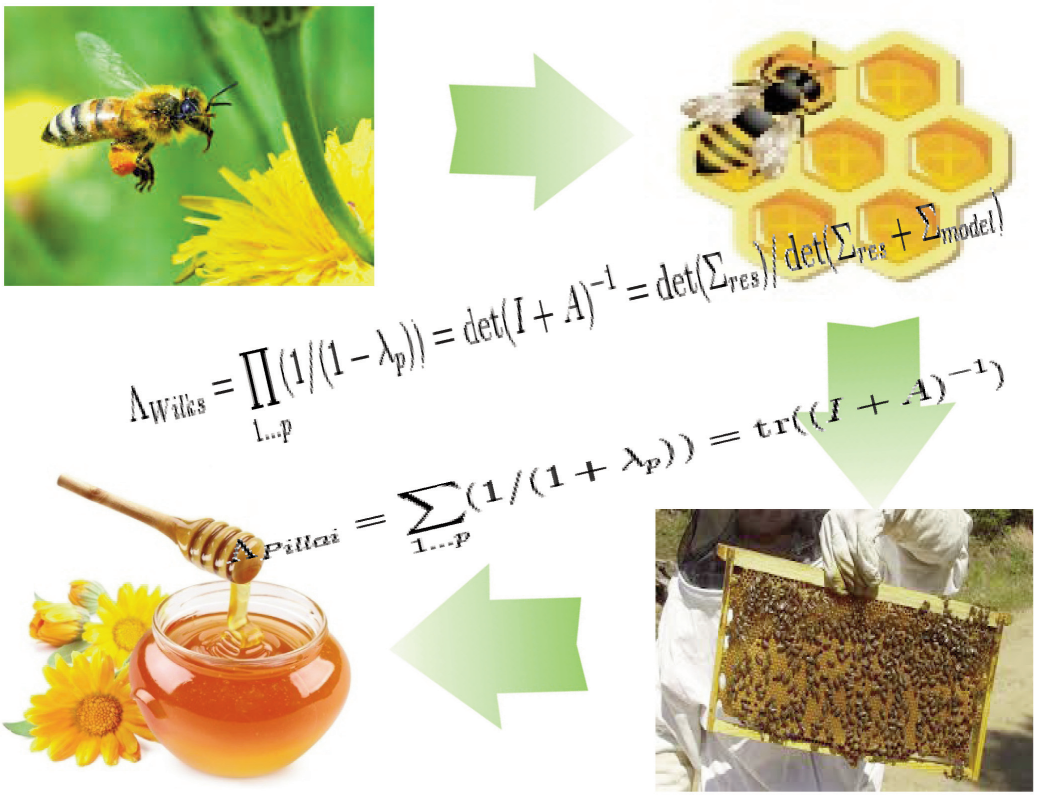
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Διαφοροποίηση της Γεωγραφικής και Βοτανικής Προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων Μελιού με τη βοήθεια Ενόργανης Χημικής και Στατιστικής Ανάλυσης



Ιωάννης Κ. Καραμπάγιας

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Διαφοροποίηση της Γεωγραφικής και Βοτανικής Προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων Μελιού με τη βοήθεια Ενόργανης Χημικής και Στατιστικής Ανάλυσης

Ιωάννης Κ. Καραμπάγιας

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014

“Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει την αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. Ν.5343/32,άρθρο 202, παράγραφος 2”

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 45110 Τηλ. +302651008342 Fax. +302651008795 E-mail: mkontomi@cc.uoi.gr

Αριθ. Πρωτ. 3
Ημερομηνία 1/9/14

Ημερομηνία 29-8-2014

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΤΟΥ κ. ΚΑΡΑΜΠΑΓΙΑ ΙΩΑΝΝΗ

Σήμερα Παρασκευή 29-8-2014 και ώρα 12:00 μ.μ. στην Χ2-094 του Τμήματος Χημείας Παν/μίου Ιωαννίνων ενώπιον της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, που ορίστηκε στην υπ. αριθμ. 891[Α]/15-7-2014 συνεδρία της Γ.Σ.Ε.Σ του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, αποτελούμενη από τους:

1. Μ.Γ. Κοντομηνά, Καθηγητή Τμήματος Χημείας Παν/μιου Ιωαννίνων (Επιβλέποντα)
2. Μ. Κανελλάκη, Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Παν/μίου Πατρών
3. Κ.Α. Ρηγανάκο, Αναπλ. Καθηγητή Τμήματος Χημείας Παν/μίου Ιωαννίνων
4. Κ. Σταλίκα, Αναπλ. Καθηγητή Τμήματος Χημείας Παν/μίου Ιωαννίνων
5. Α. Βλεσσίδη, Αναπλ. Καθηγητή Τμήματος Χημείας Παν/μίου Ιωαννίνων
6. Μ. Τασιούλα, Επικ. Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Παν/μίου Ιωαννίνων
7. Α. Μπαδέκα, Λέκτορα Τμήματος Χημείας Παν/μίου Ιωαννίνων

ο υποψήφιος διδάκτορας κ. Καραμπάγιας υποστήριξε δημόσια την Διδακτορική Διατριβή του που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με τίτλο: «**Διαφοροποίηση της γεωγραφικής και βοτανικής προέλευσης ελληνικών δειγμάτων μελιού με τη βοήθεια ενόργανης χημικής και στατιστικής ανάλυσης**» και δέχτηκε ερωτήσεις από το ακροατήριο και την επταμελή εξεταστική επιτροπή. Στη συνέχεια και αφού αποχώρησε το ακροατήριο, η Επιτροπή, κατόπιν συζήτησης, έκρινε ότι η εργασία του κ. Καραμπάγια είναι πρωτότυπη και αποτελεί συμβολή στην πρόοδο της επιστήμης και αποφάσισε ομόφωνα την έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής με το βαθμό «Άριστα» (.....).

Η Εξεταστική Επιτροπή:

Μ.Γ. Κοντομηνάς Μ. Κανελλάκη Κ.Α. Ρηγανάκος Κ. Σταλίκας

Α. Βλεσσίδης Μ. Τασιούλα Α. Μπαδέκα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Π.Μ.Σ) του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την απόκτηση του Διδακτορικού Διπλώματος στη Χημεία στο διάστημα 2010-2014.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Μιχάλη Κοντομηνά για την επιλογή του θέματος, την άριστη εποπτεία και καθοδήγηση.

Επίσης ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων κ. Κυριάκο Ρηγανάκο για τις εύστοχες παρατηρήσεις, κατά τη διάρκεια της διατριβής μου, και τη Λέκτορα Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων κ. Αναστασία Μπαδέκα που συνεργάστηκε μαζί μου εποικοδομητικά σε όλα τα στάδια της ερευνητικής εργασίας μου. Ευχαριστίες εκφράζω επίσης στο προσωπικό της Μονάδας Φασματομετρίας Μαζών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τη διάθεση του οργάνου υγρού χρωματογράφου υψηλής απόδοσης/φασματογράφου μαζών και τους συναδέλφους, κ. Ιωάννα Κοσμά, και κ. Μαρία Βάβουρα του εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων. Να ευχαριστήσω επίσης τον κ. Σταύρο Κοντάκο για την στατιστική ανάλυση των δεδομένων της διατριβής αυτής καθώς επίσης τη Δρα. Σοφία Καραμπουρνιώτη και την Αττική Μελισσοκομική Εταιρεία Αλέξ. Πίττας ΑΕΒΕ, για την διάθεση και μικροσκοπική ανάλυση των δειγμάτων μελιού, και τη Δρα. Χρυσούλα Δρούζα, Λέκτορα στο ΤΕΠΑΚ Κύπρου, και τον κ. Μανώλη Βλασίου για την λήψη των φασμάτων NMR, καθώς και την Δρα. Βασιλική Κοντογιάννη, για την λήψη ενδεικτικών φασμάτων NMR στα πλαίσια της εκπαίδευσής μου.

Επίσης να ευχαριστήσω τον Δρα. Αρτέμη Λούππη και την κ. Χαρά Παπαστεφάνου για την συνεργασία που είχαμε στα πλαίσια της τεχνικής ICP/OES. Ακολούθως να ευχαριστήσω την κ. Έφη Παυλίδου, Διευθύντρια Ποιότητας Περιβάλλοντος και Εξυπηρέτησης Πελατών της TOSOH ΕΛΛΑΣ, Θεσαλλονίκη, που με δέχθηκε στο εργαστήριο της TOSOH, για την εκπαίδευση/ενημέρωση στην αρχή λειτουργίας του ICP.

Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τυπογραφείο του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την τεχνική επιμέλεια της διατριβής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Ευαγγελία Χαλάτση για την άριστη τεχνική υποστήριξη και τους αγαπημένους μου φίλους Θάλεια Παληαρούτα και Ιωάννη Δροσινό για την οικονομική στήριξη σε κάποιες δύσκολες στιγμές.

