτητικών συστατικών των Ελληνικών Τσίπουρων και του Οίνου Μοσχάτο Αμβούργου.

	<i>Foeniculum vulgare</i> *	ΤΣΙΠΟΥΡΟ 1	ΤΣΙΠΟΥΡΟ 2	ΤΣΙΠΟΥΡΟ 3	ΤΣΙΠΟΥΡΟ 4	ΤΣΙΠΟΥΡΟ 5	ΤΣΙΠΟΥΡΟ 6	ΤΣΙΠΟΥΡΟ 7	ΜΟΣΧΑΤΟ ΑΜΒΟΥΡΓΟΥ
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)									
ΟΞΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl acetate)		0,32	0,07	0,05	0,10	0,70	0,40	0,35	
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (1-propanol, 2-methyl)		1,27	0,15	0,05	0,38	1,00	0,46	0,36	
ΒΟΥΤΑΝΟΛΗ-1 (1-butanol)					0,36		0,12	0,12	
3-ΜΕΘΥΛΟ ΕΞΑΝΙΟ ή 2-ΑΙΘΥΛΟΠΕΝΤΑΝΙΟ (hexane, 3-methyl/2-ethyl pentane)		0,25							
1,2-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΝΙΟ (cyclopentane, 1,2-dimethyl)		0,14							
ΕΠΤΑΝΙΟ (heptane)		0,36		0,18					
ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl propanoate)		0,18				1,59	0,02	0,03	
1,1 –ΔΙΕΘΟΞΥΑΙΘΑΝΙΟ (ethane, 1,1-diethoxy)		3,47	0,31	2,72	1,04	2,31	2,27	4,55	
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol)		65,1	13,84	16,53	16,98	21,87	11,41	10,68	34,52
ΙΣΟΒΟΥΤΥΡΙΚΟ ή 2-ΜΕΘΥΛΟ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (isobutyric acid)									0,07
ΑΙΘΥΛΙΚΟΣ ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl isobutyrate /ethyl isobutanoate)						1,63			
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)									3,86
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanoic acid, ethyl ester)		0,1	0,02	0,05	0,04	0,12	0,15	0,15	
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)		1,75	0,23	0,07	0,86	0,26	0,25	0,22	0,32
3-ΜΕΘΥΛΟ ΠΕΝΤΑΝΟΛΗ (1-pentanol-3-methyl)					0,05				
1,1-ΔΙΕΘΟΞΥ-2-ΜΕΘΥΛΟ ΠΡΟΠΑΝΙΟ (propane, 1, 1-diethoxy-2-methyl)				0,03				0,04	
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)		0,31	0,16	0,11	0,27	0,11	0,26	0,14	0,14
ΕΣΤΕΡΑΣ ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ (isoamylacetate)				0,45	0,34	0,25	0,26	0,32	1,56
ΙΣΟΕΞΑΝΟΛΗ (4-methyl pentanol/isohexanol)			0,08						
ΟΞΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (n-octyl acetate)		0,85							
ΟΚΤΑΝΟΛΗ-1 (1-octanol)			0,18						
Ο-ΞΥΛΕΝΙΟ (o-xylene)		0,11		0,04					
ΜΕΘΙΟΝΟΛΗ (1-propanol, 3-(methylthio)									0,52

ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl hexanoate)		0,31	0,15	0,19	0,10	0,68	0,10	0,10	0,66
α-ΘΟΥΓΙΕΝΙΟ (alpha-thujene)							0,01	0,01	
α-ΠΙΝΕΝΙΟ (alpha-pinene)		0,03		0,13	0,36	0,08	0,37	0,37	
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid/caproic acid)		0,09				0,48			1,01
ΚΑΜΦΕΝΙΟ (camphene)					0,01			0,01	
ΣΑΜΠΙΝΕΝΙΟ (sabinene)					0,07				
β-ΠΙΝΕΝΙΟ (beta.pinene)				0,02	0,07		0,08	0,11	
1-ΑΙΘΟΞΥ-1-ΠΕΝΤΟΞΥ ΑΙΘΑΝΙΟ (1-ethoxy-1-pentoxy-ethane)			0,02	0,03					
ΜΥΡΚΕΝΙΟ (myrcene)				0,07	0,19	0,06	0,16	0,17	
α-ΦΕΛΛΑΝΔΡΕΝΙΟ (alpha-phellandrene)					0,13		0,13	0,20	
δ-3-ΚΑΡΕΝΙΟ (delta-3-carene)					0,06				
α-ΤΕΡΠΙΝΕΝΙΟ (alpha.-terpinene)				0,04	0,03		0,05		
4-ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)									2,38
p- ΚΥΜΕΝΙΟ (p-cymene)				0,31					
ΛΙΜΟΝΕΝΙΟ (Limonene)		0,47		2,00	4,18	2,40	4,86	5,04	
1,8-ΚΙΝΕΟΛΗ (1,8-cineole)			0,28						
β-(Z)-ΟΚΙΜΕΝΙΟ (β-(Z)-ocimene)				0,43	0,76	0,22			
β-(E)-ΟΚΙΜΕΝΙΟ (β-(E)-ocimene)					0,05	0,08	0,91	0,99	
1,2-ΔΙΑΙΘΥΛΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ (o-diethylbenzene/ benzene, 1,2-diethyl)		0,09		0,05					
γ-ΤΕΡΠΙΝΕΝΙΟ (gamma-terpinene)				0,35	0,39	0,30	0,71	0,73	
(Z)- ΥΔΡΟΣΑΜΠΙΝΕΝΙΟ - Sabinene hydrate, cis							0,01	0,02	
trans-ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΗΣ ΛΙΝΑΛΟΟΛΗΣ (trans-Linaloloxide)		0,2							
α-ΘΟΥΓΙΟΝΗ (alpha-thujone)				0,23		0,59	0,50	0,53	
ΦΕΝΧΟΝΗ (fenchone)			0,17		2,01				
1-ΜΕΘΥΛΟ-2- ΦΑΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΟ (1-methyl-2-phenylcyclopropane)		0,17							
ΕΝΔΕΚΑΝΙΟ (undecane)		0,18	0,06	0,94	0,08		0,05	0,04	
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)		1,77	0,39	0,49	0,48	0,15	0,42	0,47	0,67
benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-							0,02	0,03	
ΛΙΝΑΛΟΟΛΗ (linalool)						0,65			1,05
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol)		2,78	1,00	1,82	0,91	1,99	0,50	0,04	27,50
ΚΑΜΦΟΡΑ (camphor)			0,10		0,10	0,08	0,05		
ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-indene-1-methyl)			0,08	0,09	0,05	0,07	0,03	0,02	
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)		0,82	0,22	0,26	0,19	0,19	0,14	0,11	0,15
ΤΕΡΠΙΝ-4-ΟΛΗ (terpin-4-ol)							1,15	0,53	
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)		4,98	0,66		1,68	0,76			
ΟΚΤΑΝΟΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl caprylate/ethyl octanoate)			1,66	2,15	1,39	1,21	1,26	1,82	2,60
ΕΣΤΡΑΓΚΟΛΗ ή ΜΕΘΥΛΟΚΑΒΙΚΟΛΗ (estragol)	1,12		3,60	6,18	7,05	6,46	9,86	11,14	
trans-(+)-ΚΑΡΒΕΟΛΗ (trans-(+)-carveol)					0,03		0,26		
ΚΙΤΡΟΝΕΛΛΟΛΗ (citronellol)					0,09			0,20	

ΟΞΙΚΗ ΦΕΝΧΟΛΗ (fenchyl acetate)					0,91				
ΚΑΡΒΟΝΗ (carvone)					3,53	1,00			
ΑΝΙΣΑΛΔΕΪΔΗ (nis aldehyde/aubepine)						1,24			
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid)									2,49
BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)		1,42		0,30					2,22
trans-ΑΝΗΘΟΛΗ ((E)-anethole)	98,84	3,54	59,22	56,03	51,49	44,81	60,68	60,22	
ΟΞΙΚΟΣ ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (acetic acid, 2-phenylethyl ester)									0,39
ΑΓΝΩΣΤΗ ΕΝΩΣΗ (unknown)			1,56						
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl caprate/ethyl decanoate)		0,24	0,50	3,42	2,02	1,65			0,83
1-4-ΜΕΘΟΞΥΦΑΙΝΥΛ-2-ΠΡΟΠΑΝΟΝΗ (2-Propanone,1(4-methoxyphenyl))			0,27			0,19			
ΔΕΚΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (decanoic acid)		0,76							1,08
cis - ΚΑΡΥΟΦΥΛΛΕΝΙΟ (cis-caryophyllene)						0,12			
cis-α- ΜΠΕΡΓΑΜΟΤΕΝΙΟ (cis-alpha-bergamotene)						0,08			
ΓΕΡΜΑΚΡΕΝΙΟ (germacrene)					0,05				
ΑΓΝΩΣΤΗ ΕΝΩΣΗ (unknown)			5,74			1,12			
ΑΓΝΩΣΤΗ ΕΝΩΣΗ (unknown)			3,08			0,78			
ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 4-ΜΕΘΟΞΥ ΜΑΝΔΕΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (4-methoxy mandelic acid methyl ester)			3,90						
ΔΩΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl laurate/ethyl dodecanoate)		0,14		1,36	0,62	0,70	0,40	0,27	0,07
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZΥΛΑΛΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy)									6,40
ΓΕΡΑΝΙΚΟ ΟΞΥ (geranic acid)									0,47
ΔΕΚΑΤΕΤΡΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ- ΜΥΡΙΣΤΙΚΟΣ (tetradecanoic acid ethyl ester/ethyl myristate)		0,15		0,16	0,11	0,06			
ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl palmitoleinate)				0,05					
ΔΕΚΑΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl palmitate/ethyl cetulate)		0,22	0,02	0,66	0,23	0,12	0,07	0,06	0,07
ΟΚΤΑΔΕΚΑΝΟΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (octadecanoic acid methyl ester)				0,05					
ΙΝΔΟΛ- 3- ΑΙΘΑΝΟΛΗ (1H-indole-3-ethanol)									4,67
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΛΙΝΕΛΑΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (linoleic acid ethyl ester)		0,28		0,30	0,13	0,10			

* Στο μεγαλύτερο ποσοστό του αιθερίου ελαίου του μάραθου κυριαρχούσαν η trans-ανηθόλη και η εστραγκόλη. Στο αιθέριο έλαιο ανευρέθησαν και άλλες ουσίες, σε ίχνη, οι οποίες δεν συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα.

2.8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη των πτητικών συστατικών στα τσίπουρα είναι τα ακόλουθα:

- √ Η **trans-ανηθόλη**, το κύριο συστατικό του αιθέριου ελαίου του μάραθου, ανιχνεύτηκε σε όλα τα τσίπουρα που περιείχαν μάραθο. Ιδιαίτερη εντύπωση προκάλεσε το δείγμα 1 (το εμφιαλωμένο τσίπουρο 40% vol) το οποίο δεν περιείχε μάραθο και στο οποίο η trans-ανηθόλη ανιχνεύτηκε σε ποσοστό 3,54 %. *

*Μια πιθανή εξήγηση που μπορεί να δοθεί είναι το ότι υπάρχουν κατάλοιπα λόγω της παραγωγής και των 2 εμφιαλωμένων τσίπουρων μέσα στον ίδιο αποστακτήρα.

- √ Η **ισοαμυλική αλκοόλη** (3-μέθυλο βουτανόλη) που υπάρχει στο Μοσχάτο Αμβούργου βρέθηκε σε όλα τα τσίπουρα που εξετάστηκαν.
- √ Σύμφωνα με τον Ferreira και τους συνεργάτες του (7) **οι εστέρες που ανήκουν στην ομάδα του οξικού οξέος** και συγκεκριμένα ο οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης, της εξανόλης (hexyl) και της φαινυλαιθανόλης (phenyl-ethyl) είναι ως επί το πλείστον υπεύθυνοι για τα αρώματα φρούτων και λουλουδιών των αποσταγμάτων. Ο οξικός εστέρας της ισοαμυλικής αλκοόλης, στις αναλύσεις που έγιναν, ανιχνεύθηκε μόνο σε τσίπουρα που προέρχονταν από ιδιώτες (homemade) και όχι σε τσίπουρα εμφιαλωμένα. Το άρωμά του σύμφωνα με τη de Souza και τους συνεργάτες της (18), είναι φρουτώδες ενώ, σύμφωνα με το Jackson (9), ανάλογα πάντα και τη συγκέντρωση στην οποία βρίσκεται, είναι παρόμοιο με το άρωμα της μπανάνας.
- √ Η **1-εξανόλη** που ανιχνεύτηκε στο Μοσχάτο Αμβούργου υπήρχε και σε όλα τα τσίπουρα που εξετάστηκαν. Η 1-εξανόλη αν και βρέθηκε στους 4 διαφορετικούς επιδόρπιους οίνους Μοσχάτο Σάμου δε βρέθηκε στο Μοσχάτο Ρόδου. Η 1-εξανόλη βρέθηκε σε κρασιά λευκά –Ασύρτικο Σαντορίνης (2002, 2003 και 2004), Αηδάνι και Βινσάντο λευκό και σε κόκκινα- Μανδηλαριά, Βινσάντο κόκκινο και Μαυροτράγανο.
- √ Ο **2-υδροξυ προπανοϊκός αιθυλεστέρας** (ethyl lactate) που ανιχνεύτηκε στο Μοσχάτο Αμβούργου υπήρχε και σε όλα τα τσίπουρα που εξετάστηκαν. Η ένωση αυτή ανιχνεύθηκε σχεδόν σε όλα τα κρασιά που εξετάστηκαν και

- θεωρείται ότι σταθεροποιεί τη γεύση του αποστάγματος, ιδιαίτερα όταν υπάρχει σε μικρές συγκεντρώσεις (1, 19).
- √ **Ο βουτανοϊκός αιθυλεστέρας** ανιχνεύθηκε σε όλα τα τσίπουρα που εξετάστηκαν σε ποσοστό έως 0,15 % των κύριων πτητικών συστατικών τους. Σύμφωνα με το Silva και τους συνεργάτες του (16), οι εστέρες λιπαρών οξέων μικρής αλυσίδας ατόμων άνθρακα συνεισφέρουν ιδιαίτερα στο φρουτώδες άρωμα. Συγκεκριμένα, ο βουτανοϊκός αιθυλεστέρας δίνει μια *απόχρωση γεύσης μήλου* στο *orizo*, απόσταγμα της Ισπανίας που προέρχεται από τη ζύμωση υπολειμμάτων σταφυλιών (4).
 - √ Οι εστέρες των λιπαρών οξέων συνεισφέρουν στη γεύση των αποσταγμάτων με ένα ευχάριστο φρουτώδες άρωμα ή άρωμα λουλουδιών που είναι ενδεικτικό της ποιότητας του ποτού (16, 10).
 - √ Οι αιθυλεστέρες εξανοϊκός, οκτανοϊκός και δεκανοϊκός παράγονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης και αυξάνουν σε ποσοστό κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Κατά τη διαδικασία της απόσταξης με την αύξηση της θερμοκρασίας απελευθερώνονται ένας σημαντικός αριθμός αυτών των εστέρων, οι οποίοι μετά τη ζύμωση βρίσκονταν στα κύτταρα των ζυμών (16, 3).
 - √ Ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας που ανιχνεύθηκε στο Μοσχάτο Αμβούργου υπήρχε σε όλα τα τσίπουρα που εξετάστηκαν. Σύμφωνα με το Jackson (9) μπορεί να αποτελεί δείκτη για την ποιότητα των κόκκινων κρασιών. Όμως μετά τη μελέτη των πτητικών των ελληνικών οίνων διαπιστώθηκε ότι είναι εστέρας που κατά κύριο λόγο εμφανίζεται σε λευκούς οίνους. Ίσως αποτελεί ένα 1^ο δείκτη διαχωρισμού λευκών και κόκκινων Ελληνικών Οίνων. Σύμφωνα πάντως με τους Bartley & Schwede (2), αποτελεί τον εστέρα με τη μεγαλύτερη αφθονία στα πτητικά των οίνων.
 - √ Το **γερανικό οξύ** που κατά κύριο λόγο χαρακτηρίζει το Μοσχάτο δεν ανήκει στις ουσίες που διέρχονται στα τσίπουρα. Επομένως, αν και χαρακτηρίζει την ποικιλία, πιθανότα δεν ανευρίσκεται στα στέμφυλα.
 - √ Ο βενζοϊκός μεθυλεστέρας που υπάρχει στο Μοσχάτο Αμβούργου ανιχνεύθηκε σε όλα τα τσίπουρα που εξετάστηκαν.
 - √ Ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας που υπάρχει στο Μοσχάτο Αμβούργου υπήρχε σχεδόν σε όλα τα τσίπουρα που εξετάστηκαν. Εξαίρεση αποτελεσε το εμφιαλωμένο τσίπουρο με ποσοστό αλκοόλης 40 %, το οποίο δεν περιείχε

- μάραθο. Όσον αφορά στο προφίλ του εστέρα, φαίνεται να συμμετέχει στα πτητικά σε ποσοστό μεγαλύτερο από 1,2 %.
- √ Ο δεκανοϊκός αιθυλεστέρας που υπήρχε στο Μοσχάτο Αμβούργου ανιχνεύθηκε σχεδόν σε όλα τα τσίπουρα που εξετάστηκαν. Εξάιρεση αποτέλεσαν το τσίπουρο Παπαφίγκος για τις χρονιές 2003 και 2004.
 - √ Ο δεκαεξανοϊκός αιθυλεστέρας που ανιχνεύθηκε στο Μοσχάτο Αμβούργου βρέθηκε σε όλα τα τσίπουρα που εξετάστηκαν. Πρόκειται για έναν εστέρα που ανιχνεύθηκε μόνο στο Μοσχάτο Σάμου -Samos Nectar 1999. Επομένως, δεν ήταν εφικτό να θεωρηθεί ότι χαρακτηρίζει γενικά την ποικιλία Μοσχάτο ή συγκεκριμένα το Μοσχάτο Αμβούργου. Η συγκεκριμένη ένωση καθώς και ο αιθυλεστέρας του λινελαϊκού οξέος αναφέρθηκε στα πτητικά του calvados, αποστάγματος από μηλίτη οίνο της Νορμανδίας (12), καθώς και του cognac (11).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

2.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

2.9.1 ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. APOSTOLOPOULOU, A.A.; FLOUROS, A.I.; DEMERTZIS, P.G. & AKRIDA-DEMERTZI, K. (2005) Differences in concentration of principal volatile constituents in Greek traditional distillates. *Food Control* 16:157-164
2. BARTLEY, J.P. & SCHWEDE, A.M. (1989) Production of volatile compounds in ripening kiwi fruit (*Actinidio chinensis*). *J. Agric. Food Chem.* 37:1023–1025
3. CAUMEIL, M. (1983) Le Cognac. Revue Pour la Science, Edition Française de *Scientific Americain*, France, pp. 48–57
4. DIÉGUEZ, S.C.; de la PEÑA, M.L.G. & GÓMEZ, E.F (2005) Volatile Composition and Sensory Characters of Commercial Galician Orujo Spirits *J. Agric. Food Chem.* 53:6759-6765
5. FERRARI, G.; LABLANQUIE, O.; CANTAGREL, R.; LEDAUPHIN, J.; PAYOT, T.; FOURNIER, N. & GUICHARD E. (2004) Determination of Key Odorant Compounds in Freshly Distilled Cognac Using GC-O, GC-MS, and Sensory Evaluation. *J. Agric. Food Chem.* 52:5670-5676
6. FERREIRA, V.; ORTIÁN, N.; ESCUDERO, A.; PEZ, R.L. & CACHO, J. (2002) Chemical Characterization of the Aroma of Grenache Rose Wines: Aroma Extract Dilution Analysis, Quantitative Determination, and Sensory Reconstitution Studies *J. Agric. Food Chem.* 50: 4048-4054
7. FERREIRA, V.; HERNANDEZ-ORTE, P.; ESCUDERO, A.; LOPEZ, R. & CACHO, J. (1999) Semipreparative reversed-phase liquid chromatographic fractionation of aroma extracts from wine and other alcoholic beverages. *Journal of Chromotography A* 864:77–88
8. FLOUROS, A.I.; APOSTOLOPOULOU, A.A.; DEMERTZIS, P.G. & AKRIDA-DEMERTZI, K. (2003) Note: Influence of the Packaging Material on the Major Volatile Compounds of Tsipouro, A traditional Greek Distillate. *Food Sci. Tech. Int.* 9:371-378
9. JACKSON, S.R. (2000) Wine Science. Principles, Practice, Perception (2nd edition), *Academic Press INC*, San Diego
10. KARAGIANNIS, S. & LANARIDIS, P. (2002) Insoluble grape material present in must affects the overall fermentation aroma of dry white wines made from three grape cultivars cultivated in Greece. *Journal of Food Science* 67:369–374
11. LEDAUPHIN, J.; SAINT-CLAIR, J.-F.; LABLANQUIE, O.; GUICHARD, H.; FOUNIER, N.; GUICHARD, E. & BARILLIER D. (2004) Identification of Trace Volatile Compounds in Freshly Distilled Calvados and Cognac Using Preparative Separations Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry *J. Agric. Food Chem.* 52:5124 -5134
12. LEDAUPHIN, J.; GUICHARD, H.; SAINT-CLAIR, J.-F.; PICOCHÉ, B. & BARILLIER, D. (2003) Chemical and Sensorial Aroma Characterization of Freshly Distilled Calvados. 2. Identification of Volatile Compounds and Key Odorants. *J. Agric. Food Chem.* 51:433-442
13. MOIO, L.; CHAMBELLANT, E.; LESSCHAEVE, I.; ISSANCHOU, S.; SCHLICH, P.; ETIEVANT, X.P. (1995) Production of representative wine extracts for chemical and olfactory analysis. *Ital. J. Food Sci.* 3: 265-278.

14. PICCAGLIA, R. & MAROTTI, M. (2001) Characterization of Some Italian Types of Wild Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) *J. Agric. Food Chem.* **49**: 239-244.
15. PRISER, C.; ETIEVANT, X.P.; NICKLAUS, S.; BRUN, O. (1997) Representative champagne wine extracts for gas chromatography-olfactometry analysis. *J. Agric. Food Chem.* **45**: 3511-3514.
16. SILVA, M.L.; MACEDO, A.C. & MALCATA, F.X. (2000) Review: Steam distilled spirits from fermented grape pomace. *Food Sci. Technol. Int.* **6**:285-300
17. SOUFLEROS, E.H.; MYGDALIA, A.S. & NATSKOULIS, P. (2004) Characterization and safety evaluation of the traditional Greek fruit distillate “Mouro” by flavor compounds and mineral analysis *Food Chemistry* **86**:625-636
18. de SOUZA, M.D.C.A.; VÁSQUEZ, P.; DEL MASTRO, N.L.; ACREE, T.E. & LAVIN, E.H (2006) Characterization of Cachaça and Rum Aroma. *J. Agric. Food Chem.* **54**:485 - 488;
19. VERSINI, G. (1993) Volatile compounds of spirits. In Doneche, B. (Ed.), *Les Acquisitions Récentes en Chromatographie du Vin Cours Européen de Formation Continue; 31 Mars, 1, 2 et 3 Avril 1992; Porto* (pp. 189–213). Paris: Tec & Doc-Lavoisier

2.9.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

20. ΚΟΥΡΑΚΟΥ-ΔΡΑΓΩΝΑ, Σ. (1997) Οινηρές Επιλογές. Εκδόσεις Τροχαλία. Αθήνα.
21. ΠΡΑΤΣΙΝΗΣ, Ν.; ΣΩΤΗΡΑ, Κ.; ΒΑΜΒΑΚΑ, Π. & ΑΘΑΝΑΣΟΠΟΥΛΟΥ, Γ. (2003) Βοτανοθεραπεία- Μεγάλη Εγκυκλοπαίδεια Θεραπευτικών Φυτών. Εκδόσεις Δομική (Dorling Kinderslay)
22. ΣΟΥΦΛΕΡΟΣ Ε.ΗΡ. (1997) *Οίνος και Αποστάγματα- Μέθοδοι ανάλυσης*. Θεσσαλονίκη.

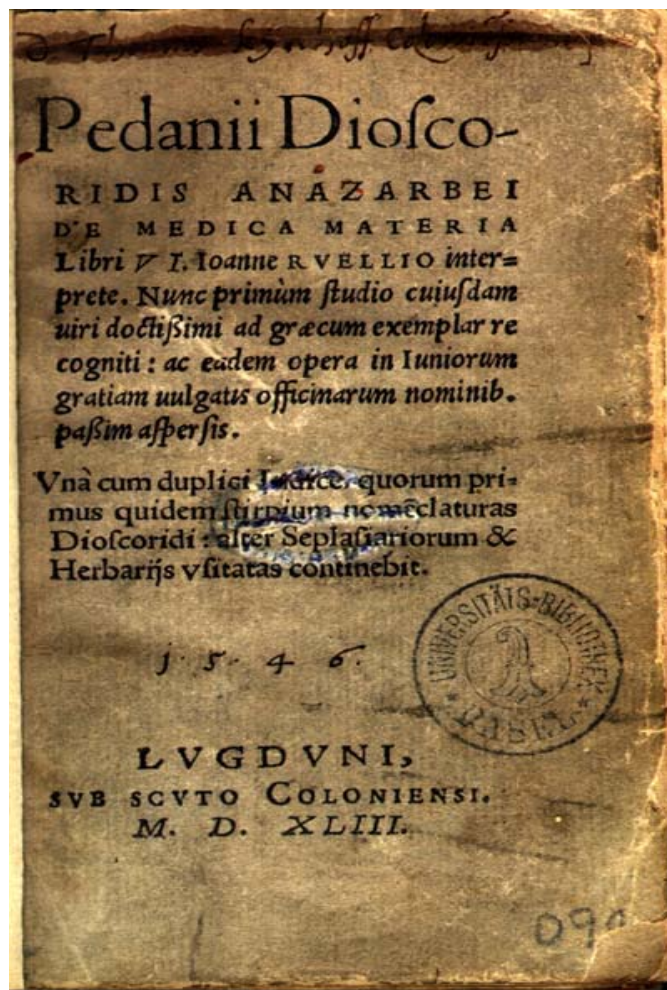
2.9.3 ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ ΤΟΥ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ

23. (<http://portal.kathimerini.gr/Oinoxooos>)
24. (<http://plants.usda.gov/classification.html>)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΦΥΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΔΥΟ ΕΙΔΩΝ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ *Sideritis* spp.



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

3.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η φυτοχημική μελέτη των φυτών *Sideritis euboea* και *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* της οικογένειας *Labiatae* (*Lamiaceae*). Η επιλογή των συγκεκριμένων φυτών έγινε για τους παρακάτω λόγους:

- ◆ Το γένος *Sideritis* περιλαμβάνει φυτά με εξαιρετικό βοτανικό και φυτοχημικό ενδιαφέρον
- ◆ Αν και η φαρμακευτική τους δράση δεν έχει μελετηθεί ικανοποιητικά, είναι γνωστό ότι ο Διοσκορίδης χρησιμοποιούσε τη Σιδηρίτιδα ως θεραπευτικό των πληγών και πιστεύεται ότι είναι ευεργετική για τα αιμοφόρα αγγεία της καρδιάς
- ◆ Τόσο το *Sideritis euboea* όσο και το *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* έχουν μελετηθεί μόνο μερικώς στο παρελθόν
- ◆ Και τα δυο είδη ανήκουν στα ενδημικά φυτά της ελληνικής χλωρίδας.
- ◆ Από τη λαϊκή θεραπευτική στην αρχαιότητα μέχρι και τις μέρες μας, τα αφεψήματα των παραπάνω φυτών συνοδεύουν τη ζωή του γηραιότερου αλλά και του σύγχρονου Έλληνα έναντι διαφόρων προβλημάτων υγείας με κυριότερο όμως το κοινό κρυολόγημα.
- ◆ Το γένος *Sideritis* επίλεχθηκε λόγω της προοπτικής παραγωγής βιολειτουργικού οίνου

3.1.2 ΓΕΝΙΚΑ

Τα αρωματικά φυτά και τα βότανα είχαν μια ιδιαίτερη θέση σε όλους τους αρχαίους λαούς. Πάντα θεωρήθηκαν σαν η έκφραση της γενναιοδωρίας της μητέρας Φύσης καθώς και η έκφραση της ομορφιάς.

Γνωστό σαν *τσάι του βουνού* ή *τσάι ελληνικό*, η Σιδηρίτιδα ή Σιδερίτης κοινώς, με λατινικό όνομα *Sideritis*, λέγεται ότι πήρε το όνομά του από την ικανότητά του να θεραπεύει πληγές από σιδερένια αντικείμενα ή κατ' άλλους από τα δόντια κάλυκα του άνθους του που μοιάζουν με αιχμή λόγχης. Ο Πεδάνιος Διοσκορίδης υπήρξε σημαντικός για την περιγραφή τόσο των βοτανικών χαρακτηριστικών, όσο και των φαρμακευτικών χρήσεων της Σιδηρίτιδας στην αρχαιότητα (αν και ο προγενέστερός του *Mathiolus* αναφέρει τη Σιδηρίτιδα, την ταυτίζει δυστυχώς όμως με το

Lycopus europeaus). Στο έργο του *Περί Ιατρικής Ύλης* (De Materia Medica) του 1^{ου} αιώνα μ.Χ. γίνεται η περιγραφή των Σιδηρίτιδων (72).

Ο Διοσκορίδης συγκεκριμένα, αναφέρει 3 Σιδηρίτιδες με τις παραπάνω φαρμακευτικές ιδιότητες (θεραπεία πληγών από σιδερένια αντικείμενα). Σύμφωνα με τις περιγραφές του η Σιδηρήτιδα είναι πόα με φύλλα πιο επιμήκη από τον *ελελίσφακον* και μικρότερα από της *μέντας*. Οι βλαστοί είναι *ανιόντες*, τετράγωνοι, *σπιθαμιαίοι* (με μήκος μιας παλάμης ή και μεγαλύτεροι) με γεύση ευχάριστη, *ουκ αηδείς*, και καθόλου στυφή. Υπάρχουν σπόνδυλοι περιφερειακά στους βλαστούς και μέσα σ' αυτούς μαύρα σπέρματα. Φύεται σε πετρώδη εδάφη. Τα φύλλα της Σιδηρίτιδας χρησιμοποιούνται ως καταπλάσματα σε τραύματα κι έχουν συγκολλητικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Απόσπασμα από το αρχαίο κείμενο αναφέρει ότι:

...*Δύναμην έχει τα φύλλα καταπλασσόμενα τραυμάτων κολλητικήν και αφλέγμαντον...* (ενώ ολόκληρο το πρωτότυπο επισυνάπτεται στην εισαγωγή του Κεφαλαίου 4). (72)

Κατά ορισμένους ερευνητές, που διαφωνούν με την περιγραφή του Διοσκορίδη, οι σιδηρίτιδες αναφέρονται: η πρώτη στο *Stachys recta* ή *Stachys heraclea*, ή *Στάχυν το Κρητικόν*, η δεύτερη στο γένος *Poterium*, ή *Ποτήριον*, και για την τρίτη δεν υπάρχει ταύτιση απόψεων (έχει αποδοθεί στα γένη *Scrophularia*, *Sanguisorba*, την *Σιδερίτιν πόα*, στο *Γεράνιον το Ροβερτιανόν* κ.α.).

Αν και η φαρμακευτική του δράση δεν έχει μελετηθεί ικανοποιητικά, πιστεύεται ότι ο Διοσκορίδης το χρησιμοποιούσε εκτός από θεραπευτικό των πληγών και ως ευεργετικό για τα αιμοφόρα αγγεία της καρδιάς. Ορισμένα είδη της Σιδηρήτιδας έχουν πολύτιμες φαρμακευτικές και κατά συνέπεια θεραπευτικές ιδιότητες κατά των παθήσεων των τριχοειδών αγγείων και της καρδιάς χάρη στις φλαβονοειδείς ουσίες που εμπεριέχουν (224, 327).

Στη νεοκρατούμενη Κρήτη το θεωρούσαν πανάκεια για τα κρυολογήματα και τις παθήσεις του αναπνευστικού. Το λαϊκό του όνομα είναι *μαλοτήρα* και αναλύεται:

male (αρρώστια) & *tirare* (σύρω). Είναι πολύ διαδεδομένο και δημοφιλές ρόφημα στην Ελλάδα και απαντά σε 14 τοπικά είδη και υποείδη που αναφέρονται στη συνέχεια.

Τα φυτά του γένους *Sideritis* είναι πολυετείς πόες με άνθη έντονα κίτρινα. Αυτοφύονται σε βραχώδη μέρη και σε υψόμετρο πάνω από 1000 μ. Ευδοκίμούν σε ορεινές περιοχές και σε χωράφια ασβεστόχρα, πετρώδη, μέτριας γονιμότητας, ξηρικά. Πολλαπλασιάζονται με σπόρο που σπέρνεται σε σπορείο και με παραφυάδες. Η μεταφύτευση γίνεται το φθινόπωρο ή την άνοιξη σε αποστάσεις 40-50 επί 50-60 εκ. Ανθίζει τους μήνες Ιούλιο, Αύγουστο. Το υπέργειο τμήμα συλλέγεται σε πλήρη άνθηση. Είναι φυτά αρωματικά, φαρμακευτικά και μελισσοτροφικά.

Το αφέψημα των φυτών του γένους *Sideritis* χρησιμοποιείται συχνά σαν ποτό θερμαντικό και αρωματικό. Για την παρασκευή του οι ταξιανθίες του φυτού υποβάλλονται σε βρασμό για 3-10 λεπτά, το διάλυμα διηθείται και προστίθεται ή όχι μικρή ποσότητα γλυκαντικής ουσίας (μέλι, ζάχαρη κ.α.) ή/ και γάλα. Το αφέψημα όμως, φημίζεται για τις θεραπευτικές του ιδιότητες. Είναι αρωματικό, υπόπικρο και χρησιμοποιείται ως *ευρυστόμαχον*, για την δυσπεψία, *τονωτικόν* και *εφιδρωτικόν*. Είναι καταπραϋντικό κι επειδή δεν ερεθίζει το νευρικό σύστημα πλεονεκτεί έναντι του κοινού τσαγιού, διότι δεν προκαλεί αϋπνία. Εξωτερικά γίνεται χρήση του αφεψήματος της δρόγης για πλύση πληγών και στοματικών ελκών. Αξίζει να αναφερθεί ότι από τους μοναχούς του Αγίου Όρους θεωρούνταν πανάκεια και το χρησιμοποιούσαν έναντι κάθε νόσου ακόμη και για παθήσεις του αιματοποιητικού συστήματος (αναιμία), ενώ στην ξένη βιβλιογραφία αναφέρεται ως *αντιπυρετικόν επί κρυολογημάτων*, *τονωτικόν ανθυστερικόν*, και *διουρητικόν* (126, 334).

Μια άλλη χρήση των ειδών του γένους *Sideritis* είναι σαν πρόσθετο - ενισχυτικό γεύσης και συντηρητικό στο ελαιόλαδο. Λόγω των φλαβονοειδών που βρέθηκαν στα είδη *Sideritis* (και ιδιαίτερα στον *S. euboica*) και γνωρίζοντας τη συσχέτιση μεταξύ φλαβονοειδών και αντιοξειδωτικής δράσης, είναι πιθανό το φυτό *Sideritis* να μπορεί να αξιοποιηθεί σαν πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών σε τρόφιμα γεγονός με ιδιαίτερα οικονομικά οφέλη κυρίως για την Ελλάδα (287).

Επιπρόσθετα, τα διάφορα είδη του τσαγιού του βουνού εδώ και χρόνια χρησιμοποιούνται στην παραδοσιακή ιατρική για την αντιμικροβιακή, αντιφλεγμονώδη, αντιοξειδωτική, αντιρευματική, πεπτική- χωνευτική δράση τους (283).

Το γένος *Sideritis* όπως στην Ελλάδα, αντίστοιχα και σε αρκετές περιοχές της Τουρκίας, χρησιμοποιείται σαν ενισχυτικό γεύσης καθώς και για ιατρικούς σκοπούς. Εγχύματα από τα εναέρια τμήματά του χρησιμοποιούνται σαν τονωτικά, ανακουφιστικά κατά των εντερικών παθήσεων, ως αντιφλεγμονώδεις παράγοντες, αντισπασμωδικά, διουρητικά και πεπτικά, και στη θεραπεία των κρυολογημάτων (76).

3.2 ΔΡΟΓΟΒΟΤΑΝΙΚΗ

3.2.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ *Sideritis euboica*

Το φυτό *Sideritis euboica* το οποίο αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας, είναι δικοτυλήδονο και ανήκει στην τάξη των *Lamiales* και την οικογένεια *Labiatae (Lamiaceae)*. Ακολουθώντας, δίνεται η συστηματική του κατάταξη η οποία, όπως και για όλους τους φυτικούς οργανισμούς, στηρίζεται στα ανατομικά του χαρακτηριστικά, αλλά και στη χημική του σύσταση, τα οποία καθορίζονται από το γενετικό του κώδικα (323, 197, 194, 290, 338, 339).

Βασίλειο (*Regnum*): ***Plantae***

Υποβασίλειο (*Subregnum*): ***Tracheobionta***

Υπεράθροισμα (*Superdivisio*): ***Spermatophyta***

Άθροισμα (*Divisio*): ***Magnoliophyta***

Υποάθροισμα (*Subdivisio*): ***Magnoliophytina***

Κλάση (*Classis*): ***Magnoliopsida***

Υποκλάση (*Subclassis*): ***Asteridae***

Υπερτάξη (*Superordo*): ***Lamianae***

Τάξη (*Ordo*): ***Lamiales***

Οικογένεια (*Familia*): ***Labiatae (Lamiaceae)***

Γένος (*Genus*): ***Sideritis***

Είδος (*Species*): ***Sideritis euboica***

3.2.2 ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*

Το φυτό *Sideritis clandestina* (Bory & Chaub.) Hayek subsp. *clandestina* (συνώνυμα *Sideritis theezans* Boiss. & Heldr., *Phlomis clandestina* Bory & Chaub.) ή το τσάι του Ταΰγετου και του Μαλεβού (Πάρνωνα) το οποίο αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας, είναι δικοτυλήδοно και ανήκει στην τάξη των *Lamiales* και την οικογένεια *Labiatae* (*Lamiaceae*). Ακολουθως, δίνεται η συστηματική του κατάταξη η οποία, όπως και για όλους τους φυτικούς οργανισμούς, στηρίζεται στα ανατομικά του χαρακτηριστικά, αλλά και στη χημική του σύσταση, τα οποία καθορίζονται από το γενετικό του κώδικα (323, 197, 194, 290, 338, 339).

Βασίλειο (*Regnum*): ***Plantae***

Υποβασίλειο (*Subregnum*): ***Tracheobionta***

Υπεράθροισμα (*Superdivisio*): ***Spermatophyta***

Άθροισμα (*Divisio*): ***Magnoliophyta***

Υποάθροισμα (*Subdivisio*): ***Magnoliophytina***

Κλάση (*Classis*): ***Magnoliopsida***

Υποκλάση (*Subclassis*): ***Asteridae***

Υπερτάξη (*Superordo*): ***Lamianae***

Τάξη (*Ordo*): ***Lamiales***

Οικογένεια (*Familia*): ***Labiatae (Lamiaceae)***

Γένος (*Genus*): ***Sideritis***

Είδος (*Species*): ***S. clandestina***

Υποείδος (*Subspecies*): ***S. clandestina* subsp. *clandestina***

3.2.3 ΓΕΝΙΚΑ ΒΟΤΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ *Labiatae* ΚΑΙ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ *Sideritis*

Η Σιδηρίτιδα ή ο Σιδηρίτης (αγγλικά ironwort, **iron**=σίδηρος **wort**=βότανο, γαλλικά crapaudine) είναι δικοτυλήδονο φυτό της οικογένειας των Χειλανθών ή Χειλοστεφάνων ή Λαμπιατών ή Λαμιιδών (*Labiatae* ή *Lamiaceae*) και ανήκει στο γένος *Sideritis*. Το γένος αριθμεί 120 περίπου είδη που ευδοκούν σε θερμά και ξηρά κλίματα του Βορείου ημισφαιρίου και κυρίως των παραμεσογειακών χωρών (χώρες της παραμεσογείου, τα Κανάρια νησιά και τη βόρεια Ασία), και φύεται σε εδάφη βραχώδη και ασβεστολιθικά, σε ύψος που κυμαίνεται από 500 έως και 2000 μέτρα.

Η οικογένεια περιλαμβάνει μονοετείς ή πολυετείς πόες, θαμνώδεις ή ημιθαμνώδεις, φρύγανα, καμιά φορά θάμνους και σπανιότερα δέντρα ή αναρριχόμενα. Τα φυτά αυτά έχουν αδενώδεις τρίχες στα φύλλα και στους βλαστούς. Οι τρίχες αυτές εκκρίνουν αιθέρια έλαια. Οι βλαστοί των φυτών είναι ποώδεις, προς τη βάση τους αποξυλωμένοι, τετράγωνοι (εκτός από τα φυτά που έρπουν) και φέρουν φύλλα αντίθετα, σταυρωτά ή κατά σπονδύλους, συνήθως απλά χωρίς παράφυλλα.

Τα άνθη φέρονται μεμονωμένα ή πολλά μαζί στις μασχάλες των φύλλων (συνήθως κατά διχασιά) ή επάκρια (κατά βότρες ή στάχεις). Τα άνθη είναι ερμαφρόδιτα, σπάνια δίκλινα, ζυγόμορφα, σπάνια ακτινόμορφα, με βράκτια ή χωρίς βράκτια. Ο κάλυκας είναι κωδωνοειδής ή σωληνοειδής και αποτελείται από 5, σπάνια 4-12 οδόντες ή είναι δίχειλος. Η στεφάνη είναι δίχειλη (σπάνια μονόχειλη ή ακτινόμορφη), σωληνοειδής, συμπέταλη, αποτελούμενη από 5 λοβούς. Οι στήμονες είναι 2-4 βραχείς περιβάλλονται από το σωλήνα της στεφάνης και είναι διδύναμοι, δηλ. σχηματίζουν δυο ανισοϋπή ζεύγη. Οι ανώτεροι έχουν 2 γυρεοσάκκους και οι κατώτεροι ατροφικούς ή δύσμορφους ανθήρες. Επίσης, συχνά παρατηρούνται στημονώδη στα άνθη.

Η ωοθήκη είναι επιφυής, σύγκαρπη, τετράλοβη, αποτελούμενη από 2 καρπόφυλλα τα οποία σχηματίζουν 4 χώρους. Σε κάθε χώρο περιέχεται μια ανάτροπη σπερματοβλάστη. Ο στύλος είναι απλός και καταλήγει σε 1 δισχιδές στίγμα. Είναι έγκλειστος, με τον άνω λοβό κυλινδρικό και τον κάτω πεπλατυσμένο και να περιβάλλει τη βάση του άνω.

Συχνά στα άνθη της οικογένειας αυτής παρατηρείται ένας υπόγυνος νεκταριοφόρος δίσκος. Ο καρπός είναι σχιζοκάρπιο και αποτελείται από 4 μονόσπερμα κάρυα με στρογγυλή κορυφή.

Τα φύλλα τους είναι ακέραια ή οδοντωτά και ισχυρά νευρώδη, ενώ τα άνθη τους είναι λευκά ή κίτρινα ή ποικίλου χρώματος, (μικρά, τοποθετημένα σε σπονδύλους απομακρυσμένους ή κοντά σε άλλους και στερούνται βρακτίων φύλλων. Οι θήκες των ανθέρων των δυο ανωτέρων στημόνων είναι σε απόσταση κι έχουν τους λοβούς τους τον ένα απέναντι από τον άλλο. Τα καρπίδια είναι στρογγυλεμένα. Η στεφάνη είναι λευκή ή κίτρινη ή ερυθρά. Τα άνθη όχι σπάνια τοποθετημένα κατά στάχεις (332, 334, 325).

Τα είδη του *Sideritis* της ελληνικής χλωρίδας είναι 14 και διακρίνονται ως εξής:

- ***Sideritis euboea*** Heldr. (συνώνυμα *Sideritis syriaca* L. var. *condensata* Boiss. & Heldr.) ή το τσάι από το Δέλφι της Εύβοιας και το Ξηροβούνι.
- ***Sideritis clandestina*** (Bory & Chaub.) Hayek **subsp. *clandestina*** (συνώνυμα *Sideritis theezans* Boiss. & Heldr., *Phlomis clandestina* Bory & Chaub.) ή το τσάι του Ταΰγετου και του Μαλεβού (Πάρνωνα).
- *Sideritis clandestina* (Bory & Chaub.) Hayek subsp. *peloponnesiaca* (Boiss. & Heldr.) Baden (συνώνυμο *Sideritis peloponnesiaca* Boiss. & Heldr.) ή το τσάι της Πελοποννήσου.
- *Sideritis perfoliata* L. subsp. *perfoliata* (συνώνυμα *Sideritis glandulifera* Post).
- *Sideritis perfoliata* L. subsp. *athoa* (Papanic. & Kokkini) Baden (συνώνυμα *Sideritis athoa* Papanic. & Kokkini, *Sideritis perfoliata* L. var. *lanata* Turrill) ή τσάι του Αγίου Όρους και των νησιών του Αιγαίου (Σαμοθράκη).
- *Sideritis scardica* Griseb. (συνώνυμο *S. florida* Boiss. & Heldr.) Γνωστή και ως *Σιδερίτις η πολυανθής*.
- *Sideritis sipylea* Boiss.
- *Sideritis syriaca* L. subsp. *syriaca* (συνώνυμο *Sideritis cretica* Boiss.) ή το τσάι της Κρήτης (μαλοτήρα ή μαλοθήρα).
- *Sideritis raeseri* Boiss. & Heldr. subsp. *attica* (Heldr.) Papanic & Kokkini (συνώνυμο *Sideritis attica*)
- *Sideritis raeseri* Boiss. & Heldr. subsp. *raeseri* ή τσάι του Βελουχιού και του Παρνασσού.

- *Sideritis montana* L. *remota* (D' Urv.) Heywood.
- *Sideritis montana* L. *montana*.
- *Sideritis romana* L. subsp. *romana*.
- *Sideritis romana* L. subsp. *purpurea* (Talbot ex Benth). Γνωστή και ως
Σιδερίτις η πορφυρά.

(271, 290, 334, 328, 339).

3.2.4 ΒΟΤΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ *Sideritis euboica*

Ο *Sideritis euboica* Heldr. ή *Σιδερίτις η ευβοϊκή* περιγράφηκε σαν νέο είδος από τον Heldreich. Είναι πολυετής πόα 30-80 εκατοστά, με βλαστό πυκνά χνουδωτό, απλό ή διακλαδισμένο, ανιόντα ή όρθιο.

Τα στελέχη είναι από 15-35 εκατοστά, ελάχιστα διακλαδισμένα, λευκωπά - χνουδωτά. Τα φύλλα της βάσης είναι σπαθουλωτά, με μίσχο 10-20 χιλιοστά, λογχοειδή 20-50 X 10-15 χιλιοστά, επιμήκη έως αντωοειδή με πλατιά βάση, λευκωπά- χνουδωτά, ακέραια ή οδοντωτά, αμβλύκορφα, που στενεύουν προς τη βάση. Τα βράκτια φύλλα είναι ισομήκη με τους σπονδύλους. Τα φύλλα του στελέχους είναι σχεδόν επιφυή, 8-15 X 4-10 χιλιοστά, ελλειπτικά έως ωοειδή, σφηνοειδή στη βάση.

Οι ταξιανθίες είναι ακραίες σε σπονδύλους, 3-9 εκατοστά, ενώ οι χαμηλότεροι σπόνδυλοι είναι μερικές φορές απομακρυσμένοι. Τα μεσαία βράκτια έχουν διαστάσεις 7-12 X 7-12 χιλιοστά, πλατιά ωοειδή, αιχμηρά, χνουδωτά, σπανίως με αδενώδεις τρίχες. Ο κάλυκας είναι διαστάσεων 7-9 χιλιοστών, χνοώδης, με οδόντες 2.5-3.5 χιλιοστών. Η στεφάνη του άνθους είναι 9-10 χιλιοστά, ομοιόμορφα ελαφρά κίτρινη και τα άνθη βρίσκονται κατά μήκος κυλινδρικού στάχους.

Αναπτύσσεται σε ξηρές πετρώδεις ασβεστολιθικές πλαγιές, στα 600-1740 μέτρα. Η άνθησή του λαμβάνει χώρα το πρώτο δεκαπενθήμερο του Ιουλίου. Είναι ενδημικό της Εύβοιας και απαντάται στα όρη Όχη, Ξηροβούνι και Δίρφη (271, 290, 334, 328).

Η συλλογή του συγκεκριμένου φυτικού υλικού έγινε στη Δίρφη τον Ιούλιο του 2002.



Εικόνα 3.1 *Sideritis euhoa*

3.2.5 ΒΟΤΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*

Ο *Sideritis clandestina* (Bory & Chaub.) Hayek subsp. *clandestina* ή το τσάι του Ταύγετου και του Μαλεβού, ή *Σιδερίτις η τειΐσμος*, περιγράφηκε σαν νέο είδος από τον Boissier το 1844 και τα συνώνυμά του είναι *Sideritis theezans* Boiss. & Heldr., *Phlomis clandestina* Bory & Chaub.).

Είναι πολυετής πόα, 20-50 εκατοστά, με βλαστό αποξυλωμένο στη βάση, ανερχόμενο ή όρθιο, απλό ή διακλαδισμένο προς τα πάνω και πυκνά γκριζωπά χνουδωτό.

Τα φύλλα της βάσης είναι 20-25 X 6-20 χιλιοστά, ελλειπτικά έως και αντιλογοχειδή, γκριζωπά ή κιτρινωπά –χνουδωτά, ακέραια ή ελαφρά οδοντωτά. Τα φύλλα του στελέχους είναι σχεδόν άμισχα, 40-60 X 9-16 χιλιοστά, επιμήκη-ελλειπτικά, στενεύουν προς τη βάση ή είναι αποστρογγυλεμένα, ακέραια ή οδοντωτά. Οι σπόνδυλοι συναθροίζονται σε μια σταχυόμορφη ταξιανθία, ή είναι μερικές φορές απομακρυσμένοι. Τα μεσαία βράκτια έχουν διαστάσεις 11-30 X 6-20 χιλιοστά, είναι μεγαλύτερου μήκους από τα άνθη, ωοειδή- καρδιάσχημα, απότομα αιχμηρά, χνουδωτά, σπανίως αδενώδη.

Ο κάλυκας είναι διαστάσεων 8-11 χιλιοστών, χνοώδης, με οδόντες 3-4 χιλιοστών. Η στεφάνη του άνθους είναι 12-14 χιλιοστά, κίτρινη, *στο άνω χείλος φέρει συνήθως 2 καστανές ρίγες*.

Εξαπλώνεται σε βραχώδεις, αλπικές και υποαλπικές θέσεις των βουνών της Πελοποννήσου. Είναι γνωστό και σαν τσάι του Μαλεβού (Πάρνωνα) και *τσάι του βουνού*.

Είναι ενδημικό της Πελοποννήσου, και αναγνωρίζονται δυο υποείδη τα subsp. *clandestina* και subsp. *peloponnesiaca*. Έτσι, εάν:

- οι σπόνδυλοι συναθροίζονται για να σχηματίσουν ταξιανθία κι έχουν μεσαία βράκτια 16-30 X 10-20 χιλιοστά, τότε αναφερόμαστε στο *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*
- οι σπόνδυλοι είναι όλοι απομακρυσμένοι, οι ανώτεροι σπάνια συναθροίζονται, έχουν μεσαία βράκτια 10-20 X 10-17 χιλιοστά, τότε αναφερόμαστε στο *Sideritis clandestina* subsp. *peloponnesiaca*.

Το υποείδος *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* έχει τρίχωμα γκριζωπό. Οι σπόνδυλοι συναθροίζονται και σχηματίζουν σταχυόμορφη ταξιανθία, ή περιστασιακά είναι απομακρυσμένοι. Τα μεσαία βράκτια είναι 16-30 X 10-20 χιλιοστά, απότομα αιχμηρά, 1-3 φορές μεγαλύτερου μήκους από τα άνθη.

Αναπτύσσεται σε ξηρές, πετρώδεις, ασβεστολιθικές πλαγιές, στα 1200-1300 μέτρα. Η άνθησή του λαμβάνει χώρα στα μέσα του Ιουλίου. Είναι ενδημικό της Πελοποννήσου και απαντάται στο όρος Ταΰγετος, στην περιοχή Νεραΐδοβούνα, και στον Πάρνωνα, στις περιοχές Γαϊδανόραχη και Μεγάλη Τούρλα.

Πρόκειται για ευδιάκριτο και ομοιογενές υποείδος. Ο χρωμοσωματικός του αριθμός είναι: $2n=32$ (271, 290, 334, 328).

Η συλλογή του συγκεκριμένου φυτικού υλικού έγινε στον Πάρνωνα τον Ιούλιο του 2003 και στην Ανατολική Πλαγιά Γαϊτανόραχης, τον Ιούλιο 2004.



Εικόνα 3.2. *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*

3.3 ΔΡΟΓΟΧΗΜΕΙΑ

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι κυριότερες κατηγορίες χημικών μορίων που έχουν απομονωθεί από διάφορα είδη *Sideritis* και παρατίθενται χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών.

Το γένος *Sideritis* περιλαμβάνει περισσότερα από 150 είδη κατανεμημένα στην Μεσογειακή ζώνη από τον Καύκασο και μέχρι τα Κανάρια νησιά.

Αναφέρεται ότι περιέχει τερπενοειδή (ανάμεσα στα οποία ιριδοειδή και καουράνια), φαινολικά παράγωγα (φλαβονοειδή, φαινολικά οξέα, φαινυλαιθανοϊδικούς γλυκοσίδες), λιπαρά οξέα κ.ά. (106, 287).

3.3.1 ΤΕΡΠΕΝΟΕΙΔΗ

Τα τερπενοειδή αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία χημικών ουσιών, η οποία περιλαμβάνει τα μονοτερπένια (10C), σεσκιτερπένια (15C), διτερπένια (20C), σεστερτερπένια (25C), τριτερπένια (30C) και καρτενοειδή (40C).

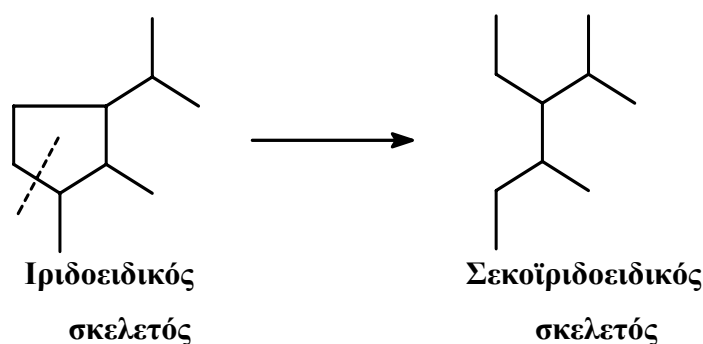
Βιοσυνθετικά προέρχονται από το μεβαλονικό οξύ, το οποίο σχηματίζεται αρχικά από ακετοακέτυλο CoA και ακέτυλο CoA, με ενδιάμεσο προϊόν το β-υδρόξυ-μέθυλο-γλουταρικό CoA. Στη συνέχεια, το μεβαλονικό οξύ μετατρέπεται σταδιακά σε πυροφωσφορικό ισοπεντενύλιο, το οποίο αποτελεί και την *in vivo* πρόδρομη ουσία των τερπενοειδών. Αυτό δίνει εντέλει το πυροφωσφορικό γερανύλιο από όπου προέρχονται τα μονοτερπένια και το πυροφωσφορικό φαρνεσύλιο, από όπου προέρχονται όλα τα υπόλοιπα (330).

Στα τερπενοειδή που ενδιαφέρουν την οικογένεια *Lamiaceae*, και ειδικότερα το γένος *Sideritis* ανήκουν τα ιριδοειδή και οι γλυκοσίδες τους (μονοτερπένια) και τα καουράνια.

3.3.1.1 ΙΡΙΔΟΕΙΔΗ

3.3.1.1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα ιριδοειδή ανήκουν στα μονοτερπένια και αντιπροσωπεύουν μία μεγάλη και συνεχώς διευρυνόμενη ομάδα. Χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός κυκλοπέντανο-(c)-πυρανικού δακτυλίου, έχουν στο μόριό τους δέκα άτομα άνθρακα, διπλό δεσμό μεταξύ του C₃ και C₄ και γλυκοσιδική ομάδα στη θέση C₁. Τα προϊόντα που προκύπτουν μετά από διάνοιξη του κυκλοπέντανικού δακτυλίου, είναι γνωστά ως σεκοϊριδοειδή, βιογενετικά συγγενείς ενώσεις με τα ιριδοειδή και υπό μία ευρύτερη έννοια περιλαμβάνονται στα ιριδοειδικά παράγωγα (324).

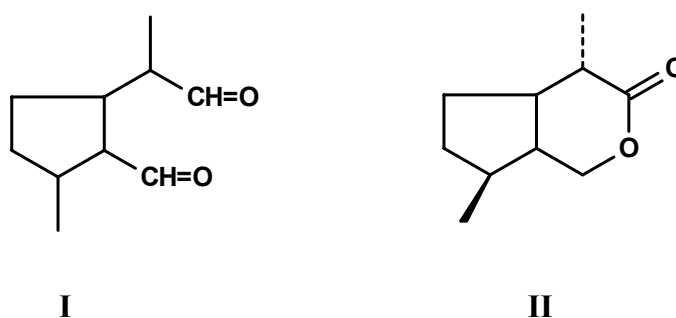


Σχήμα 3.1. Σχηματισμός σεκοϊριδοειδών

Το όνομα ιριδοειδές, το οποίο είναι γενικά αποδεκτό από όλους, προέρχεται από τα ονόματα των ουσιών ιριδομυρμηκίνη, ιριδολακτόνη και ιριδοδιάλη που προέρχονται από μερικά είδη του γένους *Iridomyrmex* (γένος μυρμηγκιών της Αυστραλίας) και αποτελούν συστατικά διαφόρων αμυντικών εκκρίσεων (248).

Τα ιριδοειδή έχουν αναφερθεί και ως παράγωγα της αουκουμπίνης, ως μελαμπυροσίδες και ως ψευδοϊνδικάνια επειδή μερικά αναπτύσσουν μία μπλε χρώση μετά από υδρόλυση. Επειδή τα περισσότερα είναι πικρά είχαν ονομασθεί και *αμαροειδή*.

Εκτός από μερικά προϊόντα τα οποία παράγονται από έντομα, όλα τα ιριδοειδή αποτελούν συστατικά δικοτυλήδων φυτών, και απαντώνται συνήθως με τη μορφή γλυκοσιδών.



Σχήμα 3.2. Ιριδοδιάλη (I) και ιριδομυρμηκίνη (II)

Μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις η παρουσία ιριδοειδών έχει χρησιμοποιηθεί για τη στήριξη μίας συγκεκριμένης βοτανικής κατάταξης (157).

Σε αντίθεση με τους φαινυλαιθανοϊδικούς γλυκοσίδες, η μελέτη της τάξης των ιριδοειδών χρονολογείται από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, όταν απομονώθηκε ο ασπερουλοσίδης (263) ακολουθούμενος από τον γεντιοπικροσίδη (177). Όμως ο καθορισμός των δομών μερικών ιριδολακτονών, όπως η ιριδομυρμηκίνη, ή η ισοίριδομυρμηκίνη και η νεπεταλακτόνη (29), και του ιριδοειδούς πλουμιερίδη (125) επιτεύχθηκε πολύ αργότερα. Την ίδια εποχή καθορίστηκαν επίσης οι δομές των ουσιών ιριδοδιάλη (54), βερμπενάλίνη (46) και γενιπίνη (73).

Η ανακάλυψη βελτιωμένων τεχνικών απομόνωσης και αναλυτικών μεθόδων επέτρεψε την ταυτοποίηση προϊόντων που είχαν απομονωθεί παλαιότερα, όπως επίσης και μεγάλου αριθμού νεοανακαλυφθέντων μορίων.

Το 1971 δημοσιεύτηκε μία εργασία στην οποία περιλαμβάνονταν η βιοσύνθεση, η κατάταξη και οι ιδιότητες των ιριδοειδών που είχαν απομονωθεί μέχρι την χρονική εκείνη περίοδο (235). Το 1978 έγινε για πρώτη φορά αναφορά στα σεκοϊριδοειδή (268). Έχουν απομονωθεί από φυτικά είδη διαφόρων οικογενειών (Meliaceae, Ericaceae, Scrophullariaceae, Araliaceae, Aucubaceae, Valerianaceae, Caprifoliaceae, Dipsacaceae, Oleaceae, Loganiaceae, Rubiaceae, Gentianaceae, Verbenaceae, Myoporaceae, **Lamiaceae**, Plantaginaceae, Pedaliaceae, Martyniaceae, Acanthaceae κ.ά.) και μολονότι δεν έχουν εξειδίκευση προς κάποια φυτικά όργανα (έχουν απομονωθεί από ρίζες, φύλλα, φλοιούς και άλλα υπέργεια μέρη), απαντώνται πιο συχνά στα υπόγεια μέρη των φυτικών οργανισμών.

3.3.1.1.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Τα ιριδοειδή όπως προαναφέρθηκε διακρίνονται σε *γνήσια ιριδοειδή* και *σεκοϊριδοειδή*. Αν και τα περισσότερα από τα τελευταία απομονωθέντα ιριδοειδή βρίσκονται υπό τη μορφή γλυκοσιδών, υπάρχουν πολλά μη γλυκοσιδικά παράγωγα τα οποία είναι αλδεΐδες, αλκοόλες, λακτόνες, όπως επίσης και αλκαλοειδικά παράγωγα. Αντίθετα, σχεδόν όλα τα *σεκοϊριδοειδή* είναι γλυκοσιδικά. Μερικά από αυτά είναι αλκαλοειδικοί γλυκοσίδες που σχηματίζονται από τη σύζευξη του γλυκοσιδικού τμήματος με μία ομάδα τρυπταμίνης ή φαίνυλαιθυλαμίνης, οι οποίες προέρχονται από την τρυπτοφάνη ή τη φαίνυλαλανίνη, αντίστοιχα.

Οι κυριότερες δομικές κατηγορίες των *γνήσιων ιριδοειδών* είναι:

- **Αλδεΐδες, αλκοόλες, λακτόνες** και άλλα παράγωγα τα οποία φέρουν ένα μη τροποποιημένο μέθυλ-κυκλοπεντανικό δακτύλιο: Ως παραδείγματα αναφέρουμε την ιριδοδιόλη, την ισοϊριδομυρμεκίνη, την νεπεταλακτόνη και την ιριδοδιάλη.
- **Αλκαλοειδή:** Η ακτινιδίνη και η σκυτανθίνη αποτελούν δύο από τα παραδείγματα της κατηγορίας αυτής.
- **Ιριδοειδικοί γλυκοσίδες και ιριδοειδικά άγλυκα:** Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα του βασικού σκελετού τους, οι γλυκοσίδες διακρίνονται στις ακόλουθες υποκατηγορίες:
 - ◆ **Παράγωγα με βασικό σκελετό οκτώ ατόμων άνθρακα**, από τα οποία λείπουν τα άτομα άνθρακα των θέσεων 10 και 11 (όπως θα δούμε στη συνέχεια). Ως παράδειγμα αναφέρουμε τον ουνεντοσίδη.
 - ◆ **Παράγωγα με βασικό σκελετό εννέα ατόμων άνθρακα**, από τα οποία άλλα φέρουν το ένατο άτομο άνθρακα στη θέση 4 (π.χ Στρικτοσίδης) και άλλα στη θέση 8 (π.χ. Λιναρίδης).
 - ◆ **Παράγωγα με βασικό σκελετό δέκα ατόμων άνθρακα**, τα οποία φέρουν μέθυλ-, υδρόξυμέθυλ-, καρβόξυ-, καρβομεθόξυ- και φόρμυλ- ομάδες στις θέσεις 4 και 8. Ως παράδειγμα αναφέρουμε τον δεκαπεταλοσίδη.

Υπάρχουν όμως και μη γλυκοσιδικά προϊόντα, τα οποία διαφέρουν από τις λακτόνες και τις αλκοόλες που προαναφέραμε, και φαίνεται ότι προκύπτουν από την απογλυκοσιδίωση των αντίστοιχων γλυκοσιδών (π.χ. η γενιπίνη προέρχεται από τον γενιποσίδη). Τα παράγωγα αυτά έχουν ταξινομηθεί στις ακόλουθες υποκατηγορίες:

- ◆ **Μη γλυκοσιδικά ιριδοειδή ποικίλης δομής**, όπου υπάγεται και το γενιπικό οξύ.
- ◆ **Μη γλυκοσιδικά ιριδοειδή της ομάδας της πλουμερίας** (π.χ. πλουμερικήνη).
- ◆ **Μη γλυκοσιδικά ιριδοειδή της ομάδας της βαλεριανής** (π.χ. βαλτράτη).

Τα *σεκοϊριδοειδικά παράγωγα* διακρίνονται στις κατηγορίες:

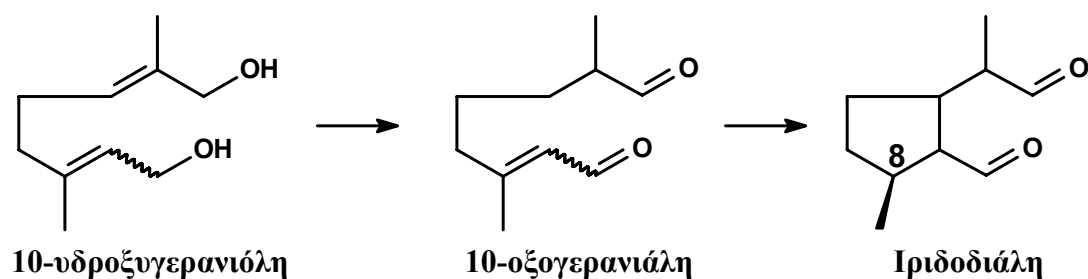
- **Απλοί σεκοϊριδοειδικοί γλυκοσίδες**, οι οποίοι διακρίνονται σε αυτούς που φέρουν μία βινυλική ομάδα στη θέση 9 (π.χ. γεντιοπικροσίδης) και σε αυτούς που φέρουν μία αιθυλίδενο- ή υδρόξυαιθυλίδενο- ομάδα στη θέση 9 και μία καρβόξυ- ομάδα στη θέση 7 (π.χ. ολεοσίδης).
- **Αλκαλοϊδικοί γλυκοσίδες**, οι οποίοι προκύπτουν από τη συμπύκνωση της σεκολογανίνης με τη τρυπταμίνη, την τρυπτοφάνη ή την φαίνυλαιθυλαμίνη (π.χ. ιπεκοσίδης).
- **Γλυκοσίδες που καταλήγουν σε τερπενική ομάδα** (π.χ. Φολιαμενθίνη).
- **Γλυκοσίδες με υποκαταστάτη κάποια φαινολική ομάδα** (π.χ. Ολευρωπεΐνη).
- **Γλυκοσιδικά διμερή σεκοϊριδοειδών και ιριδοειδών** (π.χ. Συλβεστροσίδης III).

3.3.1.1.3 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ

Τα ιριδοειδή εκτός από το φαρμακολογικό τους ενδιαφέρον παρουσιάζουν και βιοσυνθετικό ενδιαφέρον επειδή γενικά θεωρούνται πρόδρομοι των αλκαλοειδών. Ο λογανοσίδης θεωρείται πρόδρομη ουσία των ινδολομονοτερπενικών αλκαλοειδών και των αλκαλοειδών της ισοκινολίνης.

Σε γενικές γραμμές η βιοσύνθεση των ιριδοειδών περιλαμβάνει δύο ενότητες, οι οποίες αναλύονται ακολούθως:

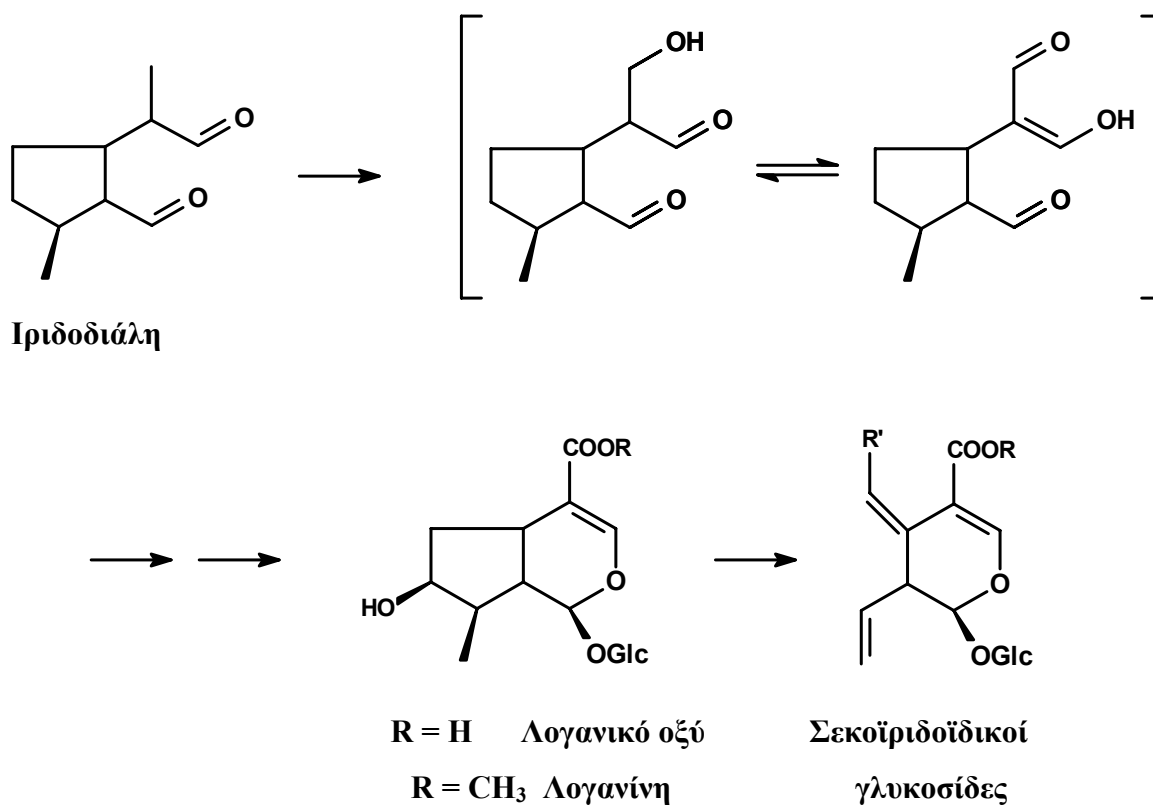
- **Τερπενοϊδική προέλευση:** Από το δεύτερο μισό της δεκαετίας του '60 είχε δειχθεί η τερπενοϊδική προέλευση μίας σειράς ιριδοειδικών παραγώγων, μεταξύ των οποίων ο πλουμερίδης (318), το λογανικό οξύ (65), ο σβεροσίδης και ο γεντιοπικροσίδης (64, 66, 151). Στην προσπάθεια να εξηγηθεί πως από ένα μη κυκλικό μονοτερπένιο προκύπτει ο μεθυλ-κυκλοπεντανικός σκελετός (σκελετός ιριδανίου), προτάθηκε το ότι η ιριδοδιάλη θα μπορούσε να σχηματίζεται βιογενετικά μέσω μίας συμπύκνωσης τύπου Michael της 10-οξογερανιάλης (254, 60).



Σχήμα 3.3. Σχηματισμός ιριδοδιάλης

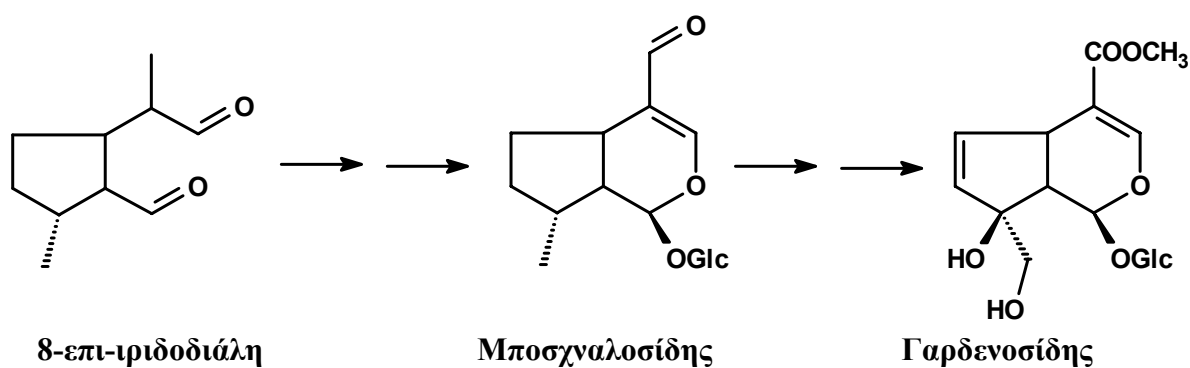
Αρκετά χρόνια αργότερα δείχτηκε ότι από την κυκλοποίηση της 10-όξογερανιάλης προκύπτει και η 8-έπι-ιριδοδιάλη (294, 292).

- **Σχηματισμός ιριδοειδικών γλυκοσιδών από την ιριδοδιάλη και την 8-έπι-ιριδοδιάλη:** Από την ιριδοδιάλη προκύπτουν βιοσυνθετικά μία σειρά ιριδοειδικών γλυκοσιδών, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (291, 293, 18, 148, 149).



Σχήμα 3.4. Βιοσύνθεση ιριδοειδικών γλυκοσιδών από την ιριδοδιάλη

Από την άλλη μεριά μία σειρά ιριδοειδικών γλυκοσιδών, όπως ο μποςχγαλοσίδης και ο γαρδενοσίδης, προκύπτουν βιοσυνθετικά από το 8-επιμερές της ιριδοδιάλης (45, 292, 294).



Σχήμα 3.5. Βιοσύνθεση ιριδοειδικών γλυκοσιδών από την 8-επι-ιριδοδιάλη

3.3.1.1.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ

Το γεγονός ότι οι ιριδολακτόνες (ιριδομυρμεκίνη και ισοϊριδομυρμεκίνη), τα πρώτα δομικώς καθορισμένα ιριδοειδή, είναι αμυντικές ουσίες εκκρινόμενες από τα μυρμήγκια του γένους *Iridomyrmex*, φανερώνει ότι αυτές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον από οικολογική άποψη. Έτσι, η δολιχοδιάλη, προϊόν έκκρισης των ειδών *Iridomyrmex* και *Dolichoderus* (53) και η ανισομορφάλη, η οποία προέρχεται από είδη του γένους *Anisomorpha* (206), έχουν αποθητικό ρόλο.

Αντίθετα, ορισμένες ιριδολακτόνες παρουσιάζουν ισχυρή προσελκυστική δράση. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν οι ακτινιδίνη και η νεπεταλακτόνη η οποία έχει απομονωθεί από το φυτό *Nepeta cataria* (29).

Χαρακτηριστική είναι επίσης η ιδιότητα ορισμένων ιριδοειδών (π.χ. υπολαμιΐδης, παιδεροσίδης) να ενεργούν ως αντιτροφικοί παράγοντες σε διάφορα είδη εντόμων (221, 31).

Όμως πέρα από τις προαναφερόμενες ενδιαφέρουσες βιολογικές δράσεις, πολλοί ιριδοειδικοί γλυκοσίδες παρουσιάζουν μεγάλη φαρμακολογική αξία. Μάλιστα συχνά αναφέρονται ως συστατικά ακατέργαστων φαρμάκων που έχουν χρησιμοποιηθεί στη λαϊκή θεραπευτική. Μερικές από τις σημαντικότερες δράσεις αναφέρονται ακολούθως (330):

◆ Ηρεμιστική του νευρικού συστήματος

Οι βαλεπροτριάτες (βαλτράτη, ισοβαλτράτη, διϋδροβαλτράτη και ακετόξυβαλεπροτριάτη), ένα μίγμα από ιριδοειδή βαλεριανικού τύπου που έχουν απομονωθεί από τις ρίζες και τα ριζώματα του φυτού *Valeriana officinalis* οικ. *Valerianaceae*, παρουσιάζουν ήπια ηρεμιστική δράση. Τα γαληνικά σκευάσματα του φυτού (βάμμα=tinctura, υδραλκοολικό εκχύλισμα νωπής δρόγης), που είναι πλούσια σε αυτά τα προϊόντα, χρησιμοποιούνται ως αντισπασμωδικά, ηρεμιστικά και γενικώς κατευναστικά του Κ.Ν.Σ. Γνωστά είναι και εμπορικά σκευάσματα, που περιέχουν τέτοιες ουσίες, και χρησιμοποιούνται ως αγχολυτικά (77).

◆ Αντιαρθρική, αναλγητική, αντιφλεγμονώδης

Τα ιριδοειδή που έχουν εντοπισθεί στο φυτό *Harpagophytum procubens* οικ. *Pedaliaceae* (αρπαγίδα, ακετυλαρπαγίδα, αρπαγοσίδης και προκουμβίδα) έχουν αναλγητικές και αντιφλογιστικές ιδιότητες (270). Μάλιστα η αντιαρθρική δράση είναι ανάλογη της φαινυλοβουταζόνης.

◆ **Αντιαρρυθμική, αντιϋπερτασική, αντιοξειδωτική**

Η ολευρωπεΐνη, ένα σεκοϊριδοειδές που απομονώθηκε από τα φύλλα του φυτού *Olea europaea* οικ. *Oleaceae*, παρουσιάζει τέτοιες ιδιότητες (289, 163).

◆ **Διουρητική**

Ως παράδειγμα αναφέρουμε τον καταλποσίδη, ο οποίος έχει απομονωθεί από διάφορα είδη *Catalpa* (π.χ. *Catalpa orata* οικ. *Bignoniaceae*).

◆ **Αντιβιοτική**

Τα γενιπικό οξύ, γενιπινικό οξύ, αουκουμπιγενίνη και πλουμερικήνη είναι μερικά παραδείγματα ιριδοειδών με τέτοια δράση. Η παρουσία σακχάρου στο μόριο (γλυκοσιδικά ιριδοειδή) μειώνει σημαντικά τη δράση.

◆ **Καθαρτική**

Ως παραδείγματα αναφέρουμε την βερμπεναλίνη και τον ασπερουλοσίδη. Η δράση αρχίζει πολύ πιο γρήγορα, σε σύγκριση με ότι ισχύει για τα ανθρακινονοπαράγωγα, αλλά απαιτείται μεγαλύτερη δόση για την εμφάνισή της. Ο γενιποσίδης, ένας ιριδοειδικός γλυκοσίδης που περιέχεται στη κινέζικη δρόγη *Zhizi* έχει μέτρια καθαρτική (317) και σημαντική χολαιρετική δράση (2).

◆ **Αντιλευχαιμική-Κυτταροτοξική**

Σημαντικότερος εκπρόσωπος είναι η αλλαμανδίνη, η οποία έχει βρεθεί δραστική στη λευχαιμική καρκινική σειρά P₃₈₈ (178). Για την αντιλευχαιμική τους δράση έχουν ελεγχθεί και άλλα ιριδοειδή (οι γενίνες των λογανίνη, αουκουμπίνη, γενιποσίδης και γαρδενοσίδης) με σημαντικά αποτελέσματα (154).

◆ **Τονωτική**

Πικροί γλυκοσίδες που έχουν απομονωθεί από φυτά του γένους *Gentiana*, όπως η αμαρογεντίνη και η αμαροσερίνη, περιέχονται σε δρόγες οι οποίες είναι γνωστές για την πικρή-τονωτική τους δράση (270).

3.3.1.1.5 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ Lamiaceae ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ *Sideritis*

Αν και τα ιριδοειδή απαντώνται συχνά σε διάφορα γένη της οικογένειας Lamiaceae, και αποτελούν χημειοταξινομικούς δείκτες (274), η ύπαρξη σεκοϊριδοειδών δεν είναι κάτι σύνηθες. Μια από τις σπάνιες περιπτώσεις γενών που περιέχουν σεκοϊριδοειδή είναι αυτή του γένους *Lamium* (70).

Μερικά από τα είδη στα οποία βρίσκονται ιριδοειδή είναι τα ακόλουθα:
Caryopteris (127), *Phlomis* (169, 85, 257, 316, 119), *Stachys* (175, 152),
Eremostachys (68), *Lamium* (8), *Ajuca* (5), *Euphrasia* (83), *Wiedemannia* (124),
Scutellaria (84), *Leonurus* (275), ***Sideritis*** κ.ά.

Η εξάπλωσή των ιριδοειδών στα φυτά του γένους ***Sideritis*** φαίνεται στη συνέχεια

➤ ***Sideritis scardica***

Τα τελευταία χρόνια από το είδος *Sideritis scardica* έχουν βρεθεί και μελετηθεί για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες η αγιουγκόλη, η 8-ακετυλο-αγιουγκόλη και ο μελιττοσίδης (173), ουσίες οι οποίες είχαν απομονωθεί από το ίδιο φυτό και στο παρελθόν (277, 36).

➤ ***Sideritis syriaca***

Από το είδος *Sideritis syriaca* έχουν απομονωθεί και μελετηθεί για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες η αγιουγκόλη, η 8-ακετυλο-αγιουγκόλη και ο μελιττοσίδης (173).

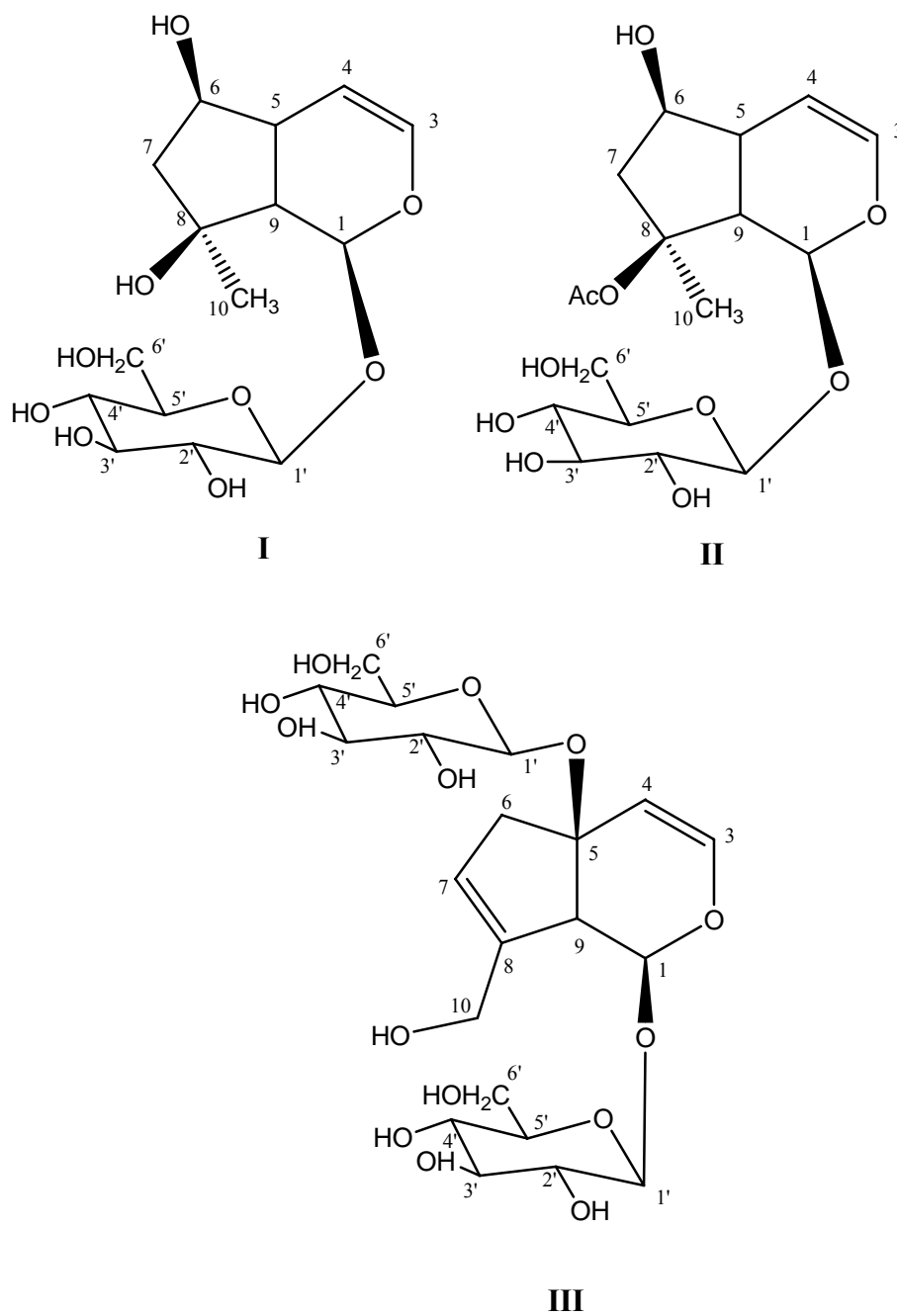
➤ ***Sideritis montana***

Αντίστοιχα, στον *S. montana* έχουν βρεθεί και μελετηθεί για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες η αγιουγκόλη, η 8-ακετυλο-αγιουγκόλη και ο μελιττοσίδης (173).

➤ ***Sideritis libanotica* Labill. subsp. *linearis* (Benth.) Bornm.**

Από το είδος αυτό έχει απομονωθεί η 8-ακετυλο-αγιουγκόλη (119).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τύποι των ιριδοειδών που ανευρέθηκαν σε είδη του γένους *Sideritis*.



Σχήμα 3.6. Ιριδοειδή του γένους *Sideritis*

I: Αγιουγκόλη

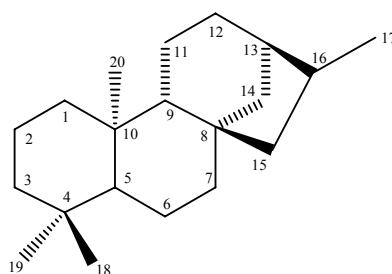
II: 8-ακετυλο-αγιουγκόλη

III: Μελιττοσίδης

3.3.1.2 ΚΑΟΥΡΑΝΙΑ

3.3.1.2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα ent-καουράνια ανήκουν στα τετρακυκλικά διτερπένια, έχουν μοριακό τύπο $C_{20}H_{30}O_3$ και απομονώνονται από διάφορες οικογένειες όπως οι Asteraceae, **Lamiaceae**, Rubiaceae και Chrysobalanaceae. Τα προϊόντα αυτά προσελκύουν το ενδιαφέρον λόγω της δομής τους και της βιολογικής τους δραστηριότητας (σαν δυνητικά αντιογκογόνα, αντιφλεγμονώδη, αντιϊικά HIV, και αντιβακτηριακά). Ο δομικός σκελετός τους παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 3.7. Δομή ent-καουρανοειδών

Όσον αφορά στη δομή των καουρενίων η φύση δημιουργεί πολύπλοκους συνδυασμούς (οξέα, εστέρες, εποξειδία, γλυκοσίδες κ.λ.π.). Έτσι:

- Υπάρχουν προϊόντα ent-καουρενίων όπου δεν εμφανίζεται καμμία υποκατάσταση στη θέση 3.
- Σε άλλα πάλι ο δεσμός μεταξύ των θέσεων 16-17 μπορεί να είναι και διπλός
- Ανάλογα με το αν πρόκειται για εποξείδιο ή όχι, ο δεσμός μεταξύ των θέσεων 15-16 μπορεί να είναι και διπλός.
- Υπάρχουν γλυκοσίδες των ent-καουρενίων όπου η θέση του σακχάρου είναι η 1.

Τα ent-καουράνια απομονώνονται από εναέρια τμήματα, ρίζες, φύλλα ή και ολόκληρο το φυτό, γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν έχουν ιδιαίτερη εξειδίκευση ως προς ένα συγκεκριμένο φυτικό τμήμα.

Από τα πιο γνωστά ent-καουράνια είναι: **λινεαρόλη** (ent-18-ακετοξυ-3β,7α-διυδροξυ-καουρ-16-ένιο), η σιδεριδιόλη, σιδερόλη, **σιδόλη** (ent-3β-ακετοξυ-7α,18-διυδροξυ-καουρ-16-ένιο), κανδικανδιόλη, **επικαδικαδιόλη** (ent-7α,18-διυδροξυ-καουρ-16-ένιο), **φολιόλη** (ent-3β,7α,18-τριυδροξυ-καουρ-16-ένιο) κ.ά.

(Παρατηρώντας ότι πολλά προϊόντα εμπεριέχουν τη ρίζα **σιδ**- γίνεται κατανοητό ότι υπάρχει συμβολή του γένους *Sideritis*).

3.3.1.2.2 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ

◆ Αντιτροφική και εντομοκτόνος δράση

Το γένος *Sideritis* είναι πλούσια πηγή ent-καουρανίων, όπως π.χ. η 7-επικανδικανδιόλη, με αντιτροφική δράση ενάντια σε λάρβες εντόμων και ενομοκτόνο δράση ενάντια ενηλίκων (16, 44, 131).

◆ Αντιφλεγμονώδης δράση και NF-κΒ παρεμποδιστής

Τα διτερπενοειδή καουράνια ανήκουν στους αναστολείς του παράγοντα NF-κΒ ο οποίος είναι υψίστης σπουδαιότητας στα θηλαστικά. Οι μηχανισμοί σηματοδότησης της NF-κΒ περιλαμβάνουν μια ολοκληρωμένη αλληλουχία πρωτεϊνών, και πολλοί από τους μηχανισμούς είναι πιθανοί στόχοι για τη μεσολάβηση στη θεραπεία φλεγμονών και καρκίνων (39).

◆ Κυτταροτοξική δράση

Κάποια καουράνια επιδεικνύουν κυτταροτοξική δράση ενάντια σε καρκινικές σειρές όπως οι HL-60, K562 και MKN-28 (215, 52, 143, 159).

◆ Δράση κατά των ρευματικών παθήσεων

Εξέταση του φυτού *Mikania hirsutissima* (Compositae) που χρησιμοποιείται στην παραδοσιακή ιατρική για τη θεραπεία των ρευματισμών οδήγησε στην απομόνωση ενός καουρενίου με 3 υδροξύλια το οποίο ήταν ενεργό αποκαλύπτοντας επίδραση στο ανοσοποιητικό σύστημα (128).

◆ Αντιβακτηριακή δράση

Αντιβακτηριακή δράση επέδειξαν καουράνια όπως η 7-επικανδικανδιόλη (έναντι του *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae* και *E. faecalis*) και το ent-7α,18-διϋδροξυ-15β,16β-εποξυκαουράνιο (έναντι του *B. subtilis*) που απομονώθηκαν από διάφορα είδη *Sideritis* (165). Λίγα χρόνια αργότερα αντιβακτηριακή δράση επέδειξαν ένα νορ-καουρένιο και ένα εποξειδίο που απομονώθηκαν αντίστοιχα από το *Antennaria geyeri* (Asteraceae), φυτό των βορειοδυτικών Η.Π.Α., και από το *Oryza sativa* (ρύζι) (128).

◆ Αντιική δράση (αντί-HIV δράση)

Υπάρχει ένας σχετικά μεγάλος αριθμός καουρενίων που έχει αντιική δράση. Η ένωση ανογκλαμπασίνη Α για παράδειγμα, από το φρούτο *Annona glabra* (Annonaceae), έχει συγκεκριμένη δράση έναντι του ιού HIV (128, 110). Επιπλέον, αν και η λινεαρόλη δεν παρεμποδίζει τον αναδιπλασιασμό του ιού HIV, 5 από τα 26 ημισυνθετικά παράγωγά της, που εξετάστηκαν από την ερευνητική ομάδα του Bruno (43) έδειξαν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Από αυτά υποδεικνύεται ότι σημαντικό ρόλο στη δράση παίζει η εστερική υποκατάσταση στις θέσεις C₃ και C₇.

3.3.1.2.3 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ Lamiaceae ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ *Sideritis*

Μερικά από τα είδη της οικογένειας Lamiaceae στα οποία βρίσκονται ent-καουράνια είναι τα ακόλουθα:

Plectranthus (189), *Isodon* (223), *Rabdosia* (122), ***Sideritis*** κ.ά.

Ιδιαίτερα, για το γένος *Sideritis* έχουν δημοσιευθεί πολλές ερευνητικές εργασίες.

Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι 9 στα 10 είδη του γένους στην Ανατολική και Κεντρική Μεσόγειο (Ελλάδα, Τουρκία και Ιταλία), που έχουν αξιολογηθεί για τα διτερπενοειδικά τους συστατικά, περιέχουν αποκλειστικά παράγωγα των ent-καουρανίων (37).

Οι Venturella & Bellino (302) εργάστηκαν με ελληνικά είδη (και έδειξαν ότι εκτός από καουράνια περιλαμβάνουν και ισοκαουράνια).

Κάποιοι από τους ερευνητές συμπεριλαμβάνουν πολλά είδη του γένους, για μια περιοχή, και για περισσότερα από ένα προϊόντα, σχηματίζοντας έτσι το χημικό προφίλ των ειδών (165, 37, 115, 116).

Η εξάπλωση των καουρανίων στα φυτά του γένους *Sideritis* φαίνεται στη συνέχεια:

- ***Sideritis euboica***

Από το ελληνικό ενδημικό είδος της Εύβοιας, *Sideritis euboica*, και συγκεκριμένα από τα εναέρια τμήματά του, απομονώθηκαν η εουμποτριόλη και η εουμπόλη (301). Ενώ, την ίδια εποχή από τους ίδιους ερευνητές απομονώθηκαν η σιδερόλη, η εποξυσιδερόλη, η ισολινεαρόλη, η σιδεριδιόλη και η σιδεροξόλη (302).

- ***Sideritis theezans* (*Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*)**

Πρόκειται για το ελληνικό ενδημικό φυτό *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* το οποίο και μελετάται στην παρούσα διατριβή. Από το συγκεκριμένο είδος απομονώθηκε το ent-καουράνιο εποξυϊσολινεαρόλη (303), ενώ λίγα χρόνια αργότερα απομονώθηκαν η σιδερόλη, η σιδεριδιόλη, η σιδεροξόλη, η ισολινεαρόλη, η ισοσιδόλη και η ισοφολιόλη (302).

- ***Sideritis raeseri***

Μελετώντας ελληνικά είδη του γένους *Sideritis* οι Venturella & Bellino (302) απομόνωσαν από τον *S. raeseri* (ή *S. roeseri* όπως αναφέρεται στη δημοσίευση) σιδερόλη, σιδεριδιόλη, σιδεροξόλη, εποξυσιδερόλη και εποξυϊσολινεαρόλη.

- ***Sideritis scardica***

Από το είδος αυτό, της Ελλάδας και της ευρύτερης Βαλκανικής Χερσονήσου, απομονώθηκαν η σιδερόλη, η εποξυσιδερόλη, η ισολινεαρόλη, η εουμπόλη, η σιδεροξόλη και η 18-ακετοξυ-λευκανθόλη. [Το τελευταίο προϊόν είχε απομονωθεί από τον *Sideritis biflora* από τους Garcia-Alvarez & Rodriguez (108)] (300).

- ***Sideritis athoa* (*Sideritis perfoliata* L. subsp. *athoa*)**

Πιθανότα πρόκειται για το φυτό *Sideritis perfoliata* L. subsp. *athoa* που βρίσκεται και στην ελληνική επικράτεια. Από το συγκεκριμένο είδος απομονώθηκε η ανθονολόνη, (129, 284) και η καναδιόλη (95).

- ◆ ***Sideritis syriaca***

Από τα εναέρια τμήματα του *Sideritis syriaca* L. οι VENTURELLA & BELLINO (302) απομόνωσαν σιδεριδιόλη, σιδερόλη, σιδεροξόλη και εποξυσιδερόλη.

Λίγα χρόνια αργότερα από τα εναέρια τμήματα, και κυρίως από τη στεφάνη και τις ταξιανθίες του φυτού, απομονώθηκε η ουκριόλη και 8 διτερπενοειδή του τύπου καουράνιο-ισοκαουράνιο (297). Την ίδια περίοδο, από την ίδια ερευνητική ομάδα, απομονώθηκε από τις ταξιανθίες του φυτού η σιδερόνη (298).

- ***Sideritis trojana***

Από ολόκληρο το φυτό απομονώθηκαν 6 ήδη γνωστά καουράνια και το νέο ent-7α,ακετοξυ-15β,16β-εποξυκαουράνιο (282).

- ***Sideritis perfoliata*, *Sideritis libanotica* subsp. *libanotica* & *Sideritis erythrantha* var. *erythrantha***

Από τα εναέρια τμήματα και των 3 ειδών απομονώθηκε η σιδεριδιόλη. Επιπρόσθετα, ο *Sideritis perfoliata* έδωσε σιδερόλη και σιδεριτριόλη ενώ ο *Sideritis libanotica* subsp. *libanotica* επιπλέον μόνο σιδερόλη (42).

- ***Sideritis sicula ucra***

Από το είδος απομονώθηκαν η σιδεριπόλη και η εποξυσιδεριτριόλη (299), η σιδεριδιόλη και η σιδερόλη (234).

- ***Sideritis moorei***

Πρόσφατη έρευνα οδήγησε στην απομόνωση 7 νέων παραγώγων ent-καουρενίων από τα εναέρια τμήματα του φυτού (112).

- ***Sideritis ferrensis***

Από το ενδημικό αυτό είδος της περιοχής των Κανάριων νήσων απομονώθηκαν η φερρρεδιόλη καθώς και εστέρες καουρανίων (98).

- ***Sideritis canariensis***

Από ένα ακόμη ενδημικό είδος της περιοχής των Κανάριων νήσων, και συγκεκριμένα από τα εναέρια τμήματά του, απομονώθηκαν αρκετοί εκπρόσωποι των καουρανίων με χαρακτηριστικούς την οξική τραχινόλη και τη μυρμηγκική ριμπενόλη (99).

- ***Sideritis sventenii* & *S. cystosiphon***

Από δύο ακόμη ενδημικά είδη της περιοχής των Κανάριων νήσων απομονώθηκαν εστέρες καουρανίων και το σβεντενικό οξύ (100).

- ***Sideritis leucantha* Cav. & *Sideritis linalifolia***

Και από τα δύο είδη απομονώθηκαν η φολιόλη, η σιδόλη και η λινεαρόλη ενώ, μόνο από το *S. leucantha* Cav. επιπλέον η ισοφολιόλη, η ισοσιδόλη και η ισολινεαρόλη (236).

- ***Sideritis huber-moranthii***

Από το *Sideritis huber-moranthii* απομονώθηκε όμως σαν φυσικό προϊόν το τριακέτυλο παράγωγο της φολιόλης που αρχικά ήταν γνωστό μόνο σαν συνθετικό προϊόν (26).

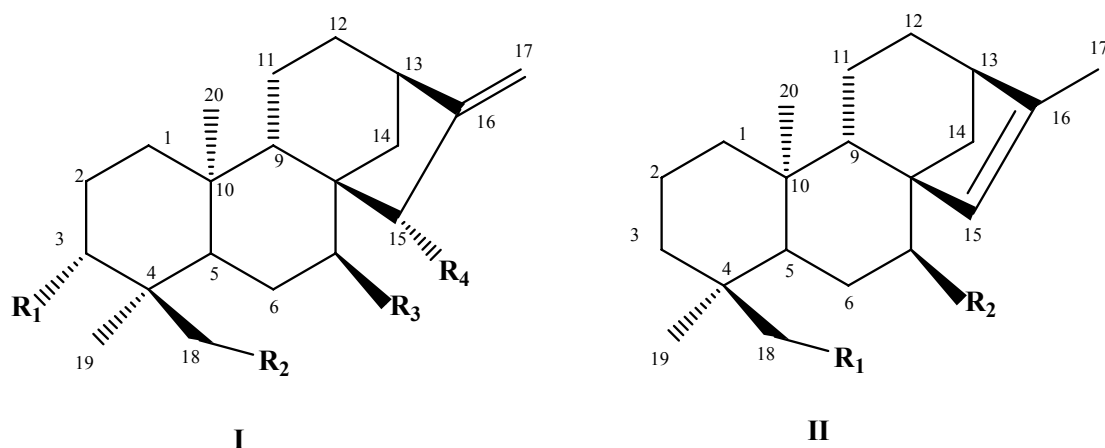
- *Sideritis stricta* Boiss. & Heldr

Από το φυτό απομονώθηκαν 9 ήδη γνωστά καουράνια το νέο ent-1β-υδροξυ-7α-ακετυλο-15β,16β-εποξυ καουράνιο το οποίο και μελετήθηκε για την αντιβακτηριακή και αντιμυκητιασική δράση μη επιδεικνύοντας όμως ιδιαίτερα αποτελέσματα (164).

Ένα από τα σπουδαιότερα καουράνια, η λινεαρόλη έχει απομονωθεί εκτός από τα προαναφερόμενα και στα ακόλουθα είδη του γένους *Sideritis*:

Sideritis akmanii Aytac, Ekici & Dommez, *Sideritis niveotomentosa* Hub.-Mor., *Sideritis brevidens* P.H. Davis, *Sideritis rubiflora* Hub.-Mor. και *Sideritis gulentamii* H. Duman & Karavel (43, 37), *Sideritis argyrea* (283), *Sideritis leucantha* var. *incana* και *Sideritis pusilla* subsp. *almeriensis* (115). Το ενδιαφέρον για το συγκεκριμένο μόριο έγκειται στη δραστηριότητά του σαν αντιϊικό HIV.

Στη σελίδα που ακολουθεί αναφέρονται παραδείγματα ent-καουρανίων που απομονώθηκαν από φυτά του γένους *Sideritis*.

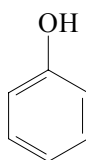


Σχήμα 3.8. Δομές διαφόρων ent-καουρανίων

ΕΝΩΣΗ I	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Λινεαρόλη	H	OH	OH	H
Φολιόλη	OH	OH	OH	H
ΕΝΩΣΗ II	R ₁	R ₂		
Σιδεριδιόλη	OH	OH		
Σιδερόλη	OH	OAc		

3.3.2 ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Τα φαινολικά παράγωγα αποτελούν μία ευρύτατη κατηγορία φυσικών προϊόντων, με πλήθος δομών οι οποίες έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την ύπαρξη ενός βενζολικού δακτυλίου με 1 ή περισσότερα υδροξύλια ελεύθερα ή συνδεδεμένα (Σχήμα 3.9). Βιοσυνθετικά προέρχονται από τον δρόμο του σικιμικού και του οξικού οξέος. Οι δρόμοι αυτοί συνδυάζονται σε κάποιες περιπτώσεις, ενώ σπανιότερα προστίθεται και το βιοσυνθετικό μονοπάτι του μεβαλονικού (335).



Σχήμα 3.9. Φαινολικός δακτύλιος.

Στα μέλη της κατηγορίας αυτής έχει κατά καιρούς αποδοθεί ένας μεγάλος αριθμός φαρμακολογικών ιδιοτήτων. Πιο γνωστή είναι η αντιοξειδωτική ικανότητα πολλών φαινολικών παραγώγων και μπορεί να υποστηριχθεί ότι είναι η ιδιότητα που τα χαρακτηρίζει. (269). Η αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών παραγώγων συνδέεται με την καταπολέμηση του οξειδωτικού stress (118), το οποίο είναι πιθανότατα το γενεσιουργό αίτιο πολλών ασθενειών για τον άνθρωπο.

Συγχρόνως, πολλά φαινολικά μόρια εμφανίζουν αντιμικροβιακή (238), αντινεοπλασματική (253), αντιϊκή και προστατευτική δράση σε καρδιαγγειακές παθήσεις (306) και άλλες δράσεις. Οι παραπάνω δράσεις οδηγούν στην όλο και συχνότερη επιδίωξη της εισαγωγής φαινολικών ουσιών σε τρόφιμα (264).

Πολλές υποκατηγορίες συνιστούν την οικογένεια των φαινολικών μορίων. Ωστόσο, στη συνέχεια θα αναφερθούν κάποια αποσπασματικά στοιχεία για τις υποομάδες στις οποίες υπάγονται οι δευτερογενείς μεταβολίτες που απομονώθηκαν από τα φυτά του γένους *Sideritis* (φλαβονοειδή, φαινολικά οξέα και φαινυλοαιθανοϊδικοί γλυκοσίδες).

3.3.2.1 ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ

3.3.2.1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα φλαβονοειδή ανήκουν στις φαινολικές ενώσεις και αποτελούν μία μεγάλη και σπουδαία κατηγορία φυσικών προϊόντων. Είναι γνωστά εδώ και πολλές δεκαετίες και έχουν αποτελέσει αντικείμενο μεγάλου πλήθους ερευνητικών εργασιών.

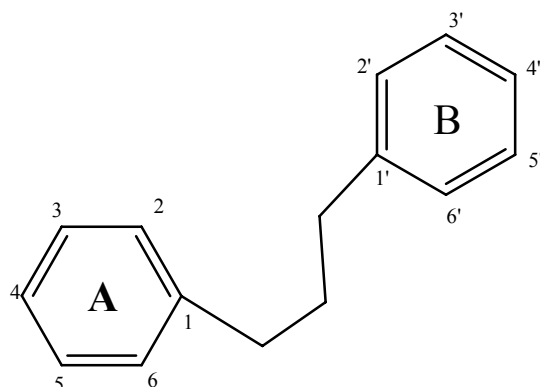
Περισσότερα από 4000 διαφορετικά φλαβονοειδή έχουν απομονωθεί μέχρι σήμερα, ενώ ο αριθμός αυτός αυξάνεται σταθερά λόγω της πολύ μεγάλης δομικής ποικιλομορφίας των προϊόντων αυτών. Κάποια από αυτά είναι ισχυρώς χρωματισμένα, π.χ. ανθοκυάνες και προσδίδουν ένα ευρύ φάσμα χρωματισμού από κόκκινο σε μπλε, σε διάφορα άνθη, καρπούς και φύλλα. Το πιο συνηθισμένο χρώμα τους είναι το κίτρινο και σ' αυτό οφείλουν και το όνομά τους (flavus=κίτρινο). Υπάρχουν όμως και τα άχρωμα (φλαβόνες) τα οποία είναι υπεύθυνα για το άσπρο χρώμα των λευκών ανθέων. Απαντούν κυρίως στα ανώτερα φυτά, αλλά και σε πολλές ομάδες κατωτέρων φυτών και μυκήτων, ποτέ όμως στα βακτήρια (327, 132).

Πολλά φλαβονοειδή έχουν απομονωθεί από φυτικά είδη διαφόρων οικογενειών, όπως Asteraceae, Leguminosae, Polypodiaceae, Rutaceae, Betulaceae, **Lamiaceae**, Rosaceae, Didieraceae κ.ά.

Τα φλαβονοειδή συχνά αποτελούν συστατικά της διαίτας σημαντικού αριθμού φυτοφάγων και παμφάγων ειδών, συμπεριλαμβανομένου του ανθρώπου. Η ημερήσια λήψη φλαβονοειδών από τον άνθρωπο στις Δυτικές χώρες υπολογίζεται στα 23 mg περίπου (141), με τα φρούτα και τα λαχανικά να αποτελούν πλούσιες πηγές.

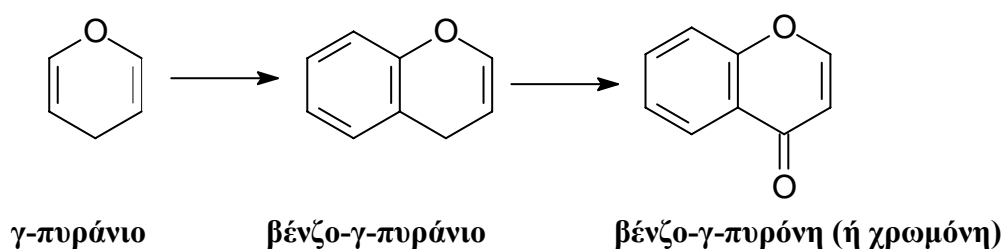
3.3.2.1.2 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ

Από χημικής άποψης, τα φλαβονοειδή είναι φαινολικά παράγωγα που συνίστανται από 15 τουλάχιστον άτομα άνθρακα (2 βενζολικούς πυρήνες ενωμένους με μία αλυσίδα 3 ατόμων άνθρακα), δομή που αναφέρεται και ως C₆-C₃-C₆ (Σχήμα 3.10). Τα διάφορα φλαβονοειδή θεωρούνται παράγωγα του φαινυλοπροπανίου (C₆-C₃) και συντίθενται μέσω των βιοσυνθετικών οδών του σικιμικού και του οξικού οξέος. Για να σχηματισθεί ο δακτύλιος A ενώνονται 3 οξικά οξέα και συνδέονται με το δακτύλιο B που σχηματίζει το π-κουμαρικό οξύ (324, 134).



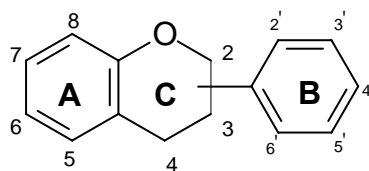
Σχήμα 3.10. Σύστημα C₆-C₃-C₆.

Η βένζο-γ-πυρόνη (χρωμόνη) είναι βασική πρόδρομη ουσία για τον σχηματισμό των φλαβονοειδών (324).



Σχήμα 3.11. Σχηματισμός βένζο-γ-πυρόνης.

Ως βασικός σκελετός των φλαβονοειδών θεωρείται ο δακτύλιος χρωμανίου (Σχήμα 3.12).

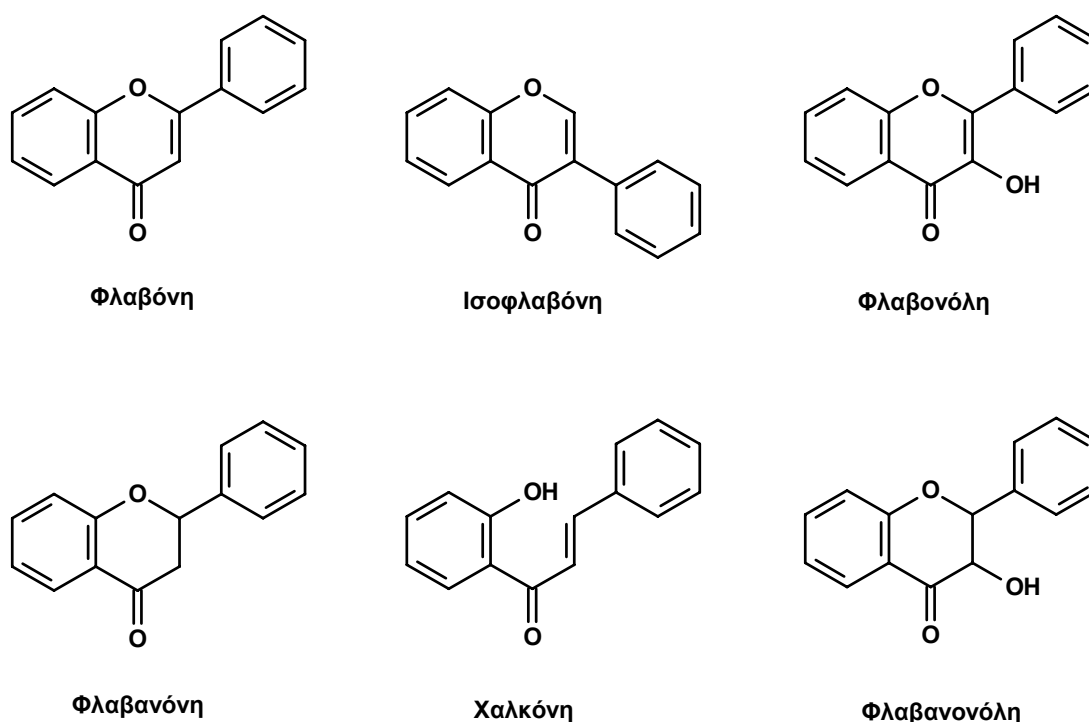


Σχήμα 3.12. Χρωμάνιο.

3.3.2.1.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Τα φλαβονοειδή μπορούν να διαχωριστούν σε υποκατηγορίες, ανάλογα με ορισμένα κριτήρια:

- αν ο ετεροκυκλικός δακτύλιος είναι κορεσμένος τα φλαβονοειδή ανήκουν σε *φλαβανόνες* (2,3-διϋδρο- φλαβόνες, οι οποίες αλληλομετατρέπονται στις ισομερείς τους *χαλκόνες*) και *φλαβάνες* ενώ αν ο ετεροκυκλικός δακτύλιος είναι ακόρεστος ταξινομούνται σε *ανθοκυάνες*, *φλαβόνες* (ή 2-φαινυλοχρωμόνες, με χαρακτηριστικότερο εκπρόσωπο την *απιγενίνη*) και *φλαβονόλες* (3-υδροξυ- φλαβόνες, με εκπροσώπους την κερκετίνη, τη ρουτίνη).
- ανάλογα με το μοριακό βάρος τους, διακρίνονται σε μονομερή, διμερή, αλλά και πολυμερή.
- ανάλογα με τη βιοσυνθετική πορεία που ακολουθούν, κατατάσσονται σε κύρια προϊόντα (*χαλκόνες*, *φλαβανόνες*) και παραπροϊόντα (*ανθοκυάνες*).
- Ανάλογα με τη θέση της πλάγιας αλυσίδας της φαινυλ-ομάδας στις θέσεις 2 ή 3 του ετεροκυκλικού δακτυλίου, διακρίνονται σε *φλαβόνες* (2-φαινυλοχρωμόνες) ή *ισοφλαβόνες* (3-φαινυλο- χρωμόνες) αντίστοιχα.
- Ανάλογα με το αν είναι συνδεδεμένα με σάκχαρα ή όχι και με ποιον τρόπο, διακρίνονται σε *μονοσακχαρίτες*, *δισακχαρίτες*, *ολιγοσακχαρίτες*, *O-γλυκοσίδες* και *C-γλυκοσίδες*.



Σχήμα 3.13. Υποκατηγορίες φλαβονοειδών

Η μεγάλη δομική ποικιλομορφία των φλαβονοειδών είναι αποτέλεσμα της τροποποίησης των προαναφερόμενων βασικών σκελετών με την παρουσία μεθοξυλίων, υδροξυλίων, σουλφομάδων, σακχάρων κ.ά.

Η οικογένεια *Lamiaceae* και το γένος *Sideritis* είναι συχνά αντικείμενο στόχου για την απομόνωση φλαβονοειδών και *O*-γλυκοσιδών τους και τη μελέτη φαρμακολογικών ιδιοτήτων τους. Οι *O*-γλυκοσίδες μάλιστα θα μπορούσαμε να υποστηρίξουμε ότι αποτελούν χημειοταξονομικό δείκτη της οικογένειας *Lamiaceae*.

O-γλυκοσίδες

Οι γλυκοσίδες ή ετεροσίδες γενικά προέρχονται από τη σύνδεση, με ταυτόχρονη αποβολή ενός μορίου ύδατος, του ημιακεταλικού υδροξυλίου ενός σακχάρου με μια μη γλυκιδική ουσία που λέγεται άγλυκο ή γενίνη. Στους *O*-γλυκοσίδες ή *O*-ετεροσίδες ο δεσμός μπορεί να γίνει με μια αλκοολική ή φαινολική ομάδα του άγλυκου. Χωρίς αμφιβολία οι υδατοδιαλυτοί *O*-γλυκοσίδες είναι εκείνη η μορφή με την οποία τα φλαβονοειδή αφθονούν στα φυτά. Τις περισσότερες φορές σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, αφού οι ζωντανοί ιστοί περιέχουν ενεργές, ακόμα και σε υψηλή συγκέντρωση οργανικών διαλυτών, γλυκοσιδάσες.

Η κατανομή των флаβονών και флаβονολών, και των ετεροσίδων τους, συχνά είναι καθολική, κάποια σχήματα όμως υποκαταστατών περιορίζονται σε ορισμένες οικογένειες ή σε ομάδες οικογενειών και εμφανίζονται σαν χημειοταξονομικοί δείκτες. Έτσι, οι 6-O- και οι 8-O-υποκατεστημένοι γλυκοσίδες των флаβονοειδών εμφανίζονται πολύ συχνά στην οικογένεια **Lamiaceae** και στο γένος *Sideritis* (καθώς και στις Asteraceae, Rutaceae και Leguminosae) (45, 324, 311).

Στους O-γλυκοσίδες η περιπλοκή του μορίου αυξάνει καθώς, σε σύγκριση με τα флаβονοειδή, ένα ή περισσότερα υδροξύλια συνδέονται με σάκχαρο ή με σάκχαρα δια μέσου ενός ημιακεταλικού δεσμού (245).

3.3.2.1.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ

Η φαρμακολογική ενέργεια των флаβονοειδών υπήρξε αντικείμενο πολυάριθμων ερευνών, στραμμένων κυρίως σε δυο κατευθύνσεις, στην εξακρίβωση της δράσης τους *επί των τριχοειδών αγγείων και επί της καρδιάς* (θετική ινότροπος επίδραση ακόμη και αύξηση της κυκλοφορίας μέσω των στεφανιαίων αρτηριών της καρδιάς). Διάφορες υποθετικές θεραπευτικές επιδράσεις πολλών παραδοσιακών φαρμάκων αποδίδονται στην παρουσία флаβονοειδών (σε φλεβικές και εγκεφαλικές κυκλοφορικές ανεπάρκειες, κίρσους, σκορβούτο, οφθαλμορραγίες, αιμορραγίες διαβητικών, μητρορραγίες, αιμορραγίες υπερτασικών κ.ά. (324).

Στα флаβονοειδή εξάλλου αποδίδονται και άλλες ιδιότητες με θεραπευτικές ενδείξεις όπως *διουρητική, αντισυλληπτική* (προκαλούν στείρωση εξασθενώντας την κίνηση σπερματοζωαρίων και παρεμπόδιση της σύλληψης μέχρι και 40%), *προφυλακτική* (ενάντια στην εμφάνιση κρυοπαγημάτων και στη δράση των ακτίνων) και *αντιπηκτική* (κατά πάσα πιθανότητα σύνδεση των флаβονοειδών με το ασβέστιο του αίματος). Στα флаβονοειδή άλλωστε αποδόθηκε και *σπασμολυτική ενέργεια* καθώς επίσης και πολλές άλλες αμφισβητούμενες ιδιότητες (327).

Άλλοι ρόλοι που επωμίζονται τα флаβονοειδή, είναι η συμμετοχή τους στην ανάπτυξη και την εξέλιξη των φυτών. Είναι αποδεδειγμένο ότι τα флаβονοειδή των φύλλων, (της εξωτερικής και της εσωτερικής επιδερμικής στοιβάδας) παρέχουν προστασία από την ακτινοβολία UV-B. Επιπρόσθετα, έχει αναφερθεί ότι τα флаβονοειδή που υπάρχουν στις ρίζες των Leguminosae αποκαθιστούν την ισορροπία αζώτου στα φυτά, με τη σηματοδότηση της μόλυνσής τους από βακτήρια του γένους *Rhizobium*. Πειράματα φυσιολογίας έχουν αποδείξει ότι οι γλυκοσίδες флаβονοειδών που εκκρίνονται στη γύρη, συμμετέχουν στην εναπόθεσή της, συμβάλλοντας μ'

αυτόν τον τρόπο στην αναπαραγωγή των φυτών. Τέλος, τα φλαβονοειδή ασκούν και προστατευτική δράση στα φυτά, έναντι ζώων και μυκήτων. Συγκεκριμένα, υπάρχουν φλαβονοειδή που συνδέονται με πρωτεΐνες και εμποδίζουν τη βρώση φυτών από τα φυτοφάγα ζώα και υπάρχουν κάποια άλλα (φλαβόνες, ισοφλαβόνες) που δρουν ως φυτοαλεξίνες με την de novo σύνθεσή τους, σαν απάντηση σε μυκητιασική μόλυνση κάποιου φυτού.

Οι σημαντικότερες από τις ιδιότητες αυτές καθώς και άλλες αναφέρονται στη συνέχεια:

◆ Αντιοξειδωτική δράση

Η ύπαρξη φαινολικών υδροξυλίων έχει ως αποτέλεσμα την εκδήλωση αντιοξειδωτικής δράσης. Διάφορα φυτά που περιέχουν φλαβονοειδή, είναι γνωστά για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες. Στη διεθνή βιβλιογραφία ολοένα και πληθαίνουν οι αναφορές στις αντιοξειδωτικές δράσεις φυτικών εκχυλισμάτων και άλλων παρασκευασμάτων που οφείλονται στα φλαβονοειδή (288, 173, 286).

Τα φλαβονοειδή επιπλέον, αυξάνουν την αντιοξειδωτική ισχύ της βιταμίνης C, δρώντας ως δότες υδρογόνου και προκαλώντας αναγωγή του ασκορβικού οξέος. (295). Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των φλαβονοειδών έχουν και ευεργετικά αποτελέσματα στην προστασία της οξείδωσης της λιποπρωτεΐνης χαμηλής πυκνότητας (LDL) οπότε και μειώνεται ο κίνδυνος καρδιαγγειακών παθήσεων (55).

◆ Αντιφλεγμονώδης δράση

Τα φλαβονοειδή έχουν την ικανότητα να παρεμβαίνουν στον μεταβολισμό του αραχιδονικού οξέος, παράγοντα καθοριστικού στις φλεγμονώδεις αντιδράσεις.

Ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο φυσικό προϊόν, το χαμομήλι, περιέχει πολλά φλαβονοειδή στα οποία οφείλει μαζί με άλλες και την αντιφλεγμονώδη δράση (162).

◆ Αντιελκογόνος δράση

Η δράση κάποιων φυτικών εκχυλισμάτων σε γαστρικά έλκη, αποδίδεται στην παρουσία φλαβονοειδών (255).

◆ **Βιταμινική Ρ δράση:**

Η δράση αυτή σηματοδοτεί την αύξηση της αντίστασης των αιμοφόρων αγγείων και την ελάττωση της διαπερατότητάς τους. Έτσι, χρησιμοποιούνται σε φλεβικές και εγκεφαλικές κυκλοφορικές ανεπάρκειες, κίρσους, σκορβούτο, οφθαλμορραγίες, αιμορραγίες διαβητικών, μητρορραγίες, αιμορραγίες υπερτασικών κ.ά. (324).

◆ **Αντισπασμωδική δράση**

Οφείλεται στην ικανότητα των φλαβονοειδών να ανταγωνίζονται τη δράση της ακετυλοχολίνης και της ισταμίνης (93). Χαρακτηριστική περίπτωση δρόγης με αντισπασμωδικές ιδιότητες είναι η *Glycyrrhiza glabra*. Ένα ακόμη παράδειγμα αποτελεί το φυτό *Elaeagnus angustifolia L.*, τα σπέρματα του οποίου εμφανίζουν μυοχαλαρωτική δράση, που οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στα φλαβονοειδή (142). Επιπρόσθετα, μία πιθανή θετική συμβολή τους σε περιπτώσεις ασθενών που πάσχουν από τη νόσο Parkinson μπορεί να προκύψει από φλαβονοειδή τα οποία επιδρούν προστατευτικά (αντιοξειδωτικά) στους ντοπαμινεργικούς νευρώνες (208).

◆ **Αντιηπατοτοξική δράση**

Διάφορες έρευνες που έχουν γίνει για την ηπατοπροστατευτική δράση κάποιων φλαβονοειδών είχαν άκρως ενθαρρυντικά αποτελέσματα (314, 167).

◆ **Αντιογκογόνος δράση**

Ένας αριθμός φλαβονοειδών έχει επιδείξει ικανότητα να αναστέλει τους μηχανισμούς καρκινογένεσης σε ποικίλα μοντέλα ζώων. Ορισμένα φλαβονοειδή αναστέλλουν τη δράση του ηπατικού ενζυμικού συστήματος P450 το οποίο συνδέεται με τη δραστηριότητα συγκεκριμένων καρκινικών παραγόντων (198). Πρέπει να σημειωθεί ότι ο ακριβής μηχανισμός δράσης των φλαβονοειδών δεν έχει ακόμα διευκρινισθεί πλήρως. Ωστόσο, υπάρχουν προϊόντα διατροφής που περιέχουν φλαβονοειδή και δρουν ως αντικαρκινικά. Τέτοιες τροφές είναι η σόγια που περιέχει ισοφλαβόνες και θεωρείται αποτελεσματική στον καρκίνο του μαστού. Αντινεοπλασματική δράση επιδεικνύει επίσης το τσάι (πλούσιο σε φλαβονόλες και φλαβανόλες), ενώ διφλαβονύλια μπορούν να αποδειχθούν χρήσιμα σε ασθενείς με λευχαιμία (201).

Το ότι ορισμένα φλαβονοειδή αποτελούν δυνητικούς αντικαρκινογόνους παράγοντες είναι αντικείμενο μελέτης πολλών ετών τα τελευταία χρόνια. Διάφορες καρκινικές σειρές κυττάρων έχουν εξετασθεί με αρκετές φλαβονοειδείς ουσίες σε *in vivo* και έχουν δώσει ενθαρρυντικά αποτελέσματα (243).

◆ Αντιμικροβιακή δράση

Ορισμένα φλαβονοειδή εμφανίζουν σημαντική αντιβακτηριακή και αντιμυκητιασική δράση. Η αντιμικροβιακή δράση μελετάται συνεχώς και ενθαρρυντικά αποτελέσματα έρχονται συνεχώς στο προσκήνιο (67) Μικρόβια όπως ο *Staphylococcus aureus* και η *Escherichia coli* έχουν ευαισθησία σε κάποια φλαβονοειδή (9).

◆ Αγγχολυτική δράση

Φλαβονοειδή με αγγχολυτική ή/και κατευναστική δράση έχουν περιγραφεί, με τη βοήθεια της λαϊκής θεραπευτικής (61).

◆ Άλλες δράσεις

Τα φλαβονοειδή παρουσιάζουν επίσης διουρητικές, γλυκαντικές, αντιϊκές (179), οιστρογονικές (109) και χρωστικές ιδιότητες που τα καθιστούν μία σημαντική ομάδα φυσικών προϊόντων και επιτείνουν το επιστημονικό ενδιαφέρον για περαιτέρω μελέτη.

3.3.2.1.5 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ Lamiaceae ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ *Sideritis*

Γενικά, τα φλαβονοειδή και οι Ο-γλυκοσίδες τους απαντώνται συχνά σε διάφορα γένη της οικογένειας Lamiaceae, όπως είναι τα *Thymbra*, *Satureja*, *Coridothymus*, *Majorana*, *Origanum* (74), *Stachys* (184), *Sideritis* κ.ά.

Η εξάπλωση των φλαβονοειδών στα φυτά του γένους *Sideritis* μελετάται με διάφορους τρόπους. Αρκετά συχνές είναι οι ερευνητικές εργασίες για το γένος *Sideritis* όπου εξετάζεται για μεγάλο αριθμό ειδών, συνήθως από μία συγκεκριμένη περιοχή, μία ή περισσότερες φλαβονοειδείς ουσίες (225, 113, 226). Ο Barberán και οι συνεργάτες του (20, 21) επιπλέον, επέλεξε κάποια είδη του γένους *Sideritis*, και ταυτοποίησε φλαβόνες, αλλά και π-κουμαρογλυκοσίδες και αλλοσυλ-γλυκοσίδες της 8-υδροξυφλαβόνης, δείχνοντας επιπλέον ότι αποτελούν χημειοταξονομικούς δείκτες της οικογένειας.

Άλλοτε πάλι οι ερευνητές περιορίζουν την έρευνα σε συγκεκριμένα είδη του γένους. Οι αναφορές για φλαβονοειδή και γλυκοσίδες τους στο γένος *Sideritis* είναι πάρα πολλές. Ενδεικτικά αναφέρονται ορισμένα είδη, της ελληνικής και διεθνούς επικράτειας.

➤ ***Sideritis euboica***

Από το φυτό *Sideritis euboica* απομονώθηκε η καμπφερόλη (3,5,7,4'-τετραυδροξυφλαβόνη) (287).

➤ ***Sideritis raeseri* Boiss. et Heldr. subsp. *raeseri***

Από το συγκεκριμένο είδος απομονώθηκαν (9) εννέα β-D γλυκοπυρανοσίδες εκ των οποίων ο 7-O-β-D-αλλοπυρανοσυλ- β-D γλυκοπυρανοσίδης της ισοσκουτελαρεΐνης (Σχήμα 3.27- Ένωση 5) (105) και δύο (2) 7-γλυκοσίδες της απιγενίνης (106).

➤ ***Sideritis montana***

Στο είδος αυτό υπάρχουν φλαβονοειδή, τα περισσότερα από τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των φλαβονών. Η ουσία που υπήρχε σε αφθονία είναι η *διοσμετίνη* (207).

➤ ***Sideritis syriaca***

Από το συγκεκριμένο είδος απομονώθηκε 1 τριϋδροξυ μεθοξυφλαβον-ακετυλ-φωσφοροσίδης (296), ο 7-γλυκοσίδης της απιγενίνης (17).

➤ ***Sideritis tragoriganum***

Από το είδος αυτό απομονώθηκε η 5-O-διμεθυλ-νομπιλετίνη, μια πολυμέθοξυ φλαβόνη και μελετήθηκε η αντιφλεγμονώδης δράση της (25).

➤ ***Sideritis grandiflora***

Από το είδος αυτό απομονώθηκε ο Χρυσοεριόλ-7-[2''-O-β-D-αλλοπυρανοσύλ]- β-D-γλυκοπυρανοσίδης ή Χρυσοεριόλ-7-[2''-αλλοσυλγλυκοσίδης] (237).

➤ ***S. ozturkii* Aytac & Aksoy**

Από το συγκεκριμένο είδος οι O-γλυκοσίδες που απομονώθηκαν είναι οι οζτυρκοσίδες A, B και C (251).

➤ ***Sideritis taurica***

Από το φυτό *Sideritis taurica* απομονώθηκαν φλαβονοειδή και μελετήθηκαν οι ιδιότητές τους (1, 90).

➤ ***Sideritis mugronensis***

Από το φυτό αυτό έχουν απομονωθεί τόσο φλαβονοειδή όσο και γλυκοσίδες του, όπως η υπολαετίν-8-γλυκοσίδη, με αντιφλεγμονώδης, και αντιελκογόνες ιδιότητες (304, 305).

➤ ***Sideritis leucantha***

Από το είδος αυτό απομονώθηκαν 1 τριϋδροξυφλαβονη, (280), 2 τετραϋδροξυφλαβονες (279), 2 γλυκοσίδες φλαβόνης (23), ο 7-Ο-αλλοσύλ-γλυκοσίδη της ισοσκουτελαρεΐνης (22).

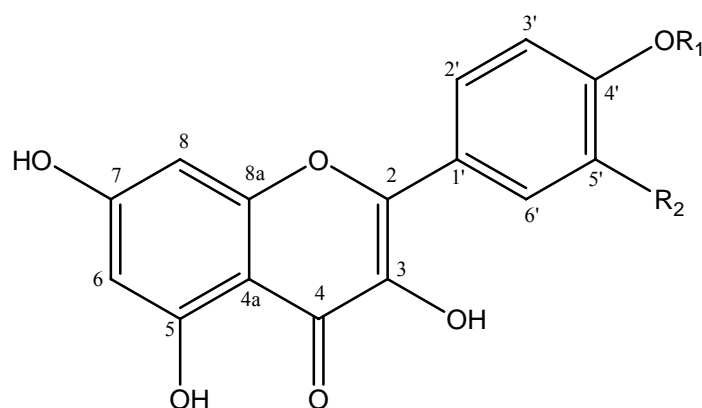
➤ ***Sideritis javalambrensis***

Το είδος αυτό οδήγησε στην απομόνωση γλυκοκυρανοσιδών της 4-μεθύλ-ισοσκουτελαρεΐνης (244).

➤ ***Sideritis canariensis***

Μια νέα κουμαρίνη, η σιδερίνη, απομονώθηκε από το φυτό αυτό (117).

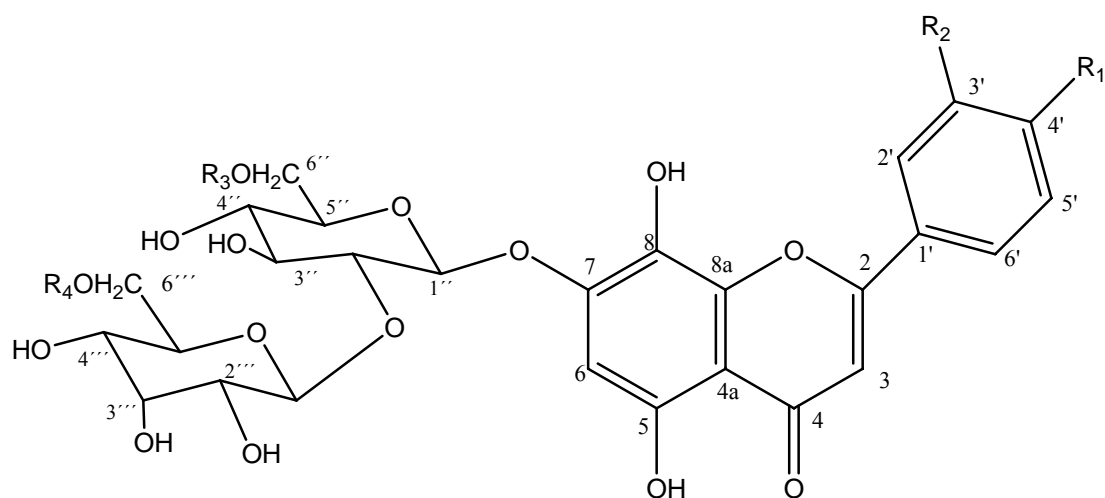
Στη συνέχεια ακολουθούν οι δομές ορισμένων φλαβονοειδών (I) και γλυκοσιδών φλαβονοειδών (II) που απομονώθηκαν από το γένος *Sideritis*.



I

Σχήμα 3.14. Δομή ορισμένων φλαβονοειδών του γένους *Sideritis*

ΕΝΩΣΗ	R ₁	R ₂
Καμπφερόλη	H	H
Διοσμετίνη	CH ₃	OH



II

Σχήμα 3.15. Δομή ορισμένων γλυκοσιδικών φλαβονοειδών του γένους *Sideritis*

ΕΝΩΣΗ	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Π ₁	OH	OH	H	H

Όπου

Π₁: 7-O-β-D-αλοπυρανοσυλ- β-D γλυκοπυρανοσίδης της ισοσκουτελαρεΐνης

3.3.2.2 ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

3.3.2.2.1 ΓΕΝΙΚΑ

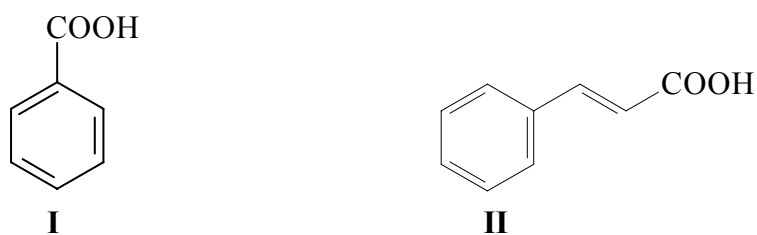
Τα φαινολοξέα αποτελούν μία ομάδα οργανικών οξέων και εμπεριέχουν όλες τις οργανικές ενώσεις που έχουν το λιγότερο μία καρβοξυλομάδα και ένα φαινολικό υδροξύλιο. Ο όρος όμως χρησιμοποιείται και για παράγωγα του βενζοϊκού και του κινναμωμικού οξέος που είναι πολύ διαδεδομένα στα φυτά ελεύθερα, σαν εστέρες ή σαν γλυκοσίδες (324, 331).

3.3.2.2.2 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ

Τα φαινολοξέα, ή υδροξυκινναμικά οξέα ανήκουν στα παράγωγα του φαινυλοπροπανίου. Βιοσυνθετικά προέρχονται από την οδό του σικιμικού οξέος και σχηματίζονται μέσω της L-φαινυλαλανίνης ή σπανιότερα της L-τυροσίνης (45).

3.3.2.2.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Κάποιοι συγγραφείς περιορίζουν την ονομασία φαινολικά οξέα μόνο στις ενώσεις με δομικό σκελετό C₆-C₁, και περιλαμβάνουν παράγωγα του κινναμωμικού οξέος στην ομάδα των φαινυλοπροπανοειδών. Οι μικρές διαφορές στις χημικές και αναλυτικές ιδιότητες, και το σχετικά περιορισμένο φαρμακολογικό ενδιαφέρον μας ωθούν στη διάκριση των φαινολικών οξέων στα παράγωγα βενζοϊκού οξέος (C₆-C₁) και στα παράγωγα κινναμωμικού οξέος (C₆-C₃).



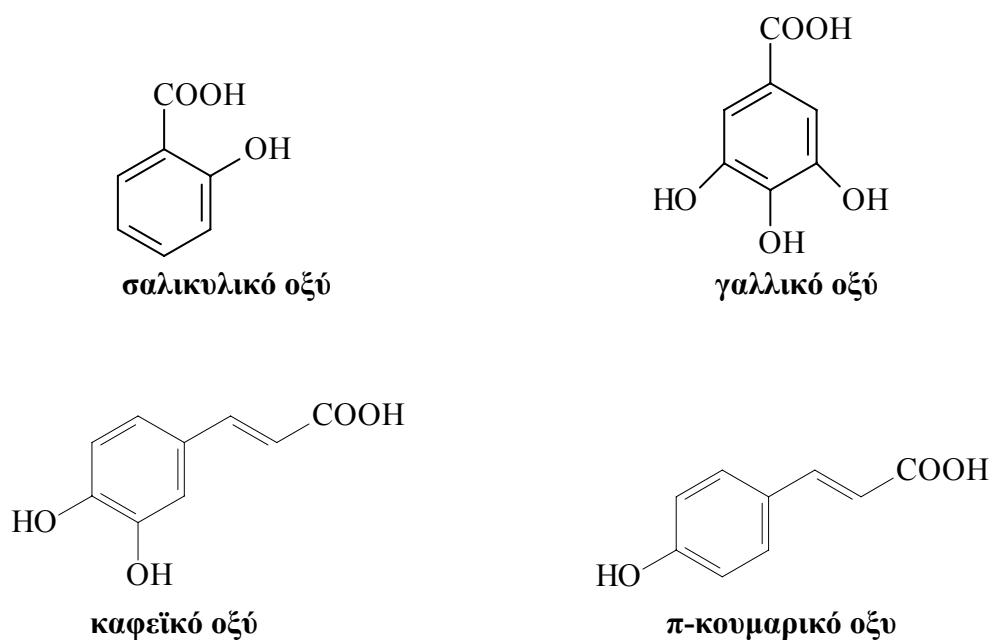
Σχήμα 3.16. Χημικοί τύποι βενζοϊκού (I) και κινναμωμικού (II) οξέος.

➤ Παράγωγα βενζοϊκού οξέος (C₆-C₁)

Στα παράγωγα του βενζοϊκού ανήκουν μεταξύ άλλων το σαλικυλικό και το γαλλικό οξύ. Τα φαινολικά οξέα τύπου (C₆-C₁) είναι πολύ κοινά, και απαντώνται ελεύθερα ή συνδυασμένα με τη μορφή εστέρων ή ετεροσιδών. Το γαλλικό οξύ και το διμερές του (εξυδροξυ διφαινικό) αποτελούν δομικά στοιχεία των υδρολυωμένων ταννινών. Εξίσου, γνωρίζουμε και αλδεΐδες που αντιστοιχούν στα φαινολικά οξέα (βανιλίνη, ανισαλδεΐδη κ.ά.) (45).

➤ Παράγωγα κινναμωμικού οξέος (C₆-C₃)

Το σημαντικότερα από τα φαινολικά οξέα τύπου (C₆-C₃), ή υδροξυκινναμικά οξέα, είναι τα 4-κουμαρικό, καφεϊκό, φερουλικό και σιναπικό και κατανέμονται ευρέως στο φυτικό βασίλειο. Τα οξέα αυτά δεν ανιχνεύονται συχνά σε ελεύθερη μορφή, παρά μόνο όταν σχηματίζονται σαν παραπροϊόντα χημικής ή ενζυμικής υδρόλυσης.