Η διατριβή αυτή, το διδακτορικό του ‘’μνημονίου‘’ όπως το ονομάζω, αφιερώνεται στην οικογένεια μου και σε όλα τα αγαπημένα μου πρόσωπα.

Ιωάννης Κ. Καραμπάγιας

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ 1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ 3
ABSTRACT 5
Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 7
ΙΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ 7
ΙΒ. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΕΛΙΟΥ 7
ΙΓ.ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ 9
ΙΓ1. Μέλι και Ιστορία 9
ΙΓ2. Μυθολογία 9
ΙΓ3. Ιστορικοί χρόνοι 9
ΙΓ4. Μεσαίωνας 11
ΙΓ5. Νεότερη εποχή 12
ΙΓ6. Η μελισσοκομία στην Ελλάδα 13
ΙΔ. ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΟΥ ΜΕΛΙΟΥ 15
ΙΕ. ΤΑΥΤΟΤΗΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΜΕΛΙΟΥ 16
ΙΣΤ. ΤΙΜΕΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ 18
ΙΖ. ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΕΛΙΟΥ–ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΜΕΛΙ 19
ΙΗ. ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ (NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE, NMR) 24
ΙΘ. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΠΤΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP-OES) 26
ΙΙ. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ 27
II_1.Φλαβονοειδή 28
II_2. Φαινολικά Οξέα 30
II_3.Φαινολικά Συστατικά Ελληνικού Μελιού 32
ΙΚ. ΣΑΚΧΑΡΑ ΚΑΙ ΑΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ 33
ΙΚ1. Σάκχαρα 33
ΙΚ2.Ελεύθερα Αμινοξέα 34
ΙΚ3.Οργανικά Οξέα 35
ΙΚ4. Ιχνοστοιχεία 35
ΙΛ. ΣΥΝΤΟΜΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΔΙΕΘΝΟΥΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΜΕΛΙΟΥ 36

ΙΜ. ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΕΛΙΟΥ (ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ) 38
ΙΜ1.Τεχνική μικροσκοπικής ανάλυσης γυρεοκόκκων 38
ΙΜ2. Τεχνικές Προσδιορισμού Γεωγραφικής και Βοτανικής Προέλευσης 40
ΙΙ. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ 41
ΙΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 43
ΙΙΙΑ.ΥΛΙΚΑ 43
ΙΙΙΑ1. Συλλογή δειγμάτων μελιών 43
ΙΙΙΒ. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ 43
ΙΙΙΒ1. Μικροσκοπική εξέταση γυρεοκόκκων 43
ΙΙΙΒ2. Μέτρηση pH 43
ΙΙΙΒ3. Μέτρηση της Ελεύθερης, Λακτονικής, και Συνολικής Οξύτητας του μελιού 44
ΙΙΙΒ4. Μέτρηση της Τέφρας του μελιού 44
ΙΙΙΒ5. Μέτρηση της Υγρασίας του μελιού 44
ΙΙΙΒ6. Μέτρηση της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας του μελιού 45
ΙΙΙΒ7. Μέτρηση των παραμέτρων χρώματος *L*,a*,b** 45
ΙΙΙΒ8. Μελέτη του αποτυπώματος σακχάρων, Ελληνικών μελιών, και ποσοτικός προσδιορισμός σακχάρων με τη χρήση της τεχνικής Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) 45
ΙΙΙΒ9. Ταυτοποίηση και ημι-ποσοτικός προσδιορισμός πτητικών συστατικών ελληνικών μελιών με την τεχνική της Μικροεκχύλισης Στερεάς Φάσης δια του Υπερκείμενου Χώρου σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Μαζών (HS-SPME/GC-MS) 46
ΙΙΙΒ9α. Προετοιμασία δειγμάτων και συνθήκες λειτουργίας Αέριου χρωματογράφου/ Φασματογράφου μαζών (GC/MS) 46
ΙΙΙΒ9β. Ταυτοποίηση και ημι-ποσοτικός προσδιορισμός πτητικών συστατικών 47
ΙΙΙΒ10. ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ ΜΕ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ (HPLC) 49
ΙΙΙΒ10α. Προετοιμασία δείγματος μελιού 49
ΙΙΙΒ10β. Οργανολογία HPLC- Συνθήκες Ανάλυσης-Ποσοτικός Προσδιορισμός 49
ΙΙΙΒ11. Προετοιμασία δείγματος μελιού για ανάλυση ICP/OES 50
ΙΙΙΒ11α. Συνθήκες ανάλυσης δείγματος μελιού με ICP-OES 50
ΙΙΙΒ12.Αντικειμενική μέτρηση του χρώματος 52
ΙΙΙΓ. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ MANOVA /LDA 54
ΙΙΙΓ1. Διακριτική ανάλυση-MANOVA 54
ΙΙΙΓ2. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ LDA 58
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ 59

ΙΝΑ. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ 59
ΙΝΑ1 Μέλι από πεύκο *(Pinus spp.)* 59
ΙΝΑ2. Θυμαρίσιο μέλι (*Thymus capitatus* (L.) Hoffmans & Link. Οικογένεια *Labiatae.* 60
ΙΝΑ3.Μέλι Ελάτης *(Abies cephalonica* Loudon, *Pinaceae*). 60
ΙΝΑ4.Μέλι Πορτοκαλιάς 61
ΙΝΒ. ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ 62
ΙΝΒ1.Φυσικοχημικές παράμετροι Ελληνικού πευκόμελου 62
ΙΝΒ2.Φυσικοχημικές Παράμετροι Ελληνικού Θυμαρίσιου Μελιού 65
ΙΝΒ3.Φυσικοχημικές Παράμετροι Ελληνικού Μελιού Ελάτης *(Abies Cephalonica)* 68
ΙΝΒ4. Φυσικοχημικές Παράμετροι Ελληνικού Μελιού Πορτοκαλιάς 73
ΙΝΓ. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ 76
ΙΝΓ1. Στατιστική ανάλυση δεδομένων φυσικοχημικών παραμέτρων για τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικού πευκόμελου 76
ΙΝΓ2.Στατιστική ανάλυση δεδομένων φυσικοχημικών παραμέτρων για τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικού θυμαρίσιου μελιού 79
ΙΝΓ3.Στατιστική ανάλυση δεδομένων φυσικοχημικών παραμέτρων για την διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης μελιών ελατής 82
ΙΝΔ. ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΜΕΛΙΟΥ 85
ΙΝΔ1.Μέλι Πεύκου 85
ΙΝΔ2.Θυμαρίσιο Μέλι 91
ΙΝΔ3. Μέλι ελάτης 98
ΙΝΔ4. Μέλι πορτοκαλιάς (*Citrus sinensis* L) 102
ΙΝΔ5. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΙΣ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ 104
ΙΝΔ5$_{\alpha}$.Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων πευκόμελου με βάση τα πτητικά συστατικά. 104
ΙΝΔ5$_{\beta}$. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων θυμαρίσιου μελιού με βάση τα πτητικά τους συστατικά. 107
ΙΝΔ5$_{\gamma}$. Διαφοροποίηση της Γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού ελάτης με βάση τα πτητικά τους συστατικά. 112
ΙΝΔ5$_{\delta}$. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΑΙ ΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ 115
ΙΝΔ5δ_i. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων πευκόμελου με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας. 115

IVΔ5δ_{ii}.Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων θυμαρίσιου μελιού με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας. .. 119

IVΔ5δ_{iii}. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού ελάτης με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας. 122

IVE. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ 126

IVE1. Αποτελέσματα διαφοροποίησης της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιών με τη βοήθεια των συμβατικών παραμέτρων..... 130

IVE1$_\alpha$. Χαρακτηριστικά Πτητικά Συστατικά Ελληνικών Μονοποικιλιακών Μελιών 133

IVE1$_\beta$. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα πτητικά τους συστατικά 135

IVE1$_\gamma$. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού με βάση τα πτητικά συστατικά τους και τις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας 139

IVΣΤ. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΑΥΤΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ..... 143

IVΣΤ1.Φαινολικό περιεχόμενο Ελληνικών μελιών..... 143

IVZ. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ 147

IVZ1.Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα φαινολικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας 149

IVH. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ μόνο-, δι-, και τρι-ΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ, ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ, ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ και άλλων ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR) 154

IVH1.Διακύμανση στη σύσταση (g/100g) των σακχάρων Ελληνικού πευκόμελου ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση 154

IVH2.Διακύμανση στη σύσταση (g/100g) των σακχάρων Ελληνικού θυμαρίσιου μελιού ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση 155

IVH3.Διακύμανση στη σύσταση (g/100g) των σακχάρων Ελληνικού μελιού ελάτης ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση 156

IVH4.Διακύμανση στη σύσταση (g/100g) των σακχάρων Ελληνικού μελιού πορτοκαλιάς . 157

IVH5.Διακύμανση στη σύσταση (g/100g) της Προλίνης, Φαινυλαλανίνης, και Μυρμηκικού οξέος ανάλογα με τη Γεωγραφική και Βοτανική Προέλευση του Ελληνικού μελιού 159