Σχήμα 3.17. Χημικοί τύποι συνηθέστερων φαινολικών οξέων.

Τις περισσότερες φορές βρίσκονται με τη μορφή εστέρων και σπανιότερα με τη μορφή γλυκοσιδών. Συχνά είναι εστεροποιημένα με:

- εστέρες ανωτέρων αλκοολών (π.χ μονο- και δικαφεύλ- τρυγικοί, από την οικογένεια Vitaceae, φερουλούλ- τρυγικοί από την οικογένεια Echinaceae
- εστέρες κινικού οξέος (συχνά χλωρογενικού οξέος) και δεψίδια (π.χ. ροσμαρινικό οξύ) ιδιαίτερα από τις οικογένειες Lamiaceae και Boraginaceae.

Τα φαινολικά οξέα μπορούν εξίσου να είναι παράγωγα της σπερμιδίνης, της τυραμίνης ή της πουτρεσκίνης, ή να είναι συνδυασμένα με σάκχαρα είτε σαν είναι εστέρες της γλυκόζης (πολύ συχνή περίπτωση) είτε σαν αιθέρες της γλυκόζης (κυρίως στις οικογένειες Apiaceae και Brassicaceae) (335, 45).

Τα φαινολικά οξέα και τα παράγωγά τους είναι ευρέως διαδεδομένα στα φυτά. Υφίστανται σα γενικά συστατικά που είναι συνδεδεμένα σε λιγνίνη μέσω εστερικών δεσμών και παίζουν το ρόλο του παρεμποδιστή της κυτταρινάσης που εκκρίνεται από τους παθογόνους δια μέσου της μεμβράνης. Έτσι, ουσιαστικά προλαμβάνουν την διείσδυση του παθογόνου στο φυτικό κύτταρο (92).

Φαινολικά οξέα έχουν απομονωθεί από φυτικά είδη διαφόρων οικογενειών Ericaceae, Umbeliferae, Boraginaceae, Compositae, Ranunculaceae, **Lamiaceae**, Urticaceae, Tiliaceae, Hypericaceae, Oleaceae, Vitaceae, Echinaceae κ.ά.

3.3.2.2.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ

Από βιολογικής άποψης, τα φαινολοξέα παρουσιάζουν μεγάλο αριθμό δράσεων, την αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή (αντιβακτηριακή και αντιμυκητιασική) και αντιϊκή δράση, κυτταροτοξική, ηπατοτοξική κ.ά. Αναλυτικά οι δράσεις των φαινολοξέων έχουν ως εξής:

◆ Αντιοξειδωτική

Τα φαινολοξέα ως γνήσιοι εκπρόσωποι των φαινολικών παραγώγων εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση (51, 193). Επιπλέον, κάποια φαινολικά οξέα (2,3-διυδροξυβενζοϊκό οξύ, 3,4-διυδροξυβενζοϊκό οξύ, καφεϊκό οξύ) αλληλεπιδρούν με τον δισθενή σίδηρο και εμποδίζουν την οξείδωση του DNA σε *in vitro* μελέτες (190).

◆ Κυτταροτοξική

Η κυτταροστατική δράση συμπεριλαμβάνεται στις ιδιότητες των φαινολοξέων (91). Μάλιστα, εστέρες πολλών φαινολικών οξέων έχουν εμφανίσει κυτταροτοξικότητα σε ανθρώπινες καρκινικές σειρές κυττάρων της γλώσσας, με αποτέλεσμα να θεωρείται πιθανή η χρησιμότητά τους σε θεραπευτικά σχήματα για την καταπολέμηση στοματικών καρκίνων (182).

◆ Αντιφλεγμονώδης

Η αντιφλεγμονώδης συμπεριλαμβάνεται εξίσου στις ιδιότητες των φαινολοξέων (91)

◆ Αντιμικροβιακή

Πολλά φαινολοξέα εμφανίζουν αντιμικροβιακή (αντιβακτηριακή και αντιμυκητιασική) και αντιϊκή δράση (228). Εξάλλου, επιλεγμένα φαινολοξέα όπως, το χλωρογενικό, το καφεϊκό, το π-κουμαρικό και το φερουλικό έχουν επιδείξει δράση έναντι του μικροβίου *Listeria monocytogenes*, δρώντας άλλα ως βακτηριοστατικά και άλλα ως βακτηριοκτόνα (309).

◆ Ικανότητα μείωση των επιπέδων χοληστερόλης

Τα φαινολικά οξέα παρουσιάζουν μείωση των επιπέδων της χοληστερόλης (215).

◆ Ηπατοτοξικότητα

Ορισμένα πολυφαινολικά μόρια μεταξύ των οποίων και φαινολικά οξέα, που έχουν απομονωθεί από το πράσινο τσάι, φέρονται να εμφανίζουν *in vitro* και *in vivo* ηπατοτοξικότητα (107).

◆ Χολαγωγός- χολαιρετική δράση

Το καφεϊκό και το χλωρογενικό οξύ είναι χολαγωγά. Τα φύλλα της αγγινάρας (*Cynara scolymus*) έχουν χολαιρετική δράση όπως και ο δενρολίβανος (*Rosmarinus officinalis*) (324).

3.3.2.2.4 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ Lamiaceae ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ *Sideritis*

Τα φαινολοξέα απαντώνται σε διάφορα γένη της οικογένειας Lamiaceae, Μερικά από τα γένη της οικογένειας Lamiaceae στα οποία βρίσκονται φαινολοξέα είναι τα ακόλουθα:

Melissa (161, 320), *Ocimum* (155, 320), *Salvia* (187, 19, 320), *Origanum* (87, 320), *Rosmarinus*, *Mentha*, *Thymus*, *Lavandula* & *Satureja* (92, 320), *Sideritis* (92) κ.ά.

3.3.3 ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΪΔΙΚΟΙ ΓΛΥΚΟΣΙΔΕΣ

3.3.3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι *φαινυλαιθανοϊδικοί γλυκοσίδες* (PhGs) είναι μία ομάδα υδατοδιαλυτών προϊόντων, ευρέως διαδεδομένων στο φυτικό βασίλειο, των οποίων η μελέτη έχει αρχίσει σχετικά πρόσφατα (μετά το 1960). Είναι γνωστοί και ως *βερμπασκοσίδες* ή *φαιναυθλαλκοολικοί γλυκοσίδες*, ή και ως *φαινυλοπροπανοϊδικοί γλυκοσίδες*.

Οι πρώτοι *φαινυλαιθανοϊδικοί γλυκοσίδες* που απομονώθηκαν είναι ο *εχινακοσίδης* από το φυτό *Echinacea augustifolia* (Echinaceae) το 1950, (267) και ο *ακτεοσίδης* ή *βερμπασκοσίδης*, από το φυτό *Verbascum sinuatum* (Scrophullariaceae), το 1963 (262) του οποίου η δομή τελικά καθορίστηκε αργότερα (34).

Στο *βερμπασκοσίδη* ή *ακτεοσίδη* οφείλεται και η ευρύτερη ονομασία *βερμπασκοσίδες*.

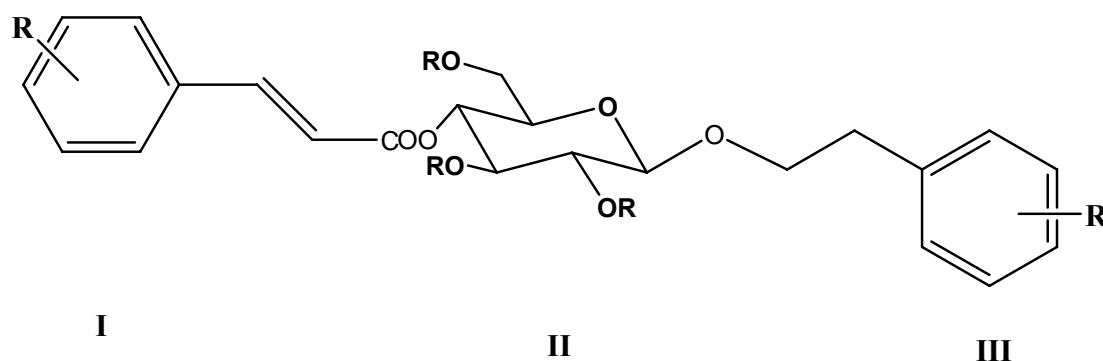
Μέχρι το 1975 πέντε νέα παράγωγα είχαν αναφερθεί, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός ανεύρεσης νέων αναλόγων αυξήθηκε (δεκατρία από το 1976 ως το 1983, τριαντατρία από το 1984 ως το 1987 και πενήντατρία από το 1989 ως το 1991).

Έχουν απομονωθεί από φυτικά είδη διαφόρων οικογενειών (Aracaceae, Oleaceae, Scrophullariaceae, Pedaliaceae, Orobanchaceae, Plantaginaceae, **Lamiaceae**, Asteraceae, Magnoliaceae, Amygdalaceae κ.ά.) και δεν υπάρχει εξειδίκευση ως προς κάποια φυτικά όργανα (έχουν απομονωθεί από ρίζες, φύλλα, φλοιούς και άλλα υπέργεια μέρη φυτών).

Από το φυτό *Ajuga reptans* (οικ. Lamiaceae) για παράδειγμα, γνωστό από το Μεσαίωνα για τις επουλωτικές του ιδιότητες κατά των κοψιμάτων και πληγών, απομονώθηκαν *βερμπασκοσίδες*, των οποίων η δομή είχε σοβαρές ομοιότητες με το *εχινακοσίδη*, επιβεβαιώνοντας έτσι και τις παραδοσιακές χρήσεις του φυτού.

3.3.3.2 ΔΟΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Το μόριό τους χαρακτηρίζεται από την παρουσία δύο αρωματικών ομάδων, μίας φαινυλαιθανολικής ομάδας και μίας ομάδας τύπου κινναμωμικού οξέος. Οι δύο αυτές αρωματικές ενότητες, οι οποίες μπορούν να είναι υποκατεστημένες κατά διάφορους τρόπους, συνδέονται συνήθως με μία β-D-γλυκοπυρανόση μέσω γλυκοσιδικού και εστερικού δεσμού αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, η φαινυλαιθανολική ομάδα συνδέεται στην ανωμερική θέση της γλυκόσης, ενώ στον εστερικό δεσμό συμμετέχει η υδροξυλομάδα της θέσεως 4 του σακχάρου.



Σχήμα 3.18. Γενικός τύπος φαινυλαιθανοϊδικών γλυκοσιδών

- (I) Κινναμωμική ομάδα
- (II) Ομάδα β-D-γλυκοπυρανόσης
- (III) Φαινυλαιθανολική ομάδα

Πολλές φορές υπάρχουν και άλλα σάκχαρα (π.χ. α-L-ραμνοπυρανόση, β-D-ξυλοπυρανόση, β-D-γαλακτοπυρανόση κ.ά.) συνδεδεμένα σε διάφορες θέσεις της γλυκόσης, η οποία αποτελεί συνήθως τον πυρήνα του μορίου. Η ποικιλομορφία αυξάνεται ακόμη περισσότερο από το γεγονός ότι υπάρχουν αρκετά παράγωγα τα οποία, όπως θα δούμε παρακάτω, δεν ακολουθούν τον προαναφερόμενο γενικό τύπο.

3.3.3.3 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ

Από βιοσυνθετικής άποψης η φαινυλαιθανολική ομάδα προέρχεται από την τυροσίνη, η οποία διαδοχικά μετατρέπεται σε τυραμίνη και τυροσόλη πριν καταλήξει στην συγκεκριμένη ομάδα. Αντίθετα η δεύτερη αρωματική ομάδα προκύπτει βιοσυνθετικά από την οδό: φαινυλαλανίνη – κινναμωμικό οξύ – π-κουμαρικό οξύ. Αρχικά γίνεται γλυκοσυλίωση της φαινυλαιθανολικής ομάδας, για να ακολουθήσει η εστεροποίηση του οσιδικού τμήματος. Αυτό το βιοσυνθετικό μονοπάτι προτάθηκε μετά από μελέτες που έγιναν σε κυτταροκαλλιέργειες του φυτού *Syringa vulgaris* (Oleaceae) (78) και σε φυτώρια διαφόρων ειδών *Stachys* (10), ενώ επιβεβαιώθηκε και με την απομόνωση του σαλιντροσίδη από το φυτό *Syringa vulgaris* (Oleaceae) (34).

Μια άλλη θεωρία υποστηρίζει τη βιοσυνθετική μετατροπή των φαινυλαιθανοϊδικών γλυκοσιδών σε κυκλοεξυλαιθανοϊδικούς γλυκοσίδες (π.χ. καλσελαριοσίδης C), λόγω της συχνής συνύπαρξής τους σε διάφορα φυτικά είδη (79).

Έτσι, η συνύπαρξη των προαναφερόμενων γλυκοσιδών με ιριδοειδικούς γλυκοσίδες οδήγησε στην υπόθεση της ύπαρξης μίας δεύτερης βιοσυνθετικής οδού, σύμφωνα με την οποία η κυκλοεξυλαιθανοϊδική ομάδα πιθανά προέρχεται από τη διάνοιξη του διϋδροπυρανικού δακτυλίου και την απώλεια των ατόμων άνθρακα των θέσεων 4 και 11 του ιριδοειδικού σκελετού (158), Όμως αυτή η υπόθεση δεν έχει επιβεβαιωθεί από κάποια γεγονότα. Παρ' όλα αυτά η συνύπαρξη αυτή σε διάφορες οικογένειες φυτών, π.χ. Scrophulariaceae, Bignoniaceae, **Lamiaceae**, Oleaceae κ.ά., είναι μεγάλης χημειοταξινομικής και βιογενετικής σπουδαιότητας (7, 71).

3.3.3.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Κατά καιρούς έχουν δημιουργηθεί συγχύσεις όσον αφορά στην ονομασία και τη χημική δομή διαφόρων φαινυλαιθανοϊδικών γλυκοσιδών.

Ως παράδειγμα αναφέρουμε την περίπτωση του λαβαντουλιφολιοσίδη, ο οποίος απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1988 από το φυτό *Stachys lavandulifolia* (Lamiaceae) (27). Η ίδια ουσία εντοπίστηκε το 1990 στον κόνδυλο του φυτού *Stachys sieboldii* (Lamiaceae) και ονομάστηκε σταχυσοσίδη Α (210) ενώ το 1991 απομονώθηκε εκ νέου από τα φύλλα του ίδιου φυτού και ονομάστηκε σταχυσοσίδη Β (222).

Τα συγχυτικά αυτά φαινόμενα σε συνδυασμό με την μεγάλη ποικιλομορφία των φυσικών αυτών προϊόντων κατέστησαν αναγκαία την ταξινόμησή τους με βάση τα δομικά τους χαρακτηριστικά. Έτσι, διακρίθηκαν σε κατηγορίες και υποκατηγορίες, οι οποίες φαίνονται ακολούθως :

➤ **Μονοσακχαριδικά παράγωγα:** Είναι γλυκοπυρανοσίδες στους οποίους το καφεϊκό και το γαλλικό οξύ είναι οι πιο συνήθεις αρωματικές ομάδες που συνδέονται με τη β-D-γλυκοπυρανόση. Διακρίνονται στις ακόλουθες υποκατηγορίες:

◆ **Απλοί φαινολικοί γλυκοσίδες,** από τους οποίους οι πιο συνήθεις φέρουν καφεϊκή (π.χ. καλσελαριοσίδη Α) ή φερουλική ομάδα (π.χ. γκραγιανοσίδη Β) συνδεδεμένη στην 4 ή την 6 θέση του σακχάρου.

◆ **Παράγωγα** τα οποία φέρουν μία **π-υδροξυκινονική ομάδα,** με τον ευτιγκοσίδη να αποτελεί τον πιο γνωστό αντιπρόσωπο.

◆ **Μονοσακχαριδικοί γλυκοσίδες:** οι οποίοι φέρουν μία ανηγμένη μορφή του υδροξυφαινυλαίθυλ-αγλύκου. Εδώ ανήκουν οι ρενγκιοσίδες.

◆ **Παράγωγα** στα οποία η φαινυλαιθανολική ομάδα είναι **συνδεδεμένη με την ανωμερική θέση της γλυκόσης** μέσω της φαινολικής υδροξυλομάδας της θέσεως 4. Εδώ υπάγονται οι ιμποτανολίδες και οι θαλικτοσίδες.

➤ **Δισακχαριδικά παράγωγα :** Απαντώνται με μεγαλύτερη συχνότητα από τα μονοσακχαριδικά και διακρίνονται στις ακόλουθες υποκατηγορίες :

◆ Παράγωγα τα οποία φέρουν **μία ομάδα α-L-ραμνοπυρανόσης** συνδεδεμένη στη θέση 3 της γλυκόσης, με πιο κοινό αντιπρόσωπο τον **ακτεοσίδη,** και το **μαρτυνοσίδη.**

◆ Παράγωγα τα οποία έχουν ανάλογη δομή με τα προαναφερόμενα, με τη διαφορά ότι φέρουν ενσωματωμένη την φαινυλαιθανολική ομάδα μέσω 1,4-διοξανικού δακτυλίου. Εδώ κατατάσσονται οι κρενατοσίδες.

♦ Παράγωγα τα οποία δε φέρουν ομάδα α-L-ραμνοπυρανόσης στην θέση 3 της γλυκόσης. Από τους πιο γνωστούς αντιπρόσωπους είναι ο φορσυθοσίδης D και ο ορομπανχοσίδης, οι οποίοι φέρουν την ραμνόση στις θέσεις 6 και 2 της γλυκόσης, αντίστοιχα.

➤ **Τρισακχαριδικά παράγωγα:** Είναι οι πιο κοινοί φαινυλαιθανοϊδικοί γλυκοσίδες και φέρουν όλοι α-L-ραμνοπυρανόση ως δεύτερο σάκχαρο. Το τρίτο σάκχαρο μπορεί να είναι γλυκόση, αραβινόση, ξυλόση, απίωση, γαλακτόση και λυξόση. Το καφεϊκό, το φερουλικό και το κινναμωμικό οξύ είναι τα πιο συνηθισμένα αρωματικά οξέα τα οποία εστεροποιούν την γλυκόση στη θέση 4. Άλλες αρωματικές ομάδες, όπως το γαλλικό και το βανιλλικό οξύ, επίσης απαντώνται. Διακρίνονται σε :

♦ Παράγωγα που φέρουν α-L-ραμνοπυρανόση συνδεδεμένη στην 3 θέση της β-D-γλυκοπυρανόσης. Το επιπλέον σάκχαρο είναι συνήθως συνδεδεμένο στην θέση 6 της γλυκόσης (π.χ. εχινικοσίδης), αλλά απαντώνται και παράγωγα στα οποία οι υδροξυλομάδες της ραμνόσης συμμετέχουν στην γλυκοσιδική σύνδεση του τρίτου σακχάρου (π.χ. μυρικοσίδης).

♦ Παράγωγα που φέρουν α-L-ραμνοπυρανόση συνδεδεμένη στην 6 θέση της β-D-γλυκοπυρανόσης. Οι πιο γνωστοί αντιπρόσωποι είναι οι μουσατιοσίδες.

➤ **Γλυκοσίδες οι οποίοι δεν έχουν τη β-D-γλυκοπυρανόση ως κεντρικό σάκχαρο:** Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των μαγκνολοσιδών, όπου η β-D-γαλακτοπυρανόση αποτελεί τον πυρήνα του μορίου.

➤ **Σύνθετα παράγωγα συνδυασμού με ιριδοειδή :** Πρόκειται για μία πολύ σπάνια κατηγορία στην οποία συναντάμε παράγωγα στα οποία ο βασικός σκελετός είναι συνδεδεμένος με κάποιο σεκοϊριδοειδές. Ο πιο γνωστός αντιπρόσωπος είναι ο ολεοακτεοσίδης.

3.3.3.5 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ

Πειράματα που διεξήχθησαν για πολύ καιρό στους βερμπασκοσίδες, για τις φαρμακολογικές και βιολογικές τους ιδιότητες, έδειξαν κυρίως αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή, αντιϊκή και αντιηπατοξική δράση, χωρίς όμως να παραγωνίζεται η αντιφλεγμονώδης και επουλωτική. Οι περισσότεροι βερμπασκοσίδες έχουν απομονωθεί από φυτά τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στη λαϊκή θεραπευτική και

έχουν θεωρηθεί ως οι δραστικές ουσίες στις οποίες οφείλονται οι θεραπευτικές τους ιδιότητες. Οι σημαντικότερες από τις ιδιότητες αυτές αναφέρονται στη συνέχεια (209):

◆ **Αντιμυκητιασική**

Στα φυσικά προϊόντα αυτή η δράση έχει συσχετισθεί με την παρουσία φαινολικών ομάδων. Μάλιστα στη συγκεκριμένη περίπτωση η ύπαρξη ορθο-διϋδροξύ-φαινολικής ομάδας είναι απαραίτητη, καθώς έχει αναφερθεί ότι παράγωγα που δεν φέρουν τέτοια υποκατάσταση, όπως αυτά που έχουν απομονωθεί από είδη *Mussatia*, είναι αδρανή (49) Αντίθετα, άλλα προϊόντα, όπως ο **ακτεοσίδης** και ο ορομπανχοσίδης, έχουν αποδειχτεί δραστικά σε διάφορα είδη *Mucorales* (12).

◆ **Αντιβακτηριακή**

Εκχυλίσματα διαφόρων ειδών *Forsythia*, ουσίες που έχουν απομονωθεί από αυτά (π.χ. φορσουθοσίδης D, φορσουθοσίδης B, **ακτεοσίδης**) και άλλα παράγωγα, όπως ο εχινakoσίδης, έχουν αποδειχτεί δραστικά έναντι του *Staphylococcus aureus* (80, 81, 82).

Επίσης, οι φαινυλαιθανοϊδικοί γλυκοσίδες παρουσιάζουν δράση έναντι φυτοπαθογόνων βακτηρίων (μικρότερη πάντως από το καφεϊκό οξύ) και μάλιστα από τον RAVN και τους συνεργάτες του (242) υποστηρίχθηκε ότι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως φυσικοί φυτοπροστατευτικοί παράγοντες.

◆ **Αντιϊική**

Ο εχινakoσίδης και τα εκχυλίσματα (μεθανολικό και υδατικό) των ριζών του φυτού *Echinacea purpurea* έχουν δείξει δόσοεξαρτώμενη μείωση της ανάπτυξης του ιού VSV (Vesicular Stomatitis Virus) σε κύτταρα ποντικών L-929 (307). Μάλιστα έχει υποστηριχτεί ότι ο ρόλος των φαινυλαιθανοϊδικών γλυκοσιδών στους φυτικούς οργανισμούς είναι η αύξηση της αντοχής και η προστασία έναντι των επιθέσεων που δέχονται από μύκητες και ιούς (205). Προϊόντα που έχουν απομονωθεί από καλλιέργειες κάλλων και προσβληθείσες από μικροοργανισμούς ρίζες του φυτού *Rehmania glutinosa* var. *purpurea* (Scrophulariaceae), φάνηκε να έχουν παραχθεί από το φυτό ως αποτέλεσμα στο stress (266). Επίσης οι γλυκοσίδες αυτοί είναι μία ομάδα φαινολών που εύκολα αποθηκεύονται στο φυτό και δεν αλληλεπιδρούν με ζωτικούς κυτταρικούς μηχανισμούς (104, 135).

◆ **Αντινεοπλασματική-κυτταροτοξική:**

Ο βερμπασκοσίδης και ο ισοβερμπασκοσίδης έδειξαν μέτρια ως αδύνατη ανασταλτική δράση στην λευχαιμική σειρά P388 (ED₅₀ 2.6 και 10 μg/mL, αντίστοιχα) (232). Μάλιστα ο Herbert και οι συνεργάτες του (140) πρότειναν ότι η ανασταλτική επίδραση του ακτεοσίδη στην λευχαιμική σειρά L1210 θα μπορούσε να συσχετιστεί με την αναστολή του ενζύμου πρωτεϊνική κινάση C (PKC).

◆ **Ανοσοκατασταλτική**

Το αιθανολικό εκχύλισμα των ριζών του φυτού *Rehmania glutinosa*, το οποίο είναι πλούσιο σε φαινυλαιθανοϊδικούς γλυκοσίδες (Ιονοσίδης A₁ και B₁), και ο βερμπασκοσίδης έχουν δείξει σημαντική δόσοεξαρτώμενη ανοσοκατασταλτική δράση. Η υδροξυφαινυλαιθανολική ομάδα φαίνεται να είναι σημαντική για την εκδήλωση αυτής της δράσης, καθώς ο σιστανοσίδης F, ο οποίος έχει απομονωθεί από το φυτό αυτό, έδειξε μειωμένη δραστηριότητα (258).

◆ **Αναλγητική-αντιφλεγμονώδης:**

Ο λαβαντουλοσίδης, μαρτυνοσίδης, ακτεοσίδης, και λευκοσκεπτοσίδης, που απομονώθηκαν από τον *Sideritis lycia* Boiss. & Heldr. (Lamiaceae) έδειξαν αντιφλεγμονώδη δράση σε οιδήματα ποδιών ποντικών (6). Πολλοί φαινυλαιθανοϊδικοί γλυκοσίδες (ακτεοσίδης, ισοακτεοσίδης, ιονοσίδης C κ.ά.) έχουν ανασταλτική επίδραση επί του ενζύμου 5-λιποοξυγονάση και του σχηματισμού του 5-υδροξυ-6,8,11,14-εικοσατετρανοϊκού οξέος, κι έτσι καθίσταται πιθανή η χρήση τους για την αντιμετώπιση αλλεργιών και φλεγμονών (166).

◆ **Αντιϋπερτασική**

Το μίγμα ορομπανχοσίδη – ακτεοσίδη εμφάνισε τέτοιου είδους δράση (13).

◆ **Αντιηπατοτοξική**

Τα υδατικά εκχυλίσματα τριών ειδών του γένους *Buddleja* ανέστειλαν την επίδραση τοξικών παραγόντων σε ηπατοκύτταρα. Η δράση αυτή αποδόθηκε στους περιεχόμενους βερμπασκοσίδες (144).

◆ **Αντιοξειδωτική**

Τα περισσότερα φυσικά προϊόντα της κατηγορίας εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση, εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες, γεγονός το οποίο σχετίζεται με την ύπαρξη ελεύθερων φαινολικών υδροξυλίων. Τα πιο δραστικά παράγωγα είναι αυτά που φέρουν όρθο-διϋδροξύ-φαινολική ομάδα (136). Η αντιοξειδωτική δράση του ακτεοσίδη, ισοακτεοσίδη, λιγούπουρουροσίδη Α, είναι συγκρίσιμη μ' αυτήν που παρατηρείται από την επιγαλλοκατεχίνη, ένα από τα αντιοξειδωτικά του πράσινου τσαγιού (312).

◆ **Αντιτροφική**

Ο μυρικοσίδης είναι το μοναδικό παράγωγο το οποίο έχει δείξει αντιτροφική δράση (έναντι του *Locusta migratoria*) (63). Μάλιστα υπάρχει η υποψία ότι η παρουσία του φουρανικού δακτυλίου της απιόσης είναι απαραίτητη, καθώς ο τευκριοσίδης, ο οποίος φέρει ξυλόση στη θέση της απιόσης, αποδείχτηκε αδρανής (120).

◆ **Αντιστρεσογόνος**

Οι σιστανοσίδες Α, Β, και D, και ο εχινικοσίδης έχουν παρουσιάσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Μάλιστα έχουν κατατεθεί δύο πατέντες όσον αφορά την δράση των προϊόντων αυτών έναντι του στρες (171, 260). Άλλες δράσεις που έχουν αναφερθεί κατά καιρούς είναι η αναστολή της cAMP-φωσφοδιεστεράσης (241), η προστασία έναντι της μείωσης της συμπεριφοράς εκμάθησης σε ποντίκια (261), κ.ά.

◆ **Νευροκαταπραϋντική- αντιεπιληπτική- χρήση στη θεραπεία κατά της επιληψίας:**

Το φυτό *Craterocapsa tarsodes* (Campanulaceae) στη Ν. Αφρική είναι ένα από τα φυτά που χρησιμοποιείται στη λαϊκή θεραπευτική για τη θεραπεία της επιληψίας. Οι νευροκαταπραϋντικές του ιδιότητες είναι πιθανό να συνδυάζονται με την παρουσία του ακτεοσίδη και κάποιων φλαβονοειδών του φυτού (138). Στους φαινυλαιθανοειδικούς γλυκοσίδες έχουν αποδοθεί και παλαιότερα οι συγκεκριμένες ιδιότητες (69, 233).

◆ **Προστασία του δέρματος**

Ο εχινικοσίδης (καθώς και άλλα καφεούλ- παράγωγα) έχει προστατευτικό ρόλο επί των ελευθερών ριζών που προκαλούν αποικοδόμηση του κολλαγόνου τύπου III, και κατ' επέκταση μπορεί να συμμετέχει στην πρόληψη της πρωτογενούς καταστροφής του δέρματος (89).

◆ **Παράγοντας αντινεφρίτιδας**

Ο ακτεοσίδης είναι πιθανό να αποτελεί έναν πολλά υποσχόμενο παράγοντα αντινεφρίτιδας ειδικά στην τύπου GBM νεφρίτιδα των αρουραίων (137).

3.3.3.6 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ Lamiaceae ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ *Sideritis*

Όπως έχουμε προαναφέρει φαινυλαιθανοϊδικοί γλυκοσίδες απαντώνται συχνά σε διάφορα γένη της οικογένειας Lamiaceae, όπως είναι τα *Ajuca*, (5), *Phlomis* (169, 316, 85), *Wiedemannia* (124), *Scutellaria* (84), *Prostanthera* (170), *Eremostachys* (68), *Euphrasia* (83), *Stachys* (27), *Sideritis* κ.ά.

Η εξάπλωσή των φαινυλαιθανοϊδικών γλυκοσιδών στα φυτά του γένους *Sideritis* φαίνεται στη συνέχεια:

➤ ***S. ozturkii* Aytac & Aksoy**

Από το είδος αυτό έχουν απομονωθεί τρεις φαινυλαιθανοϊδικοί γλυκοσίδες, ο ακτεοσίδης, ο μαρτυνοσίδης και ο λευκοσκεπτοσίδης A (251).

➤ ***Sideritis lycia* Boiss. et Heldr**

Από το είδος *Sideritis lycia* Boiss. et Heldr. (Lamiaceae) έχουν απομονωθεί ο λαβαντουλοσίδης, ο μαρτυνοσίδης, ο ακτεοσίδης, και ο λευκοσκεπτοσίδης, που έδειξαν αντιφλεγμονώδη δράση σε οιδήματα ποδιών ποντικών (6).

➤ ***Sideritis stricta***

Από το είδος *Sideritis stricta* έχει απομονωθεί ο ακτεοσίδης (250).

➤ ***Sideritis perfoliata***

Από το είδος *Sideritis perfoliata* L. έχει απομονωθεί μόνο ο ακτεοσίδης (88).

➤ ***Sideritis raeseri* Boiss. et Heldr**

Από αυτό το είδος έχει απομονωθεί ο 1-O-[-[α]-μεθυλ-γ-(3',4'-διμεθοξυφαινυλ-προπυλ-O-α-L-ραμνοπυρανοσυλ-(1→3)-β-D-(6-καφεοΐλ) γλυκοπυρανοσίδης (172).

3.3.4 ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ

3.3.4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα λιπαρά οξέα (λ.ο.) που υπάρχουν στους φυτικούς οργανισμούς υπάρχουν σε ελεύθερη μορφή ή κυρίως είναι συνδεδεμένα σαν εστέρες της γλυκερίνης υπό μορφή λίπους ή ελαίου. Σε αξιοσημείωτα ποσά υπάρχουν στους σπόρους ή στους καρπούς πολλών φυτών και παρέχουν αποθηκευμένη ενέργεια κατά το φύτεμα. Σε αντίθεση με τα ζωικά λιπαρά, τα φυτικά είναι πλούσια σε ακόρεστα λιπαρά οξέα ορισμένα από τα οποία έχουν πρωταρχικό ρόλο στην καθημερινή διατροφή του ανθρώπου.

Τα λιπίδια προσδιορίζονται από τις ιδιότητες διαλυτότητάς τους, και είναι εκχύλισμα από τους φυτικούς ιστούς με αλκοόλη ή αιθέρα ή και άλλους οργανικούς διαλύτες.

Οι λιπαρές ύλες απομονώνονται από τους φυτικούς ιστούς συνήθως με εκχύλισεις με πίεση ή με οργανικούς διαλύτες. Η ταυτοποίησή τους πιθανό να απαιτεί τον προσδιορισμό των λ.ο. από τα οποία αποτελούνται. Αν και αρκετές εκατοντάδες λ.ο. είναι γνωστά στα φυτά, τα περισσότερα λιπίδια στη φύση έχουν τμήματα του μορίου από τα ίδια λ.ο. γεγονός που κάνει την ταυτοποίησή τους ευκολότερη (133).

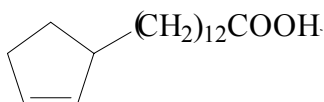
3.3.3.4.2 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ

Η βιοσύνθεση των λιπαρών οξέων αρχίζει με το οξικό οξύ με τη μορφή ακέτυλο CoA το οποίο καρβοξυλιώνεται προς μηλονυλοCoA. Κατά το δεύτερο στάδιο το μηλονύλοCoA κι ένα δεύτερο μόριο ακέτυλο CoA αντιδρούν με μια ειδική πρωτεΐνη, την ακυλοφέρουσα πρωτεΐνη (ACP), η οποία περιέχει μια ελεύθερη σουλφυδρυλομάδα (-SH). Με τον τρόπο αυτό παράγονται τα κορεσμένα λ.ο. (π.χ. το παλμιτικό). Τα ακόρεστα λ.ο. παράγονται με αφυδρογόνωση των κορεσμένων (330).

3.3.4.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Τα λιπαρά κατατάσσονται σε ομάδες, ανάλογα με τον βαθμό ακορεστότητάς τους, την ύπαρξη υδροξυλίων ή κυκλικού δακτυλίου στο μόριο (333). Διακρίνουμε λοιπόν τις εξής κατηγορίες:

- **Κεκορεσμένα λιπαρά οξέα:** Έχουν γενικό τύπο $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. Τα πιο γνωστά είναι το παλμιτικό οξύ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ και το στεατικό οξύ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. (Τα λ.ο. που εμφανίζονται συχνότερα στη φύση είναι εκείνα με 16 και 18 άτομα C).
- **Ακόρεστα λιπαρά οξέα:** Περιέχουν στο μόριό τους 1 ή περισσότερους πολλαπλούς δεσμούς. Τα πιο διαδεδομένα στη φύση ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι:
 - Ελαϊκό οξύ: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
 - Λινελαϊκό οξύ: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
 - Λινολενικό οξύ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
- **Λιπαρά οξέα με υδροξυλομάδα:** Πιο χαρακτηριστικός αντιπρόσωπος είναι το ρικινελαϊκό οξύ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.
- **Λιπαρά οξέα με κυκλικό δακτύλιο:** Το χαουλουγκρικό οξύ αποτελεί το γνωστό οξύ της κατηγορίας αυτής:



Σχήμα 3.19. Χαουλουγκρικό οξύ

Πολλά λιπαρά οξέα είναι χαρακτηριστικά για το φυτικό προϊόν στο οποίο εντοπίζονται, όπως το ελαιϊκό και το λινελαϊκό οξύ στο ελαιόλαδο (333), ενώ άλλα διακρίνονται για τον βιολογικό ρόλο τους, π.χ. τα ω-3 λιπαρά οξέα που έχουν ευεργετική επίδραση στις φλεγμονώδεις παθήσεις (ρευματοπάθειες) και ως συστατικά των ιχθυελαίων συμμετέχουν στην αντιμετώπιση της υπερχοληστεριναιμίας.

3.3.4.4 ΘΕΡΑΠΕΥΤΙΚΕΣ, ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ

Τα λιπίδια χρησιμοποιούνται σε τεράστιες ποσότητες ανά τον κόσμο σαν τρόφιμα, έχουν μεγάλη θρεπτική αξία και είναι η συμφερότερη πηγή ενέργειας. Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι τα λιπαρά οξέα έχουν σπουδαίο ρόλο στη διαιτητική. Τα ακόρεστα λ.ο. άλλωστε χρησιμοποιούνται για την πρόληψη της υπερχοληστερολαιμίας (ιδιαίτερη σημασία έχουν τα ω-3 λ.ο.) και της αθηρωματώσεως. Γενικά τα έλαια προστίθενται σαν θρεπτικοί παράγοντες στα διατητικά προϊόντα για βρέφη και ασθενείς (331).

Επιπλέον, δεν είναι λίγες οι αναφορές για το μονοακόρεστο λ.ο. ενδεκυλενικό οξύ (11:10) και για συμβολή του στη θεραπεία της ψωρίασης, ή για τη χρήση του ως αντιμικροβιασικό κ.ά.

Αν και πολύς λόγος γίνεται για τις βλαβερές συνέπειες των λ.ο. (παχυσαρκία, υψηλή χοληστερόλη, καρδιακά νοσήματα κ.λ.π.) όσον αφορά στις φαρμακολογικές δράσεις τους, ιδιαίτερα τα πολυακόρεστα λ.ο., εμφανίζονται να έχουν *θεραπευτικές* ιδιότητες όπως:

◆ Πρόληψη καρδιακών επεισοδίων

Πολύ πρόσφατα έγινε έρευνα για τη συμμετοχή των ω-3 λ.ο. στη μείωση της αρρυθμίας και στην επίδραση της στη στεφανιαία νόσο (40).

◆ Λιπαρά οξέα ως αντικαρκινικοί παράγοντες

Χαμηλά επίπεδα α-λινολενικού οξύ στο πλάσμα θα μπορούσαν να συνδιαστούν με μειωμένο κίνδυνο για καρκίνο του προστάτη (139).

Επιπλέον, οι Rose & Connolly διατύπωσαν ότι τα μεγάλης αλυσίδας ω-3 λ.ο., που υπάρχουν σε υψηλά ποσοστά σε ορισμένα έλαια ψαριών, επιδεικνύουν προστατευτική δράση έναντι ορισμένων μορφών καρκίνου, όπως ο καρκίνος του στήθους, του μεγάλου εντέρου και πιθανό του προστάτη (247).

◆ **Δράση ενάντια στην νεοπλασία**

Επιδημιολογικές μελέτες προτείνουν ότι πολυακόρεστα λιπαρά οξέα είναι πιθανό να προτατεύουν ενάντια στην ορθοκολική νεοπλασία (217).

◆ **Αντιοξειδωτική προστασία του DNA από την καταστροφή**

Αν και το παλμιτικό οξύ προκαλεί την καταστροφή του DNA, το λινελαϊκό λειτουργεί σαν προστατευτικός παράγοντας του οξειδωτικού στρες. Επομένως σε μια δίαιτα πλούσια σε λιπαρά οξέα αποδεικνύεται η πολυπλοκότητα των σχέσεων μεταξύ κορεσμένων και ακόρεστων (30).

◆ **Δράση στις παθήσεις του δέρματος**

Το ενδεκυλενικό οξύ άρχισε 5 δεκαετίες πριν να έχει εφαρμογή στη θεραπεία της ψωρίασης (265, 313) και άλλων παθήσεων του δέρματος (180).

◆ **Αντιϊική δράση**

Δοκιμές σε πειραματόζωα έδειξαν ότι το ενδεκυλενικό οξύ έχει εφαρμογή στη θεραπεία του έρπη των γεννητικών οργάνων (38).

3.3.4.5 ΕΞΑΠΛΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ *Lamiaceae* ΚΑΙ ΣΤΟ ΓΕΝΟΣ *Sideritis*

Όσον αφορά στην εξάπλωση στην οικογένεια *Lamiaceae* και στο γένος *Sideritis* οι βιβλιογραφικές αναφορές είναι περιορισμένες. Τα λιπαρά οξέα εμφανίζονται σε πολλά είδη της οικογένειας *Lamiaceae* όπως:

Mentha (196), *Phlomis* (4), *Ajuca*, *Lamium*, *Rosmarinus*, *Nepeta*, *Satureja* (195), *Sideritis* κ.ά.

Ειδικά για το γένος *Sideritis* έλαια από τους σπόρους 15 διαφορετικών ειδών του γένους, που συλλέχθηκαν στην Τουρκία, μετατράπηκαν σε μεθυλεστέρες κι έγινε έλεγχος της σύστασής τους με GC-MS. Τα κυριότερα από τα λιπαρά οξέα, από όλα τα είδη του γένους, είναι το λινολεϊκό, ελαϊκό, 6-οκταδεκανοϊκό, παλμιτικό και λινολενικό (86).

Από τις ελάχιστες αναφορές στο γένος είναι οι μελέτες που έγιναν στο *Sideritis taurica*, του οποίου τα κυριότερα λιπαρά οξέα είναι το δεκανοϊκό και οκταδεκανοϊκό ή στεατικό (1) και στο *Sideritis javalambrensis* P., για την αντιφλεγμονώδη δράση ενός λιπιδίου του (114).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.4.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ-ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Η πορεία που ακολουθείται για την απομόνωση και μελέτη των βιοδραστικών φυσικών προϊόντων είναι μια περίπλοκη διαδικασία, η οποία διακρίνεται κυρίως σε δύο στάδια: τη **βοτανική** και τη **φυτοχημική** μελέτη. Η βοτανική μελέτη περιλαμβάνει το βοτανικό έλεγχο του φυτού, τη συλλογή, τη διαλογή του τμήματος που μας ενδιαφέρει και την αρχική επεξεργασία του φυτικού υλικού με διαδοχικές εκχυλίσεις του. Η φυτοχημική μελέτη περιλαμβάνει την απομόνωση και ταυτοποίηση των δευτερογενών μεταβολιτών.

Σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια της παραπάνω πορείας παίζει ο **ποιοτικός έλεγχος** με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC), διαδικασία απαραίτητη για την εκτίμηση του χημικού φορτίου του φυτικού οργανισμού και την **ποσοτική παραλαβή** των ουσιών, που το συνιστούν, **σε καθαρή μορφή**. Στη συνέχεια, καθορίζεται η **δομή** των μορίων που απομονώθηκαν.

Στην παρούσα εργασία, ο ποιοτικός έλεγχος επιτεύχθηκε με τη χρήση πλακών TLC, υάλινων ή αλουμινίου, με επίστρωση πυριτίου (silica gel 60 F₂₅₄-Merck). Ακόμη, χρησιμοποιήθηκαν **υάλινες πλάκες τύπου RP-18 F₂₅₄** για τις χρωματογραφίες αντιστρόφου φάσεως. Τα χρωματογραφήματα ελέγχθηκαν, ως προς την απορρόφησή τους, με έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, σε μήκος κύματος 254 και 365 nm και μετά ακολούθησε ψεκασμός με μεθανολικό διάλυμα θεικής βανιλίνης, θέρμανση και παρατήρηση στο ορατό.

Για τον ευκολότερο χειρισμό του δείγματος μετά τις εκχυλίσεις, ιδιαίτερα σε υδατικά εκχυλίσματα, τα οποία είναι έντονα «κολλώδεις ουσίες», απαιτούνταν η καθολική ξήρανσή τους είτε μέσω λυοφιλοποίησης, είτε μέσω ψεκασμού δι αερολύματος.

Για τη λυοφιλοποίηση του υδατικού εκχυλίσματος χρησιμοποιήθηκε λυοφιλοποιητής τύπου Ehrist Alpha I-5 και για τον ψεκασμό δι αερολύματος το Mini spray dryer B-290 της εταιρίας Buchi. Επειδή η ξήρανση δια ψεκασμού αποτελεί μια τεχνική που εφαρμόζεται κατά κύριο λόγο σε εταιρίες τροφίμων και χημικών, φαρμακοβιομηχανίες κ.ά. (γάλα σε σκόνη, στιγμιαίος καφές τύπου Νεσκαφέ, στιγμιαία ροφήματα κ.ά) αλλά και σε εργαστήρια, σε πιλοτική κλίμακα, θεωρείται σκόπιμο να παρουσιαστεί εν συντομία η συγκεκριμένη τεχνική.

3.4.1.1 ΞΗΡΑΝΣΗ

Ξήρανση στερεών ουσιών καλείται η απομάκρυνση του υγρού από τη μάζα τους. Για να γίνει η ξήρανση απαιτείται ποσό θερμότητας, η οποία παρέχεται με ακτινοβολία, με μεταφορά ή και με ανταλλαγή ενέργειας. Γενικά, δύο διαδικασίες γίνονται κατά την ξήρανση μιας ουσίας:

- Μεταφορά θερμότητας από μια κατάλληλη πηγή προς την ουσία που πρόκειται να ξηρανθεί, με αποτέλεσμα την εξάτμιση του υγρού.
- Απομάκρυνση μάζας (υγρού ή ατμού) από την επιφάνεια της προς ξήρανση ουσίας.

Οι τύποι ξηραντηρίων που χρησιμοποιούνται κυρίως στη φαρμακευτική τεχνολογία διακρίνονται, ανάλογα με την αρχή στην οποία βασίζεται η λειτουργία τους, σε τέσσερις τύπους. Σε:

- Ξηραντήρια συμβατικού τύπου ή ξηραντήρια με δίσκους (Tray dryers).
- Ξηραντήρια του τύπου του ρευστοποιηθέντος στρώματος της κόνεως (Fluidized Bed Dryers) ή ξηραντήρια ανιόντος ρεύματος.
- Ξηραντήρια δια ψύξης (Freeze dryers) ή συσκευές λυοφιλοποίησης
- Ξηραντήρια δι' αερολύματος (Spray dryers)

3.4.1.1.1 ΞΗΡΑΝΤΗΡΙΑ ΔΙΑ ΨΥΞΗΣ (freeze dryers) Ή ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΛΥΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η λυοφιλοποίηση είναι μέθοδος ξήρανσης μιας ουσίας με ψύξη. Αρχικά η υγρασία μετατρέπεται σε πάγο και στη συνέχεια ο πάγος εξαχνώνεται, (το νερό μετατρέπεται από στερεό σε αέριο).

Μια θεωρητική εξήγηση της τεχνικής αυτής δίνεται με τη μελέτη του τριπλού σημείου του νερού. Με απλά λόγια, με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης είναι εφικτό να μετατραπεί το νερό από τη μια φάση στην άλλη (υγρή- στερεά-αέρια). Υπάρχει μάλιστα ένα οριακό σημείο, το *τριπλό σημείο*, στο οποίο συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις. Αυτό αντιστοιχεί σε θερμοκρασία 0,0075 °C και πίεση 4,58 mmHg. Αν η πίεση διατηρηθεί σταθερή και θερμανθεί ελαφρά ο πάγος τότε μετατρέπεται σε ατμό χωρίς να διέλθει από την υγρή φάση. Αυτή είναι και η αρχή μεθόδου της λυοφιλοποίησης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα παραπάνω ισχύουν στην ιδανική περίπτωση που χρησιμοποιείται **μόνο καθαρό νερό** (απιονισμένο και απεσταγμένο) ενώ η χρήση διαλυτών είναι απαγορευτική. Μετά το τέλος της λυοφιλοποίησης πρακτικά ο όγκος μεταξύ αρχικού και τελικού δείγματος δε μεταβάλλεται (καθώς ο πάγος εξαχνώνεται αφήνει κενούς χώρους μεταξύ των σωματιδίων της ουσίας).

Η μέθοδος της λυοφιλοποίησης βρίσκει εφαρμογή σε ερευνητικά εργαστήρια, βιομηχανίες φαρμάκων κ.ά. *μόνο* όταν πρόκειται για *υδατικά διαλύματα* (κάτι το οποίο αποτελεί μειονέκτημά της συγκριτικά με τη μέθοδο ξήρανσης που ακολουθεί).

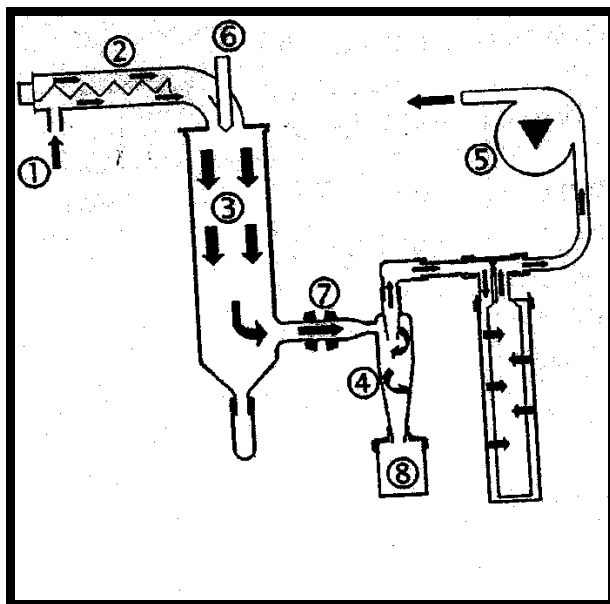
Το κυριότερο όμως, είναι η φύση της στερεάς ουσίας και οι ιδιότητες της. Αν και η υγρασία έχει απομακρυνθεί, το στερεό υπόλειμμα είναι *επεξεργάσιμο* αφού πρώτα γίνει σκόνη με τη χρήση αναμκτήρα.

3.4.1.1.2 ΞΗΡΑΝΤΗΡΙΑ ΔΙΑ ΨΕΚΑΣΜΟΥ (Spray dryers)

Η λειτουργία αυτών των ξηραντηρίων στηρίζεται στην αρχή της ξήρανσης διά ψεκασμού και σε γενικές γραμμές προκαλεί τη μετατροπή ενός διαλύματος σε σκόνη, μέσα από ένα σύνολο διαδικασιών που στηρίζονται στον ψεκασμό των σταγονιδίων του διαλύματος με θερμό αέρα ή άζωτο. Η ξήρανση διά ψεκασμού είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη ξήρανση υδατικών ή οργανικών διαλυμάτων, ή μιγμάτων τους, ή γαλακτώματων (π.χ. γάλα) κ.ά. στη χημική βιομηχανία και τη βιομηχανία τροφίμων. Ανάλογα με το αν πρόκειται για υδατικό ή μη διάλυμα απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην κατάλληλη συνδεσμολογία του μηχανήματος (κλειστό ή ανοιχτό κύκλωμα).

Αν και το κόστος της εγκατάστασης, της συντήρησης και της λειτουργίας αυτού του τύπου ξηραντηρίων είναι πολύ μεγαλύτερο, σε σύγκριση με οποιαδήποτε άλλη τεχνική, τα πλεονεκτήματά του ωθούν και τον ερευνητή στη χρησιμοποίησή του.

Η σχηματική απεικόνιση της πορείας του θερμού αέρα στη συσκευή, παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.20.



Σχήμα 3.20. Σχηματική παράσταση του Buchi Mini Spray Dryer B-290.

Όπως φαίνεται και από την παραπάνω εικόνα, τα κυριότερα τμήματα της συσκευής είναι τα εξής:

- 1) Σημείο εισόδου αέρα.
- 2) Θερμαντήρας.
- 3) Είσοδος σταθεροποιητή ροής στον χώρο ξήρανσης.
- 4) Χώρος όπου επικρατούν συνθήκες αεροδίνης (κυκλώνα) και το προϊόν διαχωρίζεται από τον αέρα.
- 5) Αναρροφητική συσκευή.
- 6) Αισθητήρας θερμοκρασίας στην είσοδο αέρα.
- 7) Αισθητήρας θερμοκρασίας στην έξοδο αέρα.
- 8) Δοχείο συλλογής της σκόνης.

Μία συνοπτική περιγραφή της λειτουργίας του Buchi Mini Spray Dryer B-290 περιλαμβάνει την είσοδο του διαλύματος στον χώρο θέρμανσης με ρεύμα θερμού αέρα (2), στη συνέχεια τον ψεκασμό του μίγματος θερμού αέρα-προϊόντος στον χώρο ξήρανσης (3), τον διαχωρισμό του αέρα από το προϊόν (4), εξαιτίας των συνθηκών αεροδίνης που επικρατούν και τελικά την απομάκρυνση του αέρα με την αναρροφητική συσκευή (5) και τη συλλογή της σκόνης σε ένα ειδικό δοχείο (8).

Σημαντικά χαρακτηριστικά είναι η θερμοκρασία εισόδου (6) και η θερμοκρασία εξόδου του αέρα (7).

Η πρώτη ανταποκρίνεται στη θερμοκρασία του θερμού αέρα ή αζώτου και η δεύτερη στη θερμοκρασία που έχει το μίγμα θερμού αέρα-προϊόντος (ή αζώτου – προϊόντος) πριν εισέλθει στον χώρο διαχωρισμού τους.

Η ουσία που πρόκειται να ξηραθεί εισάγεται υπό μορφή διαλύματος ή εναιωρήματος με την περισταλτική αντλία τροφοδοσίας μέσα από λεπτό σωληνάκι, στο επάνω μέρος του ξηραντηρίου- περιέκτης-(3). Στην είσοδό του, με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης, ψεκάζεται στο θάλαμο όπου συναντά ρεύμα θερμού αέρα (ή αζώτου) όμοιας κατεύθυνσης. Στη συνέχεια το προϊόν, λόγω υποπίεσης ή υπερπίεσης, κατευθύνεται προς την ψυχρή ζώνη όπου κυριαρχεί το φαινόμενο του κυκλώνα - μικρός περιέκτης- (4).

Ο διαχωρισμός του επιτυγχάνεται λόγω δυνάμεων αδράνειας. Ουσιαστικά, το αρχικά υγρό διάλυμα-εναιώρημα μετατρέπεται σε λεπτόκοκκη σκόνη και προσκρούει αρχικά στα τοιχώματα του μικρότερου περιέκτη (4) και τέλος (λόγω δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσεως, και λόγω της γείωσης- φωτογραφία 3 -κίτρινο καλώδιο) συλλέγεται σε θερμοκρασία μεταξύ 55-72 °C στο κατώτερο μέρος του θαλάμου - δοχείο συλλογής- (8) ενώ η υγρασία απομακρύνεται μέσω ειδικής εξόδου.

Πράγματι, με τη μέθοδο αυτή λαμβάνονται πολύ γρήγορα σκόνες με άριστες ρεολογικές ιδιότητες (σφαιρικά σωματίδια με επιθυμητή κατανομή μεγεθών) και σε θερμοκρασίες σχετικά χαμηλές. Η τελευταία διαφορά είναι αξιοσημείωτη συγκριτικά με τις άλλες τεχνικές, λαμβανομένου υπόψη ουσίες ευαίσθητες στη θερμοκρασία όπως ορισμένα προϊόντα δευτερογενούς μεταβολισμού, βιταμίνες, πρωτεΐνες ή αντιοξειδωτικά και αρωματικά κλπ. Η συγκεκριμένη τεχνική όμως δεν είναι κατάλληλη μόνο σε αυτές τις εφαρμογές. Εφαρμογή βρίσκουν τόσο η παραγωγή κοκκίων (γκράνουλας), όσο και η παραγωγή δισκίων με απ' ευθείας συμπίεση.

Αξίζει να σημειωθεί εξάλλου ότι, η θερμοκρασία εισόδου του διαλύματος-εναιωρήματος (*inlet temperature*), ο ρυθμός τροφοδοσίας μέσω περισταλτικής αντλίας, ο ρυθμός εισόδου αέρα ή αζώτου στο μηχάνημα (*αναρροφητήρας-aspirator*), ο αριθμός καθαρισμών του ακροφυσίου του ψεκαστήρα στη μονάδα του χρόνου (*nozzle cleaner*) καθώς και η θερμοκρασία εξόδου (*outlet temperature*) του στερεού προϊόντος είναι παράμετροι που επιδέχονται αλλαγές και τροποποιήσεις,

ακόμη και κατά τη διάρκεια λειτουργίας του μηχανήματος, και οποιαδήποτε μεταβολή τους υπεισέρχεται σε μεταβολή τόσο ποιοτική, όσο και ποσοτική της τελικής σκόνης (εκχυλίσματος).

Μια ιδιαίτερη λεπτομέρεια που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι, οι θερμοκρασίες εισόδου του διαλύματος-εναιωρήματος είναι μεν υψηλές, ο χρόνος παραμονής του δε σ' αυτές είναι απειροελάχιστος με αποτέλεσμα το δείγμα να μην υφίσταται θερμοκρασιακή καταπόνηση (326, 336).

Κατόπιν έρευνας της αγοράς επιλέχθηκε για τις ανάγκες του εργαστηρίου Φαρμακογνωσίας και Χημείας Φυσικών Προϊόντων (Τμήμα Φαρμακευτικής ΕΚΠΑ), το μοντέλο B-290 Mini Spray Dryer- της εταιρίας Büchi που παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 3.3. Ξηραντήριο δια ψεκασμού, B-290 Mini Spray Dryer (Büchi)

3.4.1.1.3 ΞΗΡΑΝΣΗ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΞΗΡΑΝΤΗΡΙΩΝ ΔΙΑ ΨΕΚΑΣΜΟΥ (spray dryers)

Η πολυπλοκότητα και η φύση της σύστασης των φυτικών κυρίως πολικών εκχυλισμάτων αποτελεί συχνά μείζον πρόβλημα όσον αφορά στην ξήρανσή τους. Στην παρούσα διατριβή, έχοντας σαν απώτερο σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας των υδατικών ή/και υδατοαλκοολικών εκχυλισμάτων φυτών, για τη διευκόλυνση της φυτοχημικής ανάλυσής τους, αλλά και την αυξημένη απόδοση του εκχυλίσματος εφαρμόστηκε η ξήρανση με Ξηραντήρια δια ψεκασμού (spray dryers).

Δοκιμαστικά πειράματα απέδειξαν ότι η εκατοστιαία απόδοση εκχυλίσματος (ειδικά για φυτά της οικογένειας Labiatae) κυμαίνεται μεταξύ 8,0-14,0 % (8,0- 14,0 g σκόνης εκχυλίσματος ανά 100 g σκόνης φυτού) και εξαρτάται από

- το γένος και το είδος του φυτού
- την αποτελεσματική ή όχι διήθησή του μετά την εκχύλιση
- το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την παρασκευή του διηθήματος μέχρι τη ξήρανσή του
- τις θερμοκρασίες συντήρησής του (ψυγείο ή κατάψυξη)
- τις θερμοκρασιακές και υγρασιακές συνθήκες της εποχής (καλοκαίρι- χειμώνας)
- τη χρήση αέρα ή αζώτου σαν αέριο μέσον στο ξηραντήριο
- τις συνθήκες λειτουργίας του ξηραντηρίου δι αερολύματος
- την κατάλληλη συνδεσμολογία στο ξηραντήριο δι αερολύματος

Η τεχνική των ξηραντηρίων δια ψεκασμού εφαρμόστηκε στην περίπτωση του υδατοαλκοολικού εκχυλίσματος του φυτού *Sideritis euboica*, μετά από την απομάκρυνση της αλκοόλης σε συμπυκνωτή υπό υπό ελαττωμένη πίεση, και οι συνθήκες λειτουργίας του μηχανήματος περιγράφονται στη συνέχεια για *υδατικό εκχύλισμα*:

Σαν αέριο μέσο στο ξηραντήριο χρησιμοποιήθηκε το άζωτο. Η θερμοκρασία εισόδου του υδατικού διαλύματος (*inlet temperature*) ήταν 139 °C και ο ρυθμός εισόδου αζώτου στο μηχάνημα (*αναρροφητήρας- aspirator*) ήταν στο μέγιστο 100%. Ο αριθμός καθαρισμών του ακροφυσίου του ψεκαστήρα στη μονάδα του χρόνου (*nozzle cleaner*) κυμάνθηκε μεταξύ 4-5 και η θερμοκρασία εξόδου (*outlet temperature*) του στερεού προϊόντος διατηρήθηκε ανάμεσα στους 55-60 °C.

3.4.1.2 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ

Ο ποσοτικός διαχωρισμός των προϊόντων πραγματοποιήθηκε με τους παρακάτω τρόπους:

- Υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό κενό

Ως στατική φάση χρησιμοποιήθηκε διοξείδιο του πυριτίου (silica gel 60 Merck 60H) και ως κινητή συστήματα οργανικών διαλυτών κατάλληλης πολικότητας.

- Υγρή χρωματογραφία στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar)

Ως στατική φάση χρησιμοποιήθηκε γέλη πυριτίου (silica gel) διαμέτρου 0.040-0.063 mm (flash) και ως κινητή οργανικοί διαλύτες της επιθυμητής πολικότητας.

- Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Χρησιμοποιήθηκαν γυάλινες πλάκες με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη των χρωματογραφημάτων επιλέχθηκαν μίγματα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένες αναλογίες, μετά από έλεγχο με πλάκες TLC.

- Υγρή χρωματογραφία μέσης πίεσης (MPLC)

Πραγματοποιήθηκε με αντλία τύπου Buchi 688. Ως στατική φάση χρησιμοποιήθηκε γέλη πυριτίου αντιστρόφου φάσης (R₁₈ silica gel 60 Merck 15-40 μm) και ως κινητή φάση διαλύτες με κατάλληλη πολικότητα.

- Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC)

Πραγματοποιήθηκε με συσκευή (αναλυτική έως και ημιπαρασκευαστική) που αποτελείται από αντλία τύπου SPECTRA SYSTEM P4000, αυτόματο δειγματολήπτη AS 3000, απαερωτή SPECTRA SYSTEM, απαερωτή SPECTRA SYSTEM SCM100, controller SPECTRA SYSTEM SN4000 της εταιρίας Thermo Finnigan και στήλη Lichrosorb RP-18 (5 μm, 250×4 mm), της εταιρίας Bischoff. Η Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης συνδυάστηκε με τη χρήση ανιχνευτή UV πολλαπλής διόδου PDA τύπου SPECTRA SYSTEM UV6000LP

- Χρωματογραφία κατανομής με φυγοκέντρωση CPC

Η συγκεκριμένη τεχνική αναπτύσσεται στη συνέχεια. (βλέπε 2.1.2.1)

Επιπρόσθετα, Για την προετοιμασία των ξηρό depot χρησιμοποιήθηκε διοξείδιο του πυριτίου (silica gel 60 Merck 0.063-0.200 mm ή 60H).

3.4.1.3 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΜΕ ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΗΣΗ

(Centrifugal partition chromatography CPC)

3.4.1.3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Πρόκειται για μια τεχνική διαχωρισμού η οποία βασίζεται στην ύπαρξη δύο μη μιγνυόμενων υγρών φάσεων, τη στατική και την κινητή φάση. Η Χρωματογραφία Κατανομής με Φυγοκέντρωση (Centrifugal partition chromatography, CPC) ανακαλύφθηκε το 1964 από τον Ito.

Και σ' αυτή την τεχνική υπάρχει η έννοια της στήλης, η οποία μάλιστα είναι σπειροειδής. Η όλη διαδικασία επιτελείται μέσα στη στήλη η οποία είναι πληρωμένη με την στατική φάση (σ' αυτήν ευρίσκεται διαλυμένο το προς ανάλυση μίγμα). Η κινητή φάση διέρχεται μέσω της στατικής. Η στατική φάση συγκρατείται μέσα στη στήλη λόγω φυγοκεντρικών δυνάμεων.

Χρησιμοποιείται ευρέως στην πανεπιστημιακή έρευνα αλλά και σε βιομηχανική κλίμακα και πρόκειται ουσιαστικά για μια εξελιγμένη και μοναδική μορφή συνεχούς υγρής-υγρής εκχύλισης. Ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος με βάση τους συντελεστές κατανομής των συστατικών αυτών στις δυο υγρές φάσεις αποτελεί την αρχή λειτουργίας της μεθόδου. Καθώς η κινητή φάση διέρχεται διαμέσου της στατικής, ανοδικά ή καθοδικά, παρασύρει τα συστατικά του μίγματος (ο διαφορετικός συντελεστής κατανομής καθενός από αυτά συνεπάγεται και διαφορετική ταχύτητα εξόδου των συστατικών) και καθιστά δυνατό τον διαχωρισμό και την απομόνωση τους.

Σημαντική λεπτομέρεια είναι όμως το να αποκατασταθεί αρχικά ισορροπία μεταξύ της στατικής και κινητής φάσης.

Η μέθοδος περιλαμβάνει δυο βασικούς τύπους ανάλογα με τον τρόπο που επιτυγχάνεται η ισορροπία του συστήματος. Αυτές είναι:

- το Σύστημα Υδροστατικής Εξισορρόπησης (HSES) και

Στο Σύστημα Υδροστατικής Εξισορρόπησης (HSES) μια *σταθερή σπειροειδής στήλη* πληρούται με υγρή στατική φάση ή διφασικό σύστημα διαλυτών και μία άλλη υγρή φάση (κινητή) διοχετεύεται στη στήλη με την κατάλληλη ταχύτητα. Ισορροπία εγκαθίσταται στο σύστημα όταν η συσκευή περιέχει τις δύο φάσεις σε αναλογία 1:1 και όταν εξέρχεται μόνο η κινητή φάση και δεν αντικαθιστά την στατική.

Μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι στην πραγματικότητα χρησιμοποιείται μόνο το 50% του χώρου του συστήματος για την ανάμειξη των δύο φάσεων και επίσης ο χρόνος διαχωρισμού είναι πολύ μεγάλος (μεγαλύτερος των δυο ημερών).

- το Σύστημα Υδροδυναμικής Εξισορρόπησης (HDES).

Στο Σύστημα Υδροδυναμικής Εξισορρόπησης (HDES) εφαρμόζεται στη σπειροειδή στήλη *περιστροφική κίνηση* κατά τη διάρκεια της διοχέτευσης της κινητής φάσης με αποτέλεσμα τη γρήγορη επίτευξη υδροδυναμικής ισορροπίας. Το δείγμα διαλύεται σε μία από τις δύο φάσεις ή ακόμη και στο μίγμα τους και μετά την εισαγωγή του τα συστατικά του χωρίζονται με βάση μόνο το συντελεστή κατανομής τους. Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι χρησιμοποιείται σχεδόν το 100% του χώρου της στήλης για την ανάμειξη των δύο φάσεων και επίσης ο χρόνος διαχωρισμών είναι μικρός (μικρότερος των τριών ωρών).

Η Χρωματογραφία Κατανομής με Φυγοκέντρωση (CPC) προσφέρει αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα για την εκχύλιση, το διαχωρισμό, την απομόνωση, τον καθαρισμό ακόμη και τον εμπλουτισμό των ουσιών ενός μίγματος κι επιδεικνύει εξαιρετικά αποτελέσματα ακόμη και με πολύ πολικά συστατικά. Σε σύγκριση με παραδοσιακές υγρές –στερεές μεθόδους διαχωρισμού, όπως είναι η υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης και η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσεως:

- Δεν απαιτεί τη χρήση στερεής στατικής φάσης και επομένως η πιθανότητα αμετάκλητης κατακράτησης ουσιών αποκλείεται. Έτσι, χρωματογραφούνται και ανακτώνται σχεδόν το 100% των ουσιών του μίγματος.
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε διφασικό σύστημα. Επομένως η επιλογή του κατάλληλου συστήματος μπορεί να γίνει μέσα από ένα μεγάλο αριθμό συστημάτων, τα οποία μπορούν να δημιουργηθούν με τη χρήση πληθώρας διαλυτών.
- Το CPC μπορεί να προσαρμοστεί σε μεγάλης κλίμακας, συνεχείς διαχωρισμούς.
- Η διάσπαση που συχνά συμβαίνει σε πολύτιμες ουσίες όταν χρησιμοποιούνται οι συνηθισμένες χρωματογραφικές στήλες, είναι ουσιαστικά ανύπαρκτη στις ήπιες συνθήκες λειτουργίας της μεθόδου CPC.
- Έχει μικρή κατανάλωση διαλυτών. Σ' αυτό βοηθά και το γεγονός ότι το ίδιο ζεύγος διαλυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για αντίστροφης φάσης έκλυσης.

- Όλη η διαδικασία εκτελείται σε υγρές φάσεις και σε κλειστό σύστημα. Οι περιβαλλοντικές επιδράσεις είναι ελάχιστες και οι διαλύτες μπορούν να ανακτηθούν εξολοκλήρου και να ανακυκλωθούν.
- Το CPC επιτυγχάνει γρήγορο διαχωρισμό και κλασματοποίηση σε αναλυτική και προπαρασκευαστική κλίμακα
- Η αναλυτική του ικανότητα είναι υψηλότερη σε χαμηλότερους ρυθμούς ροής π.χ. 10 mL/min με 5 g δείγματος
- Συνήθως το δείγμα απαιτεί ελάχιστη ή δεν απαιτεί καθόλου προετοιμασία εκτός από τη διάλυσή του στην κινητή φάση.

(202, 203, 337).

3.4.1.3.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Αν και υπάρχουν διάφοροι τύποι συσκευών για την εκτέλεση διαχωρισμών CPC, τα βασικά μέρη τα οποία απαιτούνται στις περισσότερες από αυτές είναι: *αντλία* για τη διοχέτευση του διαλύτη, *ένα απλό σύστημα εισαγωγής*, *ένας ανιχνευτής*, *ένας καταγραφέας* και *μία περιστρεφόμενη στήλη*. Η τελευταία αποτελεί το κύριο μέρος της συσκευής.

Η στήλη συνήθως είναι φτιαγμένη από έναν ελικοειδή σωλήνα, ο οποίος είναι τοποθετημένος κυλινδρικά γύρω από ένα κεντρικό άξονα, σχηματίζοντας πολλαπλές στοιβάδες από σπείρες. Ο σωλήνας περιστρέφεται τόσο γύρω από τον κεντρικό άξονα όσο και γύρω από τον δικό του άξονα. Η κίνηση αυτή προκαλεί έντονη ανάδευση των δύο φάσεων και μία επαναλαμβανόμενη διαδικασία διαδοχικής ανάμειξης και εξισορρόπησης, η οποία συμβαίνει 13 φορές το λεπτό.