IVH5$_\alpha$. Θυμαρίσιο μέλι 159

IVH5$_\beta$.Μέλι πεύκου 159

IVH5$_\gamma$.Μέλι ελάτης 159

IVH5$_\delta$.Μέλι πορτακαλιάς 159

IVH6. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων πευκόμελου με βάση τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις 161

IVH6$_{\alpha}$. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων θυμαρίσιου μελιού με βάση τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις 164

IVH6β. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού ελάτης με βάση τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις 168

IVΘ. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΑΡΓΟΥ (ICP-OES) 171

IVΘ1.Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα ιχνοστοιχεία. 171

IVΘ1$_{\alpha}$. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα ιχνοστοιχεία και τις φυσικοχημικές παραμέτρους 175

IVΘ2. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού με βάση χρήση της τεχνικής Φασματομετρίας Οπτικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Αργού (ICP-OES) και Χημειομετρίας 178

IVΘ2$_{\alpha}$. Στατιστική ανάλυση για τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών μελιών ελάτης με βάση τα ιχνοστοιχεία 178

IVΘ2$_{\beta}$. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού ελάτης με βάση τον συνδυασμό ιχνοστοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων 181

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ 187

V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 189

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. ΤΙΜΕΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ 205

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ (mg/kg) 210

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ. ΤΙΜΕΣ ΣΑΚΧΑΡΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ (g/100g) 215

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ.(συνέχεια) 219

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ (mg/kg) 223

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV. (συνέχεια) 230

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΤΑ ΑΠΟ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΠΡΟΕΡΧΕΤΑΙ ΜΕΛΙ 237

ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ 241

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει αναγνωρίσει και υποστηρίζει τις προσπάθειες που γίνονται για τον προσδιορισμό της αυθεντικότητας των προϊόντων σε τοπικό επίπεδο με την εισαγωγή των ακόλουθων ενδείξεων για ένα προϊόν: Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης (ΠΟΠ), Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη (ΠΓΕ) και Εγγυημένα Παραδοσιακά Προϊόντα (ΕΠΠ), (Council Directive 2001/110/EC). Τέτοια προϊόντα με μοναδική σύσταση ή/και χαρακτηριστικά επεξεργασίας, απολαμβάνουν υψηλότερες τιμές στις εγχώριες και διεθνείς αγορές.

Η σύσταση και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του μελιού ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με τη βοτανική και γεωγραφική προέλευσή του. Κατά συνέπεια, ο προσδιορισμός της βοτανικής και γεωγραφικής προέλευσης του μελιού αποτελεί ένα θέμα με συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον, σε όλο τον κόσμο. Η Ευρωπαϊκή νομοθεσία (Council Directive 2001/110/EC) ορίζει τους τύπους και τα κριτήρια ποιότητας για το μέλι.

Με βάση τα παραπάνω, στην παρούσα διατριβή, έγινε συστηματική προσπάθεια διαφοροποίησης της γεωγραφικής και βοτανικής προέλευσης του Ελληνικού μελιού χρησιμοποιώντας ενόργανη ανάλυση και χημειομετρία.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν ο χαρακτηρισμός και η ταξινόμηση Ελληνικών μονοποικιλιακών δειγμάτων μελιού (πεύκο, θυμάρι, έλατο, άνθη πορτοκαλιάς), ανάλογα με τη γεωγραφική και βοτανική προέλευσή τους, με βάση τον προσδιορισμό φυσικοχημικών συμβατικών παραμέτρων, πτητικών ενώσεων, φαινολικών ενώσεων, σακχάρων και άλλων φυσικοχημικών παραμέτρων (ελεύθερα αμινοξέα, οργανικά οξέα), χρησιμοποιώντας Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) και Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση (LDA). Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκαν εκατόν δεκαεννέα δείγματα μελιού κατά τη περίοδο συγκομιδής 2010 και 2011 από 14 διαφορετικές περιοχές στην Ελλάδα, στις οποίες παράγεται μέλι καλής ποιότητας.

Η ανάλυση των πτητικών ενώσεων διεξήχθη με την τεχνική Μικροεκχύλισης Στερεάς Φάσης δια του Υπερκείμενου Χώρου (HS-SPME) σε συνδυασμό με Αέρια Χρωματογραφία/ Φασματοσκοπία Μαζών. Η ανάλυση των φαινολικών ενώσεων διεξήχθη με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC). Η ανάλυση του προφίλ σακχάρων, μαζί με άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους (αμινοξέα, οργανικά οξέα) διεξήχθη με την τεχνική του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Τέλος, η ανάλυση των ιχνοστοιχείων, διεξήχθη με την τεχνική της Οπτικής Φασματομετρίας Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Αργού (ICP-OES).

Χρησιμοποιώντας τους φυσικοχημικούς δείκτες που προσδιορίστηκαν μεμονωμένα ή σε συνδυασμό με τις πτητικές ενώσεις, τις φαινολικές ενώσεις, και επιλεγμένα σάκχαρα/ελεύθερα αμινοξέα ή ιχνοστοιχεία, και με τη βοήθεια επίσης της χημειομετρίας, τα δείγματα μελιού ταξινομήθηκαν ικανοποιητικά: ανάλογα με τη γεωγραφική και βοτανική προέλευσή τους.

ABSTRACT

The aim of the present study was to characterize and classify Greek unifloral honeys (pine, thyme, fir, orange blossom) according to geographical and botanical origin, based on the determination of conventional physicochemical parameters, volatile compounds, phenolic compounds, sugars and other compounds, using MANOVA and Linear Discriminant Analysis. For this purpose, one hundred and nineteen honey samples were collected during the harvest period 2010 and 2011 from 14 different regions in Greece known to produce good quality unifloral honey. The analysis of volatile compounds was performed by Headspace Solid Phase Microextraction–Gas Chromatography/Mass Spectroscopy. The analysis of phenolic compounds was carried out using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The analysis of sugar profile, along with other physicochemical parameters (amino acids, organic acids) was carried out by Nuclear Magnetic Resonance Specroscopy (NMR).

Finally, the analysis of trace elements was carried out using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES).

Using the physicochemical parameters determined alone or in combination with volatile compounds, phenolic compounds, and/or sugars, using chemometrics, the honey samples were satisfactorily classified according to geographical and botanical origin.

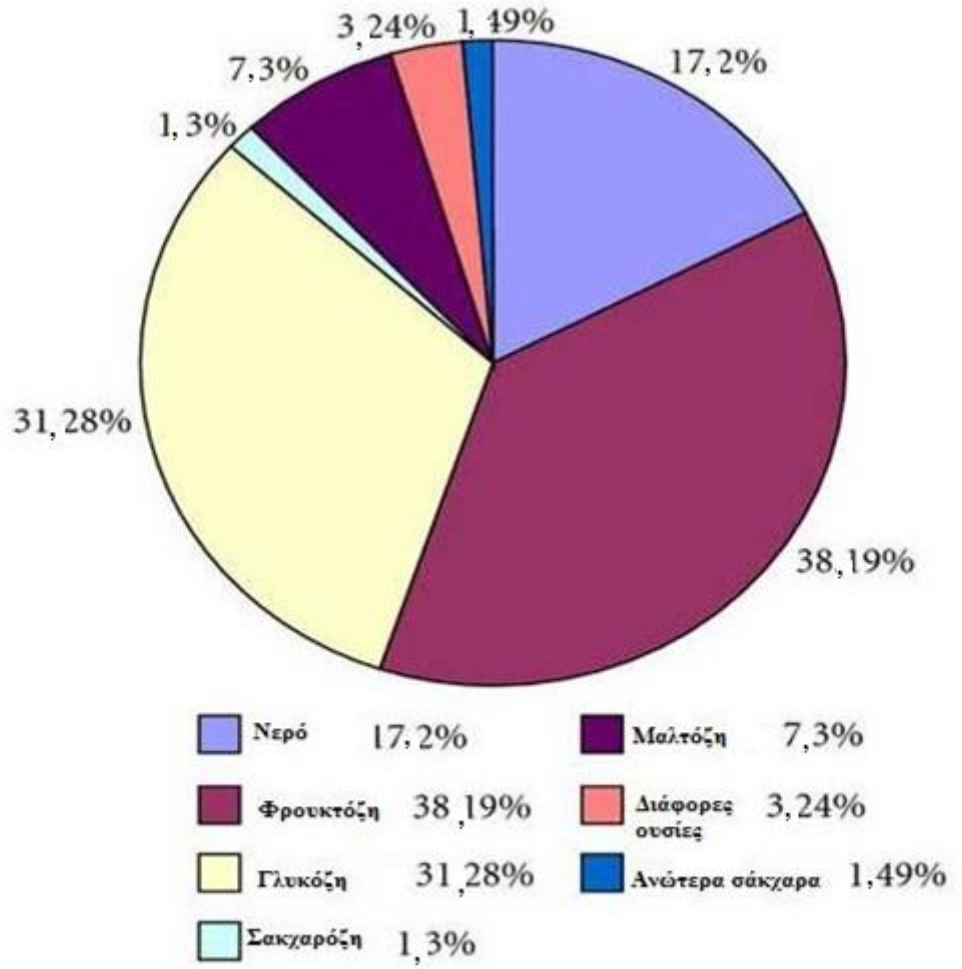
Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΙΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ

Σύμφωνα με τη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, μέλι είναι η φυσική γλυκιά ουσία που παράγουν οι μέλισσες του είδους *Apis mellifera* από το νέκταρ των φυτών ή από εκκρίσεις ζώντων μερών των φυτών ή από εκκρίματα εντόμων, που βρίσκονται πάνω σε ζώντα μέρη των φυτών, τα οποία οι μέλισσες συλλέγουν, μετατρέπουν αναμειγνύοντας με ειδικές ύλες τους σώματός τους, αποθέτουν, αφυδατώνουν, εναποθηκεύουν και φυλάσσουν στις κηρήθρες της κυψέλης, προκειμένου να ωριμάσει (Council Directive 2001/110/EC).