Μέσα στη στήλη ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα σε ιδιαίτερα, μικροσκοπικά διαμερίσματα, που καλούνται *loculi*, κοιλότητες. Η στήλη είναι κατασκευασμένη από μεταλλικούς δίσκους, επικαλυμμένους με PTFE, τοποθετημένους ο ένας επάνω στον άλλο και στερεωμένους με βίδες. Κάθε μεταλλικός δίσκος περιέχει 60 μικρές κοιλότητες (*loculi*), οι οποίες έχουν χαραχθεί στο μεταλλικό δίσκο. Όλες οι κοιλότητες συνδέονται η μία με την άλλη και κάθε δίσκος είναι εφοδιασμένος με μία είσοδο και μία έξοδο για τις υγρές φάσεις. Οι δίσκοι συνδέονται σε συστοιχία δηλ. η έξοδος του ενός είναι συνδεδεμένη στην είσοδο του επόμενου και ούτω καθεξής. Η περιστρεφόμενη στήλη, βασισμένη στον επιθυμητό όγκο, αποτελείται από ένα συγκεκριμένο αριθμό μεταλλικών δίσκων, στοιβαγμένους σε δέσμη τον έναν επάνω

στον άλλον και στεγανοποιημένους μεταξύ τους με τεφλόν τοποθετημένο ανάμεσά τους (sandwiched).

Οι κοιλότητες (loculi) συμπληρώνονται με τη στατική φάση διαμέσου της αντλίας τύπου HPLC και ο περιστροφέας τίθεται σε λειτουργία με χαμηλή ταχύτητα (~ 300 rpm, περιστροφές ανά λεπτό). Λόγω φυγοκεντρικών δυνάμεων οι κοιλότητες που περιέχουν τη στατική φάση συγκρατούνται στη θέση τους.

Η κινητή φάση αντλείται στη συνέχεια μέσα στην ήδη συμπληρωμένη στήλη ενώ αυτή περιστρέφεται με ταχύτητα πιθανό υψηλότερη από τα 300 rpm. Μετά από λίγα λεπτά η κινητή φάση εξέρχεται από τη στήλη, ενώ λόγω των φυγοκεντρικών δυνάμεων που αναπτύσσονται σ' αυτή, όπως ήδη αναφέρθηκε, λόγω της περιστροφής, η στατική φάση παραμένει στην αρχική της θέση. Η ροή της κινητής φάσης αλλά και η ταχύτητα περιστροφής της στήλης ρυθμίζονται, ώστε να έχουμε διαχωρισμό των δύο φάσεων και εξισορρόπηση. Μερικό εκτόπισμα της στατικής φάσης κατά τη διάρκεια της εξισορρόπησης των δύο φάσεων είναι πιθανό αλλά εξαρτάται αποκλειστικά από το σύστημα των διαλυτών που χρησιμοποιείται. Υπάρχει βέβαια ένα σημείο στο οποίο κανένα εκτόπισμα της στατικής φάσης δεν παρατηρείται. Τότε η συσκευή περιέχει κατά προσέγγιση 50% από καθεμιά από τις 2 φάσεις, την κινητή και τη στατική. Θεωρητικά βέβαια, η αναλογία της κινητής προς της στατικής φάση είναι από 1:1 έως 1:5 όταν το σύστημα είναι εξισορροπημένο και έτοιμο για την έγχυση του δείγματος.

Το δείγμα εισάγεται στη στήλη όταν έχει αποκατασταθεί ισορροπία και ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα. Η έγχυση του δείγματος πραγματοποιείται με προσωρινή διακοπή της άντλησης της κινητής φάσης αλλά με συνεχή περιστροφή της στήλης. Αμέσως μετά την έγχυση του δείγματος η κινητή φάση συνεχίζει να αντλείται και να ρέει δια μέσου περισσότερων από 1000 κοιλοτήτων (loculi) που βρίσκονται σε σειρά. Οι 1000 συνδεδεμένες μεταξύ τους κοιλότητες (loculi) συχνά παρομοιάζονται με τη χρήση 1000 διαχωριστικών χοανών που δουλεύουν συνεχώς και ταυτόχρονα. Τα συστατικά επομένως του δείγματος διαχωρίζονται και εμφανίζονται στην έξοδο της στήλης όπου ένας κατάλληλος ανιχνευτής είναι τοποθετημένος και τα κλάσματα συλλέγονται μέσω κατάλληλου συλλογέα (337).

3.4.1.3.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Η επιλογή συστήματος διαλυτών αποτελεί το πιο σημαντικό στάδιο στη διαδικασία διαχωρισμού. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν η πολικότητα των συστατικών του μίγματος και η διαλυτότητά τους. Οι διαλύτες που θα συνδυασθούν στο θα πρέπει να έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- να σχηματίζουν διφασικό σύστημα
- να διαθέτουν μικρό χρόνο εξισορρόπησης (μικρότερο των 30 sec)
- οι όγκοι των δύο φάσεων να είναι περίπου ίσοι, με σκοπό να αποφεύγεται η απώλεια του διαλύτη
- να διαλύουν πλήρως το δείγμα (το CPC είναι παρασκευαστική τεχνική και για αυτό το επιλεγόμενο σύστημα θα πρέπει να διαλύει μεγάλες ποσότητες δείγματος)
- οι τιμές των συντελεστών κατανομής των ουσιών του μίγματος στις δύο φάσεις να κυμαίνονται μεταξύ 0.5 και 2.0 (ιδανική περίπτωση να πλησιάζουν την τιμή 1.0) (202).

Για την επιλογή συστήματος διαλυτών απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί ο βιβλιογραφικός έλεγχος και συγκεκριμένα η αναζήτηση συστημάτων που έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς για την απομόνωση ουσιών (σημειωτέον βέβαια ότι οι ουσίες ανήκουν στις ίδιες κατηγορίες με αυτές που περιέχονται στο προς ανάλυση δείγμα).

Στη συνέχεια, συστήματα που επιλέχθηκαν από τη βιβλιογραφία μπορεί να ελεγχθούν είτε με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) είτε με χρωματογραφία υψηλής πίεσεως (HPLC).

➤ **Έλεγχος με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.**

Παρόλο που στην TLC εκτός από κατανομή λαμβάνει χώρα και προσρόφηση, υπάρχουν ορισμένες παραδοχές:

- Όταν ως διαλύτης ανάπτυξης χρησιμοποιείται η οργανική φάση του διφασικού συστήματος, οι τιμές R_f των ουσιών του δείγματος θα πρέπει να κυμαίνονται από 0.2 ως 0.5
- Όταν μία μικρή ποσότητα του δείγματος κατανέμεται ανάμεσα στις δύο φάσεις του συστήματος των διαλυτών, η TLC είναι χρήσιμη για τον έλεγχο του καταμερισμού ανάμεσα στις δύο φάσεις

- Όταν ένα δείγμα κατανέμεται σχεδόν αποκλειστικά στη μία φάση, τότε το συγκεκριμένο σύστημα διαλυτών δεν χρησιμοποιείται για την CPC ανάλυση

Ο έλεγχος με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας δεν μπορεί να μας δώσει πλήρη εικόνα για ένα σύστημα και να καθορίσει με ασφάλεια εάν αυτό είναι κατάλληλο, διότι βασίζεται σε μεγάλο βαθμό σε υποκειμενικούς παράγοντες (κρίση του ερευνητή). Είναι όμως χρήσιμος διότι είναι απλός, γρήγορος και μας βοηθάει να απορρίψουμε κάποια συστήματα στα οποία οι ουσίες που μας ενδιαφέρουν βρίσκονται εξολοκλήρου στη μια από τις δυο φάσεις. Έτσι μειώνουμε τον αριθμό των συστημάτων που θα μελετηθούν με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC).

➤ Έλεγχος με χρωματογραφία υψηλής πίεσης.

Χρησιμοποιείται αναλυτική HPLC με σκοπό τον υπολογισμό των συντελεστών κατανομής των συστατικών του δείγματος στις δύο φάσεις. Όταν αναλύονται ίδιες ποσότητες από τις δύο φάσεις οι συντελεστές κατανομής των διαφόρων συστατικών μπορούν να υπολογιστούν από τον τύπο που ακολουθεί:

$$K_x = \frac{C_x \alpha \text{ φάση}}{C_x \beta \text{ φάση}} = \frac{E_x \text{ χρωματογράφημα } \alpha \text{ φάσης}}{E_x \text{ χρωματογράφημα } \beta \text{ φάσης}}$$

όπου:

K_x = συντελεστής κατανομής της ουσίας X

C_x = συγκέντρωση της ουσίας X

E_x = επιφάνεια της κορυφής της ουσίας X στο χρωματογράφημα HPLC

α, β = οι δυο φάσεις του δυφασικού συστήματος διαλυτών

Με βάση τις υπολογιζόμενες τιμές των συντελεστών κατανομής των διαφόρων ουσιών του δείγματος μπορούμε να κρίνουμε εάν ένα σύστημα είναι κατάλληλο ή όχι για τον διαχωρισμό των ουσιών αυτών. Επίσης, είναι δυνατό να προβλεφθεί και η σειρά έκλουσης των διαφόρων συστατικών αλλά και ο απαιτούμενος όγκος κινητής φάσης (202, 94, 62).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μπορεί να επιλεγούν ως σημείο έναρξης της διαδικασίας τα κλασικά συστήματα $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (πολικό) (188, 203) ή το

n-Hexane/EtOAc/MeOH/H₂O (λιγότερο πολικό) (59, 231) και οι αναλογίες των διαλυτών να αλλάζουν μέχρι να επιτευχθεί μια ικανοποιητική κατανομή του δείγματος ανάμεσα στις δυο φάσεις.

Οι Marston & Hostettmann (202) περιλάμβαναν στη δημοσίευσή τους το τριγωνικό διαγράμμα για τους διαλύτες CHCl₃, MeOH και H₂O, με βάση το οποίο υπολογίζονται οι αναλογίες των διαλυτών, ώστε να προκύψουν διφασικά συστήματα και η σύσταση κάθε φάσης για καθορισμένο μίγμα διαλυτών και για την ανεξάρτητη προετοιμασία τους.

Γενικά, εκτός από όσα αναφέρθηκαν, ορισμένα από τα διφασικά συστήματα που περιγράφονται και θεωρητικά είναι κατάλληλα για τις προς αναζήτηση ουσίες είναι:

- CHCl₃/CH₂Cl₂/MeOH/H₂O και 1,2-EtCl₂/MeOH/Acetonitrile/ H₂O (278)
- EtOAc/n-propanol/H₂O (256)
- n-hexane/EtOH/H₂O σε δυο διαφορετικές αναλογίες (185)
- CHCl₃/ MeOH/H₂O/n-BuOH (203)
- n-BuOH/HOAc/H₂O (203)

Στις αναλύσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα **FCPC-Kromaton[®]** (εικόνα 3.4.) το οποίο λειτουργεί με το Σύστημα Υδροδυναμικής Εξισορρόπησης (HDES). Από τα παραπάνω διφασικά συστήματα δοκιμάστηκαν όλα, ορισμένα από αυτά και με εναλλακτικές αναλογίες, αλλά τελικά επιλέχθηκε διφασικό σύστημα EtOAc/EtOH/H₂O σε αναλογία 10/1/10.



Εικόνα 3.4. FCPC-Kromaton®

3.4.1.4 ΑΠΟΔΟΣΗ ΔΟΜΗΣ ΟΥΣΙΩΝ

Για την απόδοση της δομής των απομονωθέντων συστατικών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές:

- **Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)**

Η λήψη των φασμάτων πρωτονίου $^1\text{H-NMR}$, όπως και των φασμάτων δύο διαστάσεων COSY (Correlation Spectroscopy), HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) και HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) έγινε σε συσκευή NMR Bruker DRX 400 (400 MHz). Η λήψη των φασμάτων άνθρακα $^{13}\text{C-NMR}$ και DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) έγινε σε συσκευή NMR Bruker AC 200 (50 MHz).

Οι χημικές μετατοπίσεις (δ) εκφράζονται σε ppm (εσωτερικό πρότυπο TMS), ενώ οι σταθερές σύζευξης (J) σε Hz. Η πολλαπλότητα των κορυφών εκφράζεται ως s=απλή, d=διπλή, t=τριπλή, q=τετραπλή, dd=διπλή-διπλή και m=πολλαπλή. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη των φασμάτων ήταν δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3), δευτεριωμένη μεθανόλη (CD_3OD), δευτεριωμένο διμεθυσουλφοξείδιο ($\text{DMSO-}d_6$), δευτεριωμένη ακετόνη ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), δευτεριωμένη πυριδίνη ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) και δευτεριωμένο ύδωρ (D_2O).

- **Αέριος χρωματογράφος συνδεδεμένος με φασματογράφο μάζας (GC-MS)**

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Hewlett-Packard 6890-5973, εφοδιασμένη με στήλη HP-5 MS (DB-5) 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm και η βιβλιοθήκη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Wiley 275.

Η αντίδραση ακετυλίωσης πραγματοποιήθηκε με διάλυση της ουσίας σε μικρή ποσότητα πυριδίνης, προσθήκη οξικού ανυδρίτη με ή χωρίς ανάδευση για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε εξάτμιση της πυριδίνης με τολουόλιο με τη βοήθεια συμπυκνωτή υπό ελαττωμένη πίεση, σε Rotavapor R-114 της εταιρίας Büchi και τη χρήση αντλίας υψηλού κενού.

Τέλος, οι συμπυκνώσεις των εκχυλισμάτων και των κλασμάτων έγιναν με τη βοήθεια συμπυκνωτή υπό ελαττωμένη πίεση, σε Rotavapor R-114 της εταιρίας Büchi.

3.4.2 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

3.4.2.1 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ (*Sideritis euboica*)

Η συλλογή των υπέργειων τμημάτων του φυτού *Sideritis euboica* έγινε τον Ιούλιο του 2002 στη Δίρφη.

Ακολούθησε η διαλογή, η ξήρανση, η κονιοποίηση των ταξιανθιών και η ζύγιση της σκόνης. Η ξηρή σκόνη ζύγισε 1,400 kg. Έπειτα η σκόνη αυτή εκχυλίστηκε χρησιμοποιώντας H₂O/EtOH σε αναλογία (3:1) με 40 L διαλύματος. Η διάρκεια της εκχύλισης ήταν 24 ώρες στους 55 °C υπό ανάδευση. Το υδατοαλκοολικό εκχύλισμα που προέκυψε συμπυκνώθηκε μέχρι τα 10 L, αρχικά με εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό, και στη συνέχεια ξηράνθηκε με την εφαρμογή της ξήρανσης δια ψεκασμού στο spray dryer.

Το ξηρό υπόλειμμα ζυγίστηκε:

♦ Εκχύλισμα H₂O/ EtOH: 156.85 g

Αξίζει να αναφερθεί ότι η αναλογία χιλιοστόλιτρων νερού ανά γραμμάριο φυτικού υλικού, περίπου 285-300 mL διαλύτη ανά 1g φυτού, προέκυψε μετά από σειρά δοκιμών και αποδείχθηκε ότι η συγκεκριμένη, μαζί με την παρουσία EtOH: αιθανόλης, την αναλογία στο σύστημα διαλυτών, τη διάρκεια και τις συνθήκες ανάδευσης αποτελούν τον ιδανικότερο συνδυασμό για την αύξηση του ξηρού υπολείματος του εκχυλίσματος. Ιδιαίτερο ρόλο εξάλλου στην αυξημένη απόδοση σε ξηρό υπόλειμμα έπαιξαν και οι συνθήκες λειτουργίας του Mini spray dryer.

Για τον ποιοτικό έλεγχο του εκχυλίσματος χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC), πλάκες αλουμινίου με επίστρωση πυριτίου (silica gel 60 F₂₅₄-Merck) και γυάλινες πλάκες τύπου RP-18 F₂₅₄ για τις χρωματογραφίες αντιστρόφου φάσεως, και διαλύτες, όπως διχλωρομεθάνιο, μεθανόλη και νερό, σε διάφορες αναλογίες. Έπειτα, παρατηρήθηκαν τα χρωματογραφήματα στο UV σε δύο μήκη κύματος (254, 365 nm) και ψεκάστηκαν με διάλυμα θειϊκής βανιλίνης. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν έχουν ως εξής:

♦ Έλεγχος υδατοαλκοολικού εκχυλίσματος:

Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία λεπτής στιβάδας CH₂Cl₂/MeOH: 70/30 και χρωματογραφία λεπτής στιβάδας αντιστρόφου φάσεως (R₁₈) με σύστημα πολικών διαλυτών H₂O/MeOH: 50/50.

Ακολούθως, θα περιγραφεί αναλυτικά η διαδικασία απομόνωσης των μορίων, του υδατοαλκοολικού εκχυλίσματος.

3.4.2.1.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΑΤΟΑΛΚΟΟΛΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ

Η μελέτη του υδατοαλκοολικού εκχυλίσματος περιλαμβάνει την απομόνωση σε καθαρή μορφή 9 φυσικών προϊόντων με τη χρήση χρωματογραφικών μεθόδων και καθορισμό της δομής τους με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων.

Για τη μελέτη του υδατοαλκοολικού εκχυλίσματος, χρησιμοποιήθηκαν υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό κενό, υγρή χρωματογραφία μέσης πίεσης (MPLC), με silica gel αντίστροφης φάσης, υγρή χρωματογραφία στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar) και παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

Οι στήλες που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.

● Στήλη: Schott Γ

Διαχωριζόμενο μίγμα: Υδατοαλκοολικό εκχύλισμα (20.00 g).

Στατική φάση: Γέλη πυριτίου 60H.

Κινητή φάση: CH₂Cl₂, MeOH σε αναλογίες αυξανόμενης πολικότητας.

Διάμετρος στήλης: 12.3 cm

Στη στήλη αυτή (Schott Γ) χρησιμοποιήθηκαν 20.00 g της ποσότητας του υδατοαλκοολικού εκχυλίσματος, με στόχο μια αρχική κλασμάτωση των συστατικών του. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό κενό. Ο όγκος των κλασμάτων που ελήφθησαν ήταν 200 mL περίπου το καθένα για τα δύο πρώτα κλάσματα, και 100 mL περίπου το καθένα για τα υπόλοιπα έως και το τέλος της στήλης. Η αναλυτική πορεία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στον Πίνακα 3.1. Σ' αυτόν παρατίθενται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και οι αναλογίες τους, τα κλάσματα που συλλέχθηκαν (η συνένωσή τους έγινε μετά από χρωματογραφικό έλεγχο με TLC, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω) και τα βάρη τους και οι ουσίες που απομονώθηκαν.

Πίνακας 3.1. Κλάσματα Shott Γ.

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΚΛΟΥΣΗΣ % ΑΝΑΛΟΓΙΑ (ΚΛΑΣΜΑΤΑ Shott Γ)	ΣΥΝΕΝΩΣΕΙΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ Shott Γ	ΒΑΡΟΣ (g)	ΛΕΙΟΠΟΙΗΣΗ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ
CH ₂ Cl ₂ : 100% (1-4)	1-8	0.0846	ΣΤΗΛΗ (1-20) (0.4871 g)
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98/2 (5-8)	9-14	0.0766	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 95/5 (9-12)	15-19	0.2546	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 90/10 (13-18)	20	0.1415	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 80/20 (19-36)	21-24	1.1560	MPLC[21-24]
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 70/30 (37-48)	25-28	1.2684	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 50/50 (49-72)	29-33	0.8615	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 50/50	34-41	2.3124	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 50/50	42-47	0.9646	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 50/50	48-55	1.9119	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 50/50	56-63	1.7400	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 50/50	64-73	1.2241	
MeOH (73-80)	74-80	1.9702	

Μετά από χρωματογραφικό έλεγχο, πιο ενδιαφέροντα αποδείχτηκαν τα κλάσματα **1-20** και **21-24**.

Για το κλάσμα **21-24** πραγματοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία μέσης πίεσης, η **στήλη MPLC[21-24]**, ενώ για το κλάσμα **1-20** πραγματοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar), η **στήλη (1-20)**. Οι δυο στήλες καθώς επίσης και όλες οι παρασκευαστικές χρωματογραφίες που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω:

● **Στήλη: MPLC [21-24]**

Διαχωριζόμενο μίγμα: Κλάσμα 21-24 της στήλης Shott Γ (1.1560 g).

Στατική φάση: R₁₈ silica gel 60 Merck 15-40 μm.

Κινητή φάση: H₂O, MeOH σε αναλογίες μειούμενης πολικότητας.

Διάμετρος στήλης: 3.5 cm.

Η πλήρης πορεία της στήλης φαίνεται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2. Κλάσματα. MPLC [21-24]

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΚΔΟΥΣΗΣ %ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ MPLC [21-24]	ΣΥΝΕΝΩΣΕΙΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΑ
H ₂ O (1-41)	1-4	10.5	
H ₂ O	5-10	180.5	
H ₂ O	11-13	18.6	
H ₂ O	14-25	42.7	
H ₂ O	26-33	10.4	
H ₂ O	34-37	4.1	
H ₂ O	38-40	1.4	
H ₂ O/MeOH: 95/5 (42-74)	41-49	6.39	
H ₂ O/MeOH: 95/5	50-59	6.5	
H ₂ O/MeOH: 95/5	60-74	7.9	
H ₂ O/MeOH: 90/10 (75-110)	75-79	3.6	
H ₂ O/MeOH: 90/10	80-82	2.8	
H ₂ O/MeOH: 90/10	83-85	3.0	
H ₂ O/MeOH: 90/10	86-89	4.7	
H ₂ O/MeOH: 90/10	90-93	3.7	
H ₂ O/MeOH: 90/10	94-99	6.3	ΕΝΩΣΗ 2
H ₂ O/MeOH: 90/10	100-104	3.2	
H ₂ O/MeOH: 90/10	105-114	5.8	
H ₂ O/MeOH: 85/15 (116-197)	115-124	7.6	
H ₂ O/MeOH: 85/15	125-145	14.1	
H ₂ O/MeOH: 85/15	146-149	2.3	
H ₂ O/MeOH: 85/15	150-180	10.8	
H ₂ O/MeOH: 85/15	181-196	7.9	
H ₂ O/MeOH: 80/20 (198-298)	197-200		

H ₂ O/MeOH: 80/20	201-210		
H ₂ O/MeOH: 80/20	211-214	3.8	
H ₂ O/MeOH: 80/20	215-219	5.7	
H ₂ O/MeOH: 80/20	220-224	5.2	
H ₂ O/MeOH: 80/20	225-229	6.1	
H ₂ O/MeOH: 80/20	230-240	13.7	
H ₂ O/MeOH: 80/20	241-249	13.7	
H ₂ O/MeOH: 80/20	250-260	16.6	ΕΝΩΣΗ 1
H ₂ O/MeOH: 80/20	261-295	7.6	
H ₂ O/MeOH: 70/30 (299-330)	296-310	11.8	
H ₂ O/MeOH: 70/30	311-319	13.4	
H ₂ O/MeOH: 70/30	320-325	11.0	ΕΝΩΣΗ 3
H ₂ O/MeOH: 70/30	326-330	7.0	
H ₂ O/MeOH: 60/40 (331-468)	331-354	99.5	
H ₂ O/MeOH: 60/40	355-360	17.9	
H ₂ O/MeOH: 60/40	361-374	36.3	
H ₂ O/MeOH: 60/40	375-380	11.4	PREP. II (28.8 mg)
H ₂ O/MeOH: 60/40	381-389	17.4	
H ₂ O/MeOH: 60/40	390-404	20.7	PREP. V (32.2 mg)
H ₂ O/MeOH: 60/40	405-414	11.5	
H ₂ O/MeOH: 60/40	415-424	13.8	ΕΝΩΣΗ 4
H ₂ O/MeOH: 60/40	425-450	23.5	ΕΝΩΣΗ 4
H ₂ O/MeOH: 60/40	451-469	11.2	
H ₂ O/MeOH: 50/50 (469-536)	470-490	30.4	
H ₂ O/MeOH: 50/50	491-504	17.1	PREP. VI (36.7 mg)
H ₂ O/MeOH: 50/50	505-519	19.6	
H ₂ O/MeOH: 50/50	520-529	9.5	
H ₂ O/MeOH: 40/60 (537-572)	530-544	12.9	
H ₂ O/MeOH: 40/60	545-549	7.4	
H ₂ O/MeOH: 40/60	550-572	13.3	
MeOH (573-604)	573-582	40.7	
MeOH	583-604	47.6	

Από τη στήλη MPLC [21-24] προέκυψαν επιπλέον 3 (τρεις) παρασκευαστικές χρωματογραφίες. Στη συνέχεια ακολουθούν οι πίνακες που τις περιγράφουν.

▣ Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative PREP. II)

Στην παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative PREP. II) χρησιμοποιήθηκαν 0.0288 g της συνένωσης **375-389** της MPLC [21-24]. Χρησιμοποιήθηκε 1 γυάλινη πλάκα με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη των χρωματογραφημάτων επιλέχθηκε μίγμα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένη αναλογία (CH₂Cl₂/MeOH:80/20) μετά από έλεγχο με πλάκες TLC.

Στον Πίνακα 3.3 που ακολουθεί φαίνονται τα κλάσματα καθώς και οι ουσίες που απομονώθηκαν από την (preparative PREP. II)

Πίνακας 3.3. Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας PREP. II

ΚΛΑΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΕΣ
PREP. II-1	2.0	ΕΝΩΣΗ 5
PREP. II-2	2.2	ΕΝΩΣΗ 3

▣ Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative PREP. V)

Στην παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative PREP. V) χρησιμοποιήθηκαν 0.0322 g της συνένωσης **390-414** της MPLC [21-24]. Χρησιμοποιήθηκε 1 γυάλινη πλάκα με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη των χρωματογραφημάτων επιλέχθηκε μίγμα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένη αναλογία (CH₂Cl₂/MeOH:80/20) μετά από έλεγχο με πλάκες TLC.

Στον Πίνακα 3.4 που ακολουθεί φαίνονται τα κλάσματα με τους κωδικούς και τα βάρη τους καθώς και οι ουσίες που απομονώθηκαν από την (preparative PREP. V).

Πίνακας 3.4. Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας PREP. V

ΚΛΑΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΕΣ
PREP V-1	5.1	ΕΝΩΣΗ 5
PREP. V-2	2.2	ΕΝΩΣΗ 3

▣ Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **PREP. VI**)

Στην παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **PREP. VI**) χρησιμοποιήθηκαν 0.0355 g της συνένωσης **491-519** της MPLC [21-24]. Χρησιμοποιήθηκε 1 γυάλινη πλάκα με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη των χρωματογραφημάτων επιλέχθηκε μίγμα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένη αναλογία (CH₂Cl₂/MeOH:80/20) μετά από έλεγχο με πλάκες TLC.

Στον Πίνακα 3.5. που ακολουθεί φαίνονται τα κλάσματα καθώς και οι ουσίες που απομονώθηκαν από την (preparative **PREP. VI**).

Πίνακας 3.5. Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας **PREP. VI**

ΚΛΑΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΕΣ
PREP. VI-1	9.3	ΕΝΩΣΗ 7
PREP. VI-3	5.3	ΕΝΩΣΗ 8
PREP. VI-5	3.7	ΕΝΩΣΗ 6

Στη συνέχεια ακολουθεί ο πίνακας 3.6 στον οποίο παρουσιάζονται οι ενώσεις που προήλθαν από τη στήλη MPLC [21-24]. Η δομή των ενώσεων εξακριβώθηκε μετά από φασματοσκοπικές μελέτες.

Πίνακας 3.6. Ταυτοποιημένες ενώσεις που προήλθαν από την MPLC [21-24]

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΟΥΣΙΑ
ΕΝΩΣΗ 1	8-ακετυλοαγιουγκόλη
ΕΝΩΣΗ 2	αγιουγκόλη
ΕΝΩΣΗ 3	μαρτυνοσίδης
ΕΝΩΣΗ 4	7-O-(2"-O-6"-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλ-β-D-γλυκοπυρανοσίδης της 3-υδροξυ-4'-μεθυλοϊσοσκοουτελαρεΐνης
ΕΝΩΣΗ 5	7-O-(2"-O-6"-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλ-β-D-γλυκοπυρανοσίδης της ισοσκοουτελαρεΐνης
ΕΝΩΣΗ 6	Απιγενίνη
ΕΝΩΣΗ 7	7-O-(2"-O-6"-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλ-β-D-γλυκοπυρανοσίδης της 4'-O-μεθυλοϊσοσκοουτελαρεΐνης
ΕΝΩΣΗ 8	Κορχοριφατικό οξύ

● **Στήλη: στήλη (1-20)**

Διαχωριζόμενο μίγμα: Διχλωρομεθανικό εκχύλισμα (0.4871 g).

Στατική φάση: Γέλη πυριτίου διαμέτρου 0.040-0.063 mm.

Κινητή φάση: CH₂Cl₂, MeOH σε αναλογίες αυξανόμενης πολικότητας.

Διάμετρος στήλης: 1.8 cm.

Στη στήλη αυτή (**στήλη[1-20]**) χρησιμοποιήθηκαν 487.1 mg του κλάσματος **1-20** της στήλης **Schott Γ**. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar). Η αναλυτική πορεία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στον Πίνακα 3.7. Σ' αυτόν παρατίθενται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και οι αναλογίες τους, τα κλάσματα που συλλέχθηκαν (η συνένωσή τους έγινε μετά από χρωματογραφικό έλεγχο με TLC, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω), τα βάρη τους και οι ουσίες που απομονώθηκαν.

Πίνακας 3.7. Κλάσματα στήλης [1-20]

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΚΛΟΥΣΗΣ- % ΑΝΑΛΟΓΙΑ (ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ [1-20])	ΣΥΝΕΝΩΣΕΙΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ [1-20]	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΝΩΣΕΩΝ ΟΥΣΙΑ
CH ₂ Cl ₂ (1-106)	1-9	44.3	
CH ₂ Cl ₂	10-14	6.5	
CH ₂ Cl ₂	15-24	3.4	
CH ₂ Cl ₂	25-40	3.4	
CH ₂ Cl ₂	41-54	1.2	
CH ₂ Cl ₂	55-69	1.1	
CH ₂ Cl ₂	70-106	2.9	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5 (107-193)	107-114	0.4	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	115-122	3.9	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	123-124	4.0	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	125-126	4.1	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	127-129	6.7	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	130-135-	4.3	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	136-138	27.9	ΕΝΩΣΗ 9
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	139-147	4.0	

CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	148-163	6.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	163-173	3.9	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	174-187	4.2	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	188-203	5.7	
CH ₂ Cl ₂ / MeOH: 99.3/0.7 (194-251)	204-217	5.6	
CH ₂ Cl ₂ / MeOH: 99.3/0.7	218-230	4.2	
CH ₂ Cl ₂ / MeOH: 99.3/0.7	231-248	5.2	
CH ₂ Cl ₂ / MeOH: 99.3/0.7	249-257	2.8	preparative PREP. IX (249-367) (47.8 mg)
CH ₂ Cl ₂ / MeOH: 99/1 (252-335)	258-262	-	
CH ₂ Cl ₂ / MeOH: 99/1	263-273	0.8	
CH ₂ Cl ₂ / MeOH: 99/1	274-290	7.5	
CH ₂ Cl ₂ / MeOH: 99/1	291-308	-	
CH ₂ Cl ₂ / MeOH: 99/1	309-339	7.9	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98.5/1.5 (336-400)	340-348	-	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98.5/1.5	349-367	7.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98.5/1.5	368-388	7.6	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98/2 (401-430)	389-410	8.9	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98/2	411-427	8.1	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 97.5/2.5 (431-455)	428-443	8.2	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 97.5/2.5	444-458	12.1	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 95/5 (456-512)	459-474	53.2	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 95/5	475-485	20.8	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 95/5	486-499	17.6	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 95/5	500-506	12.6	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 95/5	507-517	17.0	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 93/7 (513-524)	518-526	15.1	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 85/15 (525-528)	527-531	23.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 85/15	532-538	9.5	

Μετά από χρωματογραφικό έλεγχο, πιο ενδιαφέροντα αποδείχτηκαν τα κλάσματα **136-138** και **249-367**.

Το κλάσμα **136-138** αντιστοιχεί στην ΕΝΩΣΗ 9. Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες η δομή του εξακριβώθηκε και πρόκειται για το βανιλλικό οξύ.

Στο κλάσμα **249-367** πραγματοποιήθηκε παρασκευαστική χρωματογραφία που παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω.

▣ Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **PREP.IX**)

Στην παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **PREP. IX**) χρησιμοποιήθηκαν 0.0478 g της συνένωσης **249-367** της στήλης [1-20]. Χρησιμοποιήθηκε 1 γυάλινη πλάκα με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη των χρωματογραφημάτων επιλέχθηκε μίγμα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένη αναλογία (CH₂Cl₂/MeOH:90/10) μετά από έλεγχο με πλάκες TLC.

Από την (preparative **PREP. IX**) απομονώθηκε μόνο η ουσία PREP. IX-1, βάρους 10.5 mg η οποία μετά από φασματοσκοπική μελέτη εξακριβώθηκε ότι είναι η ένωση 6, ίδια με την ουσία PREP. VI-5, που απομονώθηκε από την παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **PREP. VI**), και πρόκειται για την απιγενίνη.

Πίνακας 3.8. Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας **PREP. IX**

ΚΛΑΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΕΣ
PREP. IX-1	10.5	ΕΝΩΣΗ 6

Στον Πίνακα 3.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ενώσεις που προήλθαν από τη στήλη [1-20].

Πίνακας 3.9. Ταυτοποιημένες ενώσεις που προήλθαν από την στήλη [1-20]

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΟΥΣΙΑ
ΕΝΩΣΗ 9	Βανιλλικό οξύ (3-μέθοξυ-4-ύδροξυβενζοϊκό οξύ)
ΕΝΩΣΗ 6	Απιγενίνη

3.4.2.2 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ (*Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*)

Η συλλογή των υπέργειων και ριζικών τμημάτων του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* έγινε τον Ιούλιο του 2003 στον Πάρνωνα. Ακολούθησε η διαλογή, η ξήρανση, η κονιοποίηση και η ζύγιση της σκόνης. Η ξηρή σκόνη ζύγιζε 847.50 g. Έπειτα εκχυλίστηκε η σκόνη αυτή χρησιμοποιώντας αρχικά CH₂Cl₂ (3×9 L), στη συνέχεια MeOH (3×9 L) και τέλος H₂O (3×9 L). Η χρονική διάρκεια μεταξύ δύο διαδοχικών εκχυλίσεων ήταν δύο ημέρες. Τα δύο αρχικά εκχυλίσματα που προέκυψαν (μεθανολικό και διχλωρομεθανολικό) συμπυκνώθηκαν, με εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό, και ζυγίστηκε το ξηρό υπόλειμμα: Το τρίτο εκχύλισμα (υδατικό) συμπυκνώθηκε με εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό, μέχρι μικρού όγκου, στη συνέχεια καταψύχθηκε και λυοφιλοποιήθηκε μέχρι ξηρού υπολείμματος.

◆ **Εκχύλισμα CH₂Cl₂: 28.20 g**

◆ **Εκχύλισμα MeOH: 163.20 g**

◆ **Εκχύλισμα H₂O: 68.40 g**

Για τον ποιοτικό έλεγχο των εκχυλισμάτων χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) και διάφοροι διαλύτες, όπως κυκλοεξάνιο, διχλωρομεθάνιο, μεθανόλη και νερό, σε διάφορες αναλογίες. Έπειτα, παρατηρήθηκαν τα χρωματογραφήματα στο UV σε δύο μήκη κύματος (254, 365 nm) και ψεκάστηκαν με διάλυμα θειϊκής βανιλίνης.

Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία απομόνωσης των μορίων, ξεκινώντας από το διχλωρομεθανικό εκχύλισμα και τελειώνοντας με το υδατικό, ώστε η παρουσίαση των προϊόντων να γίνει με σειρά αυξανόμενης πολικότητας.

3.4.2.2.1 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ

Η μελέτη του διχλωρομεθανικού εκχυλίσματος περιλαμβάνει την απομόνωση σε καθαρή μορφή 7 φυσικών προϊόντων με τη χρήση χρωματογραφικών μεθόδων και καθορισμό της δομής τους με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων, αλλά και την

ταυτοποίηση ορισμένων από αυτά με τη χρήση αέριου χρωματογράφου συνδεδεμένου με φασματογράφο μάζας (GC-MS), με τη βοήθεια της βιβλιοθήκης Wiley 275.

Για τη μελέτη του διχλωρομεθανολικού εκχυλίσματος, χρησιμοποιήθηκαν υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό κενό, υγρή χρωματογραφία στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar) και παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

Οι στήλες που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

● Στήλη: Schott 2

Διαχωριζόμενο μίγμα: Διχλωρομεθανικό εκχύλισμα (25.00 g).

Στατική φάση: Γέλη πυριτίου 60H.

Κινητή φάση: C-Hexane, CH₂Cl₂, MeOH σε αναλογίες αυξανόμενης πολικότητας.

Διάμετρος στήλης: 12.3 cm.

Στη στήλη αυτή (Schott 2) χρησιμοποιήθηκαν 25 g της ποσότητας του διχλωρομεθανικού εκχυλίσματος με στόχο μια αρχική κλασμάτωση των συστατικών του. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar). Ο όγκος των κλασμάτων που ελήφθησαν ήταν 250 mL περίπου το καθένα για τα τέσσερα πρώτα κλάσματα, και 200 mL περίπου το καθένα για τα υπόλοιπα έως και το τέλος της στήλης. Η αναλυτική πορεία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στον Πίνακα 10. Σ' αυτόν παρατίθενται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και οι αναλογίες τους, τα κλάσματα που συλλέχθηκαν (η συνένωσή τους έγινε μετά από χρωματογραφικό έλεγχο με TLC, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω) και τα βάρη τους και οι ουσίες που απομονώθηκαν.

Πίνακας 3.10. Κλάσματα στήλης Schott 2.

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΚΛΟΥΣΗΣ- % ΑΝΑΛΟΓΙΑ (ΚΛΑΣΜΑΤΑ SCHOTT 2)	ΣΥΝΕΝΩΣΕΙΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ SCHOTT 2	ΒΑΡΟΣ (g)	ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΝΩΣΕΩΝ ΟΥΣΙΑ
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 75/25 (1-2)	1-2	1.8588	
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 50/50 (3-36)	3-6	1.2983	
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 40/60 (37-49)	7-9	0.4279	

C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 30/70 (50-54)	10-12	0.3298	
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 20/80 (55-59)	13-16	0.4806	ΣΤΗΛΗ 7
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 10/90 (60-65)	17-20	0.3925	
CH ₂ Cl ₂ (66-70)	21-24	0.2843	ΕΝΩΣΗ 10
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.8/0.2 (71-76)	25-36	0.4639	ΕΝΩΣΗ 13
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5 (77-80)	37-47	0.1954	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99/1 (81-83)	48-63	0.3633	ΣΤΗΛΗ 8
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98/2 (84-99)	64-80	0.6450	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 97/3 (100-104)	81-85	0.1139	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 95/5 (105-113)	86	0.1241	ΕΝΩΣΗ 11
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 93/7 (114-116)	87	0.3559	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 90/10 (117-120)	88	0.5679	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 85/15 (121-122)	89-99	7.8341	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 80/20 (123-124)	100-110	1.5493	ΣΤΗΛΗ 3
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 60/40 (125-126)	111-125	2.0389	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 30/70 (127-128)	126-132	0.6137	
MeOH (129-132)			

Μετά από χρωματογραφικό έλεγχο, πιο ενδιαφέροντα αποδείχτηκαν τα κλάσματα **13-16, 21-24, 25-36, 48-63, 86** και **100-110**.

Για τα κλάσματα **21-24, 25-36** και **86** ισχύουν τα εξής:

Τα κλάσματα **21-24** αντιστοιχούν στην ΕΝΩΣΗ 10. Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες η δομή του εξακριβώθηκε και πρόκειται για τη β-σιτοστερόλη.

Τα κλάσματα **25-36** αντιστοιχούν στην ΕΝΩΣΗ 13. Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες η δομή του εξακριβώθηκε και πρόκειται για το δεκαεξανοϊκό οξύ.

Το κλάσμα **86** αντιστοιχεί στην ΕΝΩΣΗ 11. Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες η δομή του εξακριβώθηκε και πρόκειται για τη σιδερόλη.

Για τα κλάσματα **13-16, 48-63** και **100-110** πραγματοποιήθηκαν υγρές χρωματογραφίες στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar) οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω:

● Στήλη: στήλη 3

Διαχωριζόμενο μίγμα: Συνένωση κλασμάτων (100-110) του **Schott 2** (1.5493 g).

Στατική φάση: Γέλη πυριτίου διαμέτρου 0.040-0.063 mm.

Κινητή φάση: CH₂Cl₂, MeOH σε αναλογίες αυξανόμενης πολικότητας.

Διάμετρος στήλης: 2.7 cm.

Στη **στήλη 3** χρησιμοποιήθηκαν 1.5493 g, η συνένωση 100-110 του διχλωρομεθανικού εκχυλίσματος (Schott 2). Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar). Η αναλυτική πορεία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στον Πίνακα 3.11. Σ' αυτόν παρατίθενται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και οι αναλογίες τους, τα κλάσματα που συλλέχθηκαν (η συνένωσή τους έγινε μετά από χρωματογραφικό έλεγχο με TLC, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω) και τα βάρη τους και οι ουσίες που απομονώθηκαν.

Πίνακας 3.11. Κλάσματα στήλης 3

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΚΛΟΥΣΗΣ- % ΑΝΑΛΟΓΙΑ (ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ 3)	ΣΥΝΕΝΩΣΕΙΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ 3	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΝΩΣΕΩΝ
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5 (1-64)	1-30	6.9	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5	31-60	5.4	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99/1 (65-125)	61-119	4.1	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99/1	120-142	6.6	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 97/3 (126-171)	143-146	1056.9	ΣΤΗΛΗ 4 (143-166)
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 97/3	147-166		
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 97/3	167-178	4.9	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 96/4 (172-235)	179-186	32.7	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 96/4	187-198	36.2	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 96/4	199-205	18.3	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 96/4	206-212	27.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 96/4	213-228	40.0	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 95/5 (236-255)	229-234	17.9	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 95/5	235-244	32.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 92/8 (256-269)	245-262	34.4	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 92/8	263-265	16.2	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 90/10 (270-276)	266-269	21.2	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 80/20 (277-282)	270-282	45.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 70/30 (283-290)	283-290	36.4	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 50/50 (291-304)	291-293	5.7	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 20/80 (305-321)	298-300	15.6	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 20/80	301-321	8.1	

Μετά από το χρωματογραφικό έλεγχο των συνολικών συνενώσεων της στήλης 3 ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν τα κλάσματα **143-166**, κι εφόσον αυτά είχαν ικανοποιητικό βάρος προχωρήσαμε άμεσα στην επόμενη χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar), τη **στήλη 4**. Στη συνέχεια ακολουθούν τα αποτελέσματά της.

● **Στήλη: στήλη 4**

Διαχωριζόμενο μίγμα: Συνένωση κλασμάτων (147-166) που προέκυψαν από τη **στήλη 3** (1.0569 g)

Στατική φάση: Γέλη πυριτίου διαμέτρου 0.040-0.063 mm.

Κινητή φάση: CH₂Cl₂, MeOH σε αναλογίες αυξανόμενης πολικότητας.

Διάμετρος στήλης: 2.5 cm.

Στη **στήλη 4** χρησιμοποιήθηκαν 1.0569 g της συνένωσης **147-166** της **στήλης 3**. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar). Η αναλυτική πορεία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στον Πίνακα 3.12. Σ' αυτόν παρατίθενται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και οι αναλογίες τους, τα κλάσματα που συλλέχθηκαν (η συνένωσή τους έγινε μετά από χρωματογραφικό έλεγχο με TLC, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω) και τα βάρη τους και οι ουσίες που απομονώθηκαν

Πίνακας 3.12. Κλάσματα στήλης 4

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΚΛΟΥΣΗΣ- % ΑΝΑΛΟΓΙΑ (ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ 4)	ΣΥΝΕΝΩΣΕΙΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ 4	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΝΩΣΕΩΝ ΟΥΣΙΑ
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5 (1-2)	1-6	2.4	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99/1 (2-3)	7-8	9.3	
CH₂Cl₂/MeOH: 98/2 (4-35)	9-44	646.5	ΣΤΗΛΗ 5 (9-44)
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 97/3 (36-51)	45-58	25.8	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 96/4 (52-68)	59-84	93.4	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 95/5 (69-84)	85-88	8.7	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 93/7 (85-92)	89-93	24.0	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 90/10 (93-100)	94-97	11.1	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 85/15 (101-109)	98-100	6.6	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 70/30 (110-117)	101-136	31.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 50/50 (118-126)			
MeOH (127-136)			

Τα πιο σαφή συμπεράσματα που προέκυψαν από τον έλεγχο των κλασμάτων είναι ότι οι ουσίες δεν είναι εύκολο να διαχωριστούν. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν τα κλάσματα **9-44**, που συγκέντρωσαν και το μεγαλύτερο βάρος από τις συνενώσεις της στήλης 4. Με σκοπό το διαχωρισμό των προϊόντων πραγματοποιήθηκε η επόμενη χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar), η **στήλη 5**.

● **Στήλη: στήλη 5**

Διαχωριζόμενο μίγμα: Συνένωση κλασμάτων **9-44** της **στήλης 4** (0.6465 g)

Στατική φάση: Γέλη πυριτίου διαμέτρου 0.040-0.063 mm.

Κινητή φάση: CH₂Cl₂, MeOH σε αναλογίες αυξανόμενης πολικότητας.

Διάμετρος στήλης: 2.2 cm.

Στη **στήλη 5** χρησιμοποιήθηκαν 0.6465 g της συνένωσης **9-44** της **στήλης 4**. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar). Η αναλυτική πορεία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στον Πίνακα 3.13. Σ' αυτόν παρατίθενται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και οι αναλογίες τους, τα κλάσματα που συλλέχθηκαν (η συνένωσή τους έγινε μετά από χρωματογραφικό έλεγχο με TLC, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω), τα βάρη τους και οι ουσίες που απομονώθηκαν.

Πίνακας 3.13. Κλάσματα στήλης 5

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΚΛΟΥΣΗΣ- % ΑΝΑΛΟΓΙΑ (ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ 5)	ΣΥΝΕΝΩΣΕΙΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ 5	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΝΩΣΕΩΝ ΟΥΣΙΑ
CH ₂ Cl ₂ (1-8)	1-22	43.0	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.7/0.3 (9-13)	23-35	5.1	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5 (14-22)	36-50	3.3	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.4/0.6 (23-45)	51-68	3.1	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.3/0.7 (45-52)	69-76	2.0	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.2/0.8 (61-76)	77-94	4.7	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99/1 (77-107)	95-119	5.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98.8/1.2 (108-114)	120-127	5.4	

CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98.5/1.5 (115-200)	128-134	7.1	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98.3/1.7 (201-224)	135-142	6.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98.3/1.7	143-148	7.7	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98.3/1.7	149-180	163.5	ΣΤΗΛΗ 6 (149-180)
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98.3/1.7	181-209	43.3	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98/2 (225-255)	210-219	22.6	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 97.8/2.2 (256-294)	220-270	188.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 97.5/2.5 (295-317)	271-280	19.2	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 97.3/2.7 (318-334)	281-292	15.3	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 97/3 (335-350)	293-307	15.8	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 96/4 (351-358)	308-316	9.2	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 90/10 (359-367)	317-342	9.8	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 80/20 (368-375)	343-352	5.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 50/50 (376-383)	353-373	22.0	
MeOH (384)	374-384	9.1	

Μετά από χρωματογραφικό έλεγχο με TLC σε συστήματα ανάπτυξης CH₂Cl₂/MeOH 95/5 και 80/20 ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε το κλάσμα **149-180**. Η συνένωση **149-180** είναι ικανοποιητικού βάρους και επιτρέπει τον περαιτέρω διαχωρισμό σε μια νέα χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar), τη **στήλη 6**.

● Στήλη: στήλη 6

Διαχωριζόμενο μίγμα: Συνένωση κλασμάτων **149-180** της **στήλης 5** (0.1635 g)

Στατική φάση: Γέλη πυριτίου διαμέτρου 0.040-0.063 mm.

Κινητή φάση: CH₂Cl₂, MeOH σε αναλογίες αυξανόμενης πολικότητας.

Διάμετρος στήλης: 1.5 cm.

Στη **στήλη 6** χρησιμοποιήθηκαν 0.1635 g της συνένωσης **149-180** της **στήλης 5**. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar). Η αναλυτική πορεία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στον Πίνακα 3.14. Σ' αυτόν παρατίθενται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και οι αναλογίες τους, τα κλάσματα που συλλέχθηκαν (η συνένωσή τους έγινε μετά από χρωματογραφικό έλεγχο με TLC, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω), τα βάρη τους και οι ουσίες που απομονώθηκαν.

Πίνακας 3.14. Κλάσματα στήλης 6

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΚΔΟΥΣΗΣ- % ΑΝΑΛΟΓΙΑ (ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ 6)	ΣΥΝΕΝΩΣΕΙΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ 6	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΝΩΣΕΩΝ ΟΥΣΙΑ
CH ₂ Cl ₂ (1)	1-9	52.6	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.7/0.3 (2-3)	10-48	9.6	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.6/0.4 (4-5)	49-52	5.2	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.5/0.5 (6-7)	53-90	28.8	PREPARATIVE ΚΛ I
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.4/0.6 (8-13)	91-107	5.5	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99.2/0.8 (14-22)	108	5.1	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 99/1 (23-32)	109-125	8.0	
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 98.8/1.2 (33-106)			
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 90/10 (107-115)			
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 50/50 (116-125)			

Μετά από χρωματογραφικό έλεγχο των κλασμάτων με TLC επιλέχθηκε για περαιτέρω μελέτη το κλάσμα **53-90**. Σ' αυτό εφαρμόστηκε η τεχνική της παρασκευαστικής χρωματογραφίας (preparative ΚΛ I) η οποία και περιγράφεται στη συνέχεια.

➤ Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative ΚΛ I)

Στην παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative ΚΛ I) χρησιμοποιήθηκαν 0.0288 g της συνένωσης **53-90** της **στήλης 6**. Χρησιμοποιήθηκε γυάλινη πλάκα με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη των χρωματογραφημάτων επιλέχθηκε μίγμα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένη αναλογία (CH₂Cl₂/MeOH/HOAc:93/7/1) μετά από έλεγχο με πλάκες TLC.

Στον πίνακα 3.15 που ακολουθεί φαίνεται το κλάσμα και το βάρος του από την ουσία που απομονώθηκε από την preparative ΚΛ I

Πίνακας 3.15. Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας: preparative ΚΛ I

ΚΛΑΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΕΣ
ΚΛ I-5	10.3	ΕΝΩΣΗ 12

Το ΚΛ I-5 αντιστοιχεί στην ΕΝΩΣΗ 12. Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες η δομή του εξακριβώθηκε και πρόκειται για την εποξυϊσολινεαρόλη.

Στη συνέχεια επιστρέφοντας στην ανάλυση της **Schott 2**, ακολουθεί η στήλη 7.

● Στήλη: στήλη 7

Διαχωριζόμενο μίγμα: Συνένωση κλασμάτων **13-16** από τη στήλη **Schott 2** (0.4806 g)

Στατική φάση: Γέλη πυριτίου διαμέτρου 0.040-0.063 mm.

Κινητή φάση: CH₂Cl₂, MeOH σε αναλογίες αυξανόμενης πολικότητας.

Διάμετρος στήλης: 1.8 cm.

Στη **στήλη 7** χρησιμοποιήθηκαν 0.4806 g της συνένωσης **13-16** της στήλης **Schott 2**. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία ανοικτής στήλης υπό χαμηλή πίεση (300 mbar). Η αναλυτική πορεία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στον Πίνακα 3.16. Σ' αυτόν παρατίθενται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και οι αναλογίες τους, τα κλάσματα

που συλλέχθηκαν (η συνένωσή τους έγινε μετά από χρωματογραφικό έλεγχο με TLC, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω) τα βάρη τους, και οι ουσίες που απομονώθηκαν. Αξίζει να αναφερθεί ότι για τη συλλογή των κλασμάτων 1-41 χρησιμοποιήθηκαν κωνικές φιάλες των 50 mL ενώ για τα υπόλοιπα κλάσματα σωληνάρια των 12mL.

Πίνακας 3.16. Κλάσματα στήλης 7

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΚΛΟΥΣΗΣ- % ΑΝΑΛΟΓΙΑ (ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ 7)	ΣΥΝΕΝΩΣΕΙΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ 7	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΝΩΣΕΩΝ ΟΥΣΙΑ
C-Hexane: (1-8)	1-139	21.8	
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 99/1 (9-13)	140-147	26.7	
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 97/3 (14-18)	148-226	51.0	PREPARATIVE ΚΑ V
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 95/5 (19-22)	227-298	17.2	PREPARATIVE ΚΑ III
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 90/10 (23-28)	299-323	5.4	
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 85/15 (29-33)	324-374	5.6	
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 80/20 (34-60)	375-411	50.7	PREPARATIVE ΚΑ VII
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 78/22 (61-245)	412-513	27.9	
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 77/23 (246-363)	514-702	32.4	
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 76/24 (364-396)	703-832	54.0	
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 75/25 (397-408)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 73/27 (409-427)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 70/30 (428-447)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 67/33 (448-467)			

C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 65/35 (468-483)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 60/40 (484-528)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 58/42 (529-572)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 55/45 (573-592)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 53/47 (593-614)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 50/50 (615-650)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 55/45 (651-674)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 40/60 (675-689)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 30/70 (690-711)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 20/80 (712-730)			
C-Hexane/CH ₂ Cl ₂ : 10/90 (731-752)			
CH ₂ Cl ₂ (753-776)			
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 95/5 (777-806)			
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 80/20 (807-818)			
CH ₂ Cl ₂ /MeOH: 50/50 (819-832)			

Μετά από χρωματογραφικό έλεγχο των κλασμάτων με TLC διαπιστώθηκε ότι από τη **στήλη 7** πολλά από τα προϊόντα βρίσκονται υπό μορφή μίγματος. Τα κλάσματα που έδειξαν ενδιαφέρον είναι τα **148-226**, **227-298**, και **375-411**. Καθένα από αυτά αξιοποιήθηκε με την τεχνική της παρασκευαστικής χρωματογραφίας και η ανάλυσή τους γίνεται στη συνέχεια.

➤ Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative ΚΛ ΙΙΙ)

Στην παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative ΚΛ ΙΙΙ) χρησιμοποιήθηκαν 0.0172 g της συνένωσης **227-298** της **στήλης 7**. Χρησιμοποιήθηκε 1 γυάλινη πλάκα με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη των πλακών επιλέχθηκε μίγμα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένη αναλογία (diethyl ether/c-hexane=30/60), μετά από έλεγχο με πλάκες TLC, και η silica εκχυλίστηκε για όλα τα προϊόντα εκτός του **ΚΛ ΙΙΙ-5** με CH₂Cl₂ 100 %. Η silica για το προϊόν **ΚΛ ΙΙΙ-5** εκχυλίστηκε με σύστημα CH₂Cl₂/ c-hexane: 50/50. Στον Πίνακα 3.17 που ακολουθεί φαίνονται τα κλάσματα καθώς και οι ουσίες που απομονώθηκαν από την preparative **ΚΛ ΙΙΙ**

Πίνακας 3.17. Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας: preparative **ΚΛ ΙΙΙ**

ΚΛΑΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΕΣ
ΚΛ ΙΙΙ-5	2.3	ΕΝΩΣΗ 14
ΚΛ ΙΙΙ-6	1.6	ΕΝΩΣΗ 15

Το κλάσμα ΚΛ ΙΙΙ-5 αντιστοιχεί στην ΕΝΩΣΗ 14. Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες η δομή του εξακριβώθηκε και πρόκειται για τη σπαθουλενόλη.

Το κλάσμα ΚΛ ΙΙΙ-6 αντιστοιχεί στην ΕΝΩΣΗ 15. Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες η δομή του εξακριβώθηκε και πρόκειται για την α-μπισαμπολόλη.

➤ Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative ΚΛ V)

Στην παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **ΚΛ V**) χρησιμοποιήθηκαν 0.0100 g της συνένωσης **148-226** της **στήλης 7**. Χρησιμοποιήθηκε γυάλινη πλάκα με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη των χρωματογραφημάτων επιλέχθηκε μίγμα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένη αναλογία (CH₂Cl₂/MeOH:98/2 και 1 σταγόνα HOAc) μετά από έλεγχο με πλάκες TLC και η silica για όλα τα προϊόντα εκχυλίστηκε με σύστημα CH₂Cl₂/ c-hexane :25/75.

Στον Πίνακα 3.18 που ακολουθεί φαίνονται τα κλάσματα με τους κωδικούς και τα βάρη τους καθώς και οι ουσίες που απομονώθηκαν από την preparative **ΚΛ V**.

Πίνακας 3.18. Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας: preparative **ΚΛ V**

ΚΛΑΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΕΣ
ΚΛ V-1	3.0	ΕΝΩΣΗ 16

Το κλάσμα ΚΛ V-1 αντιστοιχεί στην ΕΝΩΣΗ 16. Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες η δομή του εξακριβώθηκε και πρόκειται για την δεκαοκτεν-9-όλη-1.

➤ Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **ΚΛ VII**)

Στην παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **ΚΛ VII**) χρησιμοποιήθηκαν 0.0100 g της συνένωσης 375-411 της **στήλης 7** (η υπόλοιπη ποσότητα αποθηκεύτηκε στην κατάψυξη). Χρησιμοποιήθηκε γυάλινη πλάκα με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη των χρωματογραφημάτων επιλέχθηκε μίγμα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένη αναλογία (CH₂Cl₂/MeOH:97/3) μετά από έλεγχο με πλάκες TLC και η silica εκχυλίστηκε για όλα τα προϊόντα με σύστημα CH₂Cl₂/c-hexane :25/75.

Στον Πίνακα 3.19 που ακολουθεί φαίνεται το κλάσμα καθώς και οι ουσία που απομονώθηκε από την preparative **ΚΛ VII**.

Πίνακας 3.19. Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας: preparative **ΚΛ VII**

ΚΛΑΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΕΣ
ΚΛ VII-1	2.1	ΕΝΩΣΗ 10

Το κλάσμα ΚΛ VII-1 αντιστοιχεί στην ΕΝΩΣΗ 10, τη β-σιτοστερόλη, την ίδια ένωση που ταυτοποιήθηκε από τα κλάσματα **21-24** της στήλης Schott 2 μετά από φασματοσκοπικές μελέτες.

3.4.2.2.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΟΛΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ

Η μελέτη του μεθανολικού εκχυλίσματος περιλαμβάνει την απομόνωση σε καθαρή μορφή 6 φυσικών προϊόντων με τη χρήση χρωματογραφικών μεθόδων και καθορισμό της δομής τους με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων. Σ' αυτήν την ενότητα περιγράφονται αναλυτικά οι πορείες απομόνωσης των προϊόντων και παρατίθενται πίνακες με τα φασματοσκοπικά τους δεδομένα όπως ακριβώς και στην προηγούμενη ενότητα, με το διχλωρομεθανολικό εκχύλισμα.

Για την μελέτη του μεθανολικού εκχυλίσματος χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της χρωματογραφίας κατανομής με φυγοκέντρηση CPC που περιγράφηκε στην αρχή της ενότητας.

Χρησιμοποιήθηκαν 0.9989 g μεθανολικού εκχυλίσματος και συνολικά 3 L μίγματος διαλυτών (οξικού αιθυλεστέρα, αιθανόλης, και νερού, EtOAc/EtOH/H₂O σε αναλογία 10/1/10). Το δείγμα διαλύθηκε σε 20mL συστήματος διαλυτών (10mL στατικής και 10mL κινητής φάσης) και έγινε έγχυσή του στον εισαγωγέα του μηχανήματος FCPC μετά την εξισορρόπηση του διφασικού συστήματος κι ενώ η στήλη περιστρεφόταν. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης φροντίσαμε ώστε οι στροφές της περιστρεφόμενης στήλης και η ροή εξόδου της κινητής φάσης να είναι σε φυσιολογικές τιμές (800-1000 rpm και 4.5-7.5 mL/min αντίστοιχα) ώστε να μην δημιουργηθούν αυξημένες πιέσεις στο εσωτερικό της συσκευής (όχι > 450-500psi) . Η συλλογή της κινητής φάσης στην έξοδο έγινε με σωληνάκια των 12 mL και συνολικά παρελήφθησαν 140 κλάσματα.

● Στήλη FCPC 1

Διαχωριζόμενο μίγμα: Μεθανολικό εκχύλισμα (0.9989 g).

Διφασικό σύστημα (στατική φάση & κινητή φάση): EtOAc/EtOH/H₂O σε αναλογία 10/1/10

Loop: 20 mL

Στον Πίνακα 3.20 που ακολουθεί φαίνονται τα κλάσματα που συλλέχθηκαν (η συνένωσή τους έγινε μετά από χρωματογραφικό έλεγχο με TLC, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω), τα βάρη τους και οι ουσίες που απομονώθηκαν.

Πίνακας 3.20. Κλάσματα στήλης FCPC-1.

ΣΥΝΕΝΩΣΕΙΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ FCPC 1	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΝΩΣΕΩΝ ΟΥΣΙΑ
1-11	2.3	
12-16	54.1	PREPARATIVE (ΚΑ X)
17-20	28.0	PREPARATIVE (ΚΑ VIII)
21-27	50.1	PREPARATIVE (ΚΑ IX)
28-33	33.8	ΕΝΩΣΗ 7
34-43	71.7	ΕΝΩΣΗ 5
44-52	74.1	
53-60	51.3	ΕΝΩΣΗ 17
61-69	17.0	ΕΝΩΣΗ 17
70-90	15.9	
91-97	331.1	MPLC-2
98-100	55.2	
111-113	45.7	
114-140	9.1	

Μετά από χρωματογραφικό έλεγχο, πιο ενδιαφέροντα αποδείχτηκαν τα κλάσματα **12-16, 17-20, 21-27, 28-33, 34-43, 53-60, 61-69** και **91-97**.

Για τα κλάσματα 12-16, 17-20, 21-27 και 28-33 της στήλης FCPC-1, μετά από χρωματογραφικό έλεγχο, κρίθηκε αναγκαία η ακετυλίωσή τους για την επιβεβαίωση του φυσικού προϊόντος.

Τα ακετυλιωμένα κλάσματα 12-16, 17-20 και 21-27 αξιοποιήθηκαν με την τεχνική της παρασκευαστικής χρωματογραφίας, η οποία ακολουθεί.

Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες εξακριβώθηκε ότι το κλάσμα **28-33** αντιστοιχεί στην ΕΝΩΣΗ 7, που απομονώθηκε και από τον *S. euboica*, και είναι ο 7-O-[2"-O-(6"-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης της 4'-O-μεθυλοϊσοσκοουτελαρεΐνης.

Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες εξακριβώθηκε ότι το κλάσμα 34-43 αντιστοιχεί στην ΕΝΩΣΗ 5, που απομονώθηκε και από τον *S. euboica*, και είναι ο 7-O-[2"-O-(6"-O -ακετυλο- β-D -αλλοπυρανοσυλο-)] - β-D-γλυκοπυρανοσίδης της ισοσκουτελαρεΐνης.

Όσον αφορά στα κλάσματα 53-60 και 61-69 μετά από φασματοσκοπικές μελέτες εξακριβώθηκε ότι αντιστοιχούν στην ΕΝΩΣΗ 17 η οποία ταυτοποιήθηκε ως ακτεοσίδης. (Τα κλάσματα δεν συνενώθηκαν περαιτέρω λόγω του διαφορετικού βαθμού καθαρότητας της ουσίας στις δυο συνενώσεις).

Στο κλάσμα 91-97 πραγματοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία μέσης πίεσης, η στήλη **MPLC 2**, η οποία παρουσιάζεται στη συνέχεια.

● Στήλη MPLC 2

Διαχωριζόμενο μίγμα: Κλάσμα **91-97** της στήλης **FCPC 1** (0.3311 g).

Στατική φάση: R₁₈ silica gel 60 Merck 15-40 μm.

Κινητή φάση: H₂O, MeOH σε αναλογίες μειούμενης πολικότητας.

Διάμετρος στήλης: 3.5 cm.

Η πλήρης πορεία της στήλης φαίνεται στον Πίνακα 3.21.

Πίνακας 3.21. Κλάσματα της στήλης MPLC 2

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΚΔΟΥΣΗΣ %ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ MPLC 2	ΣΥΝΕΝΩΣΕΙΣ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ MPLC 2	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΝΩΣΕΩΝ ΟΥΣΙΑ
H ₂ O (1-31)	1-16	25.1	
H ₂ O	17-19	7.9	
H ₂ O	20-24	12.0	ΕΝΩΣΗ 18
H ₂ O	25-35	18.0	
H ₂ O	36-46	3.6	
H ₂ O/MeOH: 95/5 (61-90)	47-85	17.1	
H ₂ O/MeOH: 95/5	86-99	4.3	
H ₂ O/MeOH: 80/20 (91-111)	100-102	23.2	ΕΝΩΣΗ 19
H ₂ O/MeOH: 80/20	103-111	14.0	
H ₂ O/MeOH: 50/50 (112-113)	112-113	45.4	

Μετά από χρωματογραφικό έλεγχο, επισημάνθηκαν ως πιο ενδιαφέροντα τα κλάσματα **20-24** και **100-102**.

Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες εξακριβώθηκε ότι το κλάσμα **20-24** αντιστοιχεί στην ΕΝΩΣΗ 18 και το κλάσμα **100-102** στην ΕΝΩΣΗ 19. Αντίστοιχα, ταυτοποιήθηκαν ως γενιποσιδικό οξύ (ΕΝΩΣΗ 18) και μελιττοσίδης (ΕΝΩΣΗ 19).

Στη συνέχεια ακολουθούν οι παρασκευαστικές χρωματογραφίες για τα ακετυλιωμένα κλάσματα 17-20, 21-27, και 12-16 της FCPC 1.

➤ Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative ΚΛ VIII)

Στην παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **ΚΛ VIII**) χρησιμοποιήθηκαν 0.0280 g του ακετυλιωμένου κλάσματος **17-20** της **FCPC 1**. Χρησιμοποιήθηκε 1 γυάλινη πλάκα με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη της πλάκας επιλέχθηκε μίγμα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένη αναλογία (CH₂Cl₂/MeOH:98/2), μετά από έλεγχο με πλάκες TLC, και η silica εκχυλίστηκε και για τα 2 προϊόντα με EtOAc/MeOH: 99/1.

Στον Πίνακα 3.22 που ακολουθεί φαίνονται τα 2 κλάσματα καθώς και οι ουσίες που απομονώθηκαν από την preparative **ΚΛ VIII**.

Πίνακας 3.22. Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας: preparative **ΚΛ VIII**

ΚΛΑΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΕΣ
ΚΛ VIII-1	7.5	ΕΝΩΣΗ 20
ΚΛ VIII-2	6.5	ΕΝΩΣΗ 7α

➤ Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative ΚΛ IX)

Στην παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **ΚΛ IX**) χρησιμοποιήθηκαν 0.0501 g του ακετυλιωμένου κλάσματος **21-27** της **FCPC 1**. Χρησιμοποιήθηκαν 2 γυάλινες πλάκες με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη των πλακών επιλέχθηκε μίγμα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένη αναλογία (CH₂Cl₂/MeOH:98/2), μετά από έλεγχο με πλάκες TLC, και η silica εκχυλίστηκε και για τα 2 προϊόντα με EtOAc/MeOH: 99/1.

Στον Πίνακα 3.23 που ακολουθεί φαίνονται τα 2 προϊόντα με τους κωδικούς και τα βάρη τους που απομονώθηκαν από την preparative **ΚΛ ΙΧ**.

Πίνακας 3.23. Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας: preparative **ΚΛ ΙΧ**

ΚΛΑΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΕΣ
ΚΛ ΙΧ -1	6.7	ΕΝΩΣΗ 20
ΚΛ ΙΧ -2	17.3	ΕΝΩΣΗ 7α

Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες των ΚΛ VIII-2 και ΚΛ ΙΧ -2 (από τις 2 παρασκευαστικές χρωματογραφίες) διαπιστώθηκε ότι και τα δυο κλάσματα αντιστοιχούν στην ΕΝΩΣΗ 7α. Η ουσία εξακριβώθηκε ότι είναι το ακετυλιωμένο παράγωγο της ΕΝΩΣΗΣ 7, κι επειδή το αρχικό κλάσμα των παρασκευαστικών χρωματογραφιών ήταν ακετυλιωμένο, το φυσικό προϊόν είναι η ΕΝΩΣΗ 7. Η ένωση αυτή, που απομονώθηκε και από τον *S. euboica*, είναι ο 7-O-[2"-O-(6"-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης της 4'-O-μεθυλοϊσοσκουτελαρεΐνης.

➤ Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **ΚΛ Χ**)

Στην παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (preparative **ΚΛ ΙΧ**) χρησιμοποιήθηκαν 0.0399 g του ακετυλιωμένου κλάσματος **12-16** της **FCPC 1**. Χρησιμοποιήθηκαν 2 γυάλινες πλάκες με επίστρωση πυριτίου (silica gel F₂₅₄-Merck). Για την ανάπτυξη των πλακών επιλέχθηκε μίγμα οργανικών διαλυτών σε συγκεκριμένη αναλογία (CH₂Cl₂/MeOH:97/3), μετά από έλεγχο με πλάκες TLC, και η silica εκχυλίστηκε και για τα 2 προϊόντα με EtOAc/MeOH: 99/1.

Στον πίνακα 3.24 που ακολουθεί φαίνεται το προϊόν που απομονώθηκε από την preparative **ΚΛ Χ**.