ΙΒ. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΕΛΙΟΥ

Το μέλι περιέχει περισσότερα από 180 διαφορετικά συστατικά και ουσίες, τα οποία το καθιστούν άριστη τροφή. Βασικά συστατικά του είναι το νερό, σε ποσοστό από 14-20%, και τα φυσικά σάκχαρα, όπως είναι η φρουκτόζη και η γλυκόζη, η σακχαρόζη και άλλα, σε ποσοστό 75-85%. Επιπλέον στο μέλι απαντούν πρωτεΐνες, ιχνοστοιχεία, ένζυμα και βιταμίνες σε μικρές ποσότητες, που αναδεικνύουν την άριστη θρεπτική αξία του (Σχήμα 1). Αυτό που εντυπωσιάζει δεν είναι τόσο τα επιμέρους συστατικά του μελιού όσο η συνύπαρξη όλων αυτών των ουσιών σε ένα προϊόν με καθορισμένες βέλτιστες αναλογίες καθώς και ο τρόπος με τον οποίο δρουν στον ανθρώπινο οργανισμό (Μπίκος,1991).



Σχήμα 1. Χημική σύσταση μελιού (Jaganathan and Mandal, 2009)

ΙΓ.ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

ΙΓ1. Μέλι και Ιστορία

Η μέλισσα εμφανίστηκε στον πλανήτη μας την Τριτογενή περίοδο στην αρχή της Καινοζωικής εποχής, δηλαδή πριν 65 εκατομμύρια χρόνια, πολύ νωρίτερα από την εμφάνιση του ανθρώπου. Αν υποθέσουμε ότι μαζί με τις μέλισσες εμφανίστηκε και το μέλι, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι από τότε μέχρι σχεδόν το 16ο μ.Χ. αιώνα το μέλι ήταν το μοναδικό ζαχαρώδες μη επεξεργασμένο τρόφιμο στον τότε "γνωστό" κόσμο (Eva Crane, The world History of Beekeeping and honey hunting, Taylor & Francis, 1999).

ΙΓ2. Μυθολογία

Στην Ελληνική μυθολογία, η μέλισσα και άμεσα ή έμμεσα το μέλι κατέχουν σημαντική θέση. Θεά ή Δαιμόνισσα: Μισή μέλισσα, μισή φτερωτή γυναίκα, μορφή της Μεγάλης Θεάς Μητέρας, της Προ-Άρτεμης, δηλαδή με στενή σχέση θεοτήτων της βλάστησης. Εφέσια Άρτεμη: Απεικονίσεις μέλισσας ανάμεσα σε ζώα και ρόδακες στον επενδυτή της θεάς. Θεά της γονιμότητας και της παρθενίας: "Μέλισσαι" ονομάζονταν και οι ιέρειες της Εφέσιας Άρτεμης, της Ρέας, της Κυβέλης, της Δήμητρας και της Περσεφόνης. Δίας (Μελισσεύς και Μελισσαίος-Ησύχιος): Ο μύθος αναφέρει σαν τροφούς του Δία τις ιερές μέλισσες που τον μεγάλωσαν στη σπηλιά στο "Ιδαίο Άντρο" της Κρήτης. Απόλλωνας: Ο Απόλλωνας τρεφόταν με νέκταρ και αμβροσία και έγινε τόσο όμορφος, που ο πατέρας του, ο Δίας, τον ονόμασε θεό του φωτός. Ιέρειες Μέλισσες: Με το μέλι συνδέονται μύθοι σχετικά με ιέρειες που είχαν την ικανότητα να προφητεύουν, όπως η Πυθία, και οι Θρίες. Αφροδίτη - Έρωτας-Μέλι: Ο Θεόκριτος στο γνωστό ποίημα του, μας λέει ότι ο Έρωτας θέλησε να κλέψει κηρήθρα με μέλι και οι μέλισσες για τιμωρία τον κεντρίσανε, αναφερόμενος συμβολικά στις χαρές και τις πίκρες του έρωτα.

ΙΓ3. Ιστορικοί χρόνοι

Ακολούθως η αξία του μελιού έχει εκτιμηθεί από τα πανάρχαια χρόνια: Στους Αιγυπτιακούς πάπυρους, πριν από 3.500 χρόνια αναφέρεται το μέλι ως θεραπευτικό μέσο. Στο βιβλίο της ζωής των αρχαίων Ινδών αναφέρεται ότι η ζωή παρατείνεται όταν στη καθημερινή τροφή υπάρχει το γάλα και το μέλι. Το νέκταρ αποτελούσε την τροφή των Ολύμπιων θεών. Με μέλι ανατράφηκε ο Δίας από τη νύμφη Μέλισσα. Ο Ιπποκράτης

συνιστούσε το μέλι για τη θεραπεία πολλών ασθενειών, το ίδιο και ο Αριστοτέλης που πίστευε ότι το μέλι παρατείνει τη ζωή. Οι Αιγύπτιοι προσέφεραν στους θεούς τους κηρήθρες με μέλι ως πολύτιμο δώρο αφοσίωσης και εξευμενισμού. Στην Ισπανία έχουμε τις πρωιμότερες απεικονίσεις συλλογής μελιού μέχρι τώρα και βρίσκονται σε μεσολιθικές σπηλαιογραφίες την 6η χιλιετία π.Χ., δείχνοντας ανθρώπους σε θέσεις συλλογής μελιού, ενώ γύρω τους πετούν μέλισσες. (Eva Crane, The world History of Beekeeping and honey hunting, Taylor & Francis, 1999).

Στους Αιγυπτιακούς τάφους, βρέθηκαν επιγραφές που φανερώνουν πως οι Αιγύπτιοι, εδώ και 3.500 χρόνια, ήταν εξοικειωμένοι με την μελισσοκομία. Σε αυτούς τους τάφους η απεικόνιση της μέλισσας είναι σημάδι της πρώτης δυναστείας των βασιλέων. Τα σύμβολα της μέλισσας και του καλαμιού είναι βαλμένα μπροστά από το όνομα του βασιλιά. Η μέλισσα συμβόλιζε την κάτω Αίγυπτο και το καλάμι την πάνω. Είναι γνωστό ότι οι Αρχαίοι Αιγύπτιοι ασκούσαν την νομαδική μελισσοκομία, τοποθετώντας τις πήλινες κυψέλες τους επάνω σε σχεδίες μέσα στον Νείλο και ανεβοκατέβαιναν το ρεύμα του ποταμού αξιοποιώντας τις ανθοφορίες των διαφόρων περιοχών. Το ίδιο έκαναν και οι Έλληνες άποικοι, ενώ εικάζεται ότι μετέφεραν τόσο τη μέθοδο αυτή της Νομαδικής μελισσοκομίας, όσο και τις μέλισσές τους από την Αίγυπτο στην Κύπρο, στην Κρήτη και στην Παλαιστίνη.

Από τα συγγράμματα του Αριστοτέλη (384-322 π.Χ) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι αρχαίοι Έλληνες ήταν δεξιοτέχνες στην μελισσοκομία. Ο Αριστοτέλης είναι ο πρώτος συγγραφέας στον κόσμο που έγραψε για την ζωή και την συμπεριφορά της μέλισσας. Ανακάλυψε και διατύπωσε ότι υπάρχουν τρία είδη μέσα στην κυψέλη: οι εργάτριες, οι κηφήνες, και ο ‘’ηγεμών’’, όπως ονομάζει την βασίλισσα, μη γνωρίζοντας το φύλο της. Σημείωσε ότι οι μέλισσες φέρνουν νερό μέσα στην κυψέλη όταν ανατρέφουν τον γόνο και διαπίστωσε την κατανομή της εργασίας μεταξύ των εργατριών. Οι πιο πολλές "επιστημονικές" πληροφορίες για τις μέλισσες και τη βιολογία τους προέρχονται από τον Αριστοτέλη στα "Των περί τα ζώα ιστοριών" και "περί ζώων γενέσεως". Αργότερα το έργο του συνέχισε ο μαθητής του Θεόφραστος.

Τα προϊόντα της μέλισσας και ιδιαίτερα το μέλι, είχαν μια συνεχή παρουσία σε όλες της περιόδους της ανθρώπινης ιστορίας. Αρχαίοι λαοί όπως οι Αιγύπτιοι, οι Ασσύριοι, οι Βαβυλώνιοι, οι Σουμέριοι, και οι Χετταίοι είχαν εντάξει το προϊόν αυτό στη διατροφή τους ως θεραπευτικό και φαρμακευτικό μέσο. Στις ανασκαφές δε της Φαιστού, βρέθηκαν

πήλινες κυψέλες της Μινωικής εποχής (3000-1000 π.Χ), ενώ η πρώτη γραπτή μαρτυρία που αποδεικνύει τη χρήση του μελιού αλλά και τις θεϊκές ιδιότητες που του απέδιδαν, προέρχεται από την Πινακίδα της Κνωσού και χρονολογείται τον 14^{ο} αιώνα π.Χ.

Στους μετέπειτα χρόνους η συχνή χρήση του μελιού θεωρείται απαραίτητη για την ‘’ευζωία’’ και τη ‘’μακροζωία’’ του ανθρώπου. Ο Ιπποκράτης, ο πατέρας της σύγχρονης ιατρικής, αναφέρει ότι το μέλι κάνει πιο ζωηρό το χρώμα του ανθρώπου, ενώ ο Πυθαγόρας διαπιστώνει ότι το μέλι εξαφανίζει την κόπωση. Ο Δημόκριτος, ο οποίος έζησε περίπου 90 χρόνια (~460-370 π.Χ), απέδωσε τη μακροβιότητά του στο μέλι, λέγοντας ότι το προϊόν αυτό βοηθά τον μεσήλικα να διατηρεί νεανικό σφρίγος.

Στην καθημερινή ζωή και διατροφή το μέλι καταναλωνόταν αυτούσιο, στη μαγειρική ή σε παρασκευάσματα με άλλα τρόφιμα. Έχουμε πληροφορίες παρασκευής και χρήσης για τα: Μηλόμελο. Μήλα διατηρημένα σε μέλι καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου. Το μέλι αποκτούσε τη χαρακτηριστική οσμή των μήλων. Την ίδια συνταγή παραλλάσανε και με άλλα φρούτα. Μελίκρατο. Μέλι με γάλα. Τροφή των παιδιών. Οξύμελο. Μέλι με ξύδι. Για την αντιμετώπιση του πυρετού. Υδρόμελο. Ηδύποτο που προκύπτει από αλκοολική ζύμωση του μελιού. Παρασκευάζεται και στις μέρες μας. Οινόμελο. Μέλι με κρασί. Αναφέρεται ότι ο Δημόκριτος έζησε μέχρι τα βαθιά γεράματα γιατί κατανάλωνε οινόμελο με άρτο. Στη Ρωμαϊκή εποχή η παραγωγή και χρήση του μελιού συνεχίζεται όχι μόνο με αμείωτους ρυθμούς αλλά με αξιοσημείωτη αύξηση. Τρεις λόγοι συνετέλεσαν σε αυτό. Ο πρώτος είναι η γενικευμένη χρήση του μελιού τόσο στη διατροφή αλλά και σε θεραπευτικά σκευάσματα. Ο δεύτερος είναι η φορολόγηση του μελιού που επιβαλλόταν από κρατικούς υπαλλήλους και ο τρίτος πιο σημαντικός λόγος είναι η ανακάλυψη και χρήση από τους Ρωμαίους του κεριού (candela) ως μέσο φωτισμού.

Από τα έργα του Γάιου Πλίνιου Σεκούνδου έχουν σωθεί πολλές συνταγές και τρόποι χρήσης του μελιού, ενώ στις συνταγές του Απίκιου λίγες είναι εκείνες από τις οποίες απουσιάζει το μέλι σαν συστατικό τους (Edwards,2001).

ΙΓ4. Μεσαίωνας

Στην εποχή του Μεσαίωνα η μελισσοκομία εξελίσσεται σε επαγγελματική βάση εκμεταλλευόμενη την αύξηση της ζήτησης μελιού και κεριού. Η πληθυσμιακή αύξηση και

η σύνδεση του κεριού με τις θρησκευτικές και καθημερινές λειτουργίες αποτελούν την κινητήρια δύναμη.

Η μελισσοκομία αναπτύσσεται σε όλη την Ευρώπη και εμφανίζονται νέοι τύποι κυψελών με τη χρήση υλικών κατασκευής που αφθονούν στις κατά τόπους περιοχές. Οι αλχημιστές χρησιμοποιούν όλο και πιο πολύ μέλι στις συνταγές τους λόγω των ιδιοτήτων του ως συστατικό ή ως σύνδεσμο ανάμεσα σε αλχημιστικά υλικά. Οι χριστιανοί εντάσσουν το κερί στη λατρευτική τους πρακτική, ενώ είναι πάρα πολλές οι γραπτές αναφορές του μελιού και της μέλισσας στα εκκλησιαστικά κείμενα με χαρακτηριστικό παραλληλισμό της γλυκύτητας του μελιού με το λόγο του Θεού.

ΙΓ5. Νεότερη εποχή

Στη νεότερη εποχή η πορεία της μελισσοκομίας σημαδεύτηκε από δύο "ανακαλύψεις" με αντικρουόμενη επιρροή στην ανάπτυξή της. Η πρώτη "ανακάλυψη" είναι η γενικευμένη διάδοση της ζάχαρης, που μείωσε δραματικά τη χρήση του μελιού. Η μεταφορά της ήταν πιο εύκολη από αυτή του μελιού. Οι δυνατότητες παραγωγής τεράστιες. Στα φαρμακευτικά σκευάσματα η επικράτηση της ζάχαρης ήταν ολοκληρωτική. Η άσκηση της μελισσοκομικής τέχνης περιορίστηκε κατά πολύ και το μόνο που κράτησε μονοπωλιακά μέχρι την ανακάλυψη της παραφίνης (από το πετρέλαιο) ήταν η παραγωγή κεριού. Η δεύτερη "ανακάλυψη" είναι η εφεύρεση της σύγχρονης κυψέλης με τα κινητά πλαίσια κηρηθρών (Εικόνα 1).

Μέχρι τότε για να εξαχθεί το μέλι από την κυψέλη έπρεπε να καταστραφεί η κηρήθρα που το φιλοξενούσε, γιατί η διαδικασία απαιτούσε σύνθλιψη της κηρήθρας. Οι μέλισσες αναγκάζονταν να "χτίσουν" νέες κηρήθρες εξ' αρχής σπαταλώντας άφθονο νέκταρ κάθε φορά. Με την καινούργια κυψέλη, το μέλι των κηρηθρών έβγαινε με φυγόκεντρο δύναμη σε ειδικά δοχεία (μελιτοεξαγωγείς) και οι κηρήθρες επιστρέφονταν στην κυψέλη για να ξαναγεμίσουν με μέλι από τις μέλισσες. Με πιο λίγα μελίσσια οι μελισσοκόμοι τρυγούν πολλαπλάσιες ποσότητες από αυτές που παρήγαγαν προ κυψέλης τύπου Langstroth.

Εικόνα 1. Σύγχρονη κυψέλη τύπου Langstroth.

ΙΓ6. Η μελισσοκομία στην Ελλάδα

Σήμερα το μέλι έχει καθιερωθεί μαζί με μια σειρά άλλων προϊόντων στη Μεσογειακή δίαιτα, η οποία αναγνωρίζεται σε διεθνές επίπεδο ως παράγοντας υγείας και μακροζωίας. Η Ελλάδα, μαζί με την Ισπανία και τη Γαλλία, είναι οι χώρες με τον μεγαλύτερο αριθμό μελισσιών στην Ευρώπη και οι μοναδικές αυτάρκεις χώρες της Κοινότητας σε μέλι. Μάλιστα η Ελλάδα έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα μελισσών ανά μονάδα επιφάνειας εδάφους σε όλη την Ευρώπη.

Η ελληνική μελισσοκομία σήμερα αριθμεί γύρω στα 1.300.000 μελίσσια, από τα οποία το 96% περίπου είναι εγκατεστημένα σε ευρωπαϊκές πλαισιοκυψέλες και το υπόλοιπο σε εγχώριες διαφόρων τύπων. Με τη μελισσοκομία απασχολούνται 23.500 περίπου άτομα στην Ελλάδα, από τα οποία το 80% είναι γεωργοί και το υπόλοιπο έτερο- επαγγελματίες, οι οποίοι ασκούν τη μελισσοκομία ως δευτερεύουσα απασχόληση.