Πίνακας 3.24. Παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας: preparative **ΚΛ ΙΧ**

ΚΛΑΣΜΑ	ΒΑΡΟΣ (mg)	ΟΥΣΙΕΣ
ΚΛ Χ -1	5.6	ΕΝΩΣΗ 20

Μετά από φασματοσκοπικές μελέτες των ΚΛ VIII-1, ΚΛ ΙΧ -1 και ΚΛ Χ -1 (από τις τρεις παρασκευαστικές χρωματογραφίες) διαπιστώθηκε ότι και τα τρία κλάσματα

αντιστοιχούν στην ΕΝΩΣΗ 20. Η ουσία εξακριβώθηκε ότι είναι το ακετυλιωμένο παράγωγο του 7-O-(4-O-π-κουμαροϋλο-) β-D -γλυκοκυρανοσίδη της απιγενίνης κι επειδή το αρχικό κλάσμα των παρασκευαστικών χρωματογραφιών ήταν ακετυλιωμένο το φυσικό προϊόν που απομονώθηκε είναι ο 7-O-(4-O-p-κουμαροϋλο-) β-D -γλυκοκυρανοσίδη της απιγενίνης.

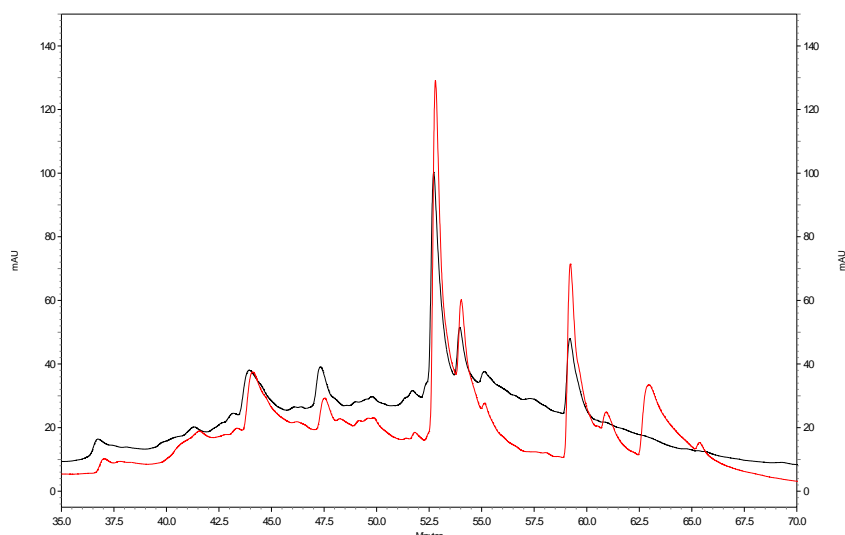
3.4.2.2.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ

Μετά από χρωματογραφικό έλεγχο με TLC του μεθανολικού και υδατικού εκχυλίσματος διαπιστώθηκε ότι το μεθανολικό και το υδατικό εκχύλισμα του φυτού έχουν πολλές ομοιότητες μεταξύ τους. Για τη σύγκριση των δυο εκχυλισμάτων του *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*, ως προς το προφίλ των φλαβονοειδών που περιέχουν, πραγματοποιήθηκε αναλυτική HPLC. Το σύστημα έκλουσης που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.25:

Πίνακας 3.25. Σύστημα έκλουσης HPLC.

min	H ₂ O (+1% acetic acid)	ACN (+1% acetic acid)
0	96	4
30	88	12
45	80	20
75	50	50
80	30	70
85	96	4
95	96	4

Στο Σχήμα 3.21 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα δύο χρωματογραφήματα, του μεθανολικού και υδατικού εκχυλίσματος του φυτού από την HPLC ανάλυσή τους σε μήκος κύματος 280 nm. Από την ανάλυση των οποίων η μελέτη του υδατικού εκχυλίσματος δεν κρίθηκε αναγκαία.



Σχήμα 3.21. Χρωματογραφήματα HPLC (στα 280 nm) για το υδατικό (--) και το μεθανολικό (--) εκχύλισμα του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*

3.4.2.3.1 ΥΔΡΟΑΠΟΣΤΑΞΗ ΤΑΞΙΑΝΘΙΩΝ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*

Για τον έλεγχο της χημικής σύστασης του φυτικού υλικού (*Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*) που προήλθε από τη συλλογή στο όρος Πάρνωνας, στην Ανατολική Πλαγιά Γαϊτανόραχης, τον Ιούλιο 2004, πραγματοποιήθηκε ανάλυση του αιθέριου ελαίου των ταξιανθιών. Η παραλαβή του αιθέριου ελαίου του τσαγιού του βουνού έγινε με την τεχνική της υδροαπόσταξης. Σύμφωνα με αυτήν, 50 g ταξιανθιών του φυτού αποστάχθηκε σε συσκευή αιθερίων ελαίων για 3 ώρες και το αιθέριο έλαιο που παραλάβαμε ήταν όγκου 0,2 mL. Το αιθέριο έλαιο μελετήθηκε περαιτέρω σε GC-MS. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 4.

3.4.2.3.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΑΙΘΕΡΙΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (GC/MS)

Η ανάλυση του αιθέριου ελαίου του τσαγιού του βουνού έγινε σε άπολη στήλη, με τη χρήση αέριου χρωματογράφου με φασματογράφο μάζας (GC-MS) όπως ακριβώς περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2 (ενότητα 2.6).

Για την ταυτοποίηση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν φάσματα της βιβλιογραφίας (3).

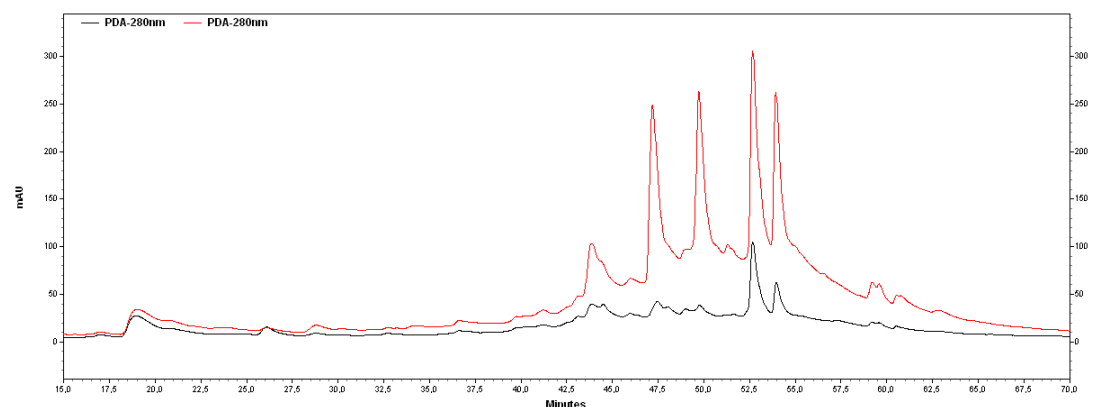
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.5 ΦΥΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΕΙΔΩΝ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ *Sideritis*

3.5.1.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΤΟΥ *Sideritis euboica*

Για τη φυτοχημική μελέτη του φυτού *Sideritis euboica* δοκιμάστηκαν σε μικρή κλίμακα, λίγων γραμμαρίων, διαδοχικές εκχυλίσεις με CH₂Cl₂, MeOH και H₂O. Το προφίλ των ουσιών εξετάστηκε χρωματογραφικά με TLC και αποφασίστηκε να μελετηθεί μόνο στα ιδιαίτερα πολικά συστατικά του. Στη συνέχεια ακολούθησε δοκιμή με H₂O, σε θερμοκρασία βρασμού, και με μίγμα H₂O/EtOH σε αναλογία (3:1), για την ανεύρεση του ιδανικότερου συστήματος εκχύλισης, και τα δύο εκχυλίσματα μελετήθηκαν με HPLC.

Στο σχήμα 3.22 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα 2 χρωματογραφήματα, του υδατικού και υδατοαλκοολικού εκχυλίσματος του φυτού από την HPLC ανάλυσή τους σε μήκος κύματος 280 nm.



Σχήμα 3.22. Χρωματογραφήματα HPLC (στα 280 nm) για το υδατικό (--) και το υδατοαλκοολικό (--) εκχύλισμα του φυτού *Sideritis euboica*.

Λογω της ποσοτικής διαφοράς μεταξύ των δύο πολικών εκχυλισμάτων επιλέχθηκε το υδατοαλκοολικό σύστημα H₂O/EtOH σε αναλογία (3:1).

3.5.1.2 ΦΥΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ *Sideritis euboica*

Το φυτό *Sideritis euboica* συλλέχθηκε τον Ιούλιο του 2002 στη Δίρφη. Τα υπέργεια εδώδιμα τμήματα (ταξιανθίες) του φυτού ξηράθηκαν, καθαρίστηκαν και κονιοποιήθηκαν. Η κόνις που προέκυψε, εκχυλίστηκε με μίγμα H₂O/EtOH (3/1).

Στη συνέχεια φαίνονται τα στάδια στη συνολική πορεία κατεργασίας του φυτικού υλικού του *Sideritis euboica*.

- * **ΣΥΛΛΟΓΗ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ**
- * **ΞΗΡΑΝΣΗ**
- * **ΔΙΑΛΟΓΗ**
- * **ΚΟΝΙΟΠΟΙΗΣΗ**
- * **ΕΚΧΥΛΙΣΗ**
- * **ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ H₂O/EtOH (3/1).**

3.5.2. ΦΥΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*

Το φυτό *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* συλλέχθηκε τον Ιούλιο του 2003 στον Πάρνωνα. Τα υπέργεια και ριζικά τμήματα του φυτού ξηράθηκαν, καθαρίστηκαν και κονιοποιήθηκαν. Η κόνις που προέκυψε, εκχυλίστηκε διαδοχικά με CH_2Cl_2 , MeOH και H_2O . Μετά από χρωματογραφικό έλεγχο, που πραγματοποιήθηκε στα παραπάνω, ιδιαίτερο ενδιαφέρον επέδειξαν και τα τρία εκχυλίσματα για να αποκτήσουμε μια ολοκληρωμένη γνώση της χημικής σύστασης των εδώδιμων και μη τμημάτων του φυτού.

Στη συνέχεια φαίνονται τα στάδια στη συνολική πορεία κατεργασίας του φυτικού υλικού του *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*.

- * **ΣΥΛΛΟΓΗ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ**
- * **ΞΗΡΑΝΣΗ**
- * **ΔΙΑΛΟΓΗ**
- * **ΚΟΝΙΟΠΟΙΗΣΗ**
- * **ΕΚΧΥΛΙΣΗ**
- * **ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ CH_2Cl_2**
- * **ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ MeOH**
- * **ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ H_2O**

3.6 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΩΝ ΑΠΟΜΟΝΩΘΕΝΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΦΥΤΟ *Sideritis euboica*

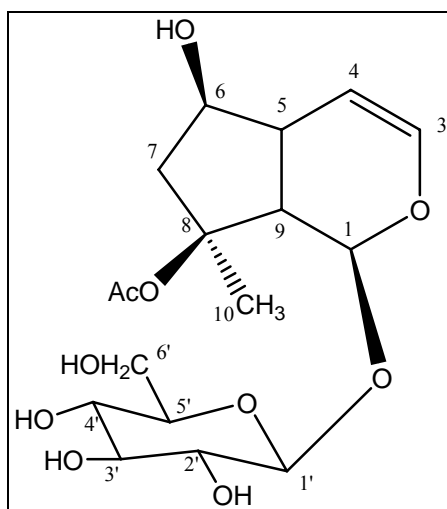
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα μόρια που απομονώθηκαν από το υδατοαλκοολικό εκχύλισμα του φυτού *Sideritis euboica* και τα φασματοσκοπικά δεδομένα που μας οδήγησαν στον προσδιορισμό της δομής τους. Ο τρόπος και η αναλυτική πορεία απομόνωσης των ουσιών αυτών περιγράφονται στο πειραματικό μέρος.

Συνολικά απομονώθηκαν σε καθαρή μορφή 9 φυσικά προϊόντα τα οποία ανήκουν σε:

- √ ιριδοειδικούς γλυκοσίδες με βασικό σκελετό εννέα ατόμων άνθρακα (8-ακετυλοαγιουγκόλη, αγιουγκόλη)
- √ δισακχαριδικούς φαινυλαιθανοϊδικούς γλυκοσίδες (μαρτυνοσίδης, 7-O-[-2"-O-(-6"-O -ακετυλο- β-D -αλλοπυρανοσυλο)]- β-D-γλυκοπυρανοσίδης της 3-υδροξυ-4'μεθυλοϊσοσκοουτελαρεΐνης, 7-O-[2"-O-(-6"-O -ακετυλο- β-D -αλλοπυρανοσυλο)]- β-D-γλυκοπυρανοσίδης της ισοσκοουτελαρεΐνης, 7-O-[2"-O-(6"-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης της 4'-O-μεθυλοϊσοσκοουτελαρεΐνης)
- √ λιπαρά οξέα (κορχοριφατικό οξύ F)
- √ φαινολικά οξέα (βανιλλικό οξύ) και
- √ φλαβόνες (απιγενίνη)

Στη συνέχεια ακολουθούν οι χημικοί τύποι και τα φασματοσκοπικά δεδομένα των 9 ενώσεων που απομονώθηκαν.

ΕΝΩΣΗ 1



Σχήμα 3.23. 8-ακετυλοαγιουγκόλη

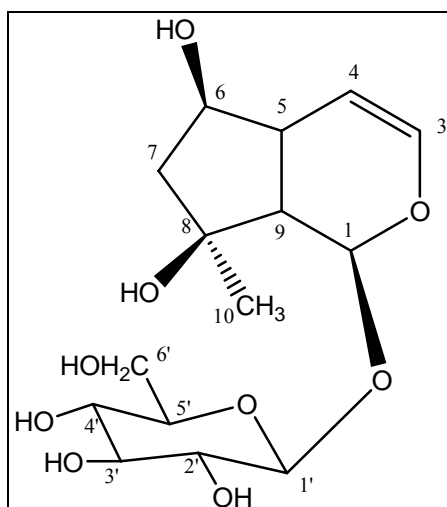
- * Ανήκει στους ιριδοειδικούς γλυκοσίδες με βασικό σκελετό εννέα ατόμων άνθρακα
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Ajuga reptans* (Labiatae) (124)
- * Έχει απομονωθεί και από άλλα είδη του γένους *Sideritis*, το *S. scardica*, τα *S. syriaca* & *S. montana* (173) και το *S. libanotica* Labill. subsp. *linearis* (Benth.) Bornm. (119)]
- * Παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση (173)

Πίνακας 3.26. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (MeOD) της 8-ακετυλοαγιουγκόλης

Ατομο	¹ H-NMR (MeOD)	¹³ C-NMR (MeOD)
1	5.87 (1H, d, $J = 1.5$ Hz)	94.2
3	6.22 (1H, dd, $J = 6.5 / 1.5$ Hz)	141.1
4	4.73 (1H, br d, $J = 6.5$ Hz)	104.6
5	2.83 (1H, br d, $J = 7.8$ Hz)	41.7
6	4.03 (1H, br d, $J = 4.4$ Hz)	76.4
7	2.22 (1H, d, $J = 14.7$ Hz)	48.3
	2.10 (1H, dd, $J = 14.7 / 4.4$ Hz)	
8	-	90.5
9	2.89 (1H, br d, $J = 7,8$ Hz)	50.2
10	1.54 (3H, s)	23.0
1'	4.67 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	99.9
2'	3.21 (1H, dd, $J = 9.9 / 7.8$ Hz)	71.7 78.3
3'	3.38 *	
4'	3.28 *	
5'	3.31 *	
6'	3.69 (1H, dd, $J = 12.3 / 5.5$ Hz)	62.4
	3.90 (1H, dd, $J = 12.3 / 1.7$ Hz)	
CH ₃ CO	2.01 (3H, s)	22.0
		173.0

*Υπάρχει αλληλοεπικάλυψη μεταξύ τους και με την κορυφή του διαλύτη

ΕΝΩΣΗ 2



Σχήμα 3.24. Αγιουγκόλη

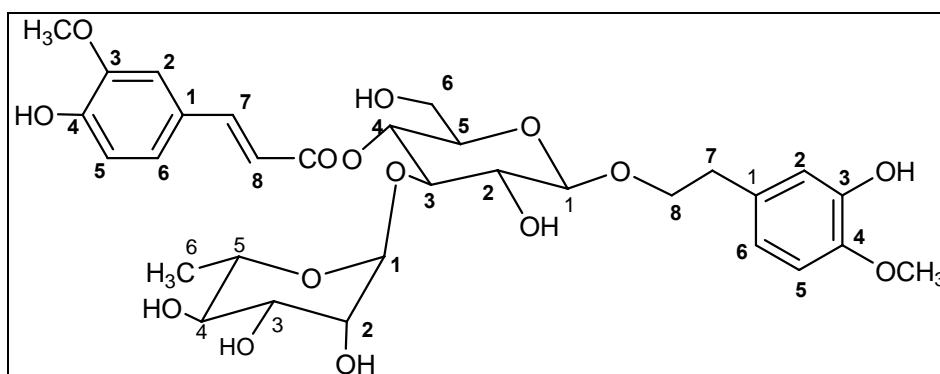
- * Ανήκει στους ιριδοειδικούς γλυκοσίδες με βασικό σκελετό εννέα ατόμων άνθρακα
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Ajuga reptans* (Labiatae) (124)
- * Έχει απομονωθεί και από τα είδη *S. scardica*, *S. syriaca* & *S. montana* (173)
- * Παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση (173)

Πίνακας 3.27. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων $^1\text{H-NMR}$ (MeOD) και $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) της αγιουγκόλης

Ατομο	$^1\text{H-NMR}$ (MeOD)	$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) *
1	5.47 (1H, d, $J = 2.2$ Hz)	92.5
3	6.17 (1H, dd, $J = 6.0 / 2.2$ Hz)	139.5
4	4.87 (1H, br d, $J = 6.0$ Hz)	105.7
5	2.73 (1H, d, $J = 9.0$ Hz)	40.0
6	3.93 (1H, dd, $J = 5.2 / 3.6$ Hz)	75.9
7	2.05 (1H, dd, $J = 13.5 / 5.1$ Hz)	50.2
	1.80 (1H, dd, $J = 13.5 / 3.6$ Hz)	
8	-	78.5
9	2.55 (1H, d, $J = 9.0$ Hz)	50.5
10	1.33 (3H, s)	25.7
1'	4.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	98.5
2'	3.21 (1H, dd, $J = 9.4 / 8.0$ Hz)	73.7
3'	3.40 (1H, t, $J = 9.4$ Hz)	77.5
4'	3.28 (1H, t, $J = 9.4$ Hz)	70.5
5'	3.30 (1H, m)	77.5
6'	3.90 (1H, dd, $J = 12.3 / 2.0$ Hz)	60.8
	3.67 (1H, dd, $J = 12.3 / 5.5$ Hz)	

* (320)

ΕΝΩΣΗ 3



Σχήμα 3.25. Μαρτυνοσίδης

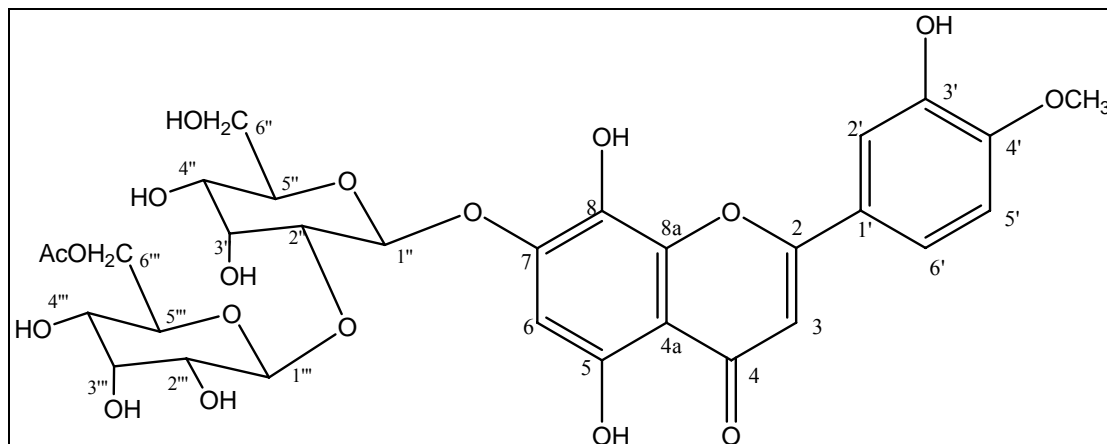
- * Ανήκει στους δισακχαριδικούς φαινυλαιθανοϊδικούς γλυκοσίδες
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Martynia louisiana* (Martyniaceae) (259)
- * Έχει απομονωθεί και από τα είδη *S. ozturkii* Aytac & Aksoy (251) και *S. lycia* Boiss. et Heldr. (6)
- * Παρουσιάζει αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώδη δράση

Πίνακας 3.28. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (MeOD) του Μαρτυνοσίδη

	Άτομο	¹ H-NMR (MeOD) #	¹³ C-NMR (MeOD) #
ΦΕΡΟΥΛΙΚΗ ΟΜΑΔΑ	1	–	128.0
	2	7.21 (1H, d, <i>J</i> = 2.0 Hz)	112.2
	3	–	151.2
	4	–	149.8
	5	6.83 (1H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	116.9
	6	7.09 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0 / 2.0 Hz)	124.8
	7	7.68 (1H, d, <i>J</i> = 15.0 Hz)	148.4
	8	6.39 (1H, d, <i>J</i> = 15.0 Hz)	115.5
	CH ₃ O-3	3.89 (3H, s)	56.9
	C=O	–	168.7
4-ΜΕΘΟΞΥ-3-ΥΔΡΟΞΥ- ΦΑΙΝΥΛΛΙΘΑΛΟΛΙΚΗ ΟΜΑΔΑ	1	–	133.3
	2	6.76 (1H, d, <i>J</i> = 1.8 Hz)	117.5
	3	–	147.9
	4	–	147.7
	5	6.83 (1H, d, <i>J</i> = 8.2 Hz)	113.2
	6	6.68 (1H, dd, <i>J</i> = 8.2 / 1.8 Hz)	121.6
	7	2.82 (2H, t, <i>J</i> = 8.2 Hz)	36.9
	8	4.07 (1H, ~q, <i>J</i> = 6.8 Hz) / 3.75 *	72.8
	CH ₃ O-4	3.81 (3H, s)	56.9
Α β-D-ΓΛΥΚΟΠΥΡΑΝΟΣΗ	1	4.39 (1H, d, <i>J</i> = 8.6 Hz)	104.6
	2	3.42 (1H, t, <i>J</i> = 9.5 Hz)	76.4
	3	3.83*	82.0
	4	4.93 (1H, t, <i>J</i> = 9.9 Hz)	70.8
	5	3.55*	76.6
	6	3.80-3.60 *	62.8
α-L-ΡΑΜΝΟΠΥΡΑΝΟΣΗ	1	5.23 (s)	103.4
	2	3.95 (~s)	72.8
	3	3.60*	72.5
	4	3.32 (1H, t, <i>J</i> = 9.5 Hz)	74.2
	5	3.60*	71.0
	6	1.13 (3H, d, <i>J</i> = 6.4 Hz)	18.9

* Παρατηρήθηκε αλληλεπικάλυψη μεταξύ των πρωτονίων αυτών./ # (322)

ΕΝΩΣΗ 4



Σχήμα 3.26. 7-*O*-[2''-*O*-(-6'''-*O*-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης της 3'-υδροξυ-4'-μεθυλοϊσοσκουτελαρεΐνης

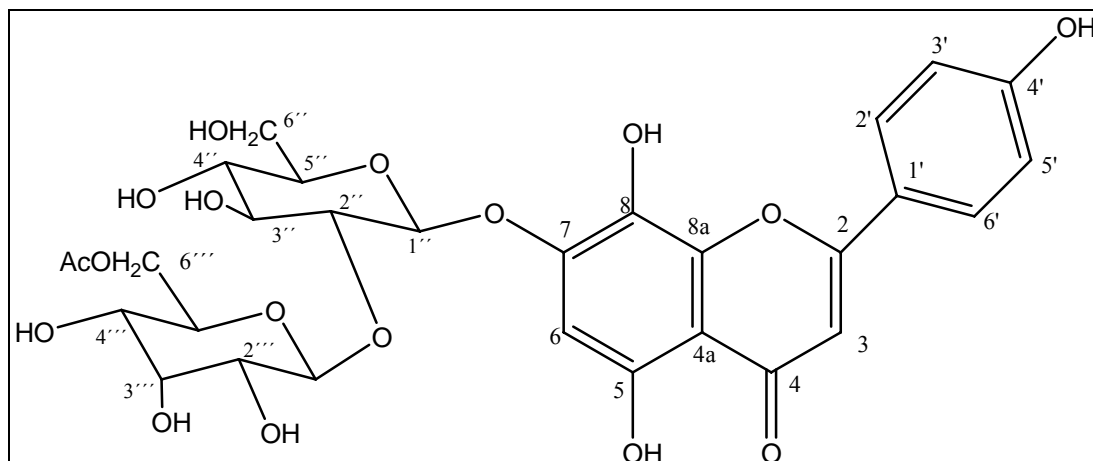
- * Ανήκει στους δισακχαριδικούς φαινυλαιθανοϊδικούς γλυκοσίδες
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Stachys anisochila* (Labiatae) (183)
- * Έχει απομονωθεί και από το είδος *S. syriaca* (296)
- * Παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση

Πίνακας 3.29. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (DMSO) και ¹³C-NMR (DMSO) 7-O-[-2''-O-(-6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης της 3-υδροξυ-4'μεθυλοϊσοσκουτελαρεΐνης

Ατομο	¹ H-NMR (DMSO)	¹³ C-NMR (DMSO) #
2	–	164.9
3	6.81 (1H, s)	102.5
4	–	182.8
4a	–	105.9
5	–	152.8
6	6.69 (1H, s)	98.8
7	–	151.8
8	–	128.4
8a	–	147.9
1'/'2'	7.52 (1H, d, J = 2.0 Hz)	127.7
		112.8
3'/'4'	-	147.1
		151.8
5'	7.12 (1H, d, J = 8.2 Hz)	111.9
6'	7.62 (1H, dd, J = 8.2/2.0Hz)	119.4
1''	5.10 (1H, d, J = 8.5Hz)	98.8
2''	3.60-3.25	82.2
3''	3.60-3.25	75.6
4''	3.60-3.25	69.3
5''	3.60-3.25	77.1
6''	3.60-3.25	60.6
	4.00-3.50	
1'''	4.94 (1H, d, J = 8.2 Hz)	101.6
2'''	3.60-3.25	71.5
3'''	4.00-3.50	70.9
4'''	3.60-3.25	67.0
5'''	4.00-3.50	71.5
6'''	4.05 (2H, m)	63.6
AcO	1.87 (3H, s)	20.0 / 120.4
MeO	3.88 (3H, s)	55.0
OH (C-5)	12.32 (1H, s)	-

(183)

ΕΝΩΣΗ 5



Σχήμα 3.27. 7-*O*-[2''-*O*-(-6'''-*O* -ακετυλο- β-D -αλλοπυρανοσυλο-)]- β-D-γλυκοπυρανοσίδης της ισοσκουτελαρεΐνης

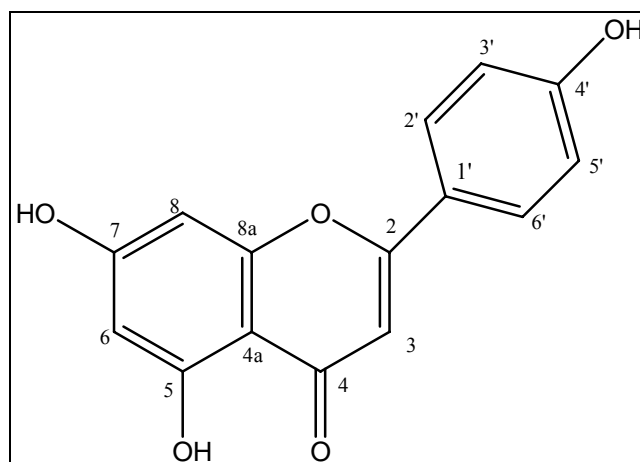
- * Ανήκει στους δισακχαριδικούς φαινυλαιθανοϊδικούς γλυκοσίδες
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Stachys recta* (Labiatae) (184)
- * Έχει απομονωθεί και από τα είδη *S. syriaca* (296), *S. hyssopifolia* (246) κ.ά.]
- * Παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση

Πίνακας 3.30 Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων των ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (MeOD) του 7-O-[2''-O-(-6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο-)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδη της ισοσκουτελαρεΐνης

Ατομο	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
2	–	164.9
6	6.77 (1H, s)	101.2
4	–	183.3 *
4a	–	105.8
5	–	152.8
3	6.63 (1H, s)	103.1
7	–	149.9
8	–	128.7
8a	–	145.2 *
1'	–	121.8
2'/6'	7.92 (2H, d, <i>J</i> = 8.2 Hz)	129.4
3'/5'	6.94 (2H, d, <i>J</i> = 8.2 Hz)	116.2
4'	–	161.2
1''	4.96 (1H, d, <i>J</i> = 7.8 Hz)	102.2
2''	3.85-3.65 *	83.4
4''	3.85-3.65 *	76.9
3''	3.85-3.65 *	66.5
5''	3.52 (1H, m)	76.9
6''	3.96 (1H, d, <i>J</i> = 11.2 Hz) 3.85-3.65 *	60.9
1'''	5.07 (1H, d, <i>J</i> = 8.2 Hz)	103.1
2'''	3.47 (1H, dd, <i>J</i> = 8.2 / 2.0 Hz)	70.3
3'''	4.12 (1H, br s)	71.2
4'''	3.63 (1H, br d, <i>J</i> = 9.7 Hz)	67.5
5'''	4.04 (1H, dd, <i>J</i> = 9.7 / 5.1 Hz)	72.2
6'''	4.32 (1H, d, <i>J</i> = 11.7 Hz) 4.24 (1H, dd, <i>J</i> = 11.7 / 5.1 Hz)	62.8
CH ₃ CO	2.00 (3H, s)	21.5

* Παρατηρήθηκε αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των πρωτονίων αυτών.

ΕΝΩΣΗ 6



Σχήμα 3.28. Απιγενίνη

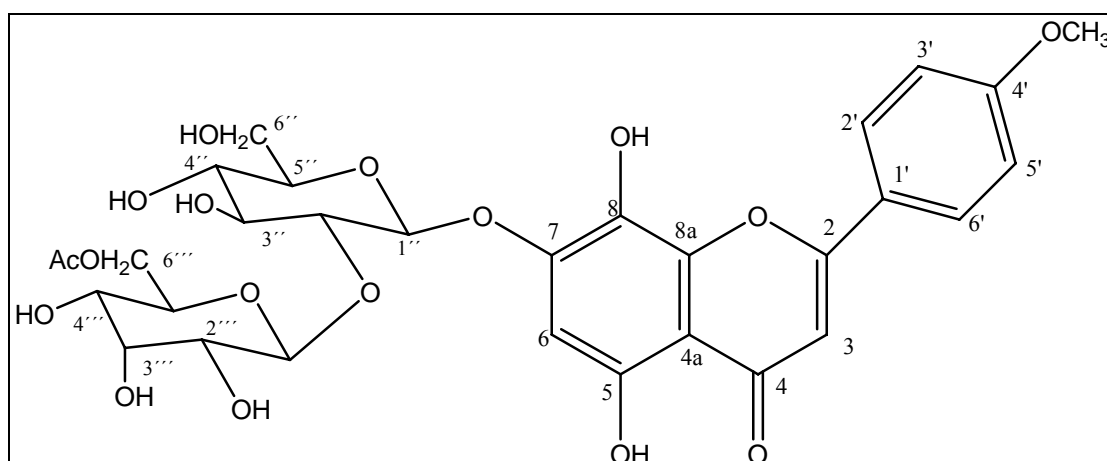
- * Ανήκει στα φλαβονοειδή (φλαβόνη)
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Daphne genkwa* (216)
- * Έχει απομονωθεί και από τα είδη *S. taurica* Stephan ex Wild (1), και το *Sideritis* spp. της Β. Αφρικής (24)
- * Παρουσιάζει αντιμυκητιστακή δράση (192)

Πίνακας 3.31. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (DMSO) της απιγενίνης (5,7,4'-τριϋδροξυφλαβόνη)

Άτομο	¹ H-NMR (MeOD)	¹³ C-NMR (DMSO) *
2	-	164.1
3	6.58 (1H, s)	102.8
4	-	181.8
4a	-	103.7
5	-	157.3
6	6.22 (1H, d, <i>J</i> = 1.9 Hz)	98.8
7	-	163.7
8	6.46 (1H, d, <i>J</i> = 1.9 Hz)	94.0
8a	-	161.5
1'	-	121.3
2'/6'	7.87 (2H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	128.4
3'/5'	6.94 (2H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	116.0
4'	-	161.1

* (308)

ΕΝΩΣΗ 7



Σχήμα 3.29. 7-*O*-[2''-*O*-(6'''-*O*-ακετυλο-β-*D*-αλλοπυρανοσυλο)]-β-*D*-
γλυκοπυρανοσίδης της 4'-*O*-μεθυλοϊσοσκοουτελαρεΐνης

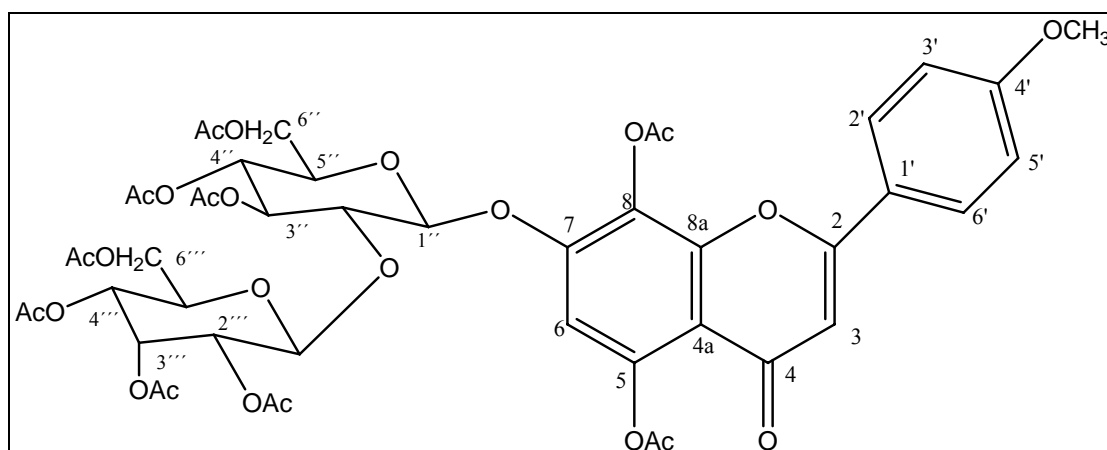
- * Ανήκει στους δισακχαριδικούς φαινυλαιθανοϊδικούς γλυκοσίδες
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Stachys recta* (Labiatae) (184)
- * Έχει απομονωθεί και από το είδος *S. syriaca* (296)
- * Παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση

Πίνακας 3.32. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (MeOD) του 7-O-[2''-O-(6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδη της 4'-O-μεθυλοϊσοσκουτελαρεΐνης

Άτομο	¹ H-NMR (MeOD)	¹³ C-NMR (MeOD) #
2	–	163.7
3	6.81 (1H, s)	103.4
4	–	182.4
4a	–	105.6
5	–	150.6*
6	6.71 (1H, s)	100.2
7	–	152.2
8	–	127.6*
8a	–	143.8
1'	–	122.8
2'/6'	8.04 (2H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	128.4
3'/5'	7.12 (2H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	114.5
4'	–	162.4
1''	4.97 (1H, d, <i>J</i> = 7.8 Hz)	99.6
2''	3.75 (1H, dd, <i>J</i> = 7.8/9.0 Hz)/	82.5
3''/4''	3.70-3.50 *	75.6 / 69.3
5''	3.71 (1H, m)	77.2
6''	3.97 (1H, br d, <i>J</i> = 11.9 Hz)	60.5
	3.79 (1H, dd, <i>J</i> = 11.9/4.2 Hz)	
1'''	5.09 (1H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	102.6
2'''	3.48 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0/2.5 Hz)	70.8
3'''	4.14 (1H, t, <i>J</i> = 2.5 Hz)	71.6
4'''	3.65 (1H, dd, <i>J</i> = 9.9/2.5 Hz)	66.9
5'''	4.06 (1H, ddd, <i>J</i> = 9.9/5.4/1.7 Hz)	71.6
6'''	4.35 (1H, dd, <i>J</i> = 12.2/1.7 Hz)	63.6
	4.26 (1H, dd, <i>J</i> = 12.2/5.4 Hz)	
CH ₃ CO	1.93 (3H, s)	20.5/ 170.4
MeO	3.91 (3H, s)	55.5

(184)

ΕΝΩΣΗ 7α



Σχήμα 3.30. Ακετυλιωμένο παράγωγο του
7-*O*-[2''-*O*-(6'''-*O*-ακετυλο-β-*D*-αλλοπυρανοσυλο)]-β-*D*-γλυκοπυρανοσίδη
της 4'-*O*-μεθυλοϊσοσκοουτελαρεΐνης.

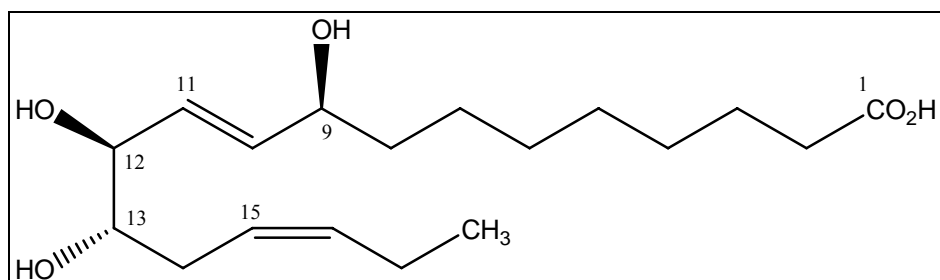
Με σκοπό την επιβεβαίωση του φυσικού προϊόντος (ένωση 7), πραγματοποιήθηκε ακετυλίωση και τα δεδομένα του φάσματος ¹H-NMR φαίνονται στον Πίνακα 3.33. που ακολουθεί στην επόμενη σελίδα.

Πίνακας 3.33. Απόδοση φάσματος ¹H-NMR του ακετυλιωμένου παράγωγου του 7-O-[2''-O-(6'''-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης της 4'-O-μεθυλοϊσοσκοουτελαρεΐνης.

Άτομο	¹ H-NMR
2	–
3	6.94 (1H, s)
4 / 4a / 5	–
6	6.51 (1H, s)
7 / 8/ 8a	–
1'	–
2'/6'	7.69 (2H, d, <i>J</i> = 8.2 Hz)
3'/5'	6.98 (2H, d, <i>J</i> = 8.2 Hz)
4'	–
1''	5.22 (1H, d, <i>J</i> = 7.5 Hz)
2''	5.20 (1H, dd, <i>J</i> = 9.6 / 7.5 Hz)
3''	5.23 (1H, t, <i>J</i> = 9.6 Hz)
4''	5.12 (1H, t, <i>J</i> = 9.6 Hz)
5''	3.84 (1H, m)
6''	4.23 (1H, dd, <i>J</i> = 12.6/5.5 Hz)/ 4.14-3.96 *
1'''	5.04 (1H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)
2'''	4.84 (1H, dd, <i>J</i> = 8.5/3.8 Hz)
3'''	5.62 (1H, ~t, <i>J</i> = 3.8 Hz)
4'''	4.92 (1H, dd, <i>J</i> = 9.9 / 3.8 Hz)
5''' / 6'''	4.14-3.96 *
OCH ₃	3.85 (3H, s)
AcO (φαινολικά)	2X [2.47 / 2.41]
AcO (σακχάρου)	2.12
	2.07
	2 X 2.01
	1.99
	1.96
	1.95

* Παρατηρήθηκε αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των πρωτονίων

ΕΝΩΣΗ 8



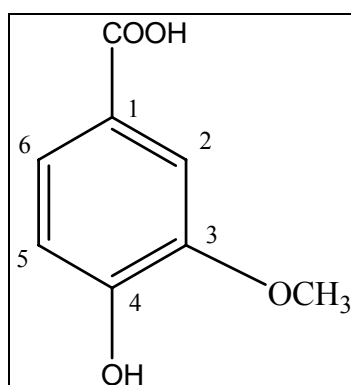
Σχήμα 3.31. Κορχοριφατικό οξύ F

- * Ανήκει στα λιπαρά οξέα
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Corchorus olitorius* L. (Tiliaceae) (319)
- * Δεν έχει απομονωθεί από άλλα είδη του γένους *Sideritis*
- * Παρουσιάζει παρεμποδιστική δράση στη σύνθεση λιποπολυσακχαριτών (319)

Πίνακας 3.34. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (MeOD) του Κορχοριφατικού οξέος F

Ατομο	¹ H-NMR (MeOD)	¹³ C-NMR (MeOD)
1	-	179.9
2	2.21 (2H, t, J=7.2 Hz)	35.1
3	1.61 (2H, m)	26.2
4-7	1.40-1.20 (8H, br s)	26.5/30.2/30.4
		30.6
8	1.52 (2H, m)	38.3
9	4.07 (1H, ~ q, J=5.8 Hz)	70.7
10	5.72 (2H, m)	129.7
11		135.4
12	3.97 (1H, t, J=5.2 Hz)	73.5
13	3.47 (1H, ddd, J=7.8/5.2/4.4 Hz)	73.5
14	2.15 (2H, m)	30.8
15	5.46 (2H, m)	125.0
16		132.6
17	2.086 (2H, m)	20.5
18	0.99 (3H, t, J=7.2 Hz)	13.4

ΕΝΩΣΗ 9



Σχήμα 3.32. Βανιλλικό οξύ (3-μεθοξυ-4-υδροξυβενζοϊκό οξύ)

- * Ανήκει στα φαινολικά οξέα
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το *Papaver somniferum* L. (Papaveraceae) (268a)
- * Δεν έχει απομονωθεί από άλλα είδη του γένους *Sideritis*
- * Παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση

Πίνακας 3.35. Απόδοση φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (CDCl₃) και ¹³C-NMR (CDCl₃) του βανιλλικού οξέος

Άτομο	¹ H-NMR (CDCl ₃)	¹³ C-NMR (CDCl ₃) #
1	–	123.1
2	7.56 (1 H d, J=1.8 Hz)	113.9
3	–	148.6
4	–	152.6
5	6.95 (1H, d, J=8.2 Hz)	115.9
6	7.69 (1H, dd, J=8.2/1.8 Hz)	125.3
OCH₃	3.94 (3H, s)	56.4
CO₂H	–	170.0

(SAKUSHIMA *et al.*, 1995).

3.7.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΩΝ ΑΠΟΜΟΝΩΘΕΝΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΟΛΙΚΟ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα μόρια που απομονώθηκαν από το διχλωρομεθανολικό εκχύλισμα του *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* και τα φασματοσκοπικά δεδομένα που μας οδήγησαν στον προσδιορισμό της δομής τους. Ο τρόπος και η αναλυτική πορεία απομόνωσης των ουσιών αυτών περιγράφονται στο πειραματικό μέρος.

Συνολικά απομονώθηκαν σε καθαρή μορφή 7 φυσικά προϊόντα τα οποία ανήκουν σε

√ τερπένια

√ ent-καουράνια (σιδερόλη, εποξυϊσολινεαρόλη)

√ τερπενικά παράγωγα με βασικό σκελετό του πρεγνανίου (β-σιτοστερόλη)

√ σεσκιτερπενικές αλκοόλες (σπαθουλενόλη, α-μπισαμπολόλη) και

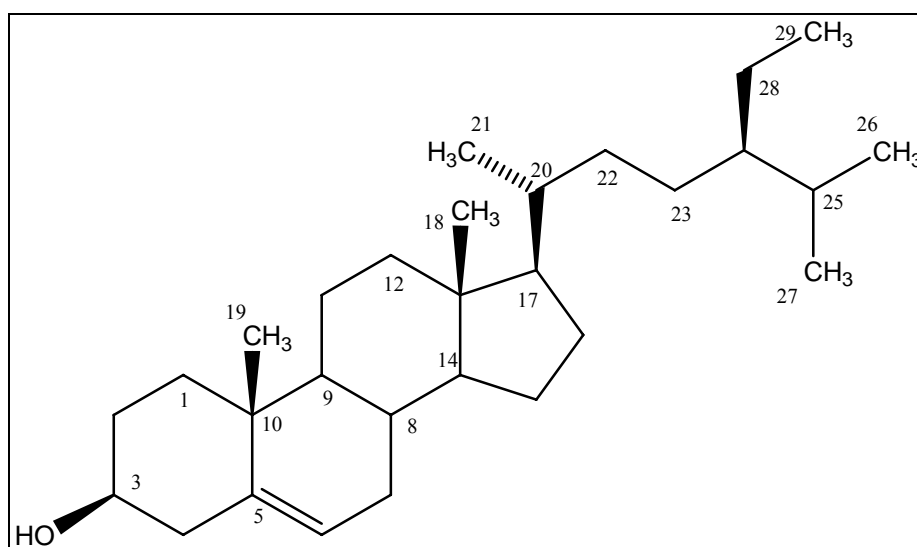
√ λιπαρά

√ οξέα (δεκαεξανοϊκό οξύ) και

√ αλκοόλες (9-οκταδεκανόλη-1)

Στη συνέχεια ακολουθούν οι 7 ενώσεις που απομονώθηκαν:

ΕΝΩΣΗ 10

**Σχήμα 3.33.** β-σιτοστερόλη

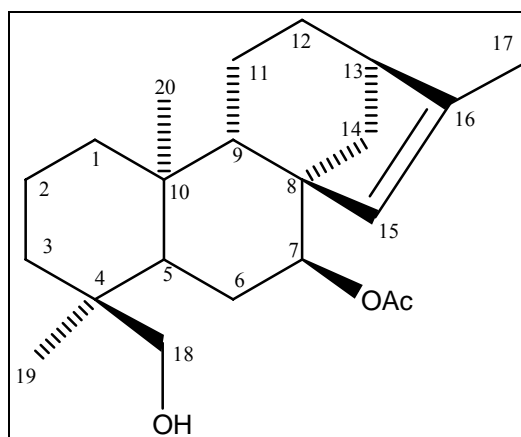
- * Ανήκει στα τερπενικά παράγωγα με βασικό σκελετό του πρεγνανίου
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το *Chamaenerion angustifolium* (L.) και το *Epilobium obscurum* (Onagraceae) (146)
- * Έχει απομονωθεί και από τα είδη *S. taurica* Stephan ex Wild (1) & *S. foetens* Clem.(218), ενώ παράγωγά της από τον *S. massoniana* (97)
- * Παρουσιάζει αντιφλεγμονώδη και κυτταροτοξική δράση (218)

Πίνακας 3.36. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (CDCl₃) και ¹³C-NMR (CDCl₃) της β-σιτοστερόλης.

Άτομο	¹ H-NMR (CDCl ₃)	¹³ C-NMR (CDCl ₃) #
1	1.89*/ 1.40-1.10 *	37.2
2	1.85 * / 1.70-1.50 *	31.6
3	3.52 (1H, m)	71.8
4	2.28 (2H, m)	42.3
5	-	140.8
6	5.35 (1H, br d, <i>J</i> = 6.4 Hz)	121.7
7	1.70-1.50 *	31.7
8	1.93 (1H, m)	31.8
9	0.98 *	50.1
10	-	36.5
11	1.70-1.50 *	21.1
12	1.40-1.10 * / 2.03 (1H,m)	39.7
13	-	42.3
14	1.00 *	56.8
15	1.70-1.50 * / 1.40-1.10 *	24.3
16	1.86 *	28.2
17	1.40-1.10 *	56.1
18	0.68 (3H, s)	11.9
19	1.01 (3H, s)	19.4
20	1.40-1.10 *	36.1
21	0.92 (3H, d, <i>J</i> = 6.4 Hz)	18.9
22	1.40-1.10 * / 1.04 *	33.9
23	1.40-1.10 *	26.0
24	0.97 *	45.8
25	1.70-1.50 *	29.1
26	0.83 (3H, d, <i>J</i> = 6.8 Hz)	19.8
27	0.84 (3H, d, <i>J</i> = 6.4 Hz)	19.0
28	1.40-1.10 *	23.0
29	0.82 (3H, t, <i>J</i> = 6.6 Hz)	12.0

*Υπάρχει αλληλοεπικάλυψη μεταξύ τους
(147).

ΕΝΩΣΗ 11



Σχήμα 3.34. Σιδερόλη

- * Ανήκει στα ent-καουράνια
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Sideritis sicula* Ucria (Labiatae) (234)
- * Έχει απομονωθεί και από τα είδη *S. scardica* (303), *S. theezans* (συνώνυμο *S. clandestina* subsp. *clandestina*), *S. euboea*, *S. roeseri* (συνώνυμο *S. raeseri*) και το *S. syriaca* (302), το *S. perfoliata* και το *S. libanotica* subsp. *libanotica* (42), το *S. stricta* Boiss. & Heldr. (164) και το *S. sipylea* Boiss (191)
- * Παρουσιάζει αντιμικροβιακές ιδιότητες έναντι διαφόρων βακτηρίων

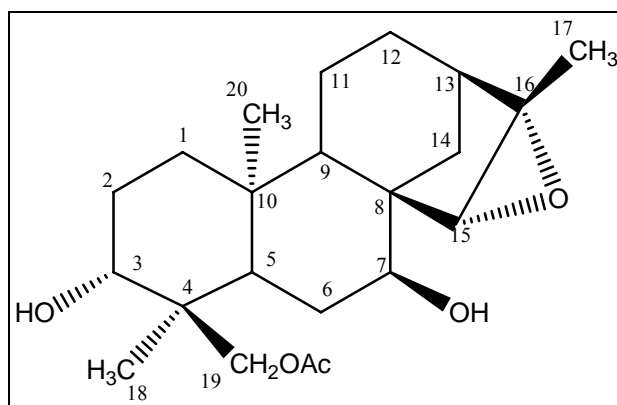
Πίνακας 3.37. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (CDCl₃) και ¹³C-NMR (CDCl₃) της σιδερόλης

Άτομο	¹ H-NMR (CDCl ₃) ♦	¹³ C-NMR (CDCl ₃) #
1	0.80 * (1H, dd, <i>J</i> = 13.0 / 2.0 Hz) 8.0 (1H, dt, <i>J</i> = 13.0 / 2.0 Hz)	39.8
2	1.70-1.40 *	18.3
3	1.70-1.40 * 1.20 *	35.2
4	-	37.0
5	1.70-1.40 *	44.5
6	1.70-1.40 * 1.75 (1H, dd, <i>J</i> = 12.2 / 3.0 Hz)	23.5
7	4.68 (1H, br s)	78.2
8	-	51.8
9	1.36 (1H, br d, <i>J</i> = 6.0 Hz)	44.5
10	-	39.1
11	1.70-1.40 *	17.9
12	1.70-1.40 *	24.7
13	2.40 (1H, br s)	44.8
14	1.70-1.40 * 1.96(1H, d, <i>J</i> = 8.2 Hz)	42.0
15	5.23 (1H, br s)	129.8
16	-	143.8
17	1.68 (3H, d, <i>J</i> = 1.0 Hz)	15.3
18	2.98 (1H, d, <i>J</i> = 11.0 Hz) 3.31 (1H, d, <i>J</i> = 11.0 Hz)	71.4
19	0.68 (3H, s)	17.3
20	1.05 (3H, s)	17.7
CH ₃ CO	2.05 (3H, s)	21.4

* Παρατηρήθηκε αλληλεπικάλυψη μεταξύ των πρωτονίων αυτών

(26), ♦ (96, 101)

ΕΝΩΣΗ 12



Σχήμα 3.35. Εποξυσολινεαρόλη

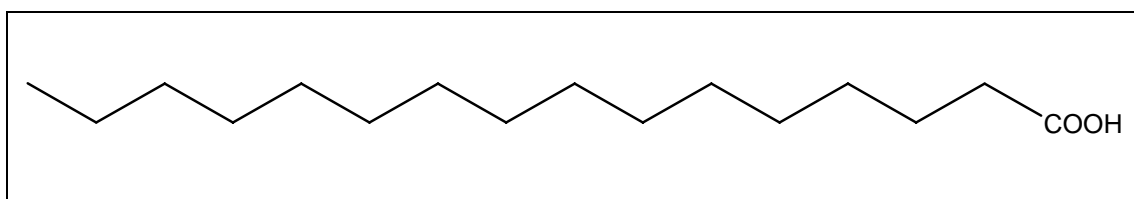
- * Ανήκει στα εποξυκαουράνια
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *S. theezans* (Labiatae) (συνώνυμο *S. clandestina* subsp. *clandestina*) (303)
- * Έχει απομονωθεί και από τα είδη *S. biflora* (108), *S. roeseri* (συνώνυμο *S. raeseri*) (302), *S. ozturkii* Aytac & Aksoy (251) κ.ά.
- * Παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση

Πίνακας 3.38. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (MeOD) της εποξυϊσολινεαρόλης

Άτομο	¹ H-NMR (MeOD)	¹³ C-NMR (MeOD)
1	0.98 (1H, m) *	38.3
	1.84 (1H, td, $J = 13.2 / 3.2$ Hz)	
2	1.68 *	26.6
	1.62 *	
3	3.50 (1H, dd, $J = 9.8/6.8$ Hz)	72.1
4	–	41.8
5	1.72 *	36.9
6	1.75-1.60 (2H, *)	26.2
7	3.78 (1H, br s)	71.4
8	–	47.7
9	1.56 (1H, *)	45.5
10	–	38.7
11	1.07 (1H, m *)	17.7
	1.60 (1H, m*)	
12	1.75-1.60 (2H, *)	27.3
13	2.07 (1H, m)	39.0
14	1.04 (1H, dd, $J = 11.2 / 4.9$ Hz)	30.9
	1.36 (1H, br d, $J = 11.2$ Hz)	
15	3.08 (1H, br s)	63.7
16	-	61.7
17	1.41 (3H, s)	14.9
18	0.72 (3H, s)	12.0
19	4.05 (1H, d, $J = 11.2$ Hz)	66.0
	3.94 (1H, d, $J = 11.2$ Hz)	
20	1.00 (3H, s)	17.8
CH ₂ CO	2.15 (3H, s)	21.2 / 171.9

* Αλληλοεπικάλυψη πρωτονίων

ΕΝΩΣΗ 13



Σχήμα 3.36. Δεκαεξανοϊκό οξύ (παλμιτικό οξύ)

- * Ανήκει στα λιπαρά οξέα
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φοινικέλαιο (103)
- * Έχει απομονωθεί και από άλλα είδη του γένους, όπως το *S. ferrens* (98)
- * Παρουσιάζει αντιφλεγμονώδη (114), αντιοξειδωτική και αντιβακτηριακή δράση (28) κ.ά.

Πίνακας 3.39. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων

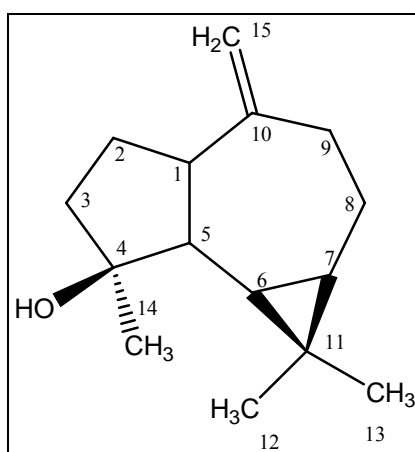
¹H-NMR (CDCl₃) του δεκαεξανοϊκού οξέος

Άτομο	¹ H-NMR (CDCl ₃)
1	3.60 (2H, t, <i>J</i> = 6.7 Hz)
2	1.97 (2H, m)
3	1.52 (2H, m)
4 / 5 / 6 / 7	1.36-1.14 (m) *
8 / 9	5.31 (2H, t, <i>J</i> = 5.1 Hz)
10 / 11 / 12 / 13 /14 / 15 / 16 / 17	1.36-1.14 (m) *
18	0.84 (3H, t, <i>J</i> = 6.7 Hz)

*Υπάρχει αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των πρωτονίων

Η ένωση ταυτοποιήθηκε με GC-MS και το φάσμα μάζας που ελήφθη με την τεχνική EI, συγκρίθηκε με πρότυπο φάσμα από τη βιβλιοθήκη Wiley 275, 1.

ΕΝΩΣΗ 14



Σχήμα 3.37. Σπαθουλενόλη

- * Ανήκει στις σεσκιτερπενικές αλκοόλες
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Eucalyptus spathulata* subsp. *grandiflora* (41)
- * Έχει απομονωθεί και από άλλα είδη του γένους, όπως το *S. akmanii* Aytaç, Ekici & Donmez (E) (168)
- * Παρουσιάζει αντιμικροβιακή δράση

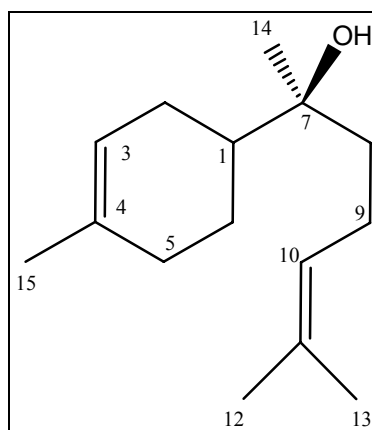
Πίνακας 3.40. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (CDCl₃) και ¹³C-NMR (CDCl₃) της σπαθουλενόλης.

Άτομο	¹ H-NMR (CDCl ₃)	¹³ C-NMR (CDCl ₃) #
1	2.16 (1H, dd, <i>J</i> = 13.6 / 4.8 Hz)	53.4
2	2.10-1.70 *	26.8
	1.65-1.40 *	
3	2.10-1.70 *	41.8
	1.65-1.40 *	
4	-	81.0
5	1.27 *	54.4
6	0.45 (1H, t, <i>J</i> = 10.6 Hz)	30.0
7	0.68 (1H, m)	27.6
8	2.10-1.70 *	24.9
	1.01 *	
9	2.40 (1H, dd, <i>J</i> = 13.3 / 6.3 Hz)	38.9
	2.10-1.80 *	
10	-	153.5
11	-	20.3
12	1.26 (3H, s)	26.1
13	1.03 (3H, s)	16.4
14	1.01 (3H, s)	28.7
15	4.67 (1H, br s) / 4.64 (1H, br s)	106.3

*Υπάρχει αλληλοεπικάλυψη μεταξύ τους

(15, 176)

ΕΝΩΣΗ 15



Σχήμα 3.38. α-μπισαμπολόλη

- * Ανήκει στις σεσκιτερπενικές αλκοόλες
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το αιθέριο έλαιο του φυτού *Aniba rosaedora* (Lauraceae) Ducke (220)
- * Έχει βρεθεί και σε άλλα είδη του γένους *Sideritis*. Υπάρχει στα αιθέρια έλαια των ειδών *S. erythrantha* var. Boiss & Heldr. Apud και *S. phlomoides* Boiss. & Bal. (E) (168), *Sideritis erythantha* (56)
- * Παρουσιάζει εντομοκτόνο δράση (14), αντιμικροβιακή και αντιφλεγμονώδη (153)

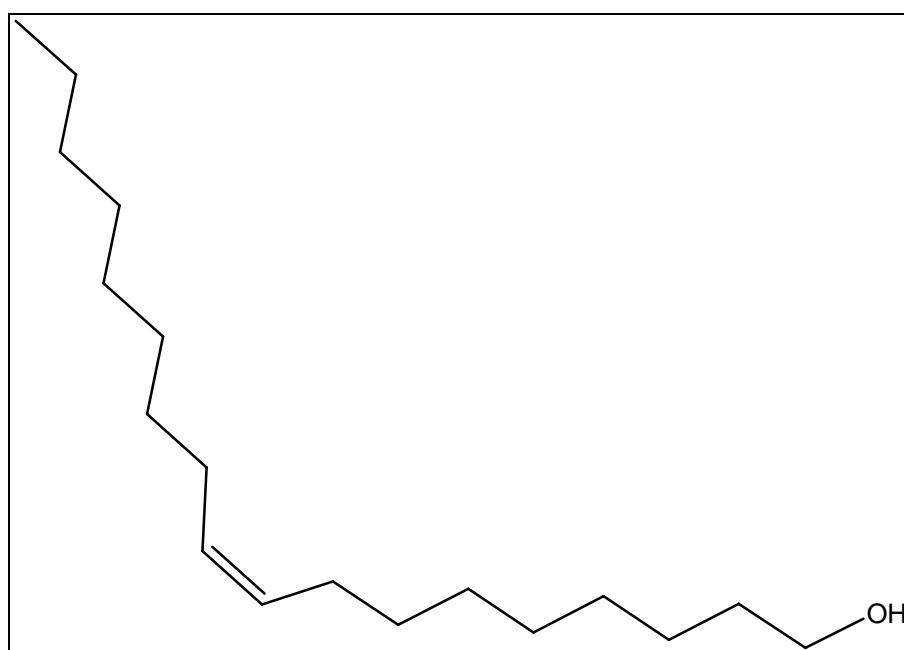
Πίνακας 3.41. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (MeOD) της α-μπισαμπολόλης.

Άτομο	¹ H-NMR (CDCl ₃)	¹³ C-NMR (CDCl ₃) #
1	1.55-1.40	42.9
2	2.05-1.80	26.9
3	5.32 (1H, br s)	120.5
4	-	134.0
5	2.05-1.80	31.0
6	1.23 (2H, m)	26.2
7	-	74.2
8	1.55-1.40	40.1
9	2.05-1.80 *	24.2
10	5.08 (1H, t, <i>J</i> = 7.0 Hz)	124.6
11	-	131.5
12	1.58 (3H, s)	17.6
13	1.60 (3H, s)	25.7
14	1.13 (3H, s)	23.3
15	1.64 (3H, s)	23.2

*Υπάρχει αλληλοεπικάλυψη μεταξύ τους

(211, 204)

ΕΝΩΣΗ 16



Σχήμα 3.39. 9-δεκαοκτενόλη-1

- * Ανήκει στις λιπαρές αλκοόλες με 1 διπλό δεσμό
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το ψάρι *Chlamydoselachus anguineus* (Garman) (285)
- * Δεν έχει απομονωθεί από άλλα είδη του γένους *Sideritis*
- * Παρουσιάζει αντιφλεγμονώδη δράση (341)

Πίνακας 3.42 Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) και $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) της 9-δεκαοκτενόλης

Άτομο	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)
1	–	180.5
2	2,35 (2H, t, $J = 6.5$ Hz)	34.4-22.7
3	1.60 (2H, m)	
4 - 15	(24H, m)	
16	0.88 (3H, t, $J = 6.5$ Hz)	14.1

Η ένωση ταυτοποιήθηκε με GC-MS και το φάσμα μάζας που ελήφθη με την τεχνική EI, συγκρίθηκε με πρότυπο φάσμα από τη βιβλιοθήκη Wiley 275, 1.

3.7.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΩΝ ΑΠΟΜΟΝΩΘΕΝΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΜΕΘΑΝΟΛΙΚΟ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*

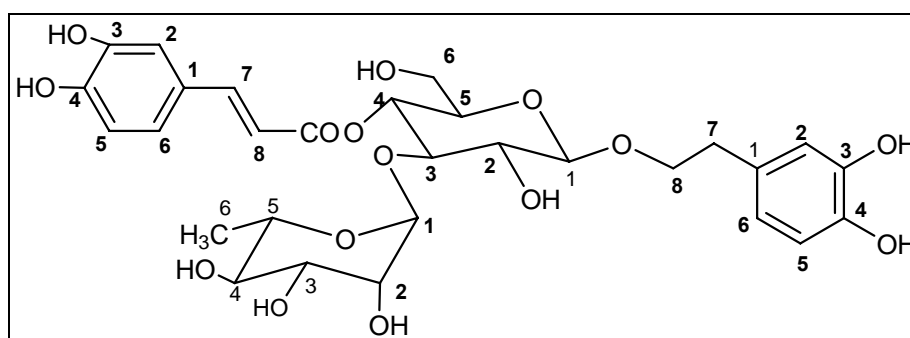
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα μόρια που απομονώθηκαν από το μεθανολικό εκχύλισμα του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* και τα φασματοσκοπικά δεδομένα που μας οδήγησαν στον προσδιορισμό της δομής τους. Ο τρόπος και η αναλυτική πορεία απομόνωσης των ουσιών αυτών περιγράφονται στο πειραματικό μέρος.

Συνολικά απομονώθηκαν σε καθαρή μορφή 6 φυσικά προϊόντα τα οποία ανήκουν σε:

- √ ιριδοειδικούς γλυκοσίδες με βασικό σκελετό εννέα ατόμων άνθρακα (μελιττοσίδης και γενιποσιδικό οξύ) και
- √ δισακχαριδικούς φαινυλαιθανοϊδικούς γλυκοσίδες (ακτεοσίδης,
7-O-[2"-O-(-6"-O -ακετυλο- β-D -αλλοπυρανοσυλο-)]- β-D-γλυκοπυρανοσίδης της ισοσκουτελαρεΐνης (ΕΝΩΣΗ 5)
7-O-[2"-O-(6"-O-ακετυλο-β-D-αλλοπυρανοσυλο)]-β-D-γλυκοπυρανοσίδης της 4'-O-μεθυλοϊσοσκουτελαρεΐνης (ΕΝΩΣΗ 7)
 7-O-(4-O-π-κουμαροϋλο)- β-D -γλυκοπυρανοσίδη της απιγενίνης)

Στη συνέχεια ακολουθούν οι 4 ενώσεις που απομονώθηκαν από το μεθανολικό εκχύλισμα του φυτού (οι ενώσεις 5 & 7 ήταν κοινές και για τα δύο είδη του γένους *Sideritis* και προαναφέρθηκαν).

ΕΝΩΣΗ 17



Σχήμα 3.40. Ακτεοσίδης

- * Ανήκει στους δισακχαριδικούς φαινυλαιθανοειδικούς γλυκοσίδες
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Verbascum sinuatum* (Scrophulariaceae) (263) αλλά η δομή του καθορίστηκε στη 2^η απομόνωσή του από το φυτό *Syringa vulgaris* οικ. Oleaceae (34)
- * Έχει απομονωθεί και από άλλα είδη του γένους, όπως το *S. lycia* Boiss. et Heldr. (6), το *S. perfoliata* (88) κ.ά.
- * Παρουσιάζει αντιμικροβιακή, κυτταροτοξική, αντιηπατοτοξική, ανοσοκατασταλτική, αντιοξειδωτική, καρδιαγγειακή-αντιϋπερτασική, ιδιότητες όμοιες των νευροληπτικών, αναλγητική-αντιφλεγμονώδη δράση κ.ά.

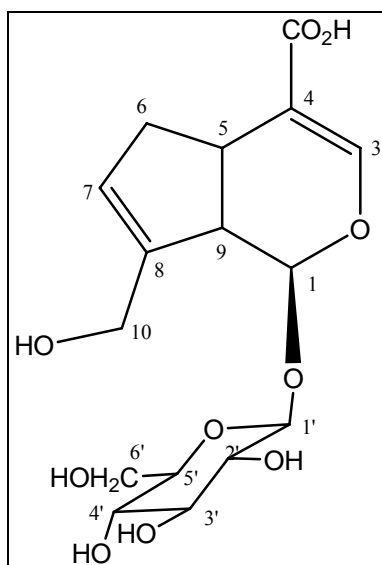
Πίνακας 3.43. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (MeOD) του ακτεοσίδη.

	Άτομο	¹ H-NMR (MeOD) #	¹³ C-NMR (MeOD) #
ΚΑΦΕΪΚΗ ΟΜΑΔΑ	1	–	128.0
	2	7.07 (1H, d, <i>J</i> = 1.8 Hz)	115.6
	3	–	150.0
	4	–	147.0
	5	6.76 (1H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	116.8
	6	6.94 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0 / 1.8 Hz)	123.7
	7	7.59 (1H, d, <i>J</i> = 15.7 Hz)	148.3
	8	6.25 (1H, d, <i>J</i> = 15.7 Hz)	115.0
	C=O	–	168.5
3,4-ΔΙΨΑΡΟΥΞ- ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΙΚΗ ΟΜΑΔΑ	1	–	131.9
	2	6.71 (1H, d, <i>J</i> = 2.0 Hz)	117.0
	3	–	144.9
	4	–	146.3
	5	6.69 (1H, d, <i>J</i> = 8.2 Hz)	117.0
	6	6.56 (1H, dd, <i>J</i> = 8.2 / 2.0 Hz)	121.5
	7	2.75 (2H, t, <i>J</i> = 7.2 Hz)	36.7
	8	4.05 (1H, q, <i>J</i> = 7.2 Hz) / 3.72 *	72.4
β-D-ΓΛΥΚΟΠΥΡΑΝΟΣΗ	1	4.37 (1H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	104.5
	2	3.53 *	76.1
	3	3.85 *	82.2
	4	4.93 (1H, t, <i>J</i> = 9.8 Hz)	70.8
	5	3.43 *	76.4
	6	3.56* / 3.67*	62.7
α-L-ΡΑΜΝΟΠΥΡΑΝΟΣΗ	1	5.18 (s)	103.2
	2	3.96 (~s)	72.4
	3	3.61 *	72.4
	4	3.38 *	74.1
	5	3.61*	70.8
	6	1.08 (1H, t, <i>J</i> = 6.4 Hz)	18.9

* Παρατηρήθηκε αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των πρωτονίων αυτών.