Από τους γεωργούς μόνο 1.500 περίπου άτομα ή το 6% του συνόλου έχουν ως αποκλειστική απασχόληση τη μελισσοκομία, ενώ οι υπόλοιποι εξασφαλίζουν απ' αυτήν συμπληρωματικό εισόδημα (ΟΜΣΕ, 2011).

Από πλευράς γεωγραφικής κατανομής, η μελισσοκομία είναι δεδομένη σε όλη τη χώρα. Υπάρχουν όμως περιοχές που έχουν περισσότερο μελισσοκομικό ενδιαφέρον. Τέτοιες είναι οι περιοχές των νομών Χαλκιδικής, Καβάλας, Φθιώτιδας, Εύβοιας, Αττικής, Αρκαδίας, Ηρακλείου, Χανιών, και άλλες. Η Μακεδονία έχει τις περισσότερες μελισσοκομικές μονάδες, το μεγαλύτερο αριθμό μελισσιών, τη μεγαλύτερη παραγωγή μελιού και τους περισσότερους επαγγελματίες μελισσοκόμους, όπως αυτό φαίνεται από το μέσο όρο των μελισσιών για κάθε μελισσοκομική μονάδα. Η Πελοπόννησος, η Κρήτη, η

Στερεά και η Εύβοια είναι επίσης περιοχές με μεγάλο αριθμό μελισσιών και μελισσοκόμων (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Στατιστικά στοιχεία για τη Μελισσοκομία στην Ελλάδα.

Γεωγραφικό διαμέρισμα	Μελισσοκομικές Μονάδες (Αριθμός)	%	Μελίσσια (Αριθμός	%	Παραγωγή μελιού (Κιλά)	%
Μακεδονία	4010	20,0	463.905	34,40	4.820.647	36,30
Πελοπόννησος	3521	18,0	158.833	12,50	1.521.042	11,70
Κρήτη	2880	14,0	109.070	8,60	868.694	6,50
Στερεά Ελλάδα και Εύβοια	2742	14,0	201.110	15,80	2.086.603	15,70
Ν.Αιγαίου	2407	12,0	112.006	8,80	1.388.687	10,40
Θράκη	1154	6,0	44.681	3,50	531.289	4,00
Ήπειρος	1119	6,0	38.928	3,0	499.120	3,70
Θεσσαλία	1102	5,0	82.247	6,40	699.507	5,20
Αττική	631	3,0	49.860	3,90	762.840	5,70
Ν.Ιονίου	349	2,0	13.496	1,00	107.000	0,80

Πηγή: Ομοσπονδία Μελισσοκομικών Συλλόγων Ελλάδος (ΟΜΣΕ, 2011)

Η Ελλάδα διεκδικεί μια από τις πρώτες θέσεις στο διεθνή χώρο σε μελίσσια και σε παραγωγή μελιού, αναλογικά με τον πληθυσμό και την έκτασή της. Ενώ σε όλες τις ευρωπαϊκές χώρες η ποιότητα μελισσιών μειώθηκε ή παρέμεινε στάσιμη τα τελευταία είκοσι χρόνια, στην Ελλάδα αυξήθηκε περίπου κατά 2,2 μελίσσια/Km^2. Σήμερα η Ελλάδα έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα μελισσιών από όλες τις Ευρωπαϊκές χώρες, έχει τριπλάσιο αριθμό μελισσιών σε κάθε τετραγωνικό χιλιόμετρο από το μέσο όρο μελισσιών της Ευρώπης, 128 φορές μεγαλύτερη πυκνότητα από ότι η Αυστραλία και 33 φορές μεγαλύτερη από τις Η.Π Α. Ο μέσος όρος του αριθμού των μελισσιών ανά εκμετάλλευση είναι μικρός, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπάρχουν πολλές μικρές μελισσοκομικές εκμεταλλεύσεις. Πράγματι, το 63% των μελισσοκομικών εκμεταλλεύσεων έχει λιγότερα από 50 μελίσσια και μόνο το 6% έχει πάνω από 200 μελίσσια.

ΙΔ. ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΟΥ ΜΕΛΙΟΥ

Η διάκριση του μελιού στηρίζεται στην προέλευση ή τον τρόπο παραλαβής του. Το μέλι ανάλογα με την προέλευση του διακρίνεται σε:

- *μέλι ανθέων ή μέλι νέκταρος*: το μέλι που λαμβάνεται από το νέκταρ των φυτών. Το μέλι ανθέων όταν έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά λαμβάνει το όνομα του φυτού από το οποίο προέρχεται. Έτσι, έχουμε μέλι θυμαριού, πορτοκαλιάς, ηλίανθου, ερείκης, καστανιάς, βαμβακιού, αγριορίγανης, αγριολεβάντας, σάλβιας, φλαμουριάς, ψευδοακακίας κ.α.
- *μέλι μελιτώματος*: το μέλι που λαμβάνεται από εκκρίματα εντόμων (*Hemiptera*) τα οποία βρίσκονται πάνω στα ζωντανά μέρη των φυτών ή εκκρίσεις προερχόμενες από ζώντα μέρη των φυτών. Στην κατηγορία αυτή ανήκει το μέλι πεύκου και ελάτου.

Κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, για κάθε κατηγορία μελιού παρουσιάζονται παρακάτω:

- Θυμαρίσιο: Είναι έντονα αρωματικό μέλι, εξαιρετικά ευχάριστο στη γεύση με ανοιχτόχρωμη λαμπερή εμφάνιση και κατατάσσεται στις καλύτερες ποιότητες μελιού που υπάρχουν. Κρυσταλλώνει σε διάστημα 6 με 16 μήνες από την παραγωγή του.
- Πορτοκαλιάς: Έχει υπέροχο άρωμα και εξαιρετική γεύση. Κρυσταλλώνει πολύ σύντομα σε ένα με δύο μήνες. Είναι έντονα ανοιχτόχρωμο, και εμφανίζει άσπρο χρώμα μετά την κρυστάλλωσή του.
- Πευκόμελο: Το 65% περίπου της συνολικής ετήσιας παραγωγής μελιού στην Ελλάδα είναι πευκόμελο. Το πευκόμελο, είναι από τις άριστες κατηγορίες μελιού της χώρας μας. Παράγεται σε περιοχές και εποχές που δεν ραντίζονται ή ψεκάζονται με φυτοπροστατευτικές ουσίες, μακριά από το επιβαρυμένο περιβάλλον των πόλεων, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα εκμετάλλευσης των μελισσιών με βιολογικό τρόπο. Αρκετά πλούσιο σε ιχνοστοιχεία που του προσδίδουν υψηλή διαιτητική αξία, έχει μικρότερες συγκεντρώσεις σακχάρων γεγονός που συμβάλλει σε βραδεία κρυστάλλωση. Οι ιδιότητές του αυτές το κάνουν περιζήτητο, όχι μόνο ως αμιγές μέλι αλλά και ως μέλι "υποδομής" στις διάφορες αναμίξεις (χαρμάνια) που γίνονται στις άλλες κατηγορίες μελιού. Δεν είναι ιδιαίτερα

γλυκό, είναι πλουσιότερο από το ανθόμελο σε ιχνοστοιχεία, πρωτεΐνες και αμινοξέα και έχει λιγότερες θερμίδες. Είναι από τις κατηγορίες μελιού που δεν κρυσταλλώνουν.

- Ελάτης: Το 10% περίπου της συνολικής ετήσιας παραγωγής μελιού στην Ελλάδα είναι το μέλι ελάτης. Το Μέλι Ελάτης Μαινάλου Βανίλια είναι το μοναδικό ελληνικό μέλι με Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης (ΠΟΠ). Παράγεται από τα μαύρα έλατα του όρους Μαίναλο στην Αρκαδία και είναι ονομαστό προϊόν για τη γεύση του και τη μικρή συγκέντρωσή του σε σάκχαρα. Είναι ανοιχτόχρωμο και θυμίζει κάτι ανάμεσα σε καραμέλα (πέρλα) και βανίλια. Το μέλι αυτό δε συλλέγεται από τα άνθη αλλά από ένα μελίτωμα (ρητίνη) που παράγουν κάποιοι μικροοργανισμοί στον κορμό του μαύρου ελάτου. Άλλο ένα μοναδικό χαρακτηριστικό του είναι ότι λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς του σε γλυκόζη (κάτω από 30%) ποτέ δεν κρυσταλλώνει, ακόμη και μετά από χρόνια. Η εξαγωγή του μελιού είναι εξαιρετικά δύσκολη και δαπανηρή γιατί απαιτείται η καταστροφή των κηρήθρων. Για το λόγο αυτό η παραγωγή του είναι πολύ μικρή και μόνον ελάχιστοι τοπικοί μελισσοκόμοι ασχολούνται με αυτή.

ΙΕ. ΤΑΥΤΟΤΗΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΜΕΛΙΟΥ

Με τον όρο ταυτότητα εννοούμε το σύνολο των φυσικοχημικών, οργανοληπτικών και μικροσκοπικών χαρακτηριστικών που ορίζουν μια συγκεκριμένη κατηγορία αμιγούς μελιού. Ως αμιγές ορίζεται το μέλι εκείνο που με βάση τα χαρακτηριστικά του κατατάσσεται σε μια κατηγορία μελιού συγκεκριμένης φυτικής προέλευσης. Τα συστατικά του μελιού που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση του μελιού χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα γνωστά φυσικοχημικά και μικροσκοπικά χαρακτηριστικά του μελιού που στηρίζουν κυρίως την ταυτότητα του προϊόντος βάσει των νομοθετημένων ποιοτικών κριτηρίων όπως είναι τα σάκχαρα, τα ένζυμα η υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη (HMF), η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οξύτητα, το φάσμα των γυρεοκόκκων και άλλα. Τα χαρακτηριστικά αυτά με την βοήθεια των γυρεοκόκκων μπορούν να δώσουν και την βοτανική προέλευση των μελιών.

Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν ενώσεις που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, προέρχονται από την χλωρίδα της περιοχής και μπορούν να δώσουν πληροφορίες για την γεωγραφική προέλευση των αμιγών κατηγοριών μελιού. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι πτητικές ενώσεις, τα φλαβονοειδή, τα ελεύθερα αμινοξέα, ο συνδυασμός γυρεοκόκκων κ.ά. Επιπρόσθετες πληροφορίες για την γεωγραφική προέλευση του δείγματος δίνει η αντιμικροβιακή και η αντιοξειδωτική δράση του μελιού. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των αμιγών τύπων ελληνικού μελιού πεύκου, ελάτης, καστανιάς, ερείκης, θυμαριού, πορτοκαλιάς, βαμβακιού, ηλίανθου, σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών, άρθρο 67α <<Ταυτοποίηση αμιγών ελληνικών μελιών πεύκου, ελάτης, καστανιάς, ερείκης, θυμαριού, πορτοκαλιάς, βαμβακιού, ηλίανθου, Απόφαση 127/2004, 18/02/2005,>> φαίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά μονοποικιλιακών ελληνικών μελιών

Είδος μελιού	Πεύκο	Έλατο	Καστανιά	Ερείκη	Θυμάρι	Πορτοκαλιά	Βαμβάκι	Ηλίανθος
Υγρασία (%)		≤18,5						
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (mS/cm)	≥0,9	≥1,0	≥1,1		≤0,6	≤0,45		
% Κύριος γυρεόκοκκος των γυρεοκόκκων των νεκταρογόνων φυτών			≥87	≥45	≥18*	≥3	≥3	≥20
HDE/P**	Ποικίλει	Ποικίλει						
PK/10g***	Ποικίλει	Ποικίλει						
	Σημαντική παρουσία χαρακτηριστικών στοιχείων μελιτωμάτων (μύκητες-καπνιές)	Απλή παρουσία χαρακτηριστικών στοιχείων μελιτωμάτων (μύκητες)						

*Το ποσοστό των συνοδών γυρεοκόκκων ενός είδους φυτού δεν πρέπει να ξεπερνά το 45%
**Honeydew elements/Pollen (στοιχεία μελιτωμάτων/γυρεόκοκκοι νεκταρογόνων φυτών)
*** PK/10g: Συνολικός αριθμός γυρεοκόκκων/10g

ΙΣΤ. ΤΙΜΕΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ

Περιεκτικότητα σε σάκχαρα

Περιεκτικότητα σε φρουκτόζη και γλυκόζη (σύνολο των δύο)

-μέλι νέκταρος: όχι λιγότερο από 60g/100g

-μέλι μελιτώματος, μείγμα μελιού μελιτώματος με μέλι ανθέων: όχι λιγότερο από 45g/100g

Περιεκτικότητα σε σακχαρόζη

-γενικά: όχι περισσότερο από 5g/100g

-ψευδακακία (*Robinia pseudacacia*), μηδική (*Medicago sativa*), βαγξία (*Banskia menziensii*), ηδύσαρον (*Hedysarum*), ερυθρός ευκάλυπτος (Eucalyptus camadulensis), (*Eycryphia lucida*), (*Eycryphia miliganii*), εσπεριδοειδή *spp*.: όχι περισσότερο από 10g/100g

-Λεβάντα (*Lavandula spp.*), μποράτζα (*Borago officinalis*): όχι περισσότερο από 15g/100g

Υγρασία

-γενικά όχι περισσότερο από 20%

-μέλι ερείκης (*Calluna*) και μέλι ζαχαροπλαστικής εν γένει όχι περισσότερο από 23%

- μέλι ζαχαροπλαστικής από ερείκη (*Calluna)* όχι περισσότερο από 25%

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

-μέλι μελιτώματος και μέλι ανθέων καστανιάς, και μείγματα των μελιών αυτών πλην των μειγμάτων με τα αναφερόμενα κατωτέρω μέλια: όχι λιγότερο από 0,8mS/cm.

Εξαιρέσεις: κουμαριά (*Arbutus unedo*), ερείκη, ευκάλυπτος, φιλύρα (*Tillia spp*.), καλούνα η κοινή (*Calluna vulgaris*), Manuka ή jelly bush (*leptospermum*),φυτό τσαγιού (*Melaleuka spp.)*

Ελεύθερα οργανικά οξέα

-γενικά: όχι περισσότερο από 50 χιλιοστοϊσοδύναμα οξέος ανά 1000g

-μέλι ζαχαροπλαστικής: όχι περισσότερο από 80 χιλιοστοϊσοδύναμα οξέος ανά 1000g

ΙΖ. ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΕΛΙΟΥ–ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΜΕΛΙ

Ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών ή των φυσικοχημικών παραμέτρων έχει χρησιμοποιηθεί για να διαφοροποιήσει το μέλι ανάλογα με τη βοτανική προέλευση (Tananaki et al.,2007; Escuredo et al., 2012) αλλά και τη γεωγραφική προέλευση (Alissandrakis et al.,2007a; Senyuva et al., 2009).

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του μελιού, δηλαδή η γεύση, το άρωμα, το χρώμα και η υφή, εξαρτάται κυρίως από το είδος των λουλουδιών ή τα φυτά, από τα οποία οι μέλισσες συλλέγουν το νέκταρ ή το μελίτωμα, για να παράξουν μέλι. Μερικοί άλλοι παράγοντες που έχουν μικρότερη επίδραση στις ιδιότητες/χαρακτηριστικά του μελιού είναι η φυσιολογία των μελισσών και οι συνήθειες της αναζήτησης τροφής, οι κλιματικές συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία) καθώς και η επεξεργασία μετά τη συλλογή. Φυσικά, οι μέλισσες θα χρησιμοποιήσουν οποιοδήποτε είδος λουλουδιού που μπορούν να φτάσουν, και κατά συνέπεια το μέλι που παράγεται ως επί το πλείστον, αποτελεί ένα μίγμα γεύσεων και συνήθως πωλείται στην αγορά απλώς ως μέλι ή μέλι ανθέων (Ampuero et al., 2004).

Υπ΄ αυτό το πρίσμα, το μέλι είναι ένα εξαιρετικά πολύπλοκο υπόστρωμα για ανάλυση, δεδομένου ότι περιέχει πολλά πτητικά συστατικά με διαφορετικές χημικές δομές και σε χαμηλές περιεκτικότητες σε μια ‘’μήτρα’’ σακχάρων, όπου οι πολικές ουσίες είναι τα βασικά συστατικά (Castro-Vázquez et al., 2003).

Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης των πτητικών συστατικών, είναι απαραίτητο να απομακρυνθούν τα σάκχαρα τα οποία είναι τα κύρια συστατικά στο μέλι, πριν την απομόνωση των πτητικών (Kaskonienė et al.2008).

Η εκχύλιση αυτών των ενώσεων, πριν από την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία/φασματοσκοπία μαζών (GC-MS) έχει πραγματοποιηθεί με πολυάριθμες τεχνικές, από τις οποίες κάποιες έχουν διάφορα πλεονεκτήματα και κάποιες μειονεκτήματα (Alissandrakis et al.,2005).

Ωστόσο, η σύσταση των πτητικών ενώσεων του μελιού μεταβάλλεται ανάλογα με το σύστημα εξαγωγής/εκχύλισης, δεδομένου ότι η πολικότητα της κάθε ένωσης, επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό ανάκτησης (Jerković et al.2011).

Μερικές από αυτές τις μεθόδους, για παράδειγμα, είναι η υδροαπόσταξη (HD), η εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE), η ταυτόχρονη εκχύλιση/απόσταξη μεθ’ υδρατμών (SDE), ή

Lickens-Nickerson εκχύλιση με ταυτόχρονη απόσταξη (LNSDE), και η μικρο-ταυτόχρονη απόσταξη με ατμό/εκχύλιση με διαλύτες (MSDE), οι οποίες χρησιμοποιούν θερμότητα.