(322)

ΕΝΩΣΗ 18

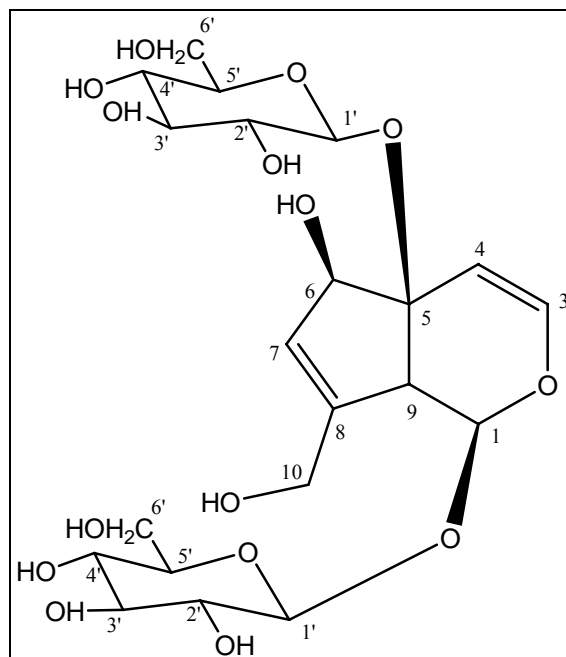
**Σχήμα 3.41.** Γενιποσιδικό οξύ

- * Ανήκει στους ιριδοειδικούς γλυκοσίδες με βασικό σκελετό εννέα ατόμων άνθρακα
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Genipa americana* (Rubiaceae) (122)
- * Δεν έχει απομονωθεί από άλλα είδη του γένους *Sideritis*
- * Παρουσιάζει αντιογκογόνο και ραδιοπροστατευτική δράση (145) και καρδιοτονωτικές ιδιότητες (230)

Πίνακας 3.44. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (MeOD) του γενιποσιδικού οξέος

Άτομο	¹ H-NMR (MeOD)	¹³ C-NMR (MeOD)
1	5.09 (1H, d, <i>J</i> = 7.5 Hz)	96.4
3	7.27 (1H, br s)	147.7
4	-	116.6
5	3.15 (1H, br t, <i>J</i> = 7.5 Hz)	36.1
6	3.00 (1H, m)	38.6
	2.15 (1H, m)	
7	5.79 (1H, br s)	127.1
8	-	143.4
9	2.69 (1H, t, <i>J</i> = 7.5 Hz)	45.8
10	4.33 (1H, d, <i>J</i> = 14.7 Hz)	60.2
	4.20 (1H, d, <i>J</i> = 14.7 Hz)	
1'	4.73 (1H, d, <i>J</i> = 7.8 Hz)	98.8
2'/3'/4'/5'	3.45-3.20	76.8 / 76.4 / 73.5 / 70.9
6'	3.89 (1H, d, <i>J</i> = 12.0 Hz)	61.2
	3.67 (1H, dd, <i>J</i> = 12.0 / 4.7 Hz)	
CO₂H	-	171.6

ΕΝΩΣΗ 19



Σχήμα 3.42. Μελιττοσίδης

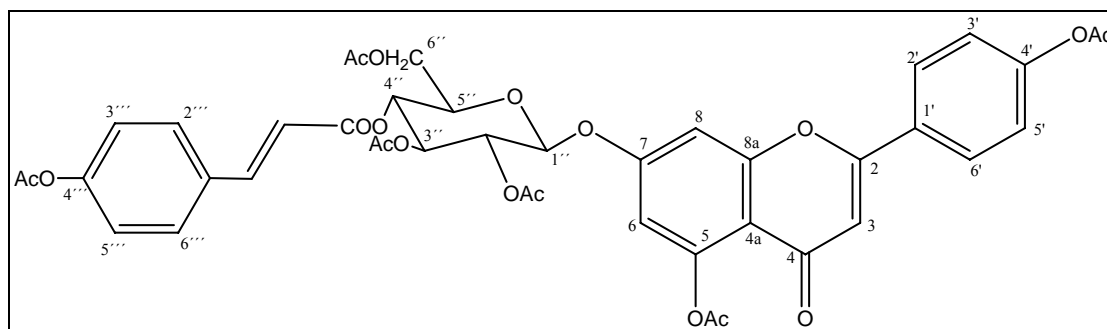
- * Ανήκει στους ιριδοειδικούς γλυκοσίδες με βασικό σκελετό εννέα ατόμων άνθρακα
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από είδη του γένους *Plantago* (Plantaginaceae) (273)
- * Έχει απομονωθεί και από άλλα είδη του γένους *Sideritis* (173, 174)
- * Παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση (173)

Πίνακας 3.45. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (MeOD) του Μελιττοσίδη

Ατομο	¹ H-NMR (MeOD)	¹³ C-NMR (MeOD)
1	5.61 (1H, d, <i>J</i> = 4.1 Hz)	92.6
3	6.39 (1H, d, <i>J</i> = 6.4 Hz)	141.2
4	5.14 (1H, d, <i>J</i> = 6.4 Hz)	103.0
5	-	78.0
6	4.39 (1H, br s)	78.0
7	5.82 (1H, br s)	126.4
8	-	145.0
9	3.45-3.20 *	49.2
10	4.24 (1H, d, <i>J</i> = 13.3 Hz)	59.2
	4.18 (1H, d, <i>J</i> = 13.3 Hz)	
1'	4.63 (1H, d, <i>J</i> = 7.8 Hz)	95.8
2' / 3' / 4' / 5'	3.45-3.20 *	77.6-74.9
6'	3.90 ή 3.83 (1H, d, <i>J</i> = 11.3 Hz)	60.4 ή 59.8
	3.73 ή 3.68 (1H, dd, <i>J</i> = 11.3 / 4.6 Hz)	
1''	4.69 (1H, d, <i>J</i> = 7.8 Hz)	97.4
2'' / 3'' / 4'' / 5''	3.45-3.20 *	77.6-74.9
6''	3.90 ή 3.83 (1H, d, <i>J</i> = 11.9 Hz)	60.4 ή 59.8
	3.73 ή 3.68 (1H, dd, <i>J</i> = 11.9/4.6 Hz)	

* Αλληλοεπικάλυψη πρωτονίων

ΕΝΩΣΗ 20



Σχήμα 3.43. Ακετυλιωμένο παράγωγο του 7-*O*-(4-*O*-*π*-κουμαρούλο)- β -D – γλυκοκυρανοσίδη της απιγενίνης

- * Ανήκει στους δισακχαριδικούς φαινυλαιθανοϊδικούς γλυκοσίδες
- * Απομονώθηκε για 1η φορά από το φυτό *Anisomeles ovata* (Labiatae) (240)
- * Έχει απομονωθεί μόνο από τον *S. syriaca* (296)
- * Παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση

Πίνακας 3.46. Απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων ¹H-NMR (MeOD) και ¹³C-NMR (MeOD) του ακετυλιωμένου παράγωγου του 7-*O*-(4-*O*-π-κουμαρούλο)-β-D-γλυκοπυρανοσίδη της απιγενίνης

Ατομο	¹ H-NMR (MeOD)	¹³ C-NMR (MeOD)
2	–	161.4
3	6.58 (1H, s)	108.4
4	–	176.4
4a	–	112.6
5	–	151.1
6	6.69 (1H, d, <i>J</i> = 2.0 Hz)	109.3
7	–	160.4
8	7.02 (1H, d, <i>J</i> = 2.0 Hz)	102.8
8a	–	158.6
1'	–	128.6
2'/6'	7.86 (2H, <i>J</i> = 8.5 Hz)	128.1
3'/5'	7.24 (2H, <i>J</i> = 8.5 Hz)	122.5
4'	–	153.8
1''	5.26 *	98.0
2''	5.33 (1H, dd, <i>J</i> = 9.6 / 7.5 Hz)	69.9
3''	5.42 (1H, t, <i>J</i> = 9.6 Hz)	70.9
4''	5.26 *	68.1
5''	4.04 (1H, m)	72.8
6''	4.25 (2H, m)	61.5
1'''	–	132.3
2'''/6'''	7.54 (2H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	130.9
3'''/5'''	7.13 (2H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	122.5
4'''	–	152.9
7'''	7.67 (1H, d, <i>J</i> = 16.0 Hz)	147.7
8'''	6.32 (1H, d, <i>J</i> = 16.0 Hz)	116.8
9'''	–	165.1

* Στα πρωτόνια υπάρχει (2H, m) αλληλοεπικάλυψη.

3.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα φυτά του γένους *Sideritis* είναι γνωστά από την αρχαιότητα για τις φαρμακευτικές τους ιδιότητες και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα στη λαϊκή θεραπευτική ενάντια πλήθους ασθενειών, με κυριότερη το κοινό κρυολόγημα.

Τα φυτά *Sideritis euboica* και *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς στο παρελθόν. Κατά την παρούσα εργασία μελετήθηκε το υδατοαλκοολικό εκχύλισμα του *Sideritis euboica* καθώς και το σύνολο των εκχυλισμάτων, διγλωρομεθανικό, μεθανολικό και υδατικό του *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*.

Απομονώθηκαν συνολικά:

- √ 9 φυσικά προϊόντα από τον *Sideritis euboica* (υδατοαλκοολικό εκχύλισμα)
δύο(2) από τα οποία, το κορχοριφατικό και το βανιλλικό οξύ, απομονώθηκαν για πρώτη φορά από το γένος και
- √ 13 φυσικά προϊόντα από τον *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*
 - √ 7 από το διγλωρομεθανολικό εκχύλισμα, ένα (1) από τα οποία, η 9-δεκαοκτενόλη-1, δεν έχει απομονωθεί άλλη φορά από το γένος και
 - √ 6 από το μεθανολικό εκχύλισμα ένα (1) από τα οποία, το γενιποσιδικό οξύ, δεν έχει απομονωθεί άλλη φορά από το γένος

Αξίζει να αναφερθεί ότι 2 από τα προϊόντα που απομονώθηκαν από το μεθανολικό εκχύλισμα του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* είχαν απομονωθεί και από το υδατοαλκοολικό εκχύλισμα του φυτού *Sideritis euboica*.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

3.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

3.9.1 ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ABOUTABL, E.A.; NASSAR, M.I.; ELSAKHAWY, F.M.; MAKLAD, AY.; OSMAN, A.F. & EL-KHRISY, E.A.M (2002) Phytochemical and pharmacological studies on *Sideritis taurica* Stephan ex Wild • *Journal of Ethnopharmacology* **82**:177-184
2. ABURADA, M.; TAKEDA, S.; SHIBATA, Y. & HARADA, M. (1978) *J. Pharm. Dyn.* **1**:81-88
3. ADAMS, R.P. (2001) Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography / Quadrupole Mass Spectrometry. Allured Publishing Corporation. Illinois, USA
4. AITZETMÜLLER, K.; TSEVEGSÜREN, N. & VOSMANN, K. (1997) A new allenic fatty acid in *Phlomis* (Lamiaceae) Seed Oil. *Fett Lipid* **99**:74-78
5. AKBAY, P.; ÇALIŞ, I.; HEILMANN, J. & STICHER, O.(2003) Ionone, Iridoid and Phenylethanoid Glycosides from *Ajuga salicifolia*. *Z. Naturforsch.* **58c**:177-180
6. AKCOS, Y.; EZER, N.; ÇALIŞ, I.; DEMIRDAMAR, R. & TEL, B.C. (1999) Polyphenolic compounds of *Sideritis lycia* and their anti-inflammatory activity. *Pharm. biol.* **37**:118-122
7. AKDEMIR, Z.; CALIS, I. & JUNIOR, P. (1991) Iridoids and phenylpropanoid glycosides from *Pedicularis nordmanniana*. *Planta Med.* **57**:584-585.
8. ALIPIEVA, K.I.; RILKA M. TASKOVA, R.M.; EVSTATIEVA, L.N.; HANDJIEVA, N.V. & POPOV, S.S. (2003) Benzoxazinoids and iridoid glucosides from four *Lamium* species. *Phytochemistry.* **64**:1413-1417.
9. ALVAREZ, M.DE.L.; DEBATTISTA, N.B. & PAPPANO, NB. (2006) Synergism of flavonoids with bacteriostatic action against *Staphylococcus aureus* ATCC 25 923 and *Escherichia coli* ATCC 25 922. *Biocell.* **30**:39-42
10. ANDARY; C. & IBRAHIM, R.K. (1986) Biosynthetic capacity of *Stachys* seedlings for verbascoside and related caffeoyl derivatives. *Z. Naturforsch. Sect. C. biosci.* **41**:18-21
11. ANDARY, C.; WYLDE, R.; LAFFITE, C.; PRIVAT G. & WINTERNITZ F. (1982). Structures of verbascoside and orobanchoside, caffeic acid sugar esters from *Orobanche rapum-genistae* *Phytochemistry* **21**:1123-1127
12. ANDARY, C.; ROUSSEL, J.L.; MOTTE-FLORAC, M.E.; RASCOL, J.P. & PRIVAT, G. (1981) *Criptog. Mycol.* **119**
13. ANDARY, C.; PRIVAT, G.; CHEVALLET, P.; ORZALES, H.; SERRANO, J.J. & BOUCHARD, M. (1980) Chemical and pharmacological study heterodisic esters of caffeic acid isolated from *Orobanche rapum-genisate*. *Il Farmaco, Edizione Scientifica.* **35**:3-30.
14. de ANDRADE, I.L.; BEZERRA, J.N.S.; LIMA, M.A.A.; APARECIDA R.; de FARIA, P.G.; LIMA, M.A.S. & ANDRADE-NETO M. (2004) Chemical Composition and Insecticidal Activity of Essential Oils from *Vanillosmopsis pohlii* Baker against *Bemisia argentifolii* J. *Agric. Food Chem.* **52**:5879-5881

15. ANJIANEYULU, A.S.R.; KRISHNAMURTHY, M.V.R. & RAO G.V. (1997) Rare Aromadendrane Diterpenoids From a New Soft Coral Species of *Simularia* Genus of the Indian Ocean *Tetrahedron* **53**:9301-9312
16. ASLAN, İ.; KILIÇ, T.; GREN, A.C. & TOPÇU, G. (2006) Toxicity of acetone extract of *Sideritis trojana* and 7-epicandicandiol, 7-epicandicandiol diacetate and 18-acetylsideroxol against stored pests *Acanthoscelides obtectus* (Say), *Sitophilus granarius* (L.) and *Ephestia kuehniella* (Zell.). *Industrial Crops and Products* **23**:171–176
17. ATOUI, A.K.; MANSOURI, A.; BOSKOU, G. & KEFALAS P. (2005) Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile. *Food Chem.* **89**:27-36
18. BALSEVICH, J.; & KURZ, W.G.W. (1983) The role of 9-and/or 10-oxygenated Derivatives of Geraniol, Geranial, Nerol, and Neral in the Biosynthesis of Loganin and Ajmalicine *Planta Med.* **49**:79-84
19. BANDONIENE, D.; MURKOVIC, M. & VENSKUTONIS, P.R. (2005) Determination of rosmarinic acid in sage and borage leaves by high-performance liquid chromatography with different detection methods. *J Chromatogr Sci.* **43**:372-6.
20. BARBERÁN, F.A.T.; GIL, M.I.; FERRERES, F. & TOMAS-LORENTE, F. (1992) Flavonoid *p*-coumaroylglucosides and 8-hydroxyflavone allosylglucosides in some labiatae. *Phytochemistry* **31**:3097-3102
21. BARBERÁN, F.A.T.; NUNÉZ, J.M. & TOMAS, F. (1985a) An HPLC study of flavones from some Spanish *Sideritis* species. *Phytochemistry* **24**: 1285-1288
22. BARBERÁN, F.A.; TOMAS, F. & FERRERES, F. (1985b) Isoscutellarein-7-O-[allosyl (1->2) glucoside] from *Sideritis leucantha*. *J Nat Prod.* **48**:28-32
23. BARBERÁN, F.A.T.; TOMAS, F. & FERRERES, F. (1984) Two flavone glycosides from *Sideritis leucantha*. *Phytochemistry* **23**:2112-2113
24. BARBERÁN, F.A.T.; REJDALI, M. HARBORNE J.B. & HEYWOOD, V.H. (1988) External and vacuolar flavonoids from ibero-North African *Sideritis* species. A chemosystematic approach. *Phytochemistry* **27**:165-170
25. BAS, E; RECIO, M.C.; GINER, R.M.; MANEZ, S.; CERDA-NICOLAS, M. & RIOS, J.L. (2006) Anti-inflammatory activity of 5-O-demethylnobiletin, a polymethoxyflavone isolated from *Sideritis tragoriganum*. *Planta Med.* **72**:136-142
26. can BASER, K.H.; BONDI, M.L.; BRUNO, M.; KIRIMER, N.; PIOZZI, F.; TUMEN, G.; & VASSALLO, N. (1996) An ent-kaurane from *Sideritis huber- morathii* *Phytochemistry* **43**: 1293-1295
27. BAŞARAN; A. A., ÇALIŞ I.; ANKLIN, C.; NISHIBE, S. & STICHER, O. (1988) Lavandulifolioside: A New Phenylpropanoid Glycoside from *Stachys lavandulifolia*. *Helv. Chim. Acta.* **71**:1483-1490

28. BASILE, A.; SENATORE, F.; GARGANO, R.; SORBO S.; DEL PEZZO, M.; LAVITOLA, A.; RITIENI, A.; BRUNO, M.; SPATUZZI, D.; RIGANO, D. & VUOTTO, M.L. (2006) Antibacterial and antioxidant activities in *Sideritis italica* (Miller) Greuter et Burdet essential oils *Journal of Ethnopharmacology* **107**:240-248
29. BATES, R.B.; EISENBRAUN, E.J. & MC ELVAIN, S.M. (1958) The Configurations of the Nepetalactones and Related Compounds *J. Am. Chem. Soc.* **80**: 3420-3424
30. BEEHARRY, N.; LOWE, J.E.; HERNANDEZ, A.R.; CHAMBERS, J.A.; FUCASSI, F.; CRAGG, P.J.; GREEN, M.H. & GREEN, I.C. (2003) Linoleic acid and antioxidants protect against DNA damage and apoptosis induced by palmitic acid. *Mutat Res.* **530**:27-33
31. BERNAYS, E. & DELUCA, C. (1981) Insect antifeedant properties of an iridoid glycoside: ipolamiide *Experientia* **37**:1289-1290
32. BIANCO, A.; PASSACANTILLI, P.; POLIDORI, G.; NICOLETTI, M. & ALVES, de LIMA, R. (1983) Isolation of 6-epimonomelittoside from *Tecoma heptaphylla* and its conversion into monomelittoside. *Phytochemistry* **22**:1189-1191
33. BIANCO A.; GUIISO, M.; IAVARONE, C.; PASSACANTILLI, P. & TROGOLO, C. (1980) 6-O-β-D-xylopyranosylaucubin from *Verbascum sinuatum*. *Phytochemistry* **19**: 571-573
34. BIRKOFER, L.; KAISER, C. & THOMAS U. (1968) Acteosid und neoacteosid; zuckerester aus *Syringa vulgaris* L. [J]. *Z. Naturforsch.* **23**:1051-1058
35. el BITAR, H.; HUNG NGUYEN, V.; GRAMAIN, A.; SEVENET, T.; BODO, B. (2004) Daphcalycinosidines A and B, new iridoid-alkaloids from *Daphniphyllum calycinum*. *Tetrahedron Letters* **45**: 515-518
36. BOJCHINOV A. (1943): Pharmacognostical investigation of *Sideritis scardica* Griseb. *Aptecarski pregled* **9**:151-158
37. BONDÌ, M.L.; BRUNO, M.; PIOZZI, F.; can BASER, K.H.; SIMMONDS, M.S.J. (2000) Diversity and antifeedant activity of diterpenes from Turkish species of *Sideritis* *Biochemical Systematics and ecology* **28**: 299-303
38. BOURNE, N.; IRELAND, J.; STANBERRY, L.R. BERNSTEIN, D.I. (1999) Effect of undecylenic acid as a topical microbicide against genital herpes infection in mice and guinea pigs. *Antiviral Res.* **40**:139-44.
39. BREMNER P. & HEINRICH M. (2002) Natural products as targeted modulators of the nuclear factor-κB pathway. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **54**:453-472
40. BROUWER, I.A.; GEELEN, A. & KATAN, M.B. (2006) n₃ Fatty acids, cardiac arrhythmia and fatal coronary heart disease. A Review. *Progress in Lipid Research* **45**:357-367
41. BOWYER, R.C. & JEFFERIES, P.R. (1963). Structure of spathulenol *Chem. Ind.* 1245-1246.
42. BRUNO, M.; PIOZZI, F.; APOSTOLIDES-ARNOLD N.; can BASER, K.H.; TABANCA, N. & KIRIMER, N. (2005) Kaurane Diterpenoids from Three *Sideritis* Species *Turk. J. Chem.* **29**:61-64.
43. BRUNO, M.; ROSSELLI, S.; PIBIRI, I.; KILGORE, N.; LEE, K.H. (2002) Anti-HIV Agents Derived from the ent-Kaurane Diterpenoid Linearol *J. Nat. Prod.* **65**:1594-1597
44. BRUNO, M.; ROSSELLI, S.; PIBIRI, I.; PIOZZI, F.; BONDÌ, M.L.; SIMMONDS, M.S.J. (2001) Semisynthetic derivatives of ent-kauranes and their antifeedant activity *Phytochemistry* **58**:463-474

45. BRUNETON, J. (1996) *Pharmacognosie. Phytochimie de plantes médicinales.*, 3ième edn, TEC-DOC
46. BUCHI, G. & MANNING, R.E (1960) Structure of verbenalin. *Tetrahedron Letters* **1**:5-12
47. CALIS, I.; BASARAN, A.A.; SARACOGLU, I. & STICHER, O. (1992) Iridoid and phenylpropanoid glycosides from *Stachys macrantha*. *Phytochemistry* **31**: 167-169
48. CAMERON D. W., FEUTRILL G. I., PERLMUTTER P., SASSE J. M. (1984) Iridoids of *Garrya elliptica* as plant growth inhibitors. *Phytochemistry* **23 (3)**: 533-535
49. CANO, E.; VEIGA, M.; JIMENEZ, C. & RIGUERA, R. (1990) Pharmacological effects of three phenylpropanoid glycosides from *Mussaia*. *Planta Medica* **56**:24-26
50. CARDELLINA, J.H. II & MOORE, R.E. (1980) Malynic Acid, a new fatty acid from *Lyngbya Majuscula*. *Tetrahedron* **36**:993-996
51. CARTON, E.; CARBONNEAU, M.A.; FOURET, G.; DESCOMPS, B. & LEGER, C.L. (2001) Specific Antioxidant Activity of Caffeoyl Derivatives and Other Natural Phenolic Compounds: LDL Protection against Oxidation and Decrease in the Proinflammatory Lysophosphatidylcholine Production *J. Nat. Prod.* **64**:480-486
52. CASTRILLO, A.; DE LAS HERAS, B.; HORTELANO, S; RODRÍGUEZ[†], B.; VILLAR, A. & BOSCA, L. (2001) Inhibition of the Nuclear Factor κB (NF-κB) Pathway by Tetracyclic Kaurene Diterpenes in Macrophages. SPECIFIC EFFECTS ON NF-κB-INDUCING KINASE ACTIVITY AND ON THE COORDINATE ACTIVATION OF ERK AND p38 MAPK *J. Biol. Chem.* **276**:15854-15860
53. CAVILL, G.W.K. & HINTERBERGER, H. (1961) The chemistry of ants -V. Structure and reactions of dolichodial. *Aust. J. Chem.* **14**:143-149
54. CAVILL, G.W.K. & FORD, D.L. (1960) The chemistry of ants III. Structure and reactions of iridodial. *Aust. J. Chem.* **13**:296-310
55. CIRICO T.L. & OMAYE S.T. (2006) Additive or synergetic effects of phenolic compounds on human low density lipoprotein oxidation. *Food and Chemichal Toxicology* **44**:510-516.
56. CHALCHAT, J.C. & OZCAN, M. (2005) Constituents of the essential oil of *Sideritis erythrantha* Boiss. & Heldr. var. *erythrantha*. *Gen. Appl. Plant Physiology.* **31**:65-70
57. CHAUDHURI P.K. & THAKUR R.S. (1986) An acylated flavone apigenin 7-O-β-D-(4"-cis-p-coumaroyl) glucoside from *Echinops echinatus* **25**:1770-1771
58. CHAUDHURI, R.K., AFIFI-YAZAR, F.U., STICHER, O., WINKLER, T., (1980). ¹³C NMR spectroscopy of naturally occurring iridoid glucosides and their acylated derivatives. *Tetrahedron* **36**: 2317-2326.
59. CHEN, L.J.; SONG, H.; LAN, X.Q.; GAMES, D.E. & SUTHERLAND, I.A. (2005) Comparison of by high-speed counter- current chromatography instruments for the separation of the extracts of the seeds of *Oroxylum indicum*. *J. Chrom. A.* **1063**:241-245
60. CLARK, K.J.; FRAY, G.I.; JAEGER, R.H. & ROBINSON, R. (1959) Synthesis of D- and L- isoiridomyrmecin and related compounds *Tetrahedron* **6**:217-224
61. COLETA, M.; BATISTA, M.T; CAMPOS, M.G.; CARVALHO, R.; COTRIM, M.D.; LIMA, T.C. & CUNHA, A.P. (2006) Neuropharmacological evaluation of the putative anxiolytic effects of *Passiflora edulis* Sims, its sub-fractions and flavonoid constituents. *Phytother Res.*

62. CONWAY, W.D. (1990) Countercurrent chromatography; apparatus theory and applications. VCH Publishers, N.Y.
63. COOPER, R.; SOLOMON, P.H.; KUBO, I.; NAKANISHI, K.; SHOOLER, Y.J.N. & OCCOLOWITZ J.L. (1980), Myricoside, an African Armyworm Antifeedant: Separation by Droplet Countercurrent Chromatography *J. Am. Chem. Soc.* **102**:7953-7955
64. COSCIA, C. J.; GUARNACCIA, R. J. & BOTTA, L. (1969) Monoterpene biosynthesis. I. Occurrence and mevalonoid origin of gentiopicroside and loganic acid in *Swertia carolinensis*. *Biochemistry* **8**:5036-5040
65. COSCIA, C.J. & GUARNACCIA, R.J. (1968) Natural occurrence and biosynthesis of a cyclopentanoid monoterpene carboxylic acid *Chem. Commun. (London)* **3**:138-140
66. COSCIA, C.J. & GUARNACCIA, R.J. (1967) Biosynthesis of Gentiopicroside, a Novel Monoterpene. *J. Am. Chem. Soc.* **89**:1280-1281
67. CUSHNIE, T.P.T & LAMB, A.J. (2005) Antimicrobial activity of flavonoids. *International Journal of Antimicrobial Agents* **26**:343-356.
68. DELAZAR, A.; SHOEB, M.; KUMARASAMY, Y.; BYRES, M.; NAHAR, L.; MODARRESI, M. & SARKER, S.D. (2004) Two bioactive ferulic acid derivatives from *Eremostachys glabra*. *DARU* **12**:49-53
69. DAELS-RAKOTOARISON, D.A.; SEIDEL, V.; GRESSIER, B.; BRUNET, C.; TILLEQUIN, F.; BAILLEUL, F.; LUYCKX, M.; DINE, T.; CAZIN, M. & CAZIN, J.C. (2000) Neurosedative and antioxidant activities of phenylpropanoids from *Ballota nigra*. *Arzneimittelforschung*. **50**:16-23
70. DAMTOFT, S.; JENSEN, S.R. & NIELSEN, B.J. (1992) Iridoids in *Lamium album*. *Lamiales Newsletter* **1**:1-14
71. DAVIOUD E., BAILLEUL F., DELAVEAU P., DEBRAY M. M., (1989) Iridoid glycosides and Phenylpropanoid glycosides from *Deplanchea speciosa* *Planta Med.* **55**:87
72. DIOSCORIDES, PEDANII (1906) *De Materia Medica*, edidit Max Wellmann **2**:149-150
73. DJERASSI, C.; NAKANO, T.; JAMES, A.N.; ZALKOW, L.H.; EISENBRAUN, E.J. & SCHOOLERY, J.N. (1961) Terpenoids. XLVII. The Structure of Genipin *J. Org. Chem.* **26**:1192-1206
74. DORMAN, H.J; BACHMAYER, O.; KOSAR, M. & HILTUNEN, R. (2004) Antioxidant properties of aqueous extracts from selected Lamiaceae species grown in Turkey *J Agric Food Chem.* **52**:762-770
75. DOWSON, G.W.; GRIFFITHS, D.C.; JANES, N.F.; MUDD, A.; PICKETT, J.A.; WADHAMS, L.J.; WOODCOCK, C.M. (1987) Identification of an aphid sex pheromone. *Nature* **325**:614-616.
76. DULGER, B.; GONUZ, A.; & AYSEL, V. (2006) Inhibition of clotrimazole-resistant *Candida albicans* by some endemic *Sideritis* species from Turkey. *Fitoterapia* **77**:404-405
77. EICKSTEDT, E. I. & RAHMAN, S. (1969) Psychopharmacologic effects of valepotriates *Arzneimittel – Forsch* **19**:316-319
78. ELLIS, B. E. (1983) Production of hydroxyphenylethanol glycosides in suspension cultures of *Syringa vulgaris*. *Phytochem.* **22**:1941-1943

79. ENDO, K.; SEYA, K. & HIKONO, H. (1989). Biogenesis-like transformation of salidroside to renygol and its related cyclohexyletanoids of *Forsythia suspensa*. *Tetrahedron* **45**:3673-3682
80. ENDO, K.; TAKAHASHI, K.; ABE, T. & HIKINO, H. (1982) Structure of Forsythoside B, an Antibacterial Principal of *Forsythia koreana* Stems. *Heterocycles* **19**:261-264
81. ENDO, K. & HIKINO, H. (1982) Structures of Forsythoside C and D, Antibacterial Principles of *Forsythia suspensa* Fruits. *Heterocycles* **19**:2033-2036
82. ENDO, K.; TAKAHASHI, K.; ABE, T. & HIKINO H. (1981) Structure of Forsythoside A, a Antibacterial Principle of *Forsythia suspensa* Leaves. *Heterocycles* **16**:1311-1314
83. ERSÖZ, T.; BERKMAN, M.Z.; TAŞDEMİR, D.; ÇALIŞ, İ. & IRELAND, C.M. (2002a) Iridoid and Phenylethanoid Glycosides from *Euphrasia pectinata* Turk. J. Chem., **26**:178-188
84. ERSÖZ, T.; TAŞDEMİR, D.; ÇALIŞ I. & IRELAND, C.M. (2002b) Phenylethanoid Glycosides from *Scutellaria galericulata*. Turk. J. Chem. **26**:465-471
85. ERSÖZ, T.; SCHUHLY, W.; POPOV, S.; HANDJIEVA, N.; STICHER, O. & ÇALIŞ, I. (2001) Iridoid and phenylethanoid glycosides from *Phlomis longifolia* var. *longifolia*. *Nat. Prod. Lett.* **15**:345-51.
86. ERTAN, A.; AZCAN, N.; DEMIRCI, B.;BASER, K.H.C. (2001) Fatty Acid Composition of *Sideritis* Species. *Chemistry of Natural Compounds* **37**:301-303
87. EXARCHOU, V.; GODEJOHANN, M.; van BEEK, T.A.; GEROTHANASSIS, I.P. & VERVOORT, J. (2003) LC-UV-solid-phase extraction-NMR-MS combined with a cryogenic flow probe and its application to the identification of compounds present in Greek oregano. *Anal Chem.* **75**:6288-6294
88. EZER, N.; SAKAR, M.K.; RODRÍGUEZ, B.; & de la TORRE M.C. (1992) Flavonoid glycosides and a phenylpropanoid glycoside from *Sideritis perfoliata*. *Int. J. Pharmacogn.* **30**:61-65.
89. FACINO, RM.; CARINI, M.; ALDINI, G.; SAIBENE, L.; PIETTA, P. & MAURI, P. (1995) Echinacoside and caffeoyl conjugates protect collagen from free radical-induced degradation: a potential use of Echinacea extracts in the prevention of skin photodamage. *Planta Med.* **61**:510-514
90. FEFER, I.M. (1971) Comparative characteristic of the flavonoid composition of *Sideritis taurica*, *maschalliana* and *ajpetriana*. *Farm Zh.* **26**:86
91. FERNADEZ, M.A.; SAENZ, M.T. & GARCIA, M.D. (1998) Anti-inflammatory activity in rats and mice of phenolic acids isolated from *Scrophularia frutescens* J. Pharm. Pharmacol. **50**:1183-1186
92. FIAMEGOS, Y.C.; NANOS, C.G.; VERVOORT J. & STALIKAS, C.D. (2001) Analytical procedure for the in-vial derivatization—extraction of phenolic acids and flavonoids in methanolic and aqueous plant extracts followed by gas chromatography with mass-selective detection *J. Chrom. A* **1041**:11-18
93. FORSTER, H.; NICKLAS, H. & LUTZ S. (1980) Antispasmodic effects of some medicinal plants. *Planta Med.* **40**:309-319
94. FOUCAULT, A.P. (Ed.) (1994) Centrifugal partition chromatography. *Chromatographic Science Series*, vol. 68, Marcel Dekker, N.Y.

95. FRAGA, B.M.; HERNANDEZ, M.G. & DIAZ, C.E. (2003a) On the ent kaurene diterpenes from *Sideritis athoa*. *Nat. Prod. Res.* **17**:141-144.
96. FRAGA, B.M. ALVAREZ, L. & SUÁREZ, S. (2003b) Biotransformation of the Diterpenes Epicandicandiol and Candicandiol by *Mucor plumbeus* *Journal of Natural Products* **66**:327-331
97. FRAGA, B.M.; HERNANDEZ, M.G.; SANTANA, J.M.; TERRERO, H.D. & GALVAN, M.F. (1995) A Chemotaxonomical Study of *Sideritis massoniana* *Taxa Biochemical Systematics and Ecology* **23**:835-842
98. FRAGA, B.M.; HERNÁNDEZ, M.G.; SANTANA, J.M.H. & ARTEAGA, J.M. (1991a) Diterpenes from *Sideritis ferrensis*. *Phytochemistry* **30**:913-915
99. FRAGA, B.M.; GUILLERMO, R.; HERNÁNDEZ, M.G.; MESTRES, T. & ARTEAGA, J.M. (1991b) Diterpenes from *Sideritis canariensis* *Phytochemistry* **30**:3361-3364
100. FRAGA, B.M.; HERNANDEZ, M.G.; SANTANA, J.M.H. & ARTEAGA, J.M. (1990) Diterpenes from *Sideritis sventenii* and *S. cystosiphon*. *Phytochemistry* **29**: 591-593
101. FRAGA, B.M.; HERNANDEZ, MANUEL, M.G.; RODRIGUEZ, D.; DIAZ, C.E.; GONZALEZ P. & HANSON, J.R. (1987) Transformation of *ent*-kaur-15-enes by *Gibberella fujikuroi* *Phytochemistry* **26**:1931-1934
102. FRANKE, A.; RIMPLER, H. & SCHNEIDER, D. (1987) Iridoid glycosides in the butterfly *Euphydryas Cynthia* (lepidoptera, nymphalidae) *Phytochemistry* **26**:103-106
103. FREMY, E. (1840) *Ann* **36**:44
104. FRIEND, J. (1978) In *Biochemistry of Plants Phenolics* ed. SWAIN, T.; HARBORNE, J.B. & van SMERE, C.F. *Plenum Press*, New York, vol. **12**, p. 557
105. GABRIELI, C.N.; KEFALAS, P.G. & KOKKALOU, E.L. (2005) Antioxidant activity of flavonoids from *Sideritis raeseri* *J Ethnopharmacol.* **96**:423-8.
106. GABRIELLI, C.; & KOKKALOU, E. (1990) A glycosylated acylflavone from *Sideritis raeseri*. *Phytochemistry* **29**:681-683
107. GALATI, G.; LIN, A.; SULTAN, A.M. & O' BRIEN, P.J. (2006) Cellular and *in vivo* hepatotoxicity caused by green tea phenolic acids and catechins. *Free Radical Biology & Medicine* **40**:570-580
108. GARCÍA-ALVAREZ, M.C. & RODRÍGUEZ, B. (1976) Epoxy-*isosidol*: A new diterpenoid from *Sideritis biflora*. *Phytochemistry* **15**:1994-1995
109. GARRITANO S., PINTO B., GIACHI I., PISTELLI L., REALI D. (2005) Assessment of estrogenic activity of flavonoids from Mediterranean plants using an *in vitro* short-term test. *Phytomedicine* **12**:143-147
110. CHANG, F.R.; YANG, P.Y.; LIN, J.Y.; LEE, K.H. & WU, Y.C. (1998) Bioactive Kaurane Diterpenoids from *Annona glabra*. *J. Nat. Prod.* **61**:437-439
111. GEROTHANASSIS, I.P.; EXARCHOU, V.; LAGOURI, V.; TROGANIS, A.; TSIMIDOU, M. & BOSKOU, D. (1998) Methodology for Identification of Phenolic Acids in Complex Phenolic Mixtures by High- Resolution two-dimensional Nuclear Magnetic Resonance. Application to Methanolic extracts of two *Oregano* species. *J. Agric. Food Chem.* **46**:4185-4192

112. GHOUMARI, H.; BENAJIBA, M.-H.; AZMANI, A. GRANADOS, A.G.; MARTÍNEZ, A.; PARRA, A.; RIVAS, F. & SOCORRO, O. (2005) *ent*-Kauranoid derivatives from *Sideritis moorei*. *Phytochemistry* **66**:1492-1498
113. GIL, M.I.; FERRERES, F.; MARRERO, A.; TOMÁS-LORENTE F. & TOMAS-BARBERAN F.A. (1993) Distribution of flavonoid aglycones and glycosides in *Sideritis* species from the Canary islands and Madeira *Phytochemistry* **34**:227-232
114. GODOY, A.J.; de las HERAS, B.; VIVAS, J.M. & VILLAR, A. M. (1998) In Vivo and In Vitro Antiinflammatory Activity of a Lipid Compound from *Sideritis javalambrensis* P. *Phytotherapy Research* **12**:S111–S113
115. GÓMEZ- SERRANILLOS, P.; CARRETERO, P.; SLOWING, K.; PALOMINO, O.M.; VILLARRUBIA, A.I.; & VILLAR, A. (1998) HPLC Quantitative Analysis of Diterpenoids in *Sideritis* (Labiatae) Species *Phytotherapy Research* **12**:S101-S103
116. GÓMEZ-SERRANILLOS, P.M.; PALOMINO, O.; VILLARRUBIA, A.I.; CASES, M.A.; CARRETERO, E. & VILLAR, A. (1997) Analysis of diterpenoids from *Sideritis* species by reversed-phase high-performance liquid chromatography *J. Chrom. A* **778**: 421-425
117. GONZÁLEZ, A.G.; FRAGA, B.M.; HERNÁNDEZ M.G. & Luis J.G. (1972) Siderin, a new coumarin from *Sideritis canariensis*. *Phytochemistry* **11**:2115-2116
118. GRASSMANN, J.; HIPPELI, S. & ELSTNER, E.F. (2002) Plant's defense and its benefits for animals and medicine: role of phenolics and terpenoids in avoiding oxidative stress. *Plant Physiol. Biochem.* **40**:471-478
119. GRAYSON, D.H. (1998) Monoterpenoids *Nat. Prod. Rep.* **5**: 439-475
120. GROSS, G.A.; LAHLOUB, M.F.; ANKLIN, C.; H.R. SCHULTEN, H.R. & STICHER, O. (1988) Teucroside, a phenylpropanoid glycoside from *Teucrium chamaedrys*. *Phytochemistry* **27**:1459-1463
121. GUARNACCIA R., MADYASTHA K.M., TEGTMEYER E. and COSCIA C.J. (1972) Geniposidic Acid, an iridoid glucoside from *Genipa americana*. *Tetrahedron Letters* **50**: 5125-5127
122. GUI, M.Y.; AOYAGI, Y.; JIN, Y.R.; LI, X.W.; HASUDA, T. & TAKEYA, K. (2004) Excisanin H, a Novel Cytotoxic 14,20-Epoxy-*ent*-Kaurene Diterpenoid, and Three New *ent*-Kaurene Diterpenoids from *Rabdosia excisa* *J. Nat. Prod.* **67**:373-376
123. GUISO, M.; MARINI-BETTOLO, R. & AGOSTINI, A. (1974) Iridoids – XIII: ajugoside and ajugol: structure and configuration. *Gazzetta Chimica Italiana* **104**:25–33
124. GÜVENALP, Z.; ÖZBEK, H.; ÜNSALAR, T.; KAZAZ, C. & DEMIREZER, L.Ö. (2006) Iridoid, Flavonoid, and Phenylethanoid Glycosides from *Wiedemannia orientalis*. *Turk. J. Chem.* **30**:391-400
125. HALPERN, O. & SCHMID, H. (1958) Zur Kenntnis des Plumierids. 2. Mitteilung. *Helv. Chim. Acta*, **41**:1109-1154
126. HANLIDOU, E.; KAROUSOU, R.; KLEFTOYANNI, V. & KOKKINI, S. (2004) The herbal market of Thessaloniki (N Greece) and its relation to the ethnobotanical tradition. *Journal of Ethnopharmacology* **91**:281–299

127. HANNEDOUCHE, S.; STANISLAS, E.; MOULIS, C. & FOURASTE, I. (2000) Iridoids from *Caryopteris x clandonensis*. *Phytochemistry* **54**:807-809
128. HANSON, J.R. (2005) Diterpenoids *Nat. Prod. Rep.* **22**:594-602
129. HANSON, J.R. (2002) Diterpenoids *Nat. Prod. Rep.* **19**:125-132
130. HANSON, J.R. (2000) Diterpenoids *Nat. Prod. Rep.* **17**:165-174
131. HANSON, J.R. (1999) Diterpenoids *Nat. Prod. Rep.* **16**:209-219
132. HARBORNE, J.B. & BAXTER, H. (1999) *The Handbook of Natural Flavonoids* London.
133. HARBORNE, J.B. & BAXTER, H. (1993) *Phytochemical Dictionary. A Handbook of Bioactive Compounds from Plants*. Taylor & Francis,
134. HARBORNE J.B. (1986) *The Flavonoids. Advances in research since 1986*. Chapman & Hall /CRC
135. HARBORNE, J.B. (1964) In *Biochemistry of Phenolic compounds*, ed. *Harborne, J.B.*, London, New York, *Academic Press*, p. 129.
136. HARPUR, U. S.; ÇALIŞ, I.; SARACOGLU, I.; DONMEZ, A.A. & NAGATSU, A. (2006) Secondary Metabolites from *Phlomis syriaca* and Their Antioxidant Activities. *Turk J. Chem.* **30**, 383- 390
137. HAYASHI, K.; NAGAMATSU, T.; ITO, M.; HATTORI, T. & SUZUKI, Y. (1994) Acteoside, a component of *Stachys sieboldii* MIQ, may be a promising antinephritic agent: effect of acteoside on crescentic-type anti-GBM nephritis in rats. *J. Pharmacol.* **65**:143-151
138. van HEERDEN F.R.; VILJOEN, A.M.; MOHOTO S.P. (2002) A phytochemical investigation of *Craterocapsa tarsodes*, a plant used for the treatment of epilepsy by the Northern Sotho people of South Africa. *South African Journal of Botany* **68**:77-79
139. HENNEKENS, C.H.; SACKS, F.M.; GRODSTEIN, F.; GIOVANNUCCI, E.L.; GANN, P.H. & STAMPFER, M.J. (1994) Prospective study of plasma fatty acids and risk of prostate cancer. *J. Natl. Cancer Inst.* **86**:252-254
140. HERBERT, J.M.; MAFFRAND, J.P.; TAOUBI, K.; AUGERAU, J.M.; FOURASTE, I. & GLEYE, J. (1991) Verbascoside Isolated from *Lantana camara*, an Inhibitor of Protein Kinase C. *J. Nat. Prod.* **54**:1595-1600
141. HERTOOG, M.G.; HOLLMAN, L.; KATAN, P.C.; H.; M.B.; KROMHOUT, D. (1993) Intake of potentially anticarcinogenic flavonoids and their determinants in adults in the Netherlands. *Nutr. Cancer* **20**: 21-29
142. HOSSEINZADEH, H.; RAMEZANI, M. & NAMJO, N. (2003) Muscle relaxant activity of *Elaeagnus angustifolia* L. fruit seeds in mice. *J. Ethnopharm* **84**:275-278
143. HOU, A.J.; LI, M.L.; JIANG, B.; LIN, Z.W.; JI, S.Y.; ZHOU, Y.P. & SUN, H.D. (2000) New 7,20:14,20-Diepoxy ent-Kauranoids from *Isodon xerophilus*. *J. Nat. Prod.* **63**: 599-601
144. HOUGHTON P.J. & HIKINO H. (1989) Anti-hepatotoxic activity of extracts and constituents of *Buddleja species*. *Planta Medica* **55**:123-126
145. HSU, H.Y.; YANG, J.J.; LIN, S.Y. & LIN, C.C. (1997) Comparisons of geniposidic acid and geniposide on antitumor and radioprotection after sublethal irradiation. *Cancer lett.* **113**:31-37

146. HUNECK, S. (1967) Triterpene-XVII.: Über die unverseifbaren neutralanteile aus *Chamaenerion angustifolium* (L.) scop. und *Epilobium obscurum* schreb. *Phytochemistry* **6**:1149-1150
147. HUNG, C.Y. & YEN, G.C. (2001) Extraction and Identification of Antioxidative Components of Hsian-Tsao (*Mesona procumbens* Hemsl.) *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* **34**:306-311
148. INOUE, H.; UEDA, S.; AOKI, Y. & TAKEDA, Y. (1972a) *Chem. Pharm. Bull.* **20**:1287-1296
149. INOUE, H.; UEDA, S. & TAKEDA, Y. (1972b) *Chem. Pharm. Bull.* **20**:1305-1311
150. INOUE, H.; UEDA, S.; NAKAMURA, Y. (1967a) *Chem. Pharm. Bull.* **18**:1856-1865
151. INOUE, H.; UEDA, S. & NAKAMURA, Y. (1967b) Zur biosynthese der bitteren glucoside der gentianazeen, des gentiopicrosids, des swertiamarins und des swerosids. *Tetrahedron Lett.* **8**:3221-3226
152. ISAMUKHAMEDOVA M. P. & PULATOVA T.P. (1993) *Chem. Nat. Comp.* **28**:514
153. ISCAN, G.K. KIRIMER, N.; KURKCUOGLU, M.; ARABACI, T.; KUPELI, E. & can BASER, H. K. (2006) Biological Activity and Composition of the Essential Oils of *Achillea schischkinii* Sosn. and *Achillea aleppica* DC. subsp. *Aleppica* *J. Agric. Food Chem.* **54**:170-173
154. ISHIGURO, K.; YAMAKI, M. & TAKAGI S. (1983) Studies on Iridoid-Related Compounds, II. The Structure and Antimicrobial Activity of Aglucones of Galioside and Gardenoside. *J. Nat. Prod.* **46**:532-536
155. JAVANMARDI, J.; KHALIGHI, A.; KASHI, A.; BAIS, H.P. & VIVANCO, J.M. (2002) Chemical characterization of basil (*Ocimum basilicum* L.) found in local accessions and used in traditional medicines in Iran. *J Agric Food Chem.* **50**:5878-5883
156. JENSEN, S.R.; OLSEN, C.E.; RAHN, K. & RASMUSSEN, J.H. (1996). Iridoid glucosides in *Plantago alpina* and *P. altissima*. *Phytochemistry* **42**: 1633-1636
157. JENSEN, S.R.; NIELSEN, B.J. & DAHLGREN, R. (1975a) Iridoid compounds, their occurrence and systematic importance in the angiosperms. *Bot. Notiser (Lund)* **128**:148-180
158. JENSEN, S.R.; KJAER, A. & NIELSEN, B.J. (1975b) The genus *Comus*: nonflavonoid glucosides as taxonomic markers. *Biochem. Syst. Ecol.* **3**:75-78
159. JIANG, B.; LU, Z.Q.; HOU, A.J.; ZHAO, Q.S. & SUN, H.D. (1999) *ent*-Kaurane Diterpenoids from *Isodon lungshengensis* *J. Nat. Prod.* **62**: 941-945
160. KANCHANAPOOM, T.; KASAI, R.; CHUMSRI, P.; HIRAGA Y. & YAMASAKI, K. (2001) Megastigmane and iridoid glucosides from *Clerodendrum inerme*. *Phytochemistry* **58**:333-336
161. KARASOVA, G.; LEHOTAY, J.; SADECKA, J.; SKACANI, I. & LACHOVA, M. (2005) Selective extraction of derivates of p-hydroxy-benzoic acid from plant material by using a molecularly imprinted polymer. *J Sep Sci.* **28**:2468-76
162. Mc KAY, D.L. BLUMBERG, J.B. (2006) A review of the bioactivity and potential health benefits of chamomile tea (*Matricaria recutita* L.). *Phytother Res.* **20**:519-30
163. KHAYYAL, M.T. *et al.* (2002) Blood pressure lowering effect of an olive leaf extract (*Olea europaea*) in L-NAME induced hypertension in rats. *Arzneimittelforschung.* **52**:797-802
164. KILIC, T. (2006) Isolation And Biological Activity of New and Known Diterpenoids from *Sideritis stricta* Boiss. &Heldr. *Molecules* **11**:257-262

165. KILIC, T.; YILDIZ, Y.K.; GOREN, A.C.; TUMEN, G. & TOPCU, G. (2003) *Chemistry of Natural Compounds* **39**:453-456
166. KIMURA, Y.; OKUDA, H.; NISHIBE, S. & ARICHI, S. (1987) Effects of caffeoylglycosides on arachidonate metabolism in leukocytes. *Planta Med.* **53**: 148-153
167. KINJO, J.; HITOSHI, M.; TSUCHIHASHI, R.; KOREMATSU, Y.; MIYAKOSHI, M.; MURAKAMI, T.; NIIHO, D.; MIZUTANI, K.; TANAKA, T.; NONAKA, G.; NOHARA, T.; OKAWA M. & OKABE H. (2005) Hepatoprotective constituents in plants 15: protective effects of natural-occurring flavonoids and miscellaneous phenolic compounds as determined in an HepG2 cell cytotoxicity assay. *Journal of Natural Medicines* **60**:36-41
168. KIRIMER, N.; can BASER, K.H.; DEMIRCI, B., & DUMAN, H. (2004) Essential Oils of *Sideritis* Species of Turkey belonging to the section *Empedoclia*. *Chemistry of Natural Compounds* **40**:19-23
169. KIRMIZIBEKMEZ, H.; PIACENTE, S.; PIZZA, C.; DONMEZC, A.A. & ÇALIŞ I. (2004) Iridoid and Phenylethanoid Glycosides from *Phlomis nissolii* and *P. Capitata* *Z. Naturforsch.* **59b**:609–613
170. KISIEL, W. & PIOZZI, F. (1999) Phenylethanoid glycosides from *Prostanthera melissifolia*. *Phytochem.* **51**:1083-1085
171. KOBAYASHI, H.; KARASAWA, H.; FUKUSHIMA S. & MIYASE, T. (1987) Yomeishu Seizo Co Ltd), Japan Kokai Tokyo Koho, JP 61 189290 [86189290] – *Chem. Abstr.* **106**:173192
172. KOKKALOU, E. & GABRIELI, C. (1997) A new phenylpropanoid glycoside and two flavones from *Sideritis raeseri* Bois. et Heldr. *Pharmazie* **52**:322-324
173. KOLEVA, I.I.; LINSSEN, J.P.H.; van BEEK, T.A.; EVSTATIEVA, L.N.; KORTENSKA, V. & HANDJIEVA, N. (2003) Antioxidant activity screening of extracts from *Sideritis* species (Labiatae) grown in Bulgaria. *J. Sci. Food Agric.* **83**:809-819
174. KOLEVA, II & HANDJIEVA, N.V. (1997) A study on the iridoid composition of *Sideritis*. *Sci Works HIFFI Plovdiv* **42**:75–79
175. KOTSOS, M.; ALIGIANNIS, N.; MITAKU, S.; SKALTSOUNIS, A.L. & CHARVALA, C. (2001) Chemistry of plants from Crete: stachyspinoside, a new flavonoid glycoside and iridoids from *Stachys spinosa*. *Nat Prod Lett.* **15**:377-86
176. KREBS, H.C.; RAKOTOARIMANGA, J.V. & HABERMEHL G.G. (1990) Isolation of spatulenol and (–)-caryophyllene oxide from *Vernonia mollissima* Don and ¹H and ¹³C reassignment by two-dimensional NMR spectroscopy. *Magn. Reson. Chem.* **28**:124-128
177. KROMEYER, A. (1862) *Arch. Pharmacol.* **160**:27-39
178. KUPCHAN, S.M.; DESSERTINE, A.L.; BLAYLOCK, B.T. & BRYAN, R.F. (1974) Isolation and structure elucidation of allamandin, an antileukemic iridoid lactone from *Allamanda cathartica*. *J. Org. Chem.* **39**:2477-2482
179. LAMEIRA, J.; ALVES, C.N.; MOLINER, V. & SILLA, E. (2006) A density functional study of flavonoid compounds with anti-HIV activity. *European Journal of Medicinal Chemistry* **41**:616-623

180. LAWLESS, TK. (1950) Treatment of psoriasis and some other skin diseases with oral undecylenic acid. *Urol. Cutaneous Rev.* **54**:348-50
181. LEE, J.H.; LEE, J.Y.; KANG, H.S.; JEONG, C.H., MOON, H.; WHANG, W.K.; KIM, C.J. & SIM, S.S. (2006) The Effect of Acteoside on Histamine Release and Arachidonic Acid Release in RBL-2H3 Mast Cells. *Arch. Pharm. Res.* **29**:508-513
182. LEE, Y.T.; DON, M.J.; HUNG, P.S.; SHEN, Y.C.; LO, Y.S.; CHANG, K.W.; CHEN, C.F. & HO, L.K. (2005) Cytotoxicity of phenolic acid phenethyl esters on oral cancer cells. *Cancer Letters* **223**:19-25
183. LENHERR, A. & MABRY T. J. (1987) Acetylated allose-containing flavonoid glucosides from *Stachys anisochila*. *Phytochem.* **26**: 1185-1188
184. LENHERR, A.; LAHLOUB, M.F & STICHER, O. (1984) Three flavonoid glycosides containing acetylated allose from *Stachys recta*. *Phytochem.* **23**:2343-2345
185. LI, H.B.; & CHEN, F. (2001) Preparative isolation and purification of six diterpenoids from the Chinese medicinal plant *Salvia miltiorrhiza* by high-speed counter- current chromatography. *J. Chrom. A.* **925**:109-114
186. LI, B.; ROBINSON, D.H. & BIRT, D.F. (1997) Evaluation of properties of Apigenin and [G - 3H] Apigenin and analytic Method Development. *J. Pharm. Sci.* **86**:721-725
187. LIU, A.H.; LI, L.; XU, M.; LIN, Y.H; GUO, H.Z. & GUO, D.A. (2006) Simultaneous quantification of six major phenolic acids in the roots of *Salvia miltiorrhiza* and four related traditional Chinese medicinal preparations by HPLC-DAD method. *J Pharm Biomed Anal.* **41**:48-56
188. LIU, R.; LI, A.; SUN, A.; CUI, J. & KONG, L. (2005) Preparative isolation and purification of three flavonoids from the Chinese medical plant *Epimedium koreanum* Nakai by high-speed counter- current chromatography. *J. Chrom. A.* **1064**:53-57
189. LIU, G.; MELLER, R. & RÜEDI, P. (2003) Chemical Transformations of Phyllocladane (=13-Kaurane) Diterpenoids. *Helv. Chim. Acta* **86**:420-438
190. LODOVICI, M.; GUGLIELMI, M.; MEONI, M. & DOLARA, P. (2001) Effect of natural phenolic acids on DNA oxidation *in vitro*. *Food and Chemical Toxicology* **39**:1205-1210.
191. LOGOGLU, E.; S. ARSLAN, OKTEMER, A.; & SAKIYAN, I. (2006) Biological Activities of Some Natural Compounds from *Sideritis sipylea* Boiss *Phytother. Res.* **20**:294–297
192. LOPES, M.N.; OLIVEIRA, A.C.; YOUNG, M.C.M. & BOLZANI, V.S. (2004) Flavonoids from *Chiococca braquira* (Rubiaceae). *J. Braz. Chem. Soc.* **15**:468-471
193. LU, Y. & FOO, Y.L. (2001) Antioxidant activities of polyphenols from sage (*Salvia officinalis*). *Food Chemistry.* **75**:197-202
194. MABBERLEY, D.J. (1997) *The plant book*, Cambridge University Press.
195. MAFFEI, M. & SCANNERINI, S. (1993) Fatty acid variability from non-polar lipids in some Lamiaceae. *Biochem. syst. ecol.* **21**:475-486
196. MAFFEI, M. & SCANNERINI, S. (1992) Fatty Acid Variability in Some *Mentha* Species *Biochem. syst. ecol.* **20**:573-582

197. MALGRAIN, P.-L. (1987) *Les racines de pivoines orientales. Utilisation en médecine traditionnelle*, Thèse pour le Diplôme d'Etat en Pharmacie.
198. Le MARCHAND, L. (2002) Cancer preventive effects of flavonoids--a review. *Biomed. Pharmacother.* **56**:296-301.
199. MATEO, C.; CALDERON, J. & SANZ, J. (1988) Essential Oils of Some *Sideritis* Species from Central and Southern Spain. *Phytochemistry* **27**:151- 153
200. MATEO, C.; SANZ, J. & CALDERON, J. (1984) The essential oils of some Eastern Spain *Sideritis* *Phytochemistry* **23**:319-322
201. MATSUI, J.; KIYOKAWA, N.; TAKENOUCI, H.; TAGUCHI, T.; SUZUKI, K.; SHIOZAWA, Y.; SAITO, M.; TANG, W.R.; KATAGIRI, Y.U.; OKITA, H. & FUJIMOTO, J. (2005) Dietary bioflavonoids induce apoptosis in human leukemia cells. *Leukemia Research*, **29**:573-581.
202. MARSTON, A.; & HOSTETTMANN, K. (2006) Developments in the application of counter-current chromatography to plants analysis. A review. *J. Chrom. A.* **1112**:181-194
203. MARSTON, A.; & HOSTETTMANN, K. (1994) Counter- current chromatography as a preparative tool- applicatio and perspectives. *J. Chrom. A.* **658**:315-341
204. MATTES, B.R.; CLAUSEN, T.P. & REICHARDT, P.B. (1987). Volatile Constituents of Balsam Poplar: The Phenol Glycoside Connection. *Phytochemistry.* **26**:1361-1366.
205. MATSUMOTO, M.; KOGA, S.; SHOYAMA, Y. & NISHIOKA, I. (1987) Phenolic glycoside composition of leaves and callus cultures of *Digitalis purpurea*. *Phytochemistry* **26**:3225-3227
206. MEINWALD, J.; CHADHA, M.S.; HURST, J.J. & EISNER, T. (1962) Defense mechanisms of arthropods - IX anisomorphal, the secretion of a phasmid insect •*Tetrahedron Lett.* **3**:29-33
207. MENKOVIC, N.R.; KOVACEVIC, N.N.; SAVIN, K. & RISTIC M.S. (1993) Investigation of flavonoid complex of *Sideritis montana* L. from different localities of Serbia. 344: International Symposium on Medicinal and Aromatic Plants *Acta Hort. (ISHS)* **344**:582-584208. MERCER, L.D.; KELLY, B.L.; HORNE, M.K. & BEART, P.M. (2005) Dietary polyphenols protect dopamine neurons from oxidative insults and apoptosis: investigations in primary rat mesencephalic cultures. *Biochemical Pharmacology* **69**:339-345).
209. MINGHETTI, A. (2003) An innovative technology for the production of active ingredients from plants. Part Two. *Natural* **1**:76-78
210. MIYASE, T.; UENO A.; KITANI, T.; KOBAYASHI, H.; KAWAHARA, Y. & YAMAHARA, J. (1990) Studies on *Stachys sieboldii* MIQ. I. Isolation and structures of new glycosides *Yakugaku Zasshi*, **110**: 652-657
211. MIYAZAWA, M.; NANKAI, H. & KAMEOKA, H. (1995) Biotransformation of (-)- α -bisabolol by plant pathogenic fungus, *Glomerella cingulata*. *Phytochemistry* **39**: 1077-1080
212. MOROTA, T.; SASAKI, H.; NISHIMURA, H.; SUGAMA, K.; CHIN M. (CHEN Z.) & MITSUHASHI, H. (1989) Two iridoid glycosides from *Rehmannia glutinosa*. *Phytochemistry* **58**: 2149-2153
213. MORVAI, M.; NAGY, T.; KOCIS, A.; SZABO, L.F. & PODANYI, B. (2000) Effect of oxygen substituents on two- and three-bond carbon-proton spin-spin coupling constants. *Magn. Reson. Chem.* **38**: 343-359

214. NAKAMURA, T.; OKUYAMA, E.; TSUKADA, A.; YAMAZAKI, M.; SATAKE, M.; NISHIBE, S.; DEYAMA, T.; MORIYA, A.; MARUNO, M. & NISHIMURA, H. (1997) Acteoside as the analgesic principle of Cedron (*Lippia triphylla*), a Peruvian medicinal plant. *Chem. Pharm. Bull.* **45**: 499-504
215. NAGASHIMA, F.; KONDOH, M.; UEMATSU, T.; NISHIYAMA, A.; SAITO, S.; SATO, M. & ASAKAWA Y. (2002) Cytotoxic and Apoptosis-Inducing *ent*-Kaurane-Type Diterpenoids from the Japanese Liverwort *Jungermannia truncata* NEES. *Chem. Pharm. Bull.* **50**: 808-813
216. NAKAO, M. & TSENG, K. (1932) *Yakugaku Zasshi* **52**:341-352
217. NANO, J.L.; NOBILI, C.; GIRARD-PIPAU F.; RAMPAL, P. (2003) Effects of fatty acids on the growth of Caco-2 cells. *Prostaglandins Leukot. Essent. Fatty Acids* **69**:207-215
218. NAVARRO, A.; de las HERAS, B. & VILLAR, A. (2001) Anti-inflammatory and immunomodulating properties of a sterol fraction from *Sideritis foetens* Clem. *Biol Pharm Bull.* **24**:470-473
219. NAVARRO, A.; de las HERAS, B. & VILLAR, A. (2000) Immunomodulating Properties of the Diterpenes Andalusol. *Planta Med.* **66**: 289-291
220. NAVES, Y.R. (1948) Etudes sur les matières végétales volatiles LVII. Cétones des huiles essentielles de cabreuva (*Myrocarpus frondosus* et *M. fastigiatus* Allem.) et de bois de rose (*Aniba rosaedora* Ducke) *Helvetica Chimica Acta* **31**:44-49
221. NISHIDA, R. & FUCAMI, H. (1989) Host plant iridoid-based chemical defense of an aphid, *Acyrtosiphon nipponicus*, against ladybird beetles *J. Chem.. Ecol.* **15**:1837-1845
222. NISHIMURA, H.; SASAKI, H.; INAGAKI, N.; CHIN, M. & MITSUHASHI, H. (1991) Nine phenethyl alcohol glycosides from *Stachys sieboldii*. *Phytochemistry* **30**:965-969
223. NIU, X.M.; LI, S.H.; LI, M.L.; ZHAO, Q.S.; MEI, S.X.; NA, Z.; WANG, S.J.; LIN, Z.W. & SUN, H.D. (2002) Cytotoxic *ent*-kaurane diterpenoids from *Isodon eriocalyx* var. *laxiflora*. *Planta Med.* **68**:528-33
224. ODY, P. (2000) *The Herb Society- Πλήρης Οδηγός φαρμακευτικών Βοτάνων*
225. PALOMINO, O.M. GOMEZ-SERRANILLOS, P. CARRETERO E. & VILLAR A. (1996) High-performance liquid chromatography of flavonoids from *Sideritis* species *J. Chrom. A.* 103-108
226. PALOMINO, O.M.; SÖLLHUBER, M.; CARRETERO, E. & VILLAR, A. (1992) Isoscutellarein 7-glucosyl(1 → 2)xyloside from sixteen species of *Sideritis* • *Phytochem.* **42**:101-102
227. PANG, L.; de las HERAS, B.; HOULT, J.R.S. (1996) A Novel Diterpenoid Labdane from *Sideritis javalambrensis* Inhibits Eicosanoid Generation from Stimulated Macrophages But Enhances Arachidonate Release. *Biochemical Pharmacology* **51**:863-868
228. PANIZZI, L.; CAPONI, C.; CATALANO, S.; CIONI, P.L. & MORELLI, I. (2002) *In vitro* antimicrobial activity of extracts and isolated constituents of *Rubus ulmifolius*. *Journal of Ethnopharmacology* **79**:165-168
229. PATHAK, N.K.R.; BISWAS, M.; SETH, K.K.; DWIVEDI, S.P.D. & PANDEY, V.B. (1985) Chemical investigation of *Argemone mexicana*. *Pharmazie* **40**:200
230. PENNACCHIO, M.; SYAH, Y.M.; GHISALBERTI E.L. & ALEXANDER, E. (1997) Cardioactive Iridoid Glycosides from *Eremophila* species. *Phytomedicine* **4**:325-330

231. PENG, J.; YANG, G.; FAN, G. & WU, Y. (2005) Preparative isolation and separation of a novel and two known flavonoids from *Patrinia villosa* Juss by high-speed counter-current chromatography. *J. Chrom. A* **1092**:235-240
232. PETTIT, G.R.; NUMATA, A.; TAKEMURA, T.; ODE, R.; H., NARULA, A.S.; SCHMIDT, J.M.; CRAGG, G.M. & PASE, C.P. (1990) Antineoplastic Agents, 107. Isolation of Acteoside and Isoacteoside from *Castilleja linariaefolia*. *J. Nat. Prod.* **53**:456-458)
233. PIERETTI, S.; DI GIANNUARIO, A.; CAPASSO, A.; NICOLETTI, M. (1992) Pharmacological effects of phenylpropanoid glycosides from *Orobancha hederæ*. *Phytotherapy Research* **6**:89-93
234. PIOZZI, F.; VENTURELLA, P.; BELLINO, A. & MONDELLI, R. (1968) Diterpenes from *Sideritis sicula*. *Ucria. Tetrahedron* **24**:4073-4081
235. PLOUVIER, V. & FAVRE-BONVIN, J. (1971) Les iridoïdes et séco-iridoïdes: Répartition, structure, propriétés, biosynthèse *Phytochemistry* **10**:1697-1722
236. de QUESADA, T.G.; RODRÍGUEZ, B.; VALVERDE, S. & HUNECK, S. (1972) Six new diterpenes from *Sideritis leucantha* Cav. and *Sideritis linalifolia* Lam. *Tetrahedron Letters* **22**:2187-2190
237. RABANAL, R.M.; VALVERDE, S.; MARTIN-LOMAS, M.; RODRIGUEZ B. & CHARI V.M. (1982) Chrysoeriol 7-(2''-O-β-D-allopyranosyl)-β-D-glucopyranoside from *Sideritis grandiflora* *Phytochemistry* **21**:1830-1832
238. RANDHIR, R.; LIN, Y.T. & SHETTY K. (2004) Stimulation of phenolics, antioxidant and antimicrobial activities in dark germinated mung bean sprouts in response to peptide and phytochemical elicitors. *Process Biochemistry* **39**:637-646.
239. RANKE, A.; RIMPLER, H. & SCHNEIDER, D. (1987) Iridoid glycosides in the butterfly *Euphydryas cynthia* (Lepidoptera, Nymphalidae). *Phytochemistry* **26**:103-106
240. RAO, L.J.M.; KUMARI, G.N. K. & RAO, N.S.P. (1983) Two further acylated flavone glucosides from *Anisomeles Ovata* *Phytochemistry* **22**:1058-1060
241. RAVN, H.; NISHIBE, S.; SASAHARA, M. & XUEBO, L. (1990) Phenolic compounds from *Plantago asiatica*. *Phytochemistry* **29**:3627-3631
242. RAVN, H.; ANDARY, C.; KOVACS, G. & MOLGARD, P. (1989) *Biochem. Syst. Ecol.* **17**:175
243. REN, W.; QIAO, Z.; WANG, H.; ZHU, L. & ZHANG, L. (2003) Flavonoids: Promising anticancer agents. *Med. res. rev.* **23**:519-534
244. RIOS, J.L.; MANEZ, S.; PAYA, M. & ALCARAZ, M.J. (1992) Antioxidant activity of flavonoids from *Sideritis javalambrensis*. *Phytochemistry*. **31**:1947-1950.
245. ROBARDS, K & ANTOLOVICH, M. (1997) Analytical chemistry of fruit bioflavonoids: A review. *Analyst* **122**:11R-34R
246. RODRIGUEZ-LYON, M.L.; DIAZ- LANZA, A.M.; BERNABE, M. & VILLAESCUSA-CASTILLO, L. (2000) Flavone glycosides containing Three acetylated sugars from *Sideritis hyssopifolia*. *Magn. Res. Chem.* **38**:684-687
247. ROSE, D.P. & CONNOLLY, J.M. (1999) Omega-3 fatty acids as cancer chemopreventive agents. *Pharmacol Ther.* **83**:217-244

248. ROTH, L.M. & EISNER, T. (1962) Chemicals defences of Arthropods *Ann. Rev. Entomol.* **7**: 107-136
249. SAKUSHIMA, A.; COSKUN, M. & MAOKA, T. (1995) Hydroxybenzoic acids from *Boreava orientalis*. *Phytochemistry* **40**:257-261
250. ŞAHİN, F.P.; EZER, N. & ÇALIŞ, I. (2006) Terpenic and Phenolic Compounds from *Sideritis stricta* *Turk J. Chem.* **30**:495–504
251. ŞAHİN, F.P.; TASDEMİR, D.; RÜEDI, P.; EZER, N. & ÇALIŞ, I. (2004) Three acylated flavone glycosides from *Sideritis ozturkii* Aytac & Aksoy. *Phytochem.* **65**:2095-2099
252. SAKUSHIMA, A.; COSKUN, M. & MAOKA, T. (1995) Hydroxybenzoic acids from *Boreava orientalis*. *Phytochemistry* **40**:257-261.
253. SALEEM, A.; HUSHEEM, M.; HARKONEN, P. & PIHLAJA, K. (2002) Inhibition of cancer cell growth by crude extract and the phenolics of *Terminalia chebula* retz. fruit. *Journal of Ethnopharmacology* **81**:327-336.
254. SAMPAIO-SANTOS, M.I. & KAPLAN, M.C. (2001) Biosynthesis Significance of Iridoids in Chemosystematics *J. Braz. Chem. Soc.* **12**: 144-153
255. SANNOMIYA, M.; FONSECA, V.B.; da SILVA, M.A.; ROCHA, L.R.M.; dos SANTOS, L.C.; HIRUMA-LIMA, C.A.; BRITO, A.R.M.S. & VILEGAS, W. (2005) Flavonoids and antiulcerogenic activity from *Byrsonima crassa* leaves extracts. *J. Ethnopharm.* **97**:1-6.
256. SANNOMIYA, M.; RODRIGUES, C.M.; COELHO, R.G.; dos SANTOS, L.C.; HIRUMA-LIMA, C.A.; BRITO, A.R.M.S.; & VILEGAS, W. (2004) Application of preparative high-speed counter- current chromatography for the separation of flavonoids from the leaves of *Byrsonima crassa* Niedenzu (IK). *J. Chrom. A.* **1035**:47-51
257. SARACÖGLU, I.; VAREL, M.; ÇALIŞ İ. & DÖNMEZ A.A. (2003) Neolignan, Flavonoid, Phenylethanoid and Iridoid Glycosides from *Phlomis integrifolia* *Turk. J. Chem.* **27**:739- 747
258. SASAKI, H.; NISHIMURA, H.; MOROTA, T.; CHIN, M.; MITSUHASHI, H.; KOMATSU, Y.; MARUYAMA, H.; GUO-RUI T.; WEI, H. & YU-LANG, X. (1989) Immunosuppressive principles of *Rehmannia glutinosa* var. *hueichingensis*. *Planta Medica* **55**:458
259. SASAKI, H.; TAGUCHI, H.; ENDO, T. YOSIOKA, I.; HIGASHIYAMA K. & OTOMASU, H. (1978) The glycosides of *Martynia louisiana* Mill. A new phenylpropanoid glycoside, martynoside. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* **26**:2111–2121.
260. SATO, S. & KOBAYASHI, H. (1987) Yomeishu Seizo Co Ltd, Japan Kokai Tokkyo Koho, JP 6245526 [8745526] *Chem. Abstr.* **106**: 219625.
261. SATO, T.; KOZIMA, S.; KOBAYASHI, K. & KOBAYASHI, H.; (1985) Pharmacological studies on *Cistanchis Herba*. I. Effects of the constituents of *Cistanchis Herba* on sex and learning behavior in chronic stressed mice (1). *Yakugaku Zasshi* **105**:1131-1144
262. SCARPATI, M.L. & MONACHE, F.D. (1963) Isolamento dal *Verbascum sinuatum* di due nuovi glucosidi: il verbascoside e l'isoverbascoside. *Ann. Chem.* **53**:356–367.
263. SCHUNK, E. (1848) *Ann. Chem.* **66**:174-243
264. SHAHIDI, F. & NACZK, M. (2004) Phenolics in Food and Nutraceuticals. CRC Press. 17-63

265. SIDI, E. & GAUTARD, J. (1950) First results of treatment of psoriasis by undecylenic acid. *Paris Med.* **40**:219
266. SHOYAMA, Y.; MATSUMOTO, M. & NISHIOKA, I. (1987) Phenolic glycosides from diseased roots of *Rehmania glutinosa* var. *purpurea* *Phytochemistry*. **26**:983-986
267. von STOLL, A.; RENZ, J. & BRACK, A. (1950) Isdierung und Konstitution des Echinacosids, eines Glykosids aus den Wurzeln von *Echinacea angustifolia* D. C. *Helv. Chim. Acta* **33**:1877-1893
268. van der SLUIS, G.W. & LABADIE, P.R. (1978) *Pharmaceutisch Weekblad* **113**:21
- 268a. SCHMID, H. & KARRER, P. (1945) Über wasserlösliche Inhaltsstoffe von *Papaver somniferum* L. *Helvetica Chimica Acta* **28**:722-740
269. SOOBRAATTEE, M.A.; NEERGHEEN, V.S.; LUXIMON-RAMMA, A.; ARUOMA, O.I. & BAHORUN T. (2005) Phenolic as potential antioxidant therapeutic agents: Mechanisms and actions. *Mutation Research* **579**: 200-213
270. STICHER, O. (1977) Plant mono-, di and sesquiterpenoids with pharmacological or Therapeutical Activity. In: WAGNER, H. & WOLFF, P. (eds): *New Natural Products and plant drugs with pharmacological, biological or Therapeutical Activity*. Springer Verlag. pp. 137-176
271. STRID, A.; & TAN, K. (1991) *Mountain flora of Greece*. **2**:84-91
272. SWIATEK, L., LEHMANN D., CHAUDHURI R.K. and STICHER O. (1981) Occurrence of Melittoside in the seeds of *Plantago media*. *Phytochemistry* **20**: 2023-2024
273. SWIATEK, L. (1977) Phenolic acid and iridoid glucosides in some Polish medicinal *Plantago* species. *Herba Polonica* **23**:201-210
274. TASKOVA, R.; MITOVA, M.; EVSTATIEVA, L.; ANCHEV, M.; PEEV, D.; HANDJIEVA, N.; BANKOVA, V. & POPOV, S. (1997): Iridoids, flavonoids and terpenoids as taxonomic markers in Lamiaceae, Scrophulariaceae and Rubiaceae. *Bocconea* **5**:631-636.
275. TASDEMIR, D.; SCAPOZZA, L.; ZERBE, O.; LINDEN, A.; ÇALIS, I. & STICHER, O. (1999) Iridoid Glycosides of *Leonurus persicus* *J. Nat. Prod.* **62**:811-816
276. TATLI, I.I. & AKDEMIR, Z.S. (2004) Saponin, Iridoid, Phenylethanoid and Monoterpene Glycosides from *Verbascum pterocalycinum* var. *mutens*. *Turk. J. Chem.* **28**: 111-122
277. THEODOSSIAN, H. (1962). *Ph. Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **24**:221-223.
278. TIAN, G.; ZHANG, U.; ZHANG, T.; YANG, F. & ITO, Y. (2004) Separation of flavonoids from the leaves of *Vernonia anthelmintica* Willd by high-speed counter-current chromatography. *J. Chrom. A.* **1049**:219-222
279. TOMAS, F. & FERRERES, F. (1980) Two flavone glucosides from *Sideritis leucantha*. *Phytochemistry* **19**:2039-2040
280. TOMAS, F. FERRERES, F. & GUIRADO, A. (1979) 5,3',4'-trihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone from *Sideritis leucantha*. *Phytochemistry* **18**:185-186
281. TOMCZYK, M.; GUDEJ, J. & SOCHACKI, M. (2002) Flavonoids from *Ficaria verna* Huds. *Z. Naturforsch* **57**:440-444
282. TOPÇU, G.; GÖREN, A.; KILIÇ, T.; KEMAL, YILDIZ Y. & TÜMEN, G. (2002) Diterpenes from *Sideritis trojana*. *Nat. Prod. Lett.* **16**:33-37

283. TOPCU, G.; GOREN, A.C.; KILIC, T.; YILDIZ, Y.K.; & TUMEN, G. (2001) Diterpenes from *Sideritis argyrea*. *Fitoterapia*. **72**:1-4
284. TOPCU, G.; GÖREN A.C.; YILDIZ Y.K. & TÜMEN, G. (1999). Ent-kaurene diterpenes from *Sideritis athoa*. *Nat. Prod. Lett.* **14**:123–129
285. TOYAMA, (1922). *Chem. Umschau* **29**:237-245
286. TRIANTAPHYLLOU, K.; BLEKAS, G. & BOSKOU, D. (2001) Antioxidative properties of water extracts obtained from herbs of the species Lamiaceae *International Journal of Food Sciences and Nutrition* **52**:313-317
287. TSAKNIS, J.; & LALAS, S. (2005) Extraction and Identification of Natural Antioxidant from *Sideritis euboea* (Mountain Tea). *J. Agric. Food Chem.* **53**:6375-6381
288. TUNALIER, Z.; KOSAR, M.; OZTURK, N.; BASER, K.H.C.; DUMAN H. & N. KIRIMER (2004) Antioxidant Properties and Phenolic Composition of *Sideritis* Species Chemistry of Natural Compounds **40**:206-206
289. TURNER, R.; ETIENNE, N.; ALONSO, M.G.; de PASCUAL-TERESA, S.; MINIHAINE, A.M.; WEINBERG, P.D. RIMBACH G. (2005) Antioxidant and anti-atherogenic activities of olive oil phenolics. *Int J Vitam Nutr Res.* **75**:61-70
290. TUTIN, T.G.; HEYWOOD, V.H.; BURGEL, N.A.; VALENTINO, D.H.; WALTERS, S.M.; & WEBB, D.A. (1964) *Flora Europaea*, Cambridge at the University Press, 1
291. UESATO, S.; MIYAUCHI, M.; ITOH, H. & INOUE, H. (1986a) Biosynthesis of iridoid glucosides in *Galium mollugo*, *G. spurium* var. *echinospermon* and *Deutzia crenata*. Intermediacy of deoxyloganic acid, loganin and iridodial glucoside *Phytochemistry* **25**:2515-2521
292. UESATO, S.; UEDA, S.; KOBAYASHI, K.; MIYAUCHI, M.; ITOH, H. & INOUE, H. (1986b) Intermediacy of 8-epiiridodial in the biosynthesis of iridoid glucosides by *Gardenia jasminoides* cell cultures. *Phytochemistry* **25**:2309-2314
293. UESATO, S.; KANOMI, S.; IIDA, A.; INOUE, H. & ZENK, M. H. (1986c) Mechanism for iridane skeleton formation in the biosynthesis of secologanin and indole alkaloids in *Lonicera tatarica*, *Catharanthus roseus* and suspension cultures of *Rauwolfia serpentine* *Phytochemistry* **25**:839-842
294. UESATO, S.; UEDA, S.; KOBAYASHI, K.; MIYAUCHI, M. & INOUE, H. (1984) Biosynthetic pathway of iridoid glucosides in *Gardenia jasminoides* f. *grandiflora* cell suspension cultures after iridodial cation formation. *Tetrahedron Lett.* **25**:573-576
295. VALENZUELA, A.; GUERRA, R. VIDELA L.A. (1986) Antioxidant properties of the flavonoids silybin and (+)-cyanidanol-3: Comparison with butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *Planta Med.* **52**:438
296. VENTURELLA, P.; BELLINO, A. & MARINO, M.L. (1995) Three acylated flavone glycosides from *Sideritis syriaca*. *Phytochemistry* **38**:527-530
297. VENTURELLA, P.; BELLINO, A. & MARINO, M.L. (1983a) Ucriol, an epoxy-diterpene from *Sideritis syriaca*. *Phytochemistry* **22**:600-601

298. VENTURELLA, P.; BELLINO, A. & MARINO, M.L. (1983b) Siderone, a diterpene from *Sideritis syriaca* *Phytochemistry* **22**:2537-2538
299. VENTURELLA, P.; BELLINO, A. & MARINO, M.L. (1978) New diterpenes from *Sideritis sicula*. *Phytochemistry* **17**:811-812
300. VENTURELLA, P. & BELLINO, A. (1979) Isolation and partial synthesis of ent-18-acetoxykaur-16-ene-3 β ,7 α ,15 β -triol from *Sideritis scardica*. *Phytochemistry* **18**:1571-1572
301. VENTURELLA, P. & BELLINO, A. (1977a) Eubotriol and eubol, new diterpenes from *Sideritis euboea*. *Experientia* **33**:1270-1271
302. VENTURELLA, P. & BELLINO, A. (1977b) Diterpenes from some Greek *Sideritis species*. *Fitoterapia* **48**:3-4
303. VENTURELLA, P.; BELLINO, A. & PIOZZI, F. (1975) Diterpenes from *Sideritis theezans*. *Phytochemistry* **14**:1451-1452
304. VILLAR, A.; GASCO, M.A. & ALCARAZ, M.J. (1984) Anti-inflammatory and anti-ulcer properties of hypolaetin-8-glucoside, a novel plant flavonoid *J Pharm Pharmacol.* **36**:820-3
305. VILLAR, A.; ESPLUGUES, J. & ALCARAZ, M.J. (1982) Acute antiinflammatory activity of *Sideritis mugronensis* flavonoid. *Arch Farmacol Toxicol.* **8**:99-106.
306. VISIOLI, F.; BORSANI, L. & GALLI, C. (2000) Diet and prevention of coronary heart disease: the potential role of phytochemicals. *Cardiovascular Research* **47**:419-425
307. WACKER, A. & HILBIG, W. (1978) Virus-inhibition by *Echinacea purpurea*. *Planta Medica* **33**:89-102
308. WAGNER, H.; HARI, V.M. & SONNENBICHLER, J. (1976) ¹³C-NMR-Spektren natürlich vorkommender flavonoide. *Tetrahedron Lett.* **21**:1799-1976
309. WEN, A.; DELAQUIS, P.; STANICH, K. & TOIVONEN, P. (2003) Antilisterial activity of selected phenolic acids. *Food Microbiology* **20**:305-311.
310. WENYING, R.; ZHENHUA, Q.; HONGWEI, W., LEI, Z.; & LI, Z. (2003) Flavonoids: Promising Anticancer Agents Medicinal Research Reviews. **23**:519-534
311. WOLLENWEBER E. & DIETZ V.H. (1981) Occurrence and Distribution of free flavonoid aglycones in plants. A review. *Phytochemistry*, **20**:869-932
312. WONG, Y.F.I.; ZHENG-DAN, H.; HUANG, Y. & CHEN Z.Y. (2001) Antioxidative activities of phenylethanoid glycosides from *Ligustrum purpurascens*. *J. Agric. Food Chem.* **49**:3113-3119
313. WRONG, N.M. (1950) Undecylenic acid administered orally in the treatment of psoriasis. *Treat Serv Bull.* **5**:588-591
314. WU, Y.; WANG, F.; ZHENG, Q.; LU, L.; YAO, H.; ZHOU, C.; WU X. & ZHAO Y. (2006) Hepatoprotective effect of total flavonoids from *Laggera alata* against carbon tetrachloride-induced injury in primary cultured neonatal rat hepatocytes and in rats with hepatic damage. *Journal of Biomedical Science* **13**:569-578
315. XIE, H.; MORIKAWA, T.; MATSUDA, H.; NAKAMURA, S.; MURAOKA, O. & YOSHIKAWA, M. (2006) Monoterpene constituents from *Cistanche tubulosa* -- chemical structures of kankanosides A-E and kankanol—*Chem. Pharm. Bull.* **54**:669-675

316. YALÇIN, F.N.; ERSÖZ, T.; AKBAY, P.; ÇALIŞ, İ.; DÖNMEZ, A.A. & STICHER, O. (2003), Iridoid and Phenylpropanoid Glycosides from *Phlomis samia*, *P. monocephala* and *P. carica*. *Turk. J. Chem.* **27**:295-306
317. YAMAUCHI, K.; FUJIMOTO, N.; KUWANO, S.; INOUE, H.; INOUE, K. (1976) The mechanism of purgative action of geniposide, an iridoid of the fruit of *Gardenia*, in mice. *Planta Med.* **30**:39-47
318. YEOWELL, D.A. & SCHMID, H. (1964) On the biosynthesis of plumierides. *Experientia* **20**:250-252
319. YOSHIKAWA, M.; MURAKAMI, T.; SHIMADA, H.; YOSHIZUMI, S.; SAKA, M.; YAMAHARA, J. & MATSUDA, H. (1998) Medicinal foodstuffs. XIV.¹ On the bioactive constituents of Moroheiya. (2): New fatty acids, Corchorifatty Acids A, B, C, D, E, and F, from the leaves of *Corchorus olitorius* L. (Tiliaceae): Structures and Inhibitory Effect on NO Production in Mouse Peritoneal Macrophages. *Chem. Pharm. Bull* **46**:1008-1014
320. ZGORKA G. & GLOWNIAK K. (2001) Variation of free phenolic acids in medicinal plants belonging to the Lamiaceae family *J. Pharm. Biomed Anal.* **26**:79-87

3.9.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

321. ΑΓΓΕΛΗΣ, Α. (2006) Φυτοχημική ανάλυση του φυτού *Lotus edulis*. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Αθήνα
322. ΑΛΗΓΙΑΝΝΗΣ, Ν. (1997) Φυτοχημική μελέτη των υπεργείων τμημάτων του φυτού *Verbascum macrum* οικ. Scrophulariaceae. Διπλωματική εργασία (Master)
323. ΒΑΡΔΑΒΑΚΗΣ, Μ. (1993) *Συστηματική Βοτανική Τόμος Ι (Κρυπτόγαμα-Σπερματοφύτα)*, Αθήνα, σελ. 171-178.
324. ΒΕΡΥΚΟΚΙΔΟΥ –ΒΙΤΣΑΡΟΠΟΥΛΟΥ, Ε. (1993) Σημειώσεις Φαρμακογνωσίας Ι. Αθήνα.
325. ΔΙΑΠΟΥΛΗΣ, Χ. Α. (1949) Ελληνική Χλωρίς Τόμος Β' Αγγειόσπερμα Δικοτυλίδονα. Μέρος 2^ο Symptetae, Αθήνα,
326. ΕΦΕΝΤΑΚΗΣ, Μ. (2001) Φαρμακευτική Τεχνολογία των στερεών μορφών ΙΙ. Αθήνα. σελ. 93-99
327. ΘΕΟΔΟΣΙΟΣ, Φ. Π. (1962) Ανεύρεσις Φλαβονοειδών εις διάφορα είδη του γένους *Sideritis*. *Διδακτορική Διατριβή*, Αθήνα
328. ΚΑΒΒΑΔΑΣ, Δ. (1956) Εικονογραφημένον Βοτανικόν-Φυτολογικόν Λεξικόν, Αθήνα, Η' σελ. 3614-3618
329. ΚΑΛΠΟΥΤΖΑΚΗΣ, Ε. (1998) Φυτοχημική μελέτη των υπέργειων τμημάτων του φυτού *Verbascum spinosum* L. οικ. Scrophulariaceae. Διπλωματική εργασία (Master)
330. ΛΟΥΚΗΣ, Α. (2003) Χημεία Φυσικών προϊόντων Ι-Βιοσύνθεση. Αθήνα
331. ΣΚΕΥΟΣ, Φ. (1987) Γενική Φαρμακογνωσία. Αθήνα
332. ΣΤΕΦΑΝΑΚΗ-ΝΙΚΗΦΟΡΑΚΗ, Μ. (2000) *Συστηματική Βοτανική Τόμος Α' Αγγειόσπερμα*. Αθήνα σελ. 134-139
333. ΧΑΡΒΑΛΑ, Α. (1994) Αλκαλοειδή και μη μορφοποιημένες δρόγες. Αθήνα.

334. ΧΑΤΖΟΠΟΥΛΟΥ, Α.Κ. (1962) Ανατομική μελέτη ειδών του γένους *Sideritis*. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα
335. ΧΗΝΟΥ, Ι. (2002) Χημεία Φυσικών Προϊόντων ΙΙΙ. Φαινολικά παράγωγα. Αθήνα.

3.9.3 ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ ΤΟΥ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ

336. <http://www.büchi.com>
337. http://www.chromtech.net.au/fcpc_how-it-works.cfm
338. <http://plants.usda.gov/classification.html>
339. <http://www.ipni.org/index.html>
340. <http://www.european-patent-office.org/index.en.php> (Fatty alcohols and fatty acid esters useful for treatment of inflammation. European Patent Office WO 02/083122, PCT / IL02/00294)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΟΙΝΟΥ



Φωτογραφία 1. Φαρμακοποιός ο οποίος παρασκευάζει ένα μίγμα φαρμάκων και μελιού
σαν αντίδοτο δηλητηρίου (Theriac). Ξυλόπλυπτο *Ortus Sanitatis (Mainz 1491)*

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

4.1.1 ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ

Στο εισαγωγικό μέρος του Κεφαλαίου 1 παρουσιάστηκε η τέχνη της αμπελοκαλλιέργειας όπως ασκούνταν στα αρχαία χρόνια. Θα πρέπει να τονιστεί όμως ότι το κρασί, διαμέσου των αιώνων, εκτός από τη συμμετοχή του σε πολιτιστικές και θρησκευτικές δραστηριότητες είχε και θεραπευτικό ρόλο. Ένα από τα παλαιότερα καταγραμμένα ιατρικά έγγραφα ήταν μια πινακίδα που γράφτηκε από τους Σουμέριους στα 2.200 π.Χ. και η οποία υποδείκνυε το κρασί σαν μέσο θεραπείας.

Η αλκοόλη είναι μέσο προστασίας και ίασης για περισσότερο από 5.000 χρόνια. Είναι χαρακτηριστικό ότι προστάτεψε τις Ρωμαϊκές λεγεώνες από το μολυσμένο νερό κατά τη διάρκεια των ατέρμονων πολέμων τους, ενώ το κρασί λειτουργούσε ως φάρμακο σε διαφορετικούς πολιτισμούς, που σημειωτέον, δεν είχαν την ευχέρεια της σημερινής επικοινωνίας (6, 3).

Λίγο αργότερα στο Μεσαίωνα, το κρασί αποτέλεσε το πιο διαδεδομένο αντισηπτικό. Χρησιμοποιούνταν για να απολυμαίνει τραύματα, ήταν η καλύτερη θεραπεία για τη φαρυγγίτιδα και, όπου οι συνθήκες υγιεινής υστερούσαν, το προτιμούσαν έναντι του νερού.

Σήμερα, σύμφωνα με ειδικούς, το κρασί δε θα έπρεπε να αποτελεί το ποτό που πίνεται σε ειδικές περιστάσεις αλλά εκείνο που καταναλώνεται καθημερινά, σαν ποτό της υγείας, για να προσδίδει τέρψη στην υγιή, χωρίς ασθένειες ζωή μας.

4.2 ΟΙΝΟΣ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ

Τα φάρμακα στην αρχαιότητα αποτελούνταν από εκχυλίσματα φυτών ή ζώων. Ήταν συνήθως το προϊόν φυτικών ή ζωικών τμημάτων εμβαπτισμένων και διαβρεγμένων σε νερό (υδατικά εκχυλίσματα), ή σε νερό με αιθανόλη (βάμματα), ή βρασμένων με νερό (εγχύματα και αφεψήματα). Η εμπειρία έδειξε ότι και άλλα υγρά όπως η αλκοόλη (π.χ. το κρασί ή το μπράντι) και το ξύδι, έκαναν την εκχύλιση των ενεργών συστατικών, του φυτικού ή ζωικού τμήματος, πιο αποτελεσματική και είχαν επιπλέον συντηρητική δράση. Για την ευκολότερη λήψη τους από τους πάσχοντες οι φαρμακοποιοί της εποχής πρόσθεταν σ' αυτά γλυκές ουσίες (4, 5).

Από τις πρώτες χρήσεις του κρασιού στην ιστορία ήταν εκείνη ως διατροφικού παράγοντα λόγω της θρεπτικής του αξίας, διότι παρέχει στον οργανισμό θερμίδες, βιταμίνες και μέταλλα. Το κρασί στην Ευρώπη χρησιμοποιήθηκε στην ιατρική σαν εκχυλιστικό μέσο και επουλωτικός παράγοντας. Η ιατρική του εφαρμογή για πολλά χρόνια ήταν εμπειρική μέχρι τη στιγμή όπου χημικές αναλύσεις αποκάλυψαν τη φυσιολογική του δράση. Από άποψη φαρμακοδυναμικής τα σπουδαιότερα συστατικά του κρασιού είναι η αιθυλική αλκοόλη, οι αλδεΐδες, τα οργανικά οξέα, οι υδατάνθρακες και οι ανθοκυανίνες (στις οποίες έχουν αποδοθεί αντιβιοτικές ιδιότητες).

Επιβάλλεται όμως να αναφερθεί ότι αν και η φαρμακοδυναμική δράση ορισμένων από τα συστατικά του κρασιού είναι γνωστή, η συνολική δράση του κρασιού ξεπερνά τη δράση των μοναδικών αυτών συστατικών. Πρόκειται δηλαδή για μια συνεργιστική δράση συστατικών η οποία λαμβάνει χώρα μόνο μέσα στο ποτό που ονομάζεται κρασί (8).

Επιδημιολογικά ευρήματα έχουν δείξει ότι οι μετριοπαθείς πότες παρουσιάζουν μειωμένες καρδιαγγειακές ασθένειες και ζουν περισσότερο σε σχέση με όσους κάνουν κατάχρηση ή δεν πίνουν καθόλου (Γαλλικό Παράδοξο). Οι πολυφαινόλες που εμπεριέχονται στο κόκκινο κρασί παρεμποδίζουν την οξείδωση της LDL χοληστερόλης αποφεύγοντας τη δημιουργία αθηρωμάτωσης και την ανάπτυξη καρδιαγγειακών συμβαμάτων. Τα κόκκινα κρασιά περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες πολυφαινόλων συγκριτικά με τα λευκά, επειδή αυτές βρίσκονται στους φλοιούς, τα γίγαρτα και τους βόστρυχους των σταφυλιών που συμμετέχουν στη ζύμωση (ερυθρή οινοποίηση).

Επιπλέον, σύμφωνα με πρόσφατες δημοσιεύσεις, οι πολυφαινόλες που εμπεριέχονται στο κόκκινο κρασί, και ιδιαίτερα η trans-ρεσβερατρόλη, απορροφούνται πολύ καλά από τον ανθρώπινο οργανισμό και εμφανίζουν αντικαρκινογόνο δράση (9). Οι πολυφαινόλες δίνουν στυφάδα στο κρασί και γι αυτό σήμερα συχνά απομακρύνονται κατά ένα μέρος, οπότε το κρασί αποκτά πιο «στρογγυλή»

γεύση. Η βελτίωση αυτή γίνεται με κάποιο τίμημα, οπότε η ζωή του κρασιού ελαττώνεται, επειδή η μείωση των πολυφαινολών ελαττώνει την αντίστασή του στις οξειδώσεις, τόσο από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο όσο κι από μικροβιακές δράσεις.

Επιπρόσθετα σε όσα αναφέρθηκαν η μέτρια κατανάλωσή του κρασιού του διευκολύνει τη χώνευση, δίνει νευρική και πνευματική διέγερση και αυξάνει την έκκριση ούρων.

Μια διαφορετική άποψη εξάλλου, για τη σταθερότητα της πνευματικής κυρίως υγείας του ανθρώπου και την αντιμετώπιση της συμφορησης, δόθηκε από τη μελέτη που δημοσιεύτηκε από τους Pinder & Sandler (7). Σύμφωνα με αυτήν, η αλκοόλη και πιθανότατα το κρασί προστατεύει από την ανάπτυξη της γεροντικής άνοιας, ενώ υπάρχει και μια μη γραμμική σχέση μεταξύ της κατανάλωσης κρασιού και της μείωσης της ισχαιμικής συμφορησης. Ακόμη όμως οι ερευνητές δεν είναι σε θέση να αποφανθούν εάν αυτό οφείλεται στο κρασί ή στην αιθανόλη που περιέχει.

Τέλος, ένα πεδίο στο οποίο το κρασί θα μπορούσε να αξιοποιηθεί με σοφία, χάρη στη θεμελιώδη επίδρασή που έχει στην αύξηση της ευφορίας και της ευεξίας, είναι η γηριατρική (8).

Είτε θεωρείται ως τρόφιμο, είτε ως θεραπευτικό μέσο, η 4.000 ετών ιστορία του οίνου επιδεικνύει περίτρανα αυτό που δήλωσε ο Luis Pasteur:

Αποτελεί το καλύτερο για την υγεία από τα πόσιμα υγρά του διαιτολογίου μας.

4.3. ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΙ - ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΟΙ -ΙΑΤΡΙΚΟΙ ΟΙΝΟΙ (*Vina Medicata*)

4.3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Αναμφίβολα το κρασί δεν αποτελεί μόνο ένα ποτό που περιέχει αλκοόλη. Εκπληρώνει τις ψυχολογικές και φυσιολογικές ανάγκες του ανθρώπου και είναι πηγή εμπνεύσεως και αυθυπερβάσεως, μέσο αναψυχής και επικοινωνίας. Το μυστηριώδες και πολύτιμο γέννημα της αμπέλου αποτελεί ένα αδήριτο και συνάμα ισχυρό θεραπευτικό μέσο που χρησιμοποιείται από νωρίς στη φαρμακευτική πράξη, αυτούσιο ή σε ποικίλα γαληνικά σκευάσματα.

Ο Ιπποκράτης ήταν ο πρώτος γιατρός που αναγνώρισε αυτήν την πραγματικότητα. Συνιστούσε σε όσους υπέφεραν από πυρετούς *υδαρείς* και *υδαρέστερους* οίνους, δηλαδή αραιωμένους με λιγότερο ή περισσότερο νερό. Λέγεται ότι οι *αρχαίοι* δεν πρόσθεταν μόνο στο κρασί νερό, για να μην μεθάνε, αλλά και στο νερό κρασί για να το καταστήσουν πόσιμο.

Πρωτεύουσα θέση ανάμεσα στα φαρμακευτικά σκευάσματα κατέχουν ανέκαθεν οι *ιατρικοί οίνοι*, συχνά αιωρούμενοι στα όρια ευφραντικής και ιαματικής δράσης.

Τα οινώδη εκχυλίσματα αρωματικών φυτών, γνωστά στην αιγυπτιακή και μεσοποταμική θεραπευτική, μαρτυρούνται έμμεσα στους Μυκηναϊκούς και Μινωικούς χρόνους και έχουν διττό ρόλο, καρυκεύσεως και θεραπείας. Καταγραφές στην Κνωσό, την Πύλο και τις Μυκήνες σε *γραμμακή β'* επιβεβαιώνουν την παρουσία οίνου στις «*μυρεψικές*» διεργασίες.

Συνοψίζοντας την εμπειρία αιώνων, τα ιπποκρατικά κείμενα καταγράφουν πάρα πολλά *πόματα* στα οποία ο οίνος δρα συνεργιστικά με τα υπόλοιπα συστατικά και είναι δυναμωτικός και κατευναστικός, αντισηπτικός και εξισορροπητικός. Πρόκειται για εμβρέγματα ή διαλύματα ποικίλων δρογών σε *λευκούς, κίτρινους ή μέλανους, αωστηρούς, γλυκούς ή ευωδιαστούς (εύωδες) οίνους*, η κατανάλωση των οποίων γίνεται με άδειο στομάχι και συνήθως μετά από τη θέρμανσή τους.

Την παράδοση των κλασικών και ελληνιστικών χρόνων συγκεφαλαιώνει ο σοφός Διοσκορίδης, ο οποίος και καταγράφει τεράστια ποικιλία ιατρικών οίνων ανάμεσά στους οποίους είναι οι εξής:

*Αβροτονίτης, ανήθινος, απίτης, αμινθίτης, αρωματίτης, ασαρίτης, γλυκυρριζίτης, γλυκωνίτης, δάφνινος ή πιτύνιος ή ελάτινος, δαυκίτης, δικταμίνης, ελελισφακίτης, ελλεβορίτης, θαλασσίτης, θυμίτης, θυμβρίτης, θυμελαίτης, καλαμινθίτης, κέδρινος, κεδρίτης, κονυζίτης, κυδωνίτης, κυπαρίσσινος, μαραθίτης, μωρσινίτης, μωρτίτης, νεκταρίτης, της αγρίας νάρδου, οινάνθινος, οριγανίτης, πανακίτης, πετροσελινίτης, πισσίτης, ρητινίτης, ροδίτης, ροίτης, σελινίτης, σκαμμωνίτης, οίνος της σκίλλης, στοιχαδίτης, σχίνινος, , στροβιλίτης, τραγοριγανίτης, τροχίτης, υσσωπίτης, χαμαιδρυίτης, χαμαιλέτης, **χαμαιπυτύνιος**, καθώς και περισσότερο εξωτικοί:*

Αλίτης, μαλαβαθρίτης, μανδραγορίτης, σμυρνίτης, φοινικίτης

Σε ανάλογα πλαίσια ο Γαληνός είχε παραθέσει οινώδη σκευάσματα θεραπευτικής υφής ως *λιθοτριπτικά*.

Στους χρόνους που ακολουθούν αρχίζει και η συνταγογραφία. Ο Αλέξανδρος Τραλιανός αναφέρεται σε οίνο:

Ανισάτον, αμινθάτον, κιτράτον, μαστιχάτον, ροσάτον, μήλινον, σχίνινον, μωρτίτην, σπαθίτην

ενώ στα χρόνια ακμής του ο Συμεών ο Σηθ χρησιμοποιεί νεοεισαχθείσες ανατολικές δρόγες όπως το *κιννάμωμον* σε οινώδη σκευάσματα.

Αξιοπρόσεκτες συνθέσεις των κλασικών πραγματειών και της καθημερινής ιαματικής πρακτικής αποτελούν τα *ιατροσόφια* της Τουρκοκρατίας. Η συνταγολογία εμπλουτίζεται με

μα σειρά νέους οίνους αλλά δεν παύουν να μνημονεύονται και οι παλιότεροι (...σπόρος γογγυλιού τριμμένος σε κρασί ή αριστολόγια ή φλισκούνι να αφεθούν μέσα σε κρασί...).

Με το πέρασμα των χρόνων όμως οι αντιλήψεις τείνουν να νεωτεριστούν. Τα *λήμματα* περιορίζονται καθώς *πνεύματα* και *βαφές*, με βάση την αλκοόλη ή τη ρακή, υποκαθιστούν τα οινόδη σκευάσματα του παρελθόντος. Έτσι, ο Διονύσιος ο Πύρρος, αρχιμανδρίτης του Οικουμενικού θρόνου και διδάκτωρ του Πανεπιστημίου της Παβίας, στη Φαρμακοποιία Γενική του 1818, αναφέρεται μόνο στον *σιδηρίτην* και *αντιμονίτην* οίνο. Αργότερα, στο νεώτερο *Εγκόλπιον των Γιατρών* του 1831 σημειώνονται επιπλέον ο *λευκός* (δυναμωτικός και αρωματικός), ο *αρωματικός*, ο *διουρητικός* και *αντιπυρετικός*, ο *απλός διουρητικός*, ο *αντισκορπουτικός* και ο *καθαρτικός*. Τέλος, στη Φαρμακοποιία Γενική του Σοφού Αντωνίου Καμπανά, του 1857, καταγράφονται ο *σιδηρίτης*, ο *της κίνας*, ο *αλοητικός*, ο *αντισκορπουτικός* και ο *προφυλακτικός* και *αρωματικός*.

Η επανέκδοση του 1868 θα προσθέσει σε παράρτημα τον οίνο *κίνας σύνθετον*.

Το έτος 1838 εκδίδεται η Ελληνική Φαρμακοποιία Ι. Σ' αυτό το πρώτο επίσημο εγχειρίδιο αναφοράς του ιατροφαρμακευτικού κόσμου σημειώνονται:

ο κολχικίτης, ο σιδηρίτης και ο στιμμίτης. Οι φέροντες οίνοι είναι *λευκός νάξιος, μέλας σύριος, λεπτομερής θηραίος*, ενώ σε δεύτερη φάση *σάμιος* και *θηραίος της νυκτός*.

Οι ακαδημαϊκές μονογραφίες του αιώνα που τελειώνει εισάγουν οίνο *ιπεκακουάνης*, *πεψίνης* και *καφουρούχον* ενώ επανέρχονται στον αρχαίο *αμινθίτην*. Σαν φορείς χρησιμοποιούνται ελληνικοί ξηροί οίνοι (Αττικής, Πατρών, ρομπόλα Κεφαλληνίας, της νυκτός Θήρας) ή λιαστοί και βραστοί (Πάρου, Μονεμβασίας, Κρήτης), **μοσχάτοι** Κεφαλληνίας και **Σάμιου**, βίνο σάντο Θήρας, κουμανταρία Κύπρου, **Μαυροδάφνη Πατρών**) καθώς και οι ανάλογοι ισπανικοί, ιταλικοί και γαλλικοί.

Η Στρατιωτική Φαρμακογραφία του μεγάλου πολέμου καταγράφει ιατρικούς οίνους: *γεντιανής, δακτυλίτιδος, ιωδοδεσμικόν, κινναμώμου σύνθετον, κίνας* και *κίνας σιδηρούχον, κόλας, σακχαρούχον* και *σωσικρεατούχον*.

Λίγα χρόνια αργότερα, η Ελληνική Φαρμακοποιία ΙΙ του 1924 αναφέρει τους οίνους *κίνας, κόκας, κόλας* και *κολχικού* και προσδιορίζει ότι παρασκευάζονται είτε από τη διάλυση σε οίνο διαλυτών ουσιών των δρογών, μέσω ψυχρής κατεργασίας και σπάνια μέσω εξίκμασης, είτε από τη διάλυση σε οίνο ενός ή περισσοτέρων φαρμάκων. Συνήθως, εικοσιτετράωρη παραμονή σε αραιή αλκοόλη προηγείται της διαβροχής των συστατικών σε **μοσχάτο, μαυροδάφνη**, γλυκό Μονεμβασίας, βισάντο Θήρας ή ανθόσμιο Σάμιου.

Στη δεκαετία του '30 η τρέχουσα Συνταγογραφία σημειώνει οίνους:

δακτυλίτιδος, ελελιφάσκου, εμετικής τρυγός, καφουράς, κίνας, κόλας, κόκας, κουασίας, κολόμβου, κολχικού και κρομμύων.

Ένα από τα συγγράμματα με τίτλο Φαρμακοποιία- Φαρμακοτεχνία του καθηγητού Ε. Εμμανουήλ που εκδόθηκε το 1931, ορίζει τους ιατρικούς οίνους ή οινόλυτα, ως «κατεργάσματα εξ' οίνων μεθ' ενός ή πλειόνων φαρμάκων».

Το 1976 η επίσημη Γαλλική Φαρμακοποιία (ΙΧ' έκδοση), ορίζει τους ιατρικούς οίνους, ως «τα υγρά, διαυγή παρασκευάσματα, που προορίζονται, για από του στόματος χορήγηση και λαμβάνονται είτε δι' αναμείξεως, είτε δι' απλής ή εκχυλισματικής διαλύσεως των δραστικών συστατικών εντός των προς τον σκοπό αυτόν επιλεγμένων οίνων».

Κατά παρεμφερή τρόπο ορίζονται από τις διάφορες επίσημες φαρμακοποιίες οι ιατρικοί οίνοι με ελάχιστες διαφορές ως προς τη λεπτομέρεια της περιγραφής. Από τον τρόπο που ορίζονται, ο απλός αναγνώστης αντιλαμβάνεται, ότι πρόκειται για υγρά φαρμακευτικά παρασκευάσματα, που περιέχουν τις δραστικές ουσίες διαλυμένες σε οίνους, όπως ακριβώς συμβαίνει με άλλες υγρές φαρμακοτεχνικές μορφές, στις οποίες χρησιμοποιούνται διαφορετικοί διαλύτες. Πράγματι, το τελικό προϊόν διαφέρει, όπως θα δούμε παρακάτω, από τη λεπτομέρεια παρασκευής, όπου το κρασί δεν συμμετέχει μόνο ως διαλύτης-φορέας των δραστικών συστατικών, κατά συνέπεια δεν είναι απλά το αδρανές μέσον μεταφοράς τους, μέχρι τον τελικό στόχο μιας θεραπείας.

Η τεχνική της παρασκευής τους στηρίζεται κύρια, στην επιλογή του κατάλληλου οίνου, που πρέπει να είναι συμβατός ως προς τις προς επεξεργασία πρώτες ύλες. Οι πρώτες ύλες πρέπει να πληρούν τις προδιαγραφές της ποιότητας, που προβλέπει η επίσημη φαρμακοποιία, στην οποία αναγράφεται το παρασκεύασμα.

Η φαρμακοτεχνική διαδικασία της παρασκευής είναι η *δια της εμβροχής εκχύλιση*, όπου το κρασί ως μέσον εκχύλισης, εφαρμόζεται *επί των υπολοίπων υλών, εν ψυχρώ ή εν θερμώ κατά τις απαιτούμενες συνθήκες εμβροχής.*

Το κρασί επιλογής, μπορεί να είναι ξηρό λευκό ή κόκκινο, πού συνήθως είναι μέτριου αλκοολικού βαθμού (10-12,5 % vol) ή γλυκό λευκό ή κόκκινο, πού είναι μεγαλύτερου αλκοολικού βαθμού (12-16% vol). Συνήθως συνιστώνται *άσπρα κρασιά* με υψηλό αλκοολικό βαθμό, που μπορεί να κυμανθεί γύρω στους 15-16 % vol.

Δόκιμη κατά την Ελληνική Φαρμακοποιία ΙΙ είναι η χρησιμοποίηση των *γλυκών λευκών και κόκκινων κρασιών* των επικαλούμενων και *λιαστών, βραστών, επιδόρπιων ή συμπυκνωμένων*. Κόκκινα κρασιά προτείνονται όταν οι χρησιμοποιούμενες δρόγες

περιέχουν τανίνες. Οι δρόγες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε νεαρά κρασιά, ακόμη και όταν η ζύμωση βρίσκεται σε εξέλιξη, όπως και σε παλαιωμένα (13).

Οι ιατρικοί οίνοι συνιστούν πάγιο στοιχείο της ελληνικής θεραπευτικής. Οι ισχυρές και εκλεκτικές διαλυτικές ικανότητες του οίνου σε συνδυασμό με τη συμβατότητα και την ίδια του τονωτική ή ευρύτερα ιαματική του δράση, επιπλέον το «εύληπτο» και η απλότητα στην παρασκευή τους, καθιστούν τα οινώδη αυτά σκευάσματα μια από τις πλέον διαδεδομένες γαληνικές μορφές της ιαματικής πράξης. Η κυρίως φαρμακοποιητική βρίσκεται σήμερα σε πολυπλοκότερους χώρους, ωστόσο η αντιμετώπιση κάποιων ελασσόνων προβλημάτων έχει πολλά να ωφεληθεί από την αναβίωση των *πομάτων* αυτών, των κατοχυρωμένων και καταξιωμένων στην παράδοση και συμβατών με τη σύγχρονη επιστημονική γνώση (11, 12, 3).

4.3.2 ΙΑΤΡΙΚΟΙ ΟΙΝΟΙ ΑΠΟ ΦΥΤΑ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ *Sideritis*

Σύμφωνα με αναφορές του Διοσκορίδη από το *Περί Ιατρικής Ύλης* (De materia medica) από τα φυτά του γένους *Sideritis* παράγεται ιατρικός οίνος. Δεν αναφερόμαστε βέβαια στο *σιδηρίτην* οίνο αλλά στο *χαμαιπιτύνο* οίνο.

Σύμφωνα με το πρωτότυπο κείμενο (3):

χαμελαίτης. ἐπειδὰν ἀνθῆ ὁ θάμνος, μετὰ τῶν φύλλων κόψας καὶ σήσας βάλε ἰβ εἰς γλεύκος χοῦν, καὶ μετὰ μῆνας δύο μετάγγιζε. ποιεῖ δὲ ὑδεριῶσιν, ἥπατικοῖς, κεκοπωμένοις καὶ ταῖς ἐκ τοκετοῦ δυσκαθάρτοις.

χαμαιπιτύνος ὁμοίως σκευάζεται καὶ πρὸς τὰ αὐτὰ ἀρμόζει, διουρητικὸς ὄν.

Χαμαίπιτυς καλεῖται η Σιδηρίτιδα της Εύβοιας (*Sideritis euboica*) την οποία στον Πόντο αποκαλούν *ολόκυρον*. Ο Διοσκορίδης τη χαρακτηρίζει πῶα ἔρπουσα, υπόκυρτη, με πυκνά φύλλα γύρω από τους βλαστούς και με οσμή κουκουναριού. Τα άνθη της είναι λεπτά, *μήλινα* και η ρίζα της είναι σαν *κιχόριον*.

Όταν τα φύλλα της Σιδηρίτιδας πίνονται μαζί με οίνο για 7 ημέρες θεραπεύουν τον ίκτερο, ενώ πίνοντάς τα για 40 ημέρες μαζί με υδρομέλι θεραπεύουν παθήσεις του ισχίου. Ο οίνος αυτός δίνεται σε νεφρικούς, σε ασθενείς με

προβλήματα δυσουρίας αλλά συνιστάται ακόμη και σε όσους πάσχουν από κολικούς των εντέρων ή συστροφή εντοσθίων.

Όταν η *χαμαίπιτυς* τρίβεται μαζί με σύκα και *λειαίνεται* μπορεί να δοθεί σαν φάρμακο για τις παθήσεις της κοιλίας.

Η *χαμαίπιτυς* χορηγείται μαζί με μέλι και θεραπεύει τους πόνους μετά τη γέννα, ενώ υπό μορφή καταπλάσματος με μέλι καταπραΰνει τη σκλήρυνση των μαστών, συγκολλά τραύματα και ανακουφίζει από τον έρπητα.

Σύμφωνα πάντα με το Διοσκορίδη υπάρχουν δύο ακόμη *χαμαιπίτυες*. Η μία προσομοιάζει πολύ στη *χαμαίπιτυ* της Εύβοιας και έχει άνθη και σπέρματα μελανά και οσμή όπως αυτή του κουκουναριού. Η άλλη, η οποία καλείται *άρρηνη*, και είναι ένα βότανο με λεπτά φυλλάκια, λευκά και τριχωτά, έχει εξίσου σπερμάτια στις μασχάλες των φύλλων, μήλινα άνθη μικρότερα από αυτήν της Εύβοιας. Σημαντική είναι η παρατήρηση του Διοσκορίδη ότι και οι δύο *χαμαιπίτυες* έχουν αντίστοιχες ιδιότητες, *δύναμην*, με την πρώτη που αναφέρθηκε.

Στο πρωτότυπο αρχαίο κείμενο (3) αναφέρονται τα εξής:

σιδηρίτις· οί δὲ Ἑράκλειον, προφήται γόνος σκορπίου, οί δὲ αἶμα Τιτάνου, οί δὲ οὐρὰ σκορπίου, Πυθαγόρας πάμμορον, Ἄνδρέας ξανθοφαναία, Ὀσθάνης βούφθαλμον, Αἰγύπτιοι σενωδιονώρ, Ῥωμαῖοι οὐερτούμνουμ, οί δὲ μουλγήθρουμ, οί δὲ σωλάστρουμ, οί δὲ ἴντουβουμ σιλβάτικουμ, Ἄφροι οὐδοδοννίν.

σιδηρίτις, οί δὲ Ἑρακλείαν· πόα ἐστὶ φύλλα ἔχουσα ὅμοια πρασίῳ, ἐπιμηκέστερα δὲ πρὸς τὰ τοῦ ἐλελίσφακου ἢ δρυός, μικρότερα μέντοι καὶ τραχέα. καυλοὺς δὲ ἀνίησι τετραγώνους, σπιθαμιαίους ἢ καὶ μείζονας, οὐκ ἀηδεῖς ἐν τῇ γεύσει καὶ ποσῶς ὑποστύφοντας, ἐφ' οἷς ἐκ διαστημάτων σφόνδυλοι περιφερεῖς ὥσπερ πρασίου*, καὶ ἐν αὐτοῖς σπέρμα μέλαν· φύεται ἐν ὑποπέτροις χωρίοις.

δύναμιν δὲ ἔχει τὰ φύλλα καταπλασσόμενα τραυμάτων κολλητικὴν καὶ ἀφλέγμαντον.

χαμαίπιτυς, ἦν ἔνιοι ἐν Πόντῳ ὀλόκυρον καλοῦσιν, ἐν δὲ Εὐβοίᾳ σιδηρίτιν, Ἰαθῆνησι δὲ ἰωνιάν. πόα ἔρπουσα ἐπὶ γῆς, ὑπόκυρτος· φύλλα δὲ ἔχει ὅμοια ἀειζῶφ <τῶ> μικρῶ, λεπτότερα δὲ καὶ λιπαρότερα καὶ δασέα, πυκνὰ περὶ τοὺς κλάδους, ὀσμὴν ἔχοντα πίτυος, ἄνθη δὲ λεπτά, μήλινα, ῥίζαν δὲ ὡς κιχώριον.

ταύτης τὰ φύλλα πινόμενα μετ' οἴνου ἐπὶ ἡμέρας ἑπτὰ ἴκτερον θεραπεύει, ἐπὶ δὲ ἡμέρας τεσσαράκοντα ἰσχιάδα ἰᾶται μεθ' ὑδρομέλιτος πινόμενα.

δίδοται δὲ καὶ ἥπατικοῖς καὶ δυσουροῦσι καὶ νεφριτικοῖς, ἰδίως ἀρμόζοντα καὶ στροφουμένοις. χρῶνται δὲ αὐτῇ καὶ οἱ ἐν Ἡρακλείᾳ τῇ Ποντικῇ ὡς ἀντιδότῳ, καὶ πρὸς ἀκόνιτον ποτίζοντες τὸ ἀφέψημα· καὶ καταπλάσσεται δὲ πρὸς τὰ προειρημένα μετὰ ἀλφίτων δεδευμένων τῶ ἀφεψημάτι τῆς πόας.

λεανθεῖσα δὲ σὺν σύκοις καὶ ἀντὶ καταποτίου διδομένη μαλάσσει κοιλίαν, μετὰ λεπίδος δὲ καὶ ῥητίνης ἀναλημφθεῖσα καθαίρει. ἄγει δὲ καὶ τὰ ἀπὸ ὑστέρας προσθεθεῖσα σὺν μέλιτι, διαφορεῖ καὶ σκληρίας μαστῶν καὶ τραύματα κολλᾶ καὶ ἔρπητας ἐπέχει μετὰ μέλιτος καταπλασσομένη.

ἔστι δὲ καὶ ἑτέρα χαμαίπιτυς, κλάδους ἔχουσα πηχυαίους, ἀγκυροειδεῖς, λεπτοκάρφους, κόμην δὲ ἐοικυῖαν τῇ πρὸ αὐτῆς καὶ ἄνθος, σπέρμα δὲ μέλαν· ὄζει δὲ καὶ αὕτη πίτυος.

καὶ τρίτη τίς ἐστίν ἄρρην καλουμένη· ἔστι δὲ βοτάνιον ἔχον φυλλάρια λεπτά, λευκά, δασέα, καυλὸν δὲ τραχύν, λευκόν, ἀνθύλλια μήλινα, σπερμάτια δὲ παρὰ τὰς μασχάλας· ὄζει δὲ καὶ τοῦτο πίτυος.

δύναμιν δὲ ἔχουσι καὶ αὐταὶ ὁμοίαν τῇ προειρημένῃ, οὐ μὴν οὕτως πρακτικὴν.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.4.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΤΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΦΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Ο κεντρικός στόχος του πειράματος ήταν η παραγωγή ενός βιολειτουργικού οίνου, εγχύματος οίνου δηλαδή, που περιέχει φυτικό τμήμα τσαγιού του βουνού (τεμαχισμένες ταξιανθίες), με σκοπό να προσομοιάσουμε τον *χαμαιποτύνο* ιατρικό οίνο του παρελθόντος. Με βάση βιβλιογραφικές αναφορές (11, 12, 3) επιλέχθηκαν ως εκχυλιστικό σώμα οι οίνοι Μοσχάτο Σάμου και Μαυροδάφνη Πατρών.

Τα πλεονεκτήματα των συγκεκριμένων οίνων είναι τα ακόλουθα:

- √ ανήκουν στους οίνους που αποτέλεσαν εκχυλιστικό σώμα για την παρασκευή ιατρικού οίνου στο παρελθόν
- √ είναι αμφοτεροί πλούσιοι σε σάκχαρα, έχουν δηλαδή γλυκιά γεύση κι επομένως είναι ιδιαίτερα εύγευστοι
- √ έχουν μεγαλύτερη ποσότητα αλκοόλης σε σχέση με τα συνηθισμένα επιτραπέζια κρασιά (η αλκοόλη που περιέχουν είναι 15 vol) γεγονός που επιτρέπει την αποτελεσματικότερη εκχύλιση ενεργών συστατικών από τη χρησιμοποιούμενη *δρόγη*
- √ λόγω της χαμηλής τιμής τους είναι προσιτοί στο καταναλωτικό κοινό
- √ είναι ευρέως αποδεκτοί από το ελληνικό καταναλωτικό κοινό, ενώ αποτελούν πόλο έλξης των τουριστών, λόγω της ιδιαιτερότητας της γεύσης τους
- √ Αμφοτεροί είναι οίνοι Ο.Π.Α.Π

Αντικείμενο της εκχύλισης, κατά την παραγωγή του βιολειτουργικού οίνου, είναι το φυτό *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*, η συλλογή του οποίου έγινε στον Πάρνωνα, στην Ανατολική Πλαγιά Γαϊτανόραχης, τον Ιούλιο 2004. Τα πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου φυτικού υλικού αναπτύχθηκαν στην εισαγωγή του Κεφαλαίου 3. Για το φυτό αυτό θα πρέπει να επισημανθούν τα παρακάτω:

- √ Ανήκει στα ενδημικά φυτά της ελληνικής χλωρίδας
- √ Το γένος *Sideritis* περιλαμβάνει φυτά με εξαιρετικό φαρμακολογικό ενδιαφέρον, λόγω της αντιοξειδωτικής και αντιμικροβιακής τους δράσης
- √ Υπάρχει μια ένθερμος τάση της αγοράς για τις φυτικές τροφές και τις αντιοξειδωτικές ουσίες, μια αποστροφή προς τα χημικά σκευάσματα και μια ροπή προς τα φάρμακα που δίνει η φύση

- √ Οι θεραπευτικές του ιδιότητες είναι γνωστές από την αρχαιότητα και περιλαμβάνουν από το κοινό κρυολόγημα και τις παθήσεις του αναπνευστικού έως τα καταπλάσματα επί των πληγών και την καταπραϊντική δράση του
- √ Όπως είδαμε από τη λαϊκή θεραπευτική το *τσάι του βουνού* συνοδεύει τη ζωή όλων των Ελλήνων (γηραιότερων και νεώτερων), έναντι διαφόρων προβλημάτων υγείας (με κυριότερο όμως το κοινό κρυολόγημα). Η κατανάλωσή του από το μέσο έλληνα, ιδιαίτερα κατά τους χειμερινούς μήνες είναι σημαντική (αρκετοί είναι εκείνοι που αναλώνουν 1-2 φλιτζάνια ημερησίως). Επομένως, η επιλογή ενός ενδημικού ελληνικού είδους σε συνδυασμό με τους χαρακτηριστικούς Επιδόρπιους- γλυκείς οίνους για την παραγωγή βιολειτουργικού οίνου πιθανολογείται ότι θα έχει απήχηση στο ελληνικό κοινό
- √ Τα λεπτά και φίνα αρώματα των ταξιανθιών του φυτού συνδυάζονται άριστα με το φρουτώδη χαρακτήρα και τις οσμές μπαχαρικών και κανέλλας των 2 γλυκών επιδόρπιων οίνων που επιλέχθηκαν, χωρίς να υπερκαλύπτουν οι μεν τις δε, οδηγώντας σε ένα μωσαϊκό οσμών όπου είναι ευδιάκριτα τόσο η ποικιλία του εκχυλιστικού μέσου, όσο και ο χαρακτήρας της *δρόγης*, ικανοποιώντας έτσι τις προαπαιτήσεις της συμβατότητας μεταξύ πρώτης ύλης και κατάλληλου οίνου
- √ Πρόκειται για ένα φυτό της ελληνικής χλωρίδας ευπρόσιτο στον καταναλωτή με χαμηλό κόστος

4.4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΟΙΝΟΥ

4.4.2.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Μετά την επιλογή του εκχυλιστικού μέσου και της πρώτης ύλης, θα πρέπει να αποσαφηνιστούν:

- Οι αναλογίες *δρόγης* και οίνου
- η ακριβής μέθοδος παραγωγής του βιολειτουργικού οίνου σε πιλοτική κλίμακα
- η γευστιγνωστική αξιολόγηση του παραγόμενου οίνου και η πιθανή διαφοροποίηση των χαρακτηριστικών του με την παλαίωση
- η μέθοδος παραγωγής βιολειτουργικού οίνου σε μεγαλύτερη κλίμακα με στόχο την ανάλυση των ποιοτικών συστατικών, έτσι ώστε αυτά να είναι συγκρίσιμα με τους ελληνικούς οίνους που έχουν ήδη μελετηθεί

Η διαδικασία με την οποία παρασκευάζεται το τσάι του βουνού στην Ελλάδα είναι πάντοτε η ίδια και περιλαμβάνει το βρασμό των ταξιανθιών για 3-10 λεπτά. Ακολουθεί η διήθηση του διαλύματος και η προσθήκη ή όχι μικρής ποσότητας γλυκαντικής ουσίας (μέλι, ζάχαρη κ.α.).

Όμως η ακριβής δοσολογία, για την αντιστοιχία μάζας ταξιανθιών και όγκου νερού κυμαίνεται ανάλογα με τις γευστικές προτιμήσεις, ελαφρύ ή δυνατό στη γεύση. Στη συγκεκριμένη μελέτη επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ποσότητα ταξιανθίας τσαγιού του βουνού ίση με εκείνη που εσωκλείεται στα ατομικά φακελάκια του έτοιμου τσαγιού τύπου Κεϋλάνης, ενώ ως όγκος νερού χρησιμοποιήθηκε αυτός που αντιστοιχεί σε ένα φλιτζάνι, δηλαδή 250-300 mL.

Κάθε ατομικό φακελάκι τσαγιού τύπου Κεϋλάνης περιέχει 2,5 g τσαγιού το οποίο συνήθως εμβαπτίζεται σε ένα φλιτζάνι με καυτό ή θερμό νερό όγκου 250-300 mL. Παρά το γεγονός ότι η διαδικασία αυτή, η *έγχυση*, πρακτικά διαφέρει από το *αφέψημα*, στο οποίο φυτικός ιστός και νερό υποβάλλονται σε βρασμό από κοινού, επιλέχθηκε για να υπάρχει σαν σημείο αναφοράς η δυναμική ποσότητα τσαγιού που θα εκχυλιστεί στα 250-300 mL εκχυλιστικού σώματος (μέσου).

Στο πείραμα θεωρήθηκε ότι κάθε φλιτζάνι τσαγιού του βουνού παρασκευάζεται με 2,5 g ταξιανθίας και κατ' επέκταση χρησιμοποιήθηκε η ίδια αναλογία για το βιολειτουργικό οίνο.

Έτσι, τα 2,5 g ταξιανθίας εκχυλίστηκαν σε 250 mL οίνου ή διαφορετικά η συγκέντρωση ήταν 1 g ταξιανθίας /100 mL οίνου. Η συγκεκριμένη συγκέντρωση αποτελεί την ελάχιστη κατανάλωση, όπως θεωρήθηκε, από το μέσο έλληνα, ενώ ως μέγιστη συγκέντρωση αυθαίρετα κρίθηκε εκείνη των 3 g/100 mL. Μια ενδιάμεση συγκέντρωση των 2 g/100 mL θεωρήθηκε σκόπιμο να ενταχθεί στο πείραμα. Δεδομένη επίσης θεωρείται και η ύπαρξη μάρτυρα, οίνου ο οποίος δεν περιέχει δρόγη για σύγκριση των γευστικών του χαρακτηριστικών κατά την πάροδο των ημερών.

Αν και θεωρείται δεδομένο, κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί ότι οι βιολειτουργικοί οίνοι τοποθετήθηκαν σε σκουρόχρωμες φιάλες για την προστασία του ιατρικού οίνου από το φως και οι φιάλες είχαν προηγουμένως αποστειρωθεί για την αποφυγή της ύπαρξης μικροοργανισμών.

4.4.2.2 ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΟΙΝΟΥ ΜΕ ΤΑΞΙΑΝΘΙΕΣ ΔΡΟΓΗΣ

Η πειραματική δοκιμή της παραγωγής του βιολειτουργικού οίνου, με την προσθήκη *δρόγης*, πραγματοποιήθηκε σε 2 οίνους, το Μοσχάτο Σάμου και τη Μαυροδάφνη Πατρών και 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις ταξιανθιών του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*.

Τα δείγματα βιολειτουργικού οίνου, συνολικού όγκου οίνου 100 mL, τοποθετήθηκαν σε σκουρόχρωμες φιάλες των 120 mL με βιδωτό πώμα και παρέμειναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 15 ημέρες. Η εικόνα που παρουσιάζεται στο συγκεκριμένο πείραμα είναι αυτή της σκουρόχρωμης φιάλης με λευκό ή ερυθρό οίνο, μέσα στην οποία είναι εμβαπτισμένες ταξιανθίες τσαγιού του βουνού σε μικρότατα τεμαχίδια. Σε καθημερινή βάση οι φιάλες αναδεύονταν, με πολλαπλές περιστροφές ως προς τον κατακόρυφο άξονά τους, για την αποτελεσματικότερη εκχύλιση της *δρόγης*. Για να υπάρχουν ικανοποιητικά και αντικειμενικά γευστικά σχόλια αντίστοιχα με το μάρτυρα των δυο οίνων υπήρχε και μάρτυρας για το αφέψημα της *δρόγης*.

Σε καθορισμένες ημέρες, από την 1^η ημέρα της εμβάπτισης των ταξιανθιών πραγματοποιήθηκαν γευστικές δοκιμές από ένα μη έμπειρο πάνελ 4 ατόμων. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι το πάνελ των δοκιμαστών απαρτίστηκε από λάτρεις και μη των οίνων ή /και λάτρεις και μη του τσαγιού του βουνού για να υπάρχει όσο το δυνατό αντικειμενικότερη γευστική εκτίμηση.

Μετά από κάθε δοκιμή στις φιάλες διοχετεύτηκε αδρανές αέριο για να αποφευχθεί η οξείδωση λόγω της συχνής επαφής του βιολειτουργικού οίνου με τον αέρα.

Τα δείγματα του βιολειτουργικού οίνου που ετοιμάστηκαν για κάθε δοκιμαστή παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1. Δείγματα δοκιμαστικής παρασκευής βιολειτουργικού οίνου

ΟΙΝΟΙ *	ΤΥΦΛΟ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ <i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>clandestina</i>		
		1 g/100 mL ΟΙΝΟΥ	2g /100 mL ΟΙΝΟΥ	3 g/100 mL ΟΙΝΟΥ
1	100 mL	1 g/100 mL ΟΙΝΟΥ	2g /100 mL ΟΙΝΟΥ	3 g/100 mL ΟΙΝΟΥ
2	100 mL	1 g/100 mL ΟΙΝΟΥ	2g g/100 mL ΟΙΝΟΥ	3 g/100 mL ΟΙΝΟΥ

* 1: Μοσχάτο Σάμου (Samos vin doux) & 2: Μαυροδάφνη Πατρών

4.4.2.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΟΙΝΟΥ

Τα συμπεράσματα από την πιλοτική παραγωγή του βιολειτουργικού οίνου παρατίθενται στη συνέχεια.

- Τα 4 άτομα του πάνελ δεν είχαν καμιά εμπειρία γευστιγνωσίας. Επομένως, τα μοναδικά κριτήρια που λήφθηκαν υπόψη για τα σχόλια τους ήταν η υποκειμενική άποψη τους για τους οίνους- μάρτυρες και για τους αντίστοιχους βιολειτουργικούς οίνους με τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις της *δρόγης*.
- Για τα ελληνικά δεδομένα τουλάχιστον ο οίνος που καταναλώνεται θα πρέπει να είναι διαυγής. Η εικόνα της εμβαπτισμένης ταξιανθίας σε εκχυλιστικό μέσο είναι συνδεδεμένη με το ξύδι ή το ελαιόλαδο. Από άποψη εμφάνισης επομένως, οι φιάλες μας δεν ήταν *συνηθισμένες* και κατά συνέπεια δεν ήταν ελκυστικές προς τους δοκιμαστές. Αυτό αποτέλεσε έναν ουσιαστικό λόγο για μια επιπλέον εφαρμογή στην παραγωγή βιολειτουργικού οίνου, αυτήν της προσθήκης *υδατικού εκχυλίσματος* του τσαγιού του βουνού στον οίνο, για την παραγωγή ιατρικού οίνου με διαύγεια.

- Η εμφάνιση κομμένων ταξιανθιών στον οίνο είχε το μειονέκτημα της καταβύθισης λεπτότατων τεμαχιδίων, φυλλαρίων, σπερμάτων κ.ά. φυτικών τμημάτων και για τη γευστική δοκιμή ήταν απαραίτητη η διήθηση του βιολειτουργικού οίνου.
- Η φάση ευωδιά της *δρόγης* άρχισε να υπεισέρχεται στο λευκό οίνο και να δημιουργεί ένα συνοθήλευμα οσμών αμέσως μετά την πάροδο μιας (1) ώρας* από την εμφάνιση της σ' αυτόν, γεγονός που ίσχυσε ακόμη και για τη μικρότερη συγκέντρωση φυτικού δείγματος. Στην περίπτωση του ερυθρού οίνου, η οσμή έγινε αντιληπτή μετά την πάροδο 6 ωρών από την εμφάνιση. Είναι πιθανό τα λεπτά αρώματα του Μοσχάτου να συνδυάστηκαν καλύτερα με τα αρώματα της *δρόγης*. Όσο για τη Μαυροδάφνη, τα ισχυρά της αρώματα, κυρίως μπαχαρικών, ίσως επικράτησαν επί του αρώματος της *δρόγης* για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Έτσι, απαιτήθηκε περισσότερος χρόνος για να γίνει αντιληπτή η παρουσία των αρωμάτων της πρώτης ύλης στον οίνο.

* Η παρατήρηση έγινε με άνοιγμα των φιαλών έπειτα από 1, 3 και 6 ώρες από την εμφάνιση και με οσφρητική δοκιμή από τα 4 άτομα του πάνελ. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι φιάλες των βιολειτουργικών οίνων ανοίγονταν σε καθημερινή βάση και γίνονταν οσφρητική δοκιμή και από τα 4 άτομα του πάνελ ενώ, η γευστική δοκιμή ορίστηκε στις 1, 3, 6, 8, 10 και 15 ημέρες από την εμφάνιση της *δρόγης* στον οίνο.

- Η μικρότερη συγκέντρωση ταξιανθιών που χρησιμοποιήθηκε έδωσε και στους δύο οίνους *ευχάριστα* αν και ολοένα *εντονότερα* γευστικά χαρακτηριστικά μέχρι και την 8^η μέρα παραμονής της *δρόγης* στο βιολειτουργικό οίνο. Ο λευκός οίνος μάλιστα αν και με υπερβολικά *δριμεία-έντονη* γεύση ήταν σε θέση να καταναλωθεί ακόμη και μετά την 8^η μέρα γεγονός που δε συνέβη με τον ερυθρό βιολειτουργικό οίνο.
- Οι λάτρεις των γλυκών οίνων εντόπισαν ένα περισσότερο *φαρμακευτικό* χαρακτήρα στα πόματα που δοκίμασαν, ολοένα αυξανόμενο αφενός, καθώς αυξάνονταν η συγκέντρωση της *δρόγης* και αφετέρου, όσο παρατείνονταν οι μέρες της εμφάνισης

- Οι εκφράσεις που χρησιμοποιήθηκαν από τους δοκιμαστές προοδευτικά, κατά τη διάρκεια των γευστικών δοκιμών, της ελάχιστης αλλά και της μέγιστης συγκέντρωσης, του λευκού αλλά και του ερυθρού οίνου, ήταν οι ακόλουθες: *πιο αρωματικός, έντονα γλυκός, έντονη γεύση τσαγιού, πολύ αρωματική γεύση, πιο ντελικάτη γεύση από αυτή της σανγκρία, θυμίζει φάρμακο, πολλά οξέα, αφήνει δριμεία επίγευση, ταγγισμένη γεύση, ενοχλητικό κάψιμο στη βάση της γλώσσας.*
- Ο λευκός οίνος κρίθηκε από τους δοκιμαστές ιδιαίτερα *συμβατός* με το φυτικό υλικό ακόμη και τις τελευταίες ημέρες της γευστικής δοκιμής, μετά την 8^η ημέρα, κυρίως για την ελάχιστη συγκέντρωση της *δρόγης*. Όσον αφορά στη μέγιστη συγκέντρωσή της, ο βιολειτουργικός οίνος άρχισε να αποκτά οργανοληπτικά τον *ιατρικό ρόλο* του μετά την πάροδο της 6^{ης} ημέρας, όπου οι δοκιμαστές αποφάνθηκαν ότι *αποτελεί ένα διαφορετικό μυρωδάτο φάρμακο.*
- Τα σχόλια των δοκιμαστών, για τον ερυθρό βιολειτουργικό οίνο, κατά γενική ομολογία, μετά το πέρασμα της 6^{ης} ημέρας ήταν επικριτικά. Ένας από τους δοκιμαστές, παρόλα αυτά, επέλεξε ότι ο ερυθρός βιολειτουργικός οίνος του ήταν, εξίσου με το λευκό, *ιδιαίτερα αρεστός* και για το λόγο αυτό η Μαυροδάφνη επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί και στο επόμενο πείραμα, της ανάλυσης των πτητικών συστατικών. Ο ερυθρός οίνος επιπρόσθετα, αποτέλεσε έναυσμα να επιλεγθεί η 3^η ημέρα, μετά την εμβάπτιση των ταξιανθιών, ως κρίσιμο σημείο αναφοράς για τις αναλύσεις των πτητικών συστατικών.
- Το ενδιάμεσο στάδιο της συγκέντρωσης της *δρόγης*, των 2g /100 mL οίνου, αν και γίνονταν *αντιληπτό γευστικά* δεν ήταν εύκολο να αποδοθεί *φραστικά* από τους δοκιμαστές. Με δεδομένο το ότι υπήρχε μια ελάχιστη και μια μέγιστη συγκέντρωση φυτικού εκχυλίσματος κρίθηκε μη απαραίτητο να συμμετέχει στο επόμενο πείραμα.
- Οι δυο βιολειτουργικοί οίνοι κρίθηκαν, ακόμα και από τους αυστηρότερους κριτές, *γενικά συμβατοί*, ο δε λευκός, *απολύτως συμβατός με τη φυτική πρώτη ύλη μετά την πάροδο 3 ημερών* και για τις δύο συγκεντρώσεις, την ελάχιστη και τη μέγιστη, και θεωρήθηκε *απαραίτητη η συμμετοχή τους στη συνέχεια του πειράματος.*

4.4.3 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΣΕ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟ ΟΙΝΟ

Για την παραγωγή βιολειτουργικού οίνου, εκτός από την προσθήκη τεμαχισμένων ταξιανθιών του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*, στους οίνους Μοσχάτο Σάμου και Μαυροδάφνη Πατρών, επιλέχθηκε και η προσθήκη υδατικού εκχυλίσματος.

Για την παρασκευή του υδατικού εκχυλίσματος χρησιμοποιήθηκαν κονιοποιημένες ταξιανθίες του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* βάρους 0,810 kg. Η ξηρά αυτή σκόνη αυτή εκχυλίστηκε με 23 L H₂O σε θερμοκρασία βρασμού για 1-1,5 ώρα. Το υδατικό εκχύλισμα παρασκευάστηκε με τη χρήση του Mini spray Dryer. Οι συνθήκες λειτουργίας του ήταν οι ίδιες με αυτές στην παραγωγή του υδατοαλκοολικού εκχυλίσματος του *Sideritis euboica* (Κεφάλαιο 3, ενότητα 3.5.1).

Το υδατικό εκχύλισμα ζυγίστηκε:

◆ **Εκχύλισμα H₂O: 66,3 g**

Η απόδοση σε υδατικό εκχύλισμα είναι 0,0816 %.

4.4.3.1 ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΟΙΝΟΥ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ

Η δημιουργία βιολειτουργικού οίνου με υδατικό εκχύλισμα αποτελεί ένα καινοτομικό προϊόν. Η ανάγκη δημιουργίας του προήλθε από την ανάγκη δημιουργίας βιολειτουργικού οίνου με *διαύγεια*. Η σύλληψη της ιδέας είχε ως εξής: εάν τα εκχυλίσματα που προκύπτουν από το spray dryer χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων και έχουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό τότε είναι εφικτό να διαλύονται και σε οίνο, που αποτελεί υδατοαλκοολικό διάλυμα.

Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η επιλογή της κατάλληλης συγκέντρωσης υδατικού εκχυλίσματος, που αφενός να διαλύεται επαρκώς στον οίνο και αφετέρου, να μην δημιουργεί θόλωμα ή καθιζήσεις.

Για την παραγωγή βιολειτουργικού οίνου με τη χρήση υδατικού εκχυλίσματος του τσαγιού του βουνού επιλέχθηκε αρχικά, συγκέντρωση τέτοια που να αντιστοιχεί στην ελάχιστη της ταξιανθίας που εισέρχεται στον οίνο (1g/100 mL).

Έτσι, η προσθήκη 0,0816 g υδατικού εκχυλίσματος σε 100 mL οίνου αντιστοιχεί στην προσθήκη **1g** ταξιανθιών σε **100 mL** οίνου (με δεδομένη απόδοση σε υδατικό εκχύλισμα 0,0816 %).

Η διαλυτότητα της συγκεκριμένης συγκέντρωσης σε οίνο ήταν πολύ μεγάλη. Ο οίνος αυτός δοκιμάστηκε *άπαξ* από το ίδιο πάνελ των δοκιμαστών και κέρδισε τις εντυπώσεις, τόσο για τον ερυθρό (Μαυροδάφνη με υδατικό εκχύλισμα), όσο και για τον λευκό (Μοσχάτος Σάμου με υδατικό εκχύλισμα).

Τα δυο δείγματα με το υδατικό εκχύλισμα του φυτού δεν παρέμειναν για έλεγχο από τους κριτές μετά την 1^η ημέρα εφόσον το εκχύλισμα ήταν ήδη διαλυμένο στον οίνο και ο γευστικός χαρακτήρας θα παρέμενε ο ίδιος.

Η οσμή των βιολειτουργικών οίνων με το υδατικό εκχύλισμα δεν είχε σημαντική διαφορά σε σχέση με τον οίνο-μάρτυρα. Από άποψη γεύσεως όμως και οι δύο οίνοι έγιναν *δυνατότεροι* και ήταν αρκετά εύκολο να αντιληφθεί κάποιος τα γευστικά γνωρίσματα του τσαγιού μέσα σ' αυτούς.

Για το λόγο αυτό και ο βιολειτουργικός οίνος με το υδατικό εκχύλισμα (προσθήκη $A=0,0816 \text{ g υδατικού εκχυλίσματος σε } 100 \text{ mL οίνου}$) επιλέχθηκε να μελετηθεί ως προς τα πτητικά συστατικά του.

Σε πειραματική αναζήτηση της μέγιστης διαλυτότητας ** του υδατικού εκχυλίσματος από το βιολειτουργικό οίνο δοκιμάστηκαν συγκεντρώσεις του εκχυλίσματος έως και 5 φορές μεγαλύτερες. Οι διαφορετικές συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.2. Δοκιμαστική παρασκευή βιολειτουργικού οίνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικού εκχυλίσματος

ΟΙΝΟΙ *	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ <i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>clandestina</i>				
	1	A=0,0816 g/ 100 mL ΟΙΝΟΥ	B=0,1632 g / 100 mL ΟΙΝΟΥ	Γ=0,2448 g / 100 mL ΟΙΝΟΥ	Δ=0,3264 g / 100 mL ΟΙΝΟΥ
2	A=0,0816 g/ 100 mL ΟΙΝΟΥ	B=0,1632 g / 100 mL ΟΙΝΟΥ	Γ=0,2448g / 100 mL ΟΙΝΟΥ	Δ=0,3264 g / 100 mL ΟΙΝΟΥ	Ε=0,4080 g / 100 mL ΟΙΝΟΥ

* 1: Μοσχάτο Σάμου (Samos vin doux) & 2: Μαυροδάφνη Πατρών

** Τα υδατικά εκχύλισματα διαλύθηκαν στους οίνους με μαγνητική ανάδευση.

Αν και *γευστικά* οι συγκεντρώσεις Β, Γ, Δ και Ε έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, με βάση πάντοτε τα κριτήρια των δοκιμαστών του πάνελ, η διαλυτότητά τους από τον οίνο δεν ήταν ιδιαίτερα μεγάλη.

Για τη διάλυση στον οίνο της συγκέντρωσης Δ απαιτήθηκε μεγάλο χρονικό διάστημα και συνδυασμός μαγνητικής ανάδευσης και λουτρού υπερήχων. Αν και η διαλυτότητα της συγκέντρωσης Ε από τον οίνο ήταν πολύ μικρή, το κυριότερο μειονέκτημά της ήταν ότι κατά την παραμονή της στον οίνο, προκλήθηκε θόλωμα μετά την 5^η ημέρα, γεγονός που κατέστησε το βιολειτουργικό οίνο ακατάλληλο για κατανάλωση.

Στις συγκεντρώσεις Β, Γ και Δ παρουσιάστηκε θόλωμα του βιολειτουργικού οίνου μετά την 10^η ημέρα παραμονής του εκχυλίσματος, ενώ για τη συγκέντρωση Α, η οποία και χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη των πτητικών συστατικών, το θόλωμα προκλήθηκε την 16^η ημέρα της παραμονής του.

Για τη σύγκριση βιολειτουργικών οίνων με τους οίνους –μάρτυρες, ως προς το προφίλ των φλαβονοειδών που περιέχουν, πραγματοποιήθηκε αναλυτική HPLC. Το σύστημα έκλουσης που χρησιμοποιήθηκε είναι το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε για τη σύγκριση του μεθανολικού και υδατικού εκχυλίσματος του *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* (Κεφάλαιο 3, ενότητα 3.4.2.2.3).

4.4.4 ΜΕΛΕΤΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΟΙΝΩΝ

4.4.4.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΩΝ

Εφόσον οι βιολειτουργικοί οίνοι, με τη χρήση ταξιανθιών και υδατικού εκχυλίσματος, είναι *αποδεκτοί* το επόμενο στάδιο έγκειται στη μελέτη των πτητικών συστατικών τους.

Οι βιολειτουργικοί οίνοι (ερυθροί και λευκοί), με την ελάχιστη και μέγιστη συγκέντρωση *δρόγης* (1g/100 mL και 3g/100 mL) και με υδατικό εκχύλισμα (0,0816 g/100 mL) ετοιμάστηκαν σε όγκους ικανούς να αξιοποιηθούν για τις περαιτέρω εκχυλίσεις των πτητικών συστατικών, με *οργανικό διαλύτη* και *μέσω της ρητίνης προσρόφησης XAD-4*.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι, οι *δρόγες* παρέμειναν στους οίνους για χρονικό διάστημα 3 ημερών και στη συνέχεια οι βιολειτουργικοί οίνοι διηθήθηκαν με χαρτί Whatman εις διπλούν. Η μελέτη των πτητικών συστατικών όλων των βιολειτουργικών οίνων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν για τους ελληνικούς οίνους (Κεφαλαίου 1., ενότητες 1.12.1, 1.12.2 και 1.12.3).

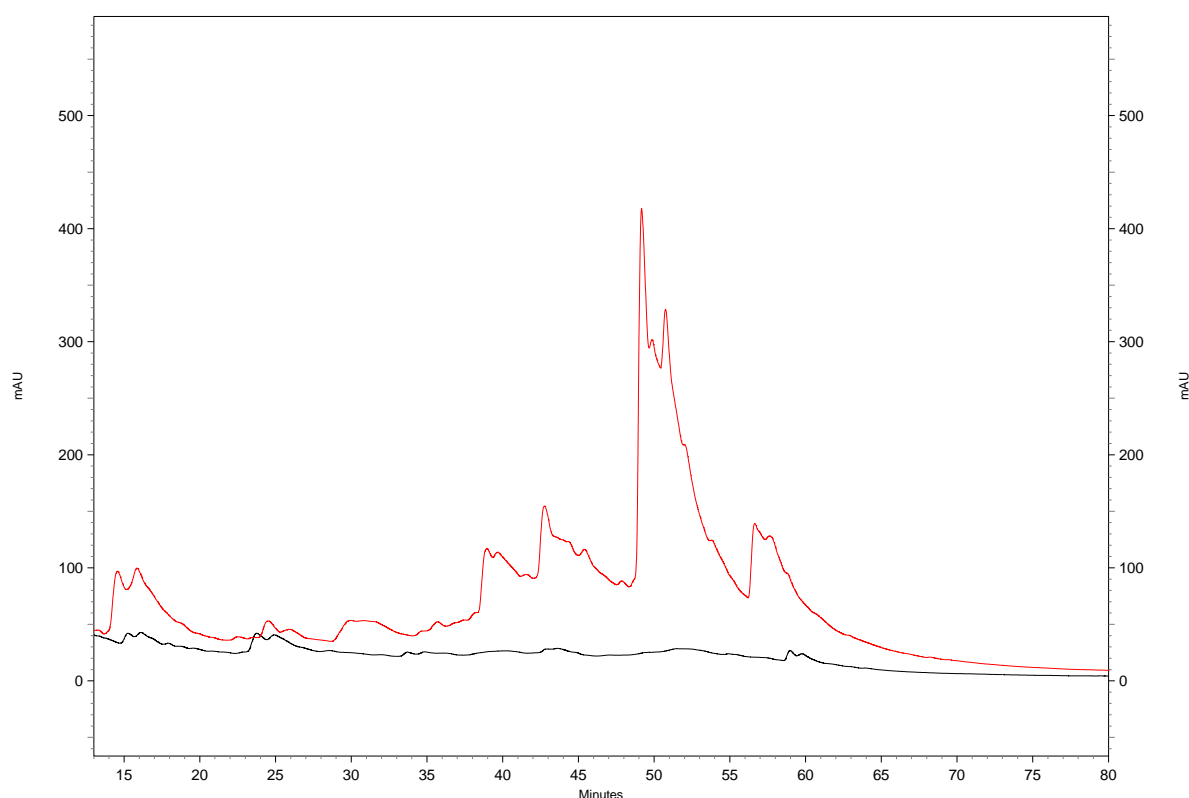
Τα οργανικά εκχυλίσματα των πτητικών συστατικών που προέκυψαν από τους βιολειτουργικούς οίνους τοποθετήθηκαν σε σκουρόχρωμα φιαλίδια όγκου 1.5 mL και αποθηκεύτηκαν στους -20°C μέχρι τη στιγμή της μελέτης του. Τα πτητικά συστατικά τους μελετήθηκαν με εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας με φασματογράφο μάζας αντίστοιχα όπως και οι ελληνικοί οίνοι.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν ως προς τα πτητικά συστατικά τους βιολειτουργικοί οίνοι (ερυθροί και λευκοί) που προήλθαν από ταξιανθίες του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*, με την ελάχιστη και μέγιστη συγκέντρωση (1g/100 mL και 3g/100 mL) και από υδατικό εκχύλισμα του ίδιου φυτού συγκέντρωσης (0,0816 g/100 mL).

Στο Σχήμα 4.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα δύο χρωματογραφήματα, του οίνου –μάρτυρα και του βιολειτουργικού οίνου με τη μέγιστη συγκέντρωση του φυτού, για τη Μαυροδάφνη Πατρών, από την HPLC ανάλυσή τους, ως προς το προφίλ των φλαβονοειδών που περιέχουν, σε μήκος κύματος 280 nm.



Σχήμα 4.1 Χρωματογραφήματα HPLC (στα 280 nm) για τον οίνο -μάρτυρα Μαυροδάφνη (--) και το βιολειτουργικό οίνο του με τη μέγιστη συγκέντρωση ταξιανθιών του φυτού (--)

Τα κύρια πτητικά συστατικά που μελετήθηκαν για τους βιολειτουργικούς οίνους ανήκουν στους εστέρες, στις αλκοόλες, στα οξέα, στα τερπένια στις καρβονυλικές ενώσεις καθώς και σε μία κατηγορία που καλείται άλλες ουσίες. Στον Πίνακα 4.3 που ακολουθεί περιγράφονται οι ουσίες που εντοπίστηκαν καθώς και η μέθοδος με την οποία έγινε η ταυτοποίησή τους. Οι ουσίες, ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκουν, αναφέρονται με τη χρονική σειρά εξόδου τους από τη στήλη τύπου DB-5.

Πίνακας 4.3. Πτητικές ενώσεις που εντοπίστηκαν στους βιολειτουργικούς οίνους

ΕΝΩΣΗ	
ΕΣΤΕΡΕΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ
2-ΜΕΘΥΛΟ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl isobutyrate)	b
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	c
4-ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	c
BENZOΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)	b
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, diethyl ester)	a
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, monoethyl ester)	a
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, hydroxyl, diethyl ester)	a
2,3-ΔΙΪΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, 2,3-dihydroxy)	c
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl butanoate)	c
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2-hydroxypentanedioate)	b
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥ 3- ΦΑΙΝΥΛΟΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl 2-hydroxy-3-phenylpropanoate)	c
ΔΙΠΡΟΠΥΛΟ ΥΔΡΟΞΥ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (dipropyl hydroxybutanedioate)	c
2-ΜΕΘΥΛ ΦΑΙΝΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ BENZOΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (Benzoic acid, 2-methylphenyl ester)	c
BENZOΪΚΟΣ BENZYΛΕΣΤΕΡΑΣ (Benzyl benzoate)	c
4- ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ [ethyl 3-(4-hydroxyphenyl)-propenoate (Z or E)]	c
ΑΛΚΟΟΛΕΣ	
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol)	a
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol)	a
ΙΣΟΠΡΟΠΑΝΟΛΗ (2-propanol/ iso propanol)	c
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)	a

BENZYLAIKH AAKOOLH (benzyl alcohol)	b
4-MEΘYΛO -2 EΠTANOLH (2-heptanol, 4-methyl)	b
ΦAINYΛAIOΘANOLH (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	a
3,7-ΔIMEΘYΛOOKT-1-EN-3,7-ΔIOΛH (3,7-Dimethyloct-1-en-3,7-diol)	c
4-YΔPOEY-BENZYΛAAKOOLH (benzeneethanol, 4-hydroxy)	c
OXEA	
EΞANOΪKO OEY (hexanoic acid/caproic acid)	b
2-YΔPOEY-4-MEΘYΛO ΠENTANOΪKO OEY (pentanoic acid, 2-hydroxy-4-methyl)	c
BENZOΪKO OEY (benzoic acid)	b
OKTANOΪKO OEY (octanoic acid)	c
ΓEPANIKO OEY (geranic acid)	a
ΠAΛMITIKO OEY (hexadecanoic acid- palmitic acid)	c
ΔEKAKTEN-9-IKO ἢ EΛAΪKO OEY (9-octadecenoic acid)	c
KAPBONYAIKEΣ ENΩΣEΙΣ	
3-YΔPOEY-BOYTAN-2-ONH (AKETOΪNH)	a
ΦOYPΦOYPAΛH (furfural/2-furancarboxaldehyde)	b
5-AIOEYMEΘYΛO ΦOYPΦOYPAΛH (5-Ethoxymethyl furfural)	c
TEPIENIA	
α-ΠINENIO (alpha-pinene)	b
TEPIIN-4-OLH (terpin-4-ol)	b
α- TEPIINOLH (alpha.- terpinol)	c
ΘYMOΛH (thymol)	a
KAPBAKPOΛH (carvacrol)	a

ΆΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	
Ο-ΞΥΛΕΝΙΟ (o-xylene)	c
ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΗΣ ΛΙΝΑΛΟΟΛΗΣ (Linalool oxide (cis)- furanoid)	c
ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-indene-1-methyl)	c
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)	c
1,6-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl)	c
ΕΠΙΟΞΥ ΛΙΝΑΛΟΟΛΗ (EPOXYLINALOOL)	c

*

a: Ταυτοποίηση με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης και δεδομένων φασματοσκοπίας μάζας με τα αντίστοιχα πρότυπης ουσίας.

b: Φάσμα μάζας σε συμφωνία με φάσματα της βιβλιογραφίας.

c: Φάσμα μάζας με βαθμό αβεβαιότητας (tentatively identified).

Στα Κεφάλαια 3 και 4 της διατριβής μελετήθηκε υλικό του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* το οποίο προήλθε από 2 διαφορετικές συλλογές, κάθε μία από τις οποίες είχε τα παρακάτω στοιχεία συλλογής:

- Όρος Πάρνων, Ιούλιος του 2003 (η συλλογή χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή εκχυλισμάτων διχλωρομεθανίου, μεθανόλης και νερού, με στόχο την απομόνωση βιοδραστικών συστατικών (Κεφάλαιο 3), και
- Όρος Πάρνων, θέση Ανατολική Πλαγιά Γαϊτανόραχης, Ιούλιος του 2004 (η συλλογή χρησιμοποιήθηκε για τη δοκιμαστική και πιλοτική παραγωγή βιολειτουργικού οίνου, καθώς και για την παραλαβή του αντίστοιχου αιθερίου ελαίου).

Η ανάγκη για την παραλαβή του αιθερίου ελαίου προέκυψε όταν στο βιολειτουργικό οίνο που παρασκευάστηκε από ταξιανθίες του φυτού εντοπίστηκαν οι ενώσεις θυμόλη και καρβακρόλη. Το γεγονός είναι εντυπωσιακό αν αναλογιστεί κανείς ότι σε συλλογή του ίδιου φυτού που είχε γίνει στο παρελθόν, αλλά σε διαφορετική θέση του ίδιου όρους (Πάρνωνας, 1999), η μελέτη της χημικής σύστασης του αιθερίου ελαίου του είχε δείξει ότι δεν περιέχονται σε αυτό οι ενώσεις θυμόλη και καρβακρόλη (1). Προφανώς πρόκειται για ένα διαφορετικό φαινότυπο του ίδιου φυτού, το οποίο βιοσυνθέτει διαφορετικές ουσίες ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες της περιοχής.

Όσον αφορά στα αποτελέσματα της μελέτης, θα πρέπει να επισημανθεί ότι κατά την παραγωγή του βιολειτουργικού οίνου παρατηρήθηκε ότι σε αυτόν εκχυλίστηκαν σε αξιοσημείωτα ποσοστά οι μονοτερπενικές φαινόλες θυμόλη και καρβακρόλη. Τα μόρια αυτά είναι ευρέως γνωστά ότι διαθέτουν σημαντική αντιμικροβιακή δραστηριότητα (2). Έτσι, αποφασίστηκε να μελετηθεί η χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου του συγκεκριμένου φαινότυπου του φυτού (Πάρνωνας, θέση Ανατολική Πλαγιά Γαϊτανόραχης, 2004). Η μέθοδος παραλαβής του αιθερίου ελαίου που χρησιμοποιήθηκε και η ανάλυσή του σε GC-MS έχουν παρουσιαστεί στο κεφάλαιο 3 (ενότητες 3.4.2.3.1 & 3.4.2.3.2).

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των αιθερίων ελαίων από τους δυο διαφορετικούς φαινότυπους του είδους.

Πίνακας 4.4. Χημική σύσταση αιθερίου ελαίου του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* για 2 συλλογές

	<i>S. clandestina</i> subsp. <i>clandestina</i>	<i>S. clandestina</i> subsp. <i>clandestina</i>
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΑΙΘΕΡΙΟΥ ΕΛΑΙΟΥ (essential oil)	#	*
α-ΘΟΥΓΕΝΙΟ (α -thujene)	0.19	0.13
α-ΠΙΝΕΝΙΟ (α -pinene)	37.55	20.11
ΚΑΜΦΕΝΙΟ (camphene)	0.26	-
ΒΕΡΜΠΕΝΕΝΙΟ (verbenene)	0.06	-
β-ΠΙΝΕΝΙΟ (β -pinene)	14.16	7.31
1-ΟΚΤΕΝΟΛΗ-3 (1-octen-3-ol)	0.29	0.15
ΜΥΡΚΕΝΙΟ (myrcene)	0.89	0.37
ΟΚΤΑΝΟΛΗ-3 (octanol-3)	0.06	-
α-ΦΕΛΛΑΝΔΡΕΝΙΟ (α -phellandrene)	0.68	0.29
δ-3-ΚΑΡΕΝΙΟ (δ -3-carene)	1.00	0.30
α-ΤΕΡΠΙΠΕΝΙΟ (α -terpinene)	0.36	0.38
ο-ΚΥΜΕΝΙΟ (ocymene)	0.03	-
ρ-ΚΥΜΕΝΙΟ (p-cymene)	0.28	-
ΛΙΜΟΝΕΝΙΟ (limonene)	3.38	1.60
(Z)-ΟΚΥΜΕΝΙΟ ((Z)-ocimene)	-	0.11
β-(E)-ΟΚΥΜΕΝΙΟ (β -(E)- ocimene)	0.02	-
γ-ΤΕΡΠΙΠΕΝΙΟ (γ -terpinene)	0.39	0.26
ΟΚΤΑΝΟΛΗ-1 (1-octanol)	0.04	0.15
α-ΤΕΡΠΙΝΟΛΕΝΙΟ (α -terpinolene)	0.28	0.15
ΛΙΝΑΛΟΟΛΗ (linalool)	1.35	0.80
δ-3-ΦΕΝΧΥΛ ΑΛΚΟΟΛΗ (δ -3-fenchyl alcohol)	0.06	-
ΝΟΝΑΝΑΛΗ (nonanal)	-	0.17
α-ΚΑΜΦΟΛΕΝΑΛΗ (α -campholenal)	0.06	-
ΜΕΝΘΕΝΟΛΗ (menthenol)	0.05	-
ΠΙΝΟΚΑΡΒΕΟΛΗ (pinocarveol)	0.17	-
ΒΕΡΜΠΕΝΟΛΗ (verbenol)	0.07	-
ΜΕΝΘ-1,5-ΔΙΕΝ-8-ΟΛΗ (menth-1,5-dien-8-ol)	0.07	-
ΠΙΝΟΚΑΡΒΟΝΙΟ (pinocarvone)	0.06	-
ΜΠΟΡΝΕΟΛΗ (borneol)	0.19	-
ΤΕΡΠΙΠΕΝΟΛΗ-4 (terpine-4-ol)	0.55	-
α-ΤΕΡΠΙΠΕΝΟΛΗ (α -terpineol)	0.81	0.47
ΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (methyl salicylate)	-	0.11
ΜΥΡΤΕΝΑΛΗ (myrtenal)	0.25	-
1,2,3,4 ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, 1,2,3,4 tetrahydro)	0.06	-

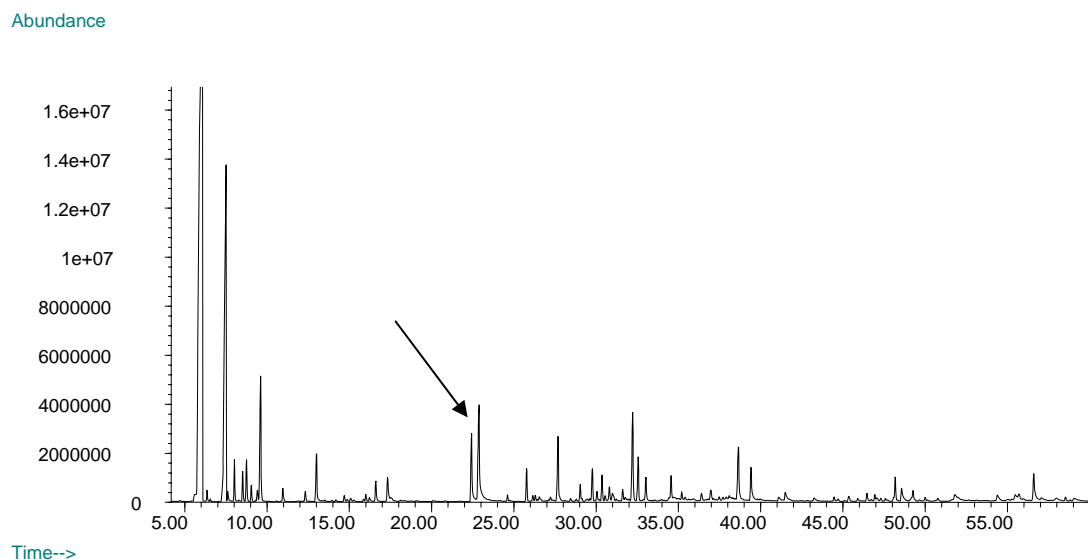
ΚΟΥΜΙΝΑΛΗ (cuminal)	0.05	-
ΓΕΡΑΝΙΟΛΗ (geraniol)	0.04	-
ΘΥΜΟΛΗ (thymol)	2.02	-
ΚΑΡΒΑΚΡΟΛΗ (carvacrol)	4.05	-
α-ΚΟΥΜΠΕΜΠΕΝΙΟ (α-cubebene)	0.15	0.11
α-ΚΟΠΑΕΝΙΟ (α-copaene)	0.81	0.84
β-ΔΑΜΑΣΚΗΝΟΝΗ (β-damascenone)	0.18	-
ΜΠΟΥΡΜΠΟΝΕΝΙΟ (burbonene)	-	0.51
β-ΚΟΥΜΠΕΜΠΕΝΙΟ (β-cubebene)	0.05	0.19
ΕΛΕΜΕΝΙΟ (elemene)	-	0.22
α-ΚΟΥΡΖΟΥΝΕΝΙΟ (α-curjunene)	0.13	0.21
β-(Ε)-ΚΑΡΥΟΦΥΛΛΕΝΙΟ (β-(E)-caryophyllene)	1.96	3.45
α-(Ε)-ΜΠΕΡΓΑΜΟΝΤΕΝΙΟ (α-(E)-bergamotene)	0.09	0.27
β-(Ζ)-ΦΑΡΝΕΣΕΝΙΟ (β-(Z)-farnesene)	0.06	0.25
δ-ΚΑΔΙΝΕΝΙΟ (δ-cadinene)	0.43	-
α-ΧΟΥΜΟΥΛΕΝΙΟ (α-humulene/ caryophyllene)	0.06	0.56
β-(Ε)-ΦΑΡΝΕΣΕΝΙΟ (β-(E)-farnesene)	0.1	0.58
ΑΚΟΡΑΔΙΕΝΙΟ (acoradiene)	-	0.51
9-epi-(Ε)-ΚΑΡΥΟΦΥΛΛΕΝΙΟ (9-epi-(E)-caryophyllene)	-	2.97
α-ΑΜΟΡΦΕΝΙΟ (α-amorphene)	0.04	-
δ-ΓΕΡΜΑΚΡΕΝΙΟ (germacrene D)	0.66	6.13
ΑΡ-ΚΟΥΡΚΟΥΜΕΝΙΟ (AR-curcumene)	0.16	0.67
epi-ΔΙΚΥΚΛΟΣΕΣΚΙΦΕΛΛΑΝΔΡΕΝΙΟ (epi-bicyclosesquiphellandrene)	0.41	0.29
α-ΜΟΥΟΥΡΟΛΕΝΙΟ (α-muurolene)	0.08	-
α-ΖΙΝΓΚΙΒΕΡΕΝΙΟ (α-zingiberene)	-	2.89
β-ΜΠΙΣΑΜΠΟΛΕΝΙΟ (β-bisabolene)	0.31	1.63
(Ζ)-ΚΑΛΑΜΕΝΕΝΙΟ ((Z)-calamenene)	2.64	2.4
1,4-(Ζ)-ΚΑΔΙΝΑΔΙΕΝΙΟ (cadinene-1,4-diene -(cis))	1.12	2.3
α-ΜΠΙΣΑΜΠΟΛΕΝΙΟ (α-bisabolene)	0.67	-
ΝΕΡΟΛΙΔΟΛΗ (nerolidol)	-	0.25
(Ζ)-ΒΕΝΖΟΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΗΣ ΕΞΕΝΟΛΗΣ (cis-hexenylbenzoate)	-	0.19
ΣΠΑΘΟΥΛΕΝΟΛΗ (spathulenol)	0.11	-
ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΚΑΡΥΟΦΥΛΛΕΝΙΟΥ (caryophyllene oxide)	0.72	0.91
ΒΑΛΕΡΑΝΟΝΗ (valeranone)	-	1.1
α-ΜΠΙΣΑΜΠΟΛΟΛΗ (α-bisabolol)	1.97	7.06
ΝΟΥΣΙΦΕΡΟΛΗ (nuciferol)	0.73	-
ΒΕΝΖΟΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΥΛΙΟΥ (benzyl benzoate)	-	1.54
2-ΔΕΚΑΕΠΤΑΝΟΝΗ (2-heptadecanone)	-	0.71
ΦΥΛΛΟΚΛΑΔΕΝΙΟ (isokaurene/kaur-15-ene)	0.49	0.54
ent-13-epi-ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΜΑΝΟΟΛΗΣ (manoyl oxide, epi-13)	0.11	-
ΙΣΟΚΑΟΥΡΕΝΙΟ (phyllocladene/kaur-16-ene)	0.13	-
9-ΔΕΚΑΟΚΤΑΝΟΛΗ-1 (9-octadecen-1-ol)	0.26	-

* (1)

S. clandestina subsp. *clandestina*: η συλλογή του έγινε στον Πάρνωνα, στην Ανατολική Πλαγιά Γαϊτανόραχης, τον Ιούλιο 2004.

* *S. clandestina* subsp. *clandestina*: η συλλογή του έγινε στον Πάρνωνα, τον Ιούλιο 1999.

Στο Σχήμα 4.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου για το φαινότυπο του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* (συλλογής Πάρωνα 2004). Η διπλή κορυφή στο χρόνο RT=23 min αντιστοιχεί στα ισομερή θυμόλη και καρβακρόλη.



Σχήμα 4.2. Χρωματογράφημα του αιθερίου ελαίου του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina* (συλλογής Πάρωνα 2004)

Τα πτητικά συστατικά των βιολειτουργικών οίνων συγκρίθηκαν με εκείνα οίνων –μαρτύρων Μαυροδάφνης και Μοσχάτου Σάμου καθώς και με το αιθέριο έλαιο του φυτού *Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*.

Στον Πίνακα 4.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πτητικά συστατικά των βιολειτουργικών οίνων που εκχυλίστηκαν από τη ρητίνη XAD-4 και αφού συμπυκνώθηκαν σε στήλη vigreux, μελετήθηκαν με σύστημα αέριας χρωματογραφίας με φασματομετρία μαζών. Είναι χαρακτηριστικό ότι όλα τα δείγματα οίνων που χρησιμοποιήθηκαν για τη συγκεκριμένη μελέτη (οίνος-μάρτυρας, βιολειτουργικός οίνος με υδατικό εκχύλισμα και βιολειτουργικός οίνος με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις ταξιανθιών) και για τους δυο διαφορετικούς οίνους που χρησιμοποιήθηκαν στην εκχύλιση, περιείχαν τις παρακάτω πτητικές ενώσεις:

Ακετοΐνη, ισοαμυλική αλκοόλη, 2,3-βουτανοδιόλη, εξανόλη, εξανοϊκό οξύ, βενζυλική αλκοόλη, βενζοϊκό μεθυλεστέρα, φαινυλαιθανόλη, βουτανοδιοϊκό μονοαιθυλεστέρα, υδροξυ βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρα, 2,3 διϋδροξυ βουτανοδιοϊκό διαιθυλεστέρα, 4-υδροξυ-φαινυλο προπανοϊκό αιθυλεστέρα. Όσον αφορά τα μόρια *θυμόλη* και *καρβακρόλη*, αυτά ανιχνεύτηκαν μόνο ως συστατικά των βιολειτουργικών οίνων που παρασκευάστηκαν με την εκχύλιση τεμαχισμένων ταξιανθιών.

Η σύγκριση μεταξύ των βιολειτουργικών οίνων που παρασκευάστηκαν με χρήση Μοσχάτου ή/και Μαυροδάφνης, εκτός από τα διαφορετικά γευστικά χαρακτηριστικά, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί και μέσω των πτητικών τους συστατικών.

Συγκεκριμένα τα παρακάτω πτητικά μόρια ανιχνεύτηκαν μόνο ως συστατικά των βιολειτουργικών οίνων που παρασκευάστηκαν από οίνο Μοσχάτου Σάμου:

- √ οξείδιο της λιναλοόλης
- √ μεθυλο ινδένιο
- √ βενζοϊκό οξύ,
- √ γερανικό οξύ
- √ 2-μεθυλφαιθυλεστέρας του βενζοϊκού οξέος

Αντίστοιχα, τα πτητικά μόρια που χαρακτηρίζουν αποκλειστικά τους βιολειτουργικούς οίνους Μαυροδάφνης είναι:

- √ βουτανοδιοϊκός διαιθυλεστέρας
- √ 4-υδροξυ-βενζυλαλκοόλη.
- √ αιθυλεστέρας του 2-υδροξυ 3- φαινυλοπροπανοϊκού οξέος

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η τερπιν-4-όλη ανιχνεύτηκε ως χαρακτηριστικό μόνο των βιολειτουργικών οίνων που περιείχαν υψηλή συγκέντρωση ταξιανθιών. Από τον Πίνακα 4.3. είναι φανερό ότι η παρουσία της πιστοποιήθηκε μόνο στο αιθέριο έλαιο του φυτικού υλικού της συλλογής 2004 –σε χαμηλό μάλιστα ποσοστό– γεγονός που εξηγεί γιατί δεν ανευρέθηκε στους υπόλοιπους βιολειτουργικούς οίνους. Αντίθετα, αν και το ποσοστό της α-τερπινόλης στο αιθέριο έλαιο είναι εξίσου χαμηλό (< 1 %) η παρουσία του μορίου αυτού πιστοποιήθηκε και στους δυο βιολειτουργικούς οίνους (με την ελάχιστη και τη μέγιστη συγκέντρωση ταξιανθιών).

Πίνακας 4.5. Πηθικά συστατικά των βιολειτουργικών οίνων

	ΣΑΜΟΣ ΤΥΦΛΟ	ΣΑΜΟΣ & ΥΑΛΤΙΚΟ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ	ΣΑΜΟΣ & ΤΑΞΙΑΝΘΙΕΣ (1g/100mL)	ΣΑΜΟΣ & ΤΑΞΙΑΝΘΙΕΣ (3g/100mL)	ΜΑΥΡΟΛΑΦΝΗ ΤΥΦΛΟ	ΜΑΥΡΟΛΑΦΝΗ & ΥΑΛΤΙΚΟ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ	ΜΑΥΡΟΛΑΦΝΗ & ΤΑΞΙΑΝΘΙΕΣ (1g/100mL)	ΜΑΥΡΟΛΑΦΝΗ & ΤΑΞΙΑΝΘΙΕΣ (3g/100mL)
ΒΙΟΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΙ ΟΙΝΟΙ								
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (compounds)								
ΑΚΕΤΟΪΝΗ (3-hydroxy-2-butanone/acetoin)	0,17	0,16	0,23	0,45	0,17	0,21	0,08	0,17
ΙΣΟΑΜΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (isoamylalcohol)	4,61	4,51	7,95	5,76	26,28	27,95	16,26	28,68
2-ΜΕΘΥΛΟ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl isobutyrate=propanoic acid, 2-methyl ethyl ester)					0,13	0,15	0,12	0,10
2,3- ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΛΗ (2,3-butanediol.)	0,37	0,38	0,36	0,75	2,94	4,28	3,60	2,57
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΜΕΘΟΞΥ ΟΞΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (acetic acid, methoxy, ethyl ester/ Ethyl methoxy acetate)					0,87			0,46
2-ΥΔΡΟΞΥ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl lactate /propanoic acid 2-hydroxy ethyl ester)	0,48				9,83	9,84	6,20	10,44
ΙΣΟΠΡΟΠΑΝΟΛΗ (isopropyl alcohol/ dimethyl carbinol/isopropanol/2-propanol)			1,05	0,68				
ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ (furfural/2-furancarboxaldehyde)	0,43						0,13	0,17
p-ΞΥΛΕΝΙΟ (p-xylene)			0,62					
ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-hexanol)	1,23	0,69	1,04	1,72	0,15	0,14	0,21	0,21
α-ΠΙΝΕΝΙΟ (alpha-pinene)			0,19	0,18				
ΕΞΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (hexanoic acid)	0,63	0,28		0,72		0,17	0,65	0,40
BENZYLΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (benzyl alcohol)	0,28	0,27	0,51	0,76	0,16		0,32	0,27
2-ΥΔΡΟΞΥ-4-ΜΕΘΥΛΟ ΠΕΝΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (pentanoic acid, 2-hydroxy-4-methyl)					0,11		0,08	0,10
4-ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (ethyl-4-hydroxybutanoate)					0,15		0,33	0,15
4-ΜΕΘΥΛΟ -2 ΕΠΤΑΝΟΛΗ (2-heptanol, 4-methyl)					0,17		0,08	0,13
ΟΞΕΪΔΙΟ ΤΗΣ ΛΙΝΑΛΟΟΛΗΣ (Linalooloxide)	0,29	0,28	0,27	0,34				
BENZOΪΚΟΣ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (benzoic acid, methyl ester)	3,28	3,24	4,17	3,94	0,94	0,87	0,82	0,87
1-ΦΑΙΝΥΛΒΟΥΤΕΝΕΝΙΟ (E-1-phenylbutetene)		0,10		0,20				
benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	0,25		0,40					
ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΑΝΟΛΗ (phenylethyl alcohol or benzeneethanol)	3,94	3,83	4,47	4,02	15,46	14,24	14,44	13,40
ΜΕΘΥΛΟ ΙΝΔΕΝΙΟ (1-H-indene-1-methyl)	0,28	0,19	0,21	0,28				
1,2,3,4, ΤΕΤΡΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene 1,2,3,4-tetrahydro)		0,47			0,4	0,19	0,19
1,6-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (naphthalene, decahydro-1,6-dimethyl)	1,51	0,68	1,79	1,02	0,4	0,26	,41	
ΕΠΙΟΞΥ ΛΙΝΑΛΟΟΛΗ (EPOXYLINALOOL)		0,16	0,17					
2,6-ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΔΕΚΑΪΔΡΟ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟ (Naphthalene, decahydro-2,6-dimethyl)	0,43							
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (diethyl butanedioate)					1,7	9,05	8,92	8,79
ΤΕΡΠΙΝ-4-ΟΛΗ (TERPIN-4-EOL)				0,46				0,07
α-ΤΕΡΠΙΝΕΟΛΗ (alpha terpineol)			2,36	2,28			1,10	
ΟΚΤΑΝΟΪΚΟ ΟΞΥ (octanoic acid/caprylic acid)					1,22	1,26		

BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid)	3,79	3,97	3,43	3,49				
2-ΜΕΘΥΛΟ, 3-ΒΟΥΤΕΝΟΛΗ-2 (3-Buten-2-ol, 2-methyl-)	0,76							
3,7-ΔΙΜΕΘΥΛΟ-ΟΚΤ-1-ΕΝ-3,7-ΔΙΟΛΗ (3,7-Dimethyloct-1-en-3,7-diol)		0,71	2,08					
ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΜΟΝΟΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanedioic acid monoethyl ester)	19,61	22,86	20,46	19,70	17,85	19,08	26,95	19,81
5-ΑΙΘΟΞΥΜΕΘΥΛΟ ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗ (5-Ethoxymethyl furfural)	0,75	0,52						
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, hydroxy-, diethyl ester)	20,30	19,68	23,47	13,15	5,37	4,84	6,39	4,90
ΘΥΜΟΛΗ (thymol)			2,42	4,05			0,70	0,51
ΚΑΡΒΑΚΡΟΛΗ (carvacrol)			5,77	9,86			1,94	1,74
ΠΡΟΠΥΛΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (propyl ethyl hydroxy butanodiade)	11,53	11,81					0,93	
ΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟ ΟΞΥ (malic acid/butanedioic acid, hydroxy)	2,20	3,30						
2,3-ΔΙΥΔΡΟΞΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (butanedioic acid, 2,3-dihydroxy-diethyl ester / diethyl tartrate)	2,48	1,20	1,26	0,86	0,90	0,42	0,43	0,20
ΓΕΡΑΝΙΚΟ ΟΞΥ (geranic acid)	1,20	1,18	0,49	0,85				
ΕΞΑΝΟΪΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanoic acid hexyl ester)	1,24		0,32					
ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥΠΕΝΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (diethyle 2-hydroxypentanedioate)		1,11			0,49	0,46	0,79	0,43
ΒΟΥΤΑΝΟΪΚΟΣ ΠΡΟΠΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Butanoic acid, propyl ester)	0,22		0,36					
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥ 3-ΦΑΙΝΥΛΟΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (ethyl 2-hydroxy-3-phenylpropanoate)					0,13	0,18	0,25	0,10
4-ΥΔΡΟΞΥ-BENZΥΛΑΛΚΟΟΛΗ (benzeneethanol, 4-hydroxy/ p-hydroxyphenethyl alcohol)					0,11	0,62	2,11	0,11
ΔΙΠΡΟΠΥΛΟ ΥΔΡΟΞΥ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΑΝΟΔΙΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (dipropyl hydroxybutanedioate)	0,54							
4-ΥΔΡΟΞΥ-3-ΜΕΘΟΞΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ (benzoic acid, 4-hydroxy-3methoxy)							0,15	
2-ΜΕΘΥΛΦΑΙΝΥΛ ΕΣΤΕΡΑΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (Benzoic acid, 2-methylphenyl ester)	1,08	1,02	0,56	0,36				
ΒΕΝΖΟΪΚΟΣ ΒΕΝΖΥΛΕΣΤΕΡΑΣ (Benzyl benzoate)	0,33	0,05	0,01	0,18				
4-ΥΔΡΟΞΥ ΦΑΙΝΥΛ ΠΡΟΠΑΝΟΪΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ [ethyl 3-(4-hydroxyphenyl)-propenoate (Z or E)]	1,80	3,42	1,31	1,46	0,63	2,10	2,42	0,10
ΠΑΛΜΙΤΙΚΟ ΟΞΥ (hexadecanoic acid- palmitic acid)	1,00	1,41	0,70	1,32			0,47	
ΔΕΚΑΠΕΝΤΕΝ-1-ΙΟ (1-pentadecene)				1,34			0,17	
ΔΕΚΑΟΚΤΕΝ-9-ΙΚΟ ή ΕΛΛΑΪΚΟ ΟΞΥ (9-octadecenoic acid)	0,58	0,66						

4.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της διατριβής αυτής έγινε προσπάθεια να παραχθεί ένας βιολειτουργικός οίνος που να προσομοιάζει το χαμαιπιτύνο οίνο της αρχαιότητας.

Ως φυτική πρώτη ύλη, χρησιμοποιήθηκε το *φυτό Sideritis clandestina* subsp. *clandestina*, υπό μορφή ταξιανθιών και υπό μορφή υδατικού εκχυλίσματος και ως εκχυλιστικό σώμα επιλέχθηκαν οι οίνοι Μοσχάτο Σάμου (Vin Doux) και Μαυροδάφνη Πατρών.

Μετά την παραγωγή των βιολειτουργικών οίνων πραγματοποιήθηκαν διάφορες γευστικές δοκιμές από ένα μη έμπειρο πάνελ γευσιγνωστών και οι οίνοι κρίθηκαν συμβατοί με το τσάι του βουνού, τόσο υπό μορφή ταξιανθιών, όσο και υπό μορφή υδατικού εκχυλίσματος. Το τελευταίο μάλιστα αποτελεί *καινοτομικό προϊόν*.

Σε συνέχεια της καταγραφής του αρωματικού προφίλ των ελληνικών οίνων μελετήθηκαν τα πτητικά συστατικά των βιολειτουργικών οίνων και εκτός άλλων, ανιχνεύθηκαν οι ουσίες θυμόλη και καρβακρόλη.

Η αξιοποίηση δύο διαφορετικών συλλογών (ως προς τη θέση και τη χρονιά συλλογής) φυτικού υλικού του ίδιου είδους οδήγησε στην παρατήρηση ότι πρόκειται πιθανότατα για την εύρεση ενός νέου φαινοτύπου του φυτού *S. clandestina* subsp. *clandestina* το οποίο βιοσυνθέτει θυμόλη και καρβακρόλη, ουσίες που εκχυλίζονται από το βιολειτουργικό οίνο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

4.7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

4.7.1 ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ALIGIANNIS, N.; KALPOUTZAKIS, E.; CHINOU I.B.; MITAKOU, S.; GIKAS, E. & TSARBOPOULOS, A. (2001) Composition and Antimicrobial Activity of the Essential Oils of Five Taxa of *Sideritis* from Greece *J. Agric. Food Chem*, **49**:811-815
2. CHORIANOPOULOS, N.; KALPOUTZAKIS, E.; ALIGIANNIS, N.; MITAKU, S.; NYCHAS, G.J.; HAROUTOUNIAN, S. A (2004) Essential Oils of *Satureja*, *Origanum*, and *Thymus* Species: Chemical Composition and Antibacterial Activities Against Foodborne Pathogens. *J. Agric. Food Chem*. **52**:8261-8267.
3. DIOSCORIDES, PEDANII (1906) *De Materia Medica*, edidit Max Wellmann **2**:149-150
4. HOMAN, P.G (2002a) Information sheet: 1 Drug Preparation and Extraction. Museum of the Royal Pharmaceutical Society of Great Britain. FRPharmS MCPP
5. HOMAN, P.G (2002b) Information sheet: 2 Secundum Artem. Museum of the Royal Pharmaceutical Society of Great Britain. FRPharmS MCPP
6. NORRIE, P. (1996) History of wine as a medicine. Published by Apollo Books PIERSON, C. *Publishers Australia*
7. PINDER R.M. & SANDLER M. (2004) Alcohol, wine and mental health: focus on dementia and stroke. *Journal of Psychopharmacology* **18**:449–456
8. SALVATORE P.L.M.D. (1972) Wine: a food throughout the ages *The American Journal of Clinical Nutrition* pp.361-362.
9. SOLEAS, G.J.; GRASS, L. ; JOSEPHY, P. D. ; GOLDBERG, D.M. & DIAMANDIS, E.P. (2006) A comparison of the anticarcinogenic properties of four red wine polyphenols *Clin. Biochem*. **39**:492-497

4.7.2 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

10. ΒΑΡΒΟΓΛΗΣ, Α.Γ. (1994) Η κρυφή γοητεία της χημείας. Εκδόσεις Τροχαλία, Αθήνα.
11. ΒΑΡΕΛΛΑ, Ε.Α. (2005) Στοιχεία Ιστορίας της Τεχνολογίας, Εκδόσεις Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, σελ.48
12. ΒΑΡΕΛΛΑ, Ε. Α., ΜΗΛΙΩΝΗΣ, Χ. (2004) ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ «ΕΠΤΑ ΗΜΕΡΕΣ»—Οίνος ο Αγαπητός, Εφημερίδα ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ 14 Μαρτίου 2004
13. ΜΑΝΟΥΣΟΣ, Γ. & ΛΑΔΟΠΟΥΛΟΥ, Κ. (2001) Παρασκευή και χρήση των Ιατρικών Οίνων Ελληνική Εταιρεία Εθνοφαρμακολογίας: Πρακτικά εκπαιδευτικού τριημέρου: «Οι Ιατρικοί Οίνοι-Vina Medicata» Νάουσα, 14-16/09/01

4.10.3 ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ ΤΟΥ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ

14. Επίσημη ιστοσελίδα Ελληνική Εταιρεία Εθνοφαρμακολογίας:
http://www.iama.gr/ethno/ethno_ns.html

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

subsp./spp./ssp.	Υποείδος
Ac	Ακετυλο
M.B.	Μοριακό βάρος
RP	Αντιστρόφου φάσεως
TLC	Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας
MPLC	Υγρή χρωματογραφία μέσης πίεσης
HPLC	Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης
CPC	Χρωματογραφία κατανομής με φυγοκέντρηση
CDCl ₃	Χλωροφόρμιο
CD ₃ OD	Δευτεριωμένη μεθανόλη
DMSO- <i>d</i> ₆	Δευτεριωμένο διμεθυλσουλφοξείδιο
H ₂ O	Νερό
EtOH	Αιθανόλη
CH ₂ Cl ₂	Διχλωρομεθάνιο
MeOH	Μεθανόλη
EtOAc	Οξικός αιθυλεστέρας

GC-MS	Αέρια Χρωματογραφία με Φασματομετρία Μαζών
EI	Βομβαρδισμός ηλεκτρονίων

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

6.1. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ

6.1.1 ΜΥΘΟΛΟΓΙΑ

Οι Αρχαίοι Έλληνες θεωρούσαν το κρασί αναπόσπαστο κομμάτι της ζωής τους, γεγονός που επιβεβαιώνεται από μια πολύ φευγαλέα ματιά στη *Μυθολογία*: αρκετές θεότητες επινοήθηκαν για να εξυπηρετήσουν το σκοπό αυτό. Κεντρικό πρόσωπο ο *Διόνυσος*, θεός της γονιμότητας, του κρασιού και του θεάτρου. Ο *Διόνυσος*, παιδί άνομου έρωτα του *Δία* και της *Σεμέλης*, μη καταφέροντας να ξεφύγει από το μίσος της *Ήρας*, γυναίκας του *Δία*, καταφεύγει σε βουνά και σε δάση παρέα με τους *Σειληνούς*, τις *Μαινάδες* και τους *Πάνες*.

Ο μύθος λέει ότι σε κάποια επίσκεψή του *Διονύσου* στην Αιτωλία, εκτιμώντας τη «φιλική υποδοχή» του βασιλιά *Οινέα* ο θεός του δωρίζει ένα κλήμα και του δίνει τις πρώτες οδηγίες για την καλλιέργειά του. (Ο *Διόνυσος* τον έπεισε να του παραχωρήσει τη σύζυγό του!) Αντιλαμβανόμαστε όλοι ότι το δώρο του ξεπληρώθηκε με πολύ μεγάλο τίμημα.

Στη *Μυθολογία* ακόμη, αναφέρονται τα ονόματα του *Στάφυλου* και του *Οινοπίωνα*. Ορισμένοι τα θεωρούν παιδιά του *Διονύσου* και της *Αριάδνης* ενώ μια άλλη εκδοχή υποστηρίζει ότι ο *Στάφυλος* ήταν ένας από τους βοσκούς του *Οινέα*. Καθώς έβοσκε τα κοπάδια του, ο *Στάφυλος* παρατήρησε ότι μια κατσικά τρώγοντας τους καρπούς κάποιου φυτού γίνονταν πιο ζωηρή. Ο *Στάφυλος* πήρε τότε τον καρπό και τον έδειξε στο βασιλιά του ο οποίος και δοκίμασε τον χυμό του. Κάπως έτσι, στον καρπό δόθηκε το όνομα του βοσκού, *Στάφυλος* =σταφύλι και στο χυμό το όνομα του βασιλιά, *Οινέας* =οίνος..

Όσον αφορά στους συντρόφους του *Διονύσου*, οι *Σάτυροι* –*Πάνες* και οι *Σειληνοί*, θεότητες με τη μορφή αλόγου, αποτελούν μόνιμη συνοδεία του θεού και εμφανίζονται πολύ συχνά μαζί να πίνουν κρασί και να διασκεδάζουν (κρατούσαν μάλιστα ένα ποτήρι χαρακτηριστικό, τον *κάνθαρο*). Οι *Μαινάδες* ήταν γυναίκες που τις είχε καταλάβει η μανία του *Διονύσου*, η έκσταση και η κατάσταση μέθης, όπως υπονοείται, που έρχεται με την υπερβολική κατανάλωση κρασιού.

Σύμφωνα όμως με την πεποίθηση της εποχής, το κρασί δρα καταλυτικά, γι αυτό και ο *Διόνυσος* κατάφερε στο τέλος να συμφιλιώσει την *Ήρα* τόσο με τον ίδιο, όσο και με τον *Ήφαιστο*.

6.2. ΟΙΝΟΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΙΑ

Δεν είναι τυχαίο ότι το κρασί αποτελεί στοιχείο και σύμβολο της θρησκείας πολλών πολιτισμών. Οι Αιγύπτιοι το απέδιδαν στον *Όσιρη* κι όπως είδαμε οι Αρχαίοι Έλληνες στο *Διόνυσο*. Όντας δώρο των θεών, το κρασί εξυψώνεται ακόμα και σήμερα στο επίπεδο ενός θρησκευτικού συμβόλου που προσφέρεται με

ταπεινοφροσύνη στη θεότητα και αντίστροφα, μετουσιωμένο σ' Αυτήν δίνει στους ανθρώπους δύναμη, έμπνευση και ευφορία.

6.2.1 ΧΡΙΣΤΙΑΝΙΣΜΟΣ

Η Παλαιά Διαθήκη, τελείως ενάντια στη Μυθολογία, παρέχει διαφορετικές πληροφορίες στο θέμα της προέλευσης του κρασιού. Σύμφωνα με τη διήγηση της Γένεσης, ο Νάε υπήρξε ο πρώτος καλλιεργητής αμπελώνα, μετά τον κατακλυσμό, αλλά και ο πρώτος που συνειδητοποίησε τα αποτελέσματα της κατανάλωσης κρασιού, αφού *«ήπιε από το κρασί και μέθυσε και ξεγυμνώθηκε μέσα στο σπίτι του»*.

Οι εβραίοι χρησιμοποιούσαν το κρασί στη λατρεία τους σαν ένα προϊόν ευλογημένο από το Θεό. Το προσέφεραν στις σπονδές κατά τις θυσίες στη Σιλό, αποτελούσε όμως και ένα από τα υλικά των «τελετουργικών δείπνων». Τέτοια όπως το «πασχαλινό» ή το «δείπνο των φίλων». Παρόμοιο με το τελευταίο ήταν και «ο Μυστικός Δείπνος».

Το κρασί για τον Χριστιανό δεν είναι μόνο κίνητρο για ευχαριστία, αλλά και ευκαιρία για να φέρει στη μνήμη του τη θυσία του Χριστού, πηγή Σωτηρίας και Αιώνιας χαράς. «Πίετε εξ αυτού πάντες, τούτο εστί το αίμα μου».

Η θρησκεία δεν επιβάλλει καμία απαγόρευση οινοποσίας, το αντίθετο μάλιστα. Το κρασί κατέχει μαζί με το ψωμί (άρτος και οίνος, σώμα και αίμα) τον κεντρικό ρόλο στη Θεία Λειτουργία, χρησιμοποιείται στο Μυστήριο του γάμου, αξιοποιείται στην αρτοκλασία μαζί με το λάδι και «αποπλένει» την Αγία Τράπεζα κατά τα εγκαίνια του ναού.

Αντίστοιχα με τους Αρχαίους έλληνες οι νεοέλληνες χριστιανοί έχουν άγιο- προστάτη του «κρασιού», ή για τη ακρίβεια προστάτη των αμπελουργών. Ο Άγιος Τρύφωνας γιορτάζει την 1^η Φεβρουαρίου, το μήνα δηλαδή που αρχίζουν οι εργασίες της αμπελοκαλλιέργειας.

6.2.2 ΜΟΥΣΟΥΛΜΑΝΙΣΜΟΣ

Σε διαφορετικό πνεύμα από το Χριστιανισμό σ' αυτή τη θρησκεία το κρασί δεν «κοινωνάται» με τον άνθρωπο, αντίθετα του είναι απαγορευμένο. Για να κατανοήσουμε την οινοαπαγόρευση του Κορανίου, του θρησκευτικού βιβλίου του Μουσουλμανισμού, θα πρέπει να γνωρίζουμε τα ήθη και τα έθιμα της προϊσλαμικής κοινωνίας. Στην κοινωνία εκείνη, στην Αραβία, πριν από τη διδασκαλία του Μωάμεθ, δέσποζαν η οινοποσία, η πορνεία, οι όρκοι και τα τυχερά παιχνίδια. Η αντίδραση του Προφήτη επομένως με την οινοαπαγόρευση, ήταν εκ των πραγμάτων «φυσιολογική» και «επιβεβλημένη». «Φυσιολογική» γιατί στόχος του Μωάμεθ ήταν η δημιουργία ενός θεοκρατικού έθνους, με κινήτρια δύναμη τη θρησκεία, κι ένας κώδικας απαγορεύσεων εξυπηρετούσε τα σχέδια του,

ειδικά σε μια κοινωνία χωρίς φραγμούς. «Επιβεβλημένη» διότι στις περιοχές της ερήμου, με το έντονα θερμό κλίμα, όπου και γεννήθηκε ο Μουσουλμανισμός, η κατανάλωση κρασιού μόνο προβλήματα θα μπορούσε να δημιουργήσει στην υγεία και το δυναμισμό των οπαδών του Προφήτη. Επειδή όμως, ο πειρασμός από τη σχετική απαγόρευση ήταν μεγάλος, ο Μωάμεθ προέβλεψε να μετατεθεί η *ευφροσύνη του κρασιού* σαν προνόμιο της ζωής του παραδείσου. «Σ' αυτόν που πίνει κρασί στην παρούσα ζωή, θα απαγορευθεί το κρασί στο μέλλοντα κόσμο».

6.3. ΟΙΝΟΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΕΣ

6.3.1. ΓΕΝΙΚΑ

Το κρασί κι ο κόσμος του είτε σαν υλικό λατρείας, είτε σαν βάση για φάρμακα, είτε σαν ποτό που συνοδεύει το φαγητό υπήρξε ανέκαθεν στοιχείο του πολιτισμού με μια σπάνια ιδιαιτερότητα: το γεγονός ότι όσο καταναλώνεται με μέτρο καλλιεργεί την επικοινωνία, το φιλοσοφείν, την κουλτούρα.

Σε *συμποτικό* αρχαιοελληνικό ποίημα ως κρασί, ή σε τμήμα βυζαντινού ψηφιδωτού ως άμπελος ή σταφυλή, σε εικονογράφηση αναπαράστασης τρύγου σε αμφορέα ή κρατήρα, απιθωμένο στα χείλη των κρητικών ως μαντινάδα, στην εικόνα του Ιησού «Εγώ ειμί η Άμπελος», στη jazz εκδοχή του *Summer wine* από τον Lee Hazelwood που πρωτοτραγούδησε η Nancy Sinatra ή ακόμα στη reggae ξενοιασιά του *Red red wine* των UB-40, στη μοναχικότητα των καπηλειών, σαν «έμβλημα» στον τοίχο, στην κωμική πλευρά της «Λέσχης Βαρελοφρόνων», από τη σειρά με τις γελοιογραφίες του Αρχέλαου και του Χριστοδούλου, σε καλόσχημα μπουκάλια ως άρωμα *sauvignonne* να κυριαρχεί στα γυναικεία ντεκολτέ, στα γνωμικά των γιαγιάδων μας, σαν παροιμία, σε εγχειρίδια του παρελθόντος, σαν φάρμακο, σε περίοπτη θέση από τους φυσιοδίφιδες Διοσκουρίδη και Θεόφραστο, στην αναζήτηση της προσωπικής ταυτότητας των πρωταγωνιστών του «Πλαγίως- Sideways», στον κινηματογράφο, στο διάκοσμο των ναών, παραχωμένο σε αγγεία και πιθάρια βυθισμένα στο χώμα, σε εκθέματα ζωγραφικής και χαρακτικής, σαν πηγή έμπνευσης για αργυροχρυσόχρους, γλύπτες, καλλιτέχνες, τεχνίτες του ξύλου, νομισματοκόπτες, «ο οινικός κόσμος»- η άμπελος, η σταφυλή, η αμπελουργία, η οινοποίηση, το κρασί, η οινογνωσία, η μέθη- στέλνουν την ανθρώπινη ψυχή στα ουράνια..

Το κρασί είναι από τη φύση του πολύμορφο, πολυδύναμο, πολυσήμαντο, πολυλειτουργικό, ίσως όχι το σπουδαιότερο, αλλά σίγουρα το πιο *μεθυστικό* από τα τρία υγρά που κυριαρχούν στη διατροφή μας, το νερό, το κρασί και το γάλα. Στα «δειπνοσοφίσματα» συναντάται με τον απλό άνθρωπο και τον μετατρέπει σε καλλιτέχνη μέσα από ένα πάντρεμα αρωμάτων, εικόνων, γεύσεων, μελωδιών, αγγιγμάτων, και

επικοινωνίας σκέψεων, νηφάλιων αλλά και υπό την επήρεια μέθης. Δε διεγείρει μόνο τις πέντε αισθήσεις μας, αλλά και το συναίσθημα και μας εμπλουτίζει τον εσωτερικό μας κόσμο με ευφραντικότητα, λατρεία, θαυμασμό, ηδονή, πάθος: «Οίνος ευφραίνει καρδίαν ανθρώπων»!

Είναι πανταχού παρόν: στο έπος, στο δράμα, στο φιλοσοφικό διάλογο, στις διατριβές και φυσικά στη λυρική ποίηση (σαν ιδιαίτερο είδος τα *συμποτικά* ή *συμποσιακά* τραγούδια είναι αφιερωμένα στο κρασί).

6.3.2 ΠΟΙΗΣΗ

Ωκεανός ολόκληρος το υλικό που υπάρχει, από όπου και επιλέγονται ελάχιστα –προσωπικά αγαπημένα- χωρία.:

(Ο Πανύασις, 500-450 π.Χ., επικός ποιητής αναφέρει για το κρασί ότι είναι το καλύτερο δώρο των θεών προς τον άνθρωπο, γιατί με αυτό ταιριάζουν όλα τα άσματα, οι χοροί και οι καλές φιλίες. Γράφει μάλιστα ότι...)

*...αυτό διώχνει από τις καρδιές μας όλες τις στενοχώριες, όταν πίνεται με μέτρο.
Μα αν το μέτρο υπερβείς, τότε πλέον θα σε βλάψει και κακό θε να σε βρει*

(ο Βακχυλίδης αναφέρει για το κρασί ότι..)

*...στέλνει ψηλά πολύ ψηλά τις σκέψεις των ανθρώπων:
θαρρείς και πόλεις κούρσεψες, γκρεμίζοντας τα τείχη,
θαρρείς πως είσαι βασιλιά της γης, της Οικουμένης*

(ο Εύβουλος, κωμωδιογράφος του 4^{ου} π.Χ. αιώνα, βάζει το Διόνυσο να λέει...)

*Τρία κροντήρια στους καλόγνωμους κερνώ, μονάχα τρία:
ένα κροντήρι της υγείας, αυτό που πρωτοπίνουν,
ένα κροντήρι του έρωτα το τρίτο για τον ύπνο
που οι μυαλωμένοι σαν το πιουν τραβούν κατά το σπίτι.
Δικό μου πια το τέταρτο δεν είναι, αλλά της Ύβρης
Το πέμπτο φέρνει σαματά, το έκτο γλεντοκόπι
Μπουνιές φέρνει το έβδομο και τ' όγδοο τον κλητήρα*

(Ο Όμηρος, 8^{ος} π.Χ. αιώνας, Ιλιάδα, ραψ Ζ' 261, μέσω της Εκάβης λέει στον Έκτορα)

*..Μα για περίμενε γλυκόπιστο κρασί για να σου φέρω
στον κύρη Δία και στους επίλοιπους θεούς να κάνεις πρώτα
σπονδή μετά κι ατός σου αν έπινες πολύ θα το χαϊρόσουν
πληθαίνει το κρασί τη δύναμη μαθές του κουρασμένου
Και τώρα εσύ που κουράστηκες βοηθώντας τους δικούς σου...*

(και μέσω του Έκτορα απαντά...)

*Όχι, κρασί γλυκό, μητέρα μου, μη με κεράσεις τώρα
Μπορεί να μου κοπούν τα γόνατα και της ανδρείας ξεχάσω*

6.3.3 ΑΓΓΕΙΟΠΛΑΣΤΙΚΗ- ΖΩΓΡΑΦΙΚΗ ΚΑΙ ΑΡΧΑΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΑΓΓΕΙΑ ΟΙΝΟΥ

Οι Αρχαίοι Έλληνες, λάτρεις του κρασιού και του οίνου, διέθεταν μια αξιοσημείωτη ποικιλία αγγείων, δέκα στον αριθμό, που σχετίζονταν με τη χρήση αλλά και τη διατήρηση- μεταφορά του κρασιού. Δε θα μπορούσε επομένως, παρά να γίνει μια μικρή αναφορά και σ' αυτά συμπεριλαμβανομένου και φωτογραφικού υλικού.

Αμφορέας: Πήλινο συνήθως αγγείο αλλά και μεταλλικό (χάλκινο, ορειχάλκινο, ασημένιο ή και χρυσό) τόσο για τη μεταφορά όσο και για την αποθήκευση του κρασιού. Διογκωμένος στη μέση, με στενό λαιμό και δυο λαβές εκατέρωθεν, συνήθως κοσμούνταν με καλλιτεχνικές παραστάσεις. Ο πυθμένας του είναι συνήθως οξύς για να βυθίζεται εύκολα στο χωμάτινο έδαφος και να παραμένει σταθερός.

Κρατήρας: Αγγείο μεγάλου μεγέθους, συνήθως από χαλκό ή πέτρα, για την ανάμιξη του οίνου με νερό κατά τις ιεροτελεστίες και τα συμπόσια. Είχαν συνήθως σχήμα κώδωνα με στόμιο ευρύτερο της κοιλίας και χείλη που προεξείχαν. Η βάση των λαβών βρισκόταν στο κάτω μέρος της κοιλίας.

Κύλιξ: Η κύλικα ήταν αρχαίο «κύπελλο», που χρησίμευε για την πόση του κρασιού και κατασκευάζονταν από ποικίλα υλικά. Ήταν κυκλικού σχήματος με μεγάλη διάμετρο σε σχέση με το βάθος της.

Κάνθαρος: Το χαρακτηριστικό ποτήρι του Διονύσου, είχε σχήμα όπως τα σημερινά φλυτζάνια του τσαγιού αλλά με δυο αντιδιαμετρικά αντίθετες λαβές.

Κοτύλη: Η κοτύλη ήταν ποτήρι οίνου αλλά και ιερατικό σκεύος. Χρησίμευε ακόμα και σαν αγγείο ογκομέτρησης του οίνου στο εμπόριο.

Κύαθος: Η κύαθος ήταν μικρό αγγείο με μακριά λαβή και χρησίμευε στα συμπόσια, στη μεταφορά του κρασιού από τον κρατήρα στα ποτήρια.

Λήκυθος: Πρόκειται για κομψό, στενόλαιμο και εύκολο στη μετακίνηση αγγείο. Πιθανότατα να χρησιμοποιούνταν και για άλλα υγρά πέραν του οίνου.

Οινοχόη: Έμοιαζε πολύ στο σχήμα και είχε παρόμοια χρήση με τη σημερινή κανάτα.

Στάμνος: Πήλινο δοχείο για την εναπόθεση του κρασιού.

Φιάλη: Οι φιάλες ήταν πήλινα κυρίως αγγεία ποικίλων σχημάτων που έφεραν επιγραφές και διακοσμήσεις και χρησίμευαν και σαν ποτήρια.

Υδρία: Η υδρία ήταν συνήθως πήλινο δοχείο, εξογκωμένο στη μέση αλλά με στόμιο και βάση μεγάλης διαμέτρου, δεν κατέληγε δηλαδή σε στενό λαιμό ή στενή βάση. Παρόλο που η υδρία ήταν προορισμένη να φέρει νερό, συχνότατα τη χρησιμοποιούσαν και για αποθήκευση κρασιού.



Θηραϊκός αμφορέας με γεωμετρική διακόσμηση από το αρχαϊκό νεκροταφείο της Αρχαίας Θήρας. Αντιπροσωπευτικό δείγμα τοπικού εργαστηρίου. Αρχές του 7ου αιώνα π.Χ. (Αρχαιολογικό Μουσείο Θήρας)



Πρωτοκορινθιακή κοττύλη με παράσταση ιππέων (Αρχαιολογικό Μουσείο Αίγινας)



Λευκή Κύλικα. Κύλικα με παράσταση ζωγραφισμένη σε λευκό βάθος (κάτοψη). Ο Απόλλων καθισμένος σε δίφρο κάνει σπονδή με τη φιάλη που κρατάει στο δεξί του χέρι ενώ με το άλλο κρατάει τη λύρα. 480- 470 π.Χ. (Αρχαιολογικό Μουσείο Δελφών)



Μελανόμορφη αττική κύλικα. Εξωτερικά παριστάνονται μάχη με άρματα και μονομαχία δύο οπλιτών ανάμεσα σε σκηνές αναχώρησης πολεμιστών. Από το αρχαϊκό νεκροταφείο της Αρχαίας Θήρας. Β' μισό του 6ου αιώνα π.Χ.
(Αρχαιολογικό Μουσείο Θήρας)



Λήκυθος, του Άμαση, με το Διόνυσο και δύο σατύρους, 550 π.Χ.
(Αρχαιολογικό Μουσείο Κεραμεικού)



Υδρία, του ζωγράφου Μειδία, με πολυπρόσωπη παράσταση 430 π.Χ.
(Αρχαιολογικό Μουσείο Κεραμεικού)