Ωστόσο, η θερμική επεξεργασία μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό φουρανίου και παραγώγων φουρανίου λόγω της επίδρασης της θερμότητας στα σάκχαρα ή αμινοξέα (αντίδραση μη ενζυμικής αμαύρωσης/αντίδραση Maillard) (Cuevas-Glory et al.,2007).

Επιπλέον, τα ευαίσθητα συστατικά οξειδώνονται εύκολα ή αποσυντίθεται και προκύπτουν νέα παράγωγα, τα οποία δεν ανήκουν στα πτητικά συστατικά του μελιού (Alissandrakis et al., 2005). Επιπλέον, οι προαναφερθείσες μέθοδοι καθώς και η εκχύλιση με υπερήχους (USE) εφαρμόζουν τη χρήση διαλυτών που είναι σαφώς μειονεκτική, έστω και αν οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι χαμηλής πολικότητας που δεν εκχυλίζουν ούτε το νερό αλλά ούτε τα σάκχαρα από το μέλι (Soria et al., 2003).

Η χρήση της εκχύλισης με υπερήχους μειώνει σημαντικά τους χρόνους εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες και βελτιώνει σημαντικά την απόδοση της εκχύλισης, δεδομένου ότι η μηχανική δράση των υπερήχων αναδεύει το διαλύτη εκχύλισης, παρέχοντας μεγαλύτερη διείσδυση του διαλύτη μέσα στο υπόστρωμα, μέσω του φαινομένου ‘’σπηλαίωσης’’ (cavitation) (Jerković et al.,2007).

Πάνω απ' όλα, οι οργανικοί διαλύτες είναι ακριβοί αλλά και τοξικοί, και ως εκ τούτου, προκύπτουν θέματα ασφάλειας και υγείας (Pontes et al., 2007). Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν: εξάνιο, ακετόνη, χλωροφόρμιο, διχλωρομεθάνιο, διαιθυλαιθέρα, υδατική μεθανόλη, πεντάνιο, μίγμα πεντανίου και διαιθυλαιθέρα (1:2 v/v) (Jerković et al., 2007). Η χρήση της τεχνικής εκχύλισης με υπερήχους, δεν απαιτεί θερμότητα και βοηθά στην απομόνωση χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους ενώσεων, που αποτελούν δείκτες για τον προσδιορισμό της προέλευσης του μελιού (Alissandrakis et al., 2005).

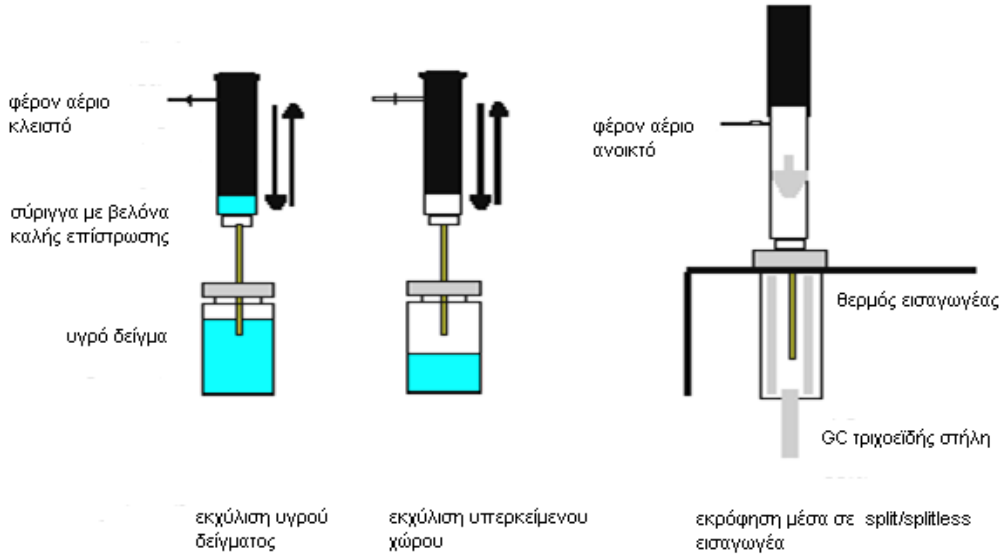
Οι Jerković et al. (2007) σε μια προσπάθεια να αναπτύξουν μια εύκολη μέθοδο εκχύλισης με διαλύτη, σύγκριναν την τεχνική υδροαπόσταξης (HD) με την τεχνική εκχύλισης με υπέρηχους (USE), για την απομόνωση των πτητικών συστατικών δύο αμιγών μελιών: *Robinia pseudoacacia και Castanea sativa* L., ανέφεραν ότι η χρήση της τεχνικής υπέρηχων έδωσε πιο αντιπροσωπευτική εικόνα όλων των πτητικών συστατικών του μελιού (χωρίς παραπροϊόντα που οφείλονται στην θέρμανση του μελιού), καθώς επέτρεψε

την εκχύλιση χαμηλού μοριακού βάρους πτητικών ενώσεων όπως, βενζοϊκό, βανιλλικό και φαινυλ-οξικό οξύ.

Οι Castro-Vázquez et al. (2003) επίσης σύγκριναν 3 τεχνικές εκχύλισης των πτητικών: εκχύλιση με απόσταξη μεθ' υδρατμών, εκχύλιση υγρού-υγρού, και εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) για την απομόνωση των πτητικών συστατικών μελιού από δενδρολίβανο. Προϊόντα της απόσταξης μεθ' υδρατμών ήταν πλούσια σε τερπένια και εστέρες, ενώ οι άλλες δύο τεχνικές ενεργοποίησαν το σχηματισμό προϊόντων θερμικής επεξεργασίας (thermal artefacts).

Για να αποφευχθεί η δημιουργία παραγώγων θερμικής επεξεργασίας (π.χ. φουρανίου), όπως επίσης η κατανάλωση ακριβών και τοξικών οργανικών διαλυτών, έχουν χρησιμοποιηθεί πρόσφατα νέες μέθοδοι. Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE), υπερκείμενης φάσης (HS) και μικρό-εκχύλιση στερεάς φάσης (SPME). Το κύριο πλεονέκτημα της ανάλυσης του υπερκείμενου χώρου είναι ότι διεξάγεται σε ένα μη επεξεργασμένο δείγμα χωρίς διαλύτη (Piasenzotto et al., 2003) και το προφίλ των πτητικών συστατικών συνδέεται στενά με την αισθητήρια αντίληψη του ανθρώπου (Kaskonienė et al., 2008).

Η δυναμική εκχύλιση στερεάς φάσης (DI-SPE) είναι μια τεχνική που εξαλείφει την χρήση του διαλύτη και αφαιρεί εντελώς παρεμβαλλόμενες ουσίες όπως σάκχαρα και οξέα με απλή έκπλυση με νερό (Castro-Vázquez et al. (2006), αλλά απαιτεί εκτενή τροποποίηση του εγχυτή αέριου χρωματογράφου και την προσθήκη μιας μονάδας εκρόφησης (Σχήμα 2). Η τεχνική μικροεκχύλισης στερεάς φάσης δια του υπερκείμενου χώρου (SPME) επιλύει το παραπάνω μειονέκτημα.



Σχήμα 2. Σύστημα δυναμικής εκχύλισης στερεάς φάσης (DI-SPE)

Η SPME (Σχήμα 3) είναι μια μέθοδος που έχει σαφή πλεονεκτήματα:

- εξαλείφει τη χρήση των (τοξικών) οργανικών διαλυτών
- επιτρέπει την ποσοτικοποίηση ενός μεγάλου αριθμού μορίων,
- απαιτεί λίγο ή καθόλου προετοιμασία των δειγμάτων,
- συντομεύει σημαντικά τον χρόνο της ανάλυσης
- είναι απλή και καλύπτει ένα ευρύ φάσμα τεχνικών δειγματοληψίας συμπεριλαμβανομένων των *in situ*, καθώς και δειγματοληψία αέρα (Pontes et al., 2007).

Επιπλέον, μπορεί εύκολα να συνδυασθεί με διάφορα αναλυτικά όργανα π.χ., GC, GC-MS, HPLC, LC-MS και G-O και (GC-Olfactometry) (Cuevas-Glory et al., 2007).

Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της τεχνικής SPME επηρεάζεται από τις ακόλουθες σημαντικές παραμέτρους:

- την επίστρωση ινών,
- τη μάζα του δείγματος,
- τη διαλυτοποίηση του δείγματος και την προσθήκη ή όχι χλωριούχου νατρίου,
- την ανάδευση του δείγματος,
- τη θερμοκρασία εκχύλισης,
- το χρόνο εκχύλισης (Pená et al.2004).

Όλες αυτές οι παραπάνω παράμετροι θα πρέπει να ελεγχθούν για να εξασφαλιστεί η αποτελεσματική εκχύλιση, προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη απομόνωση των πτητικών συστατικών του μελιού.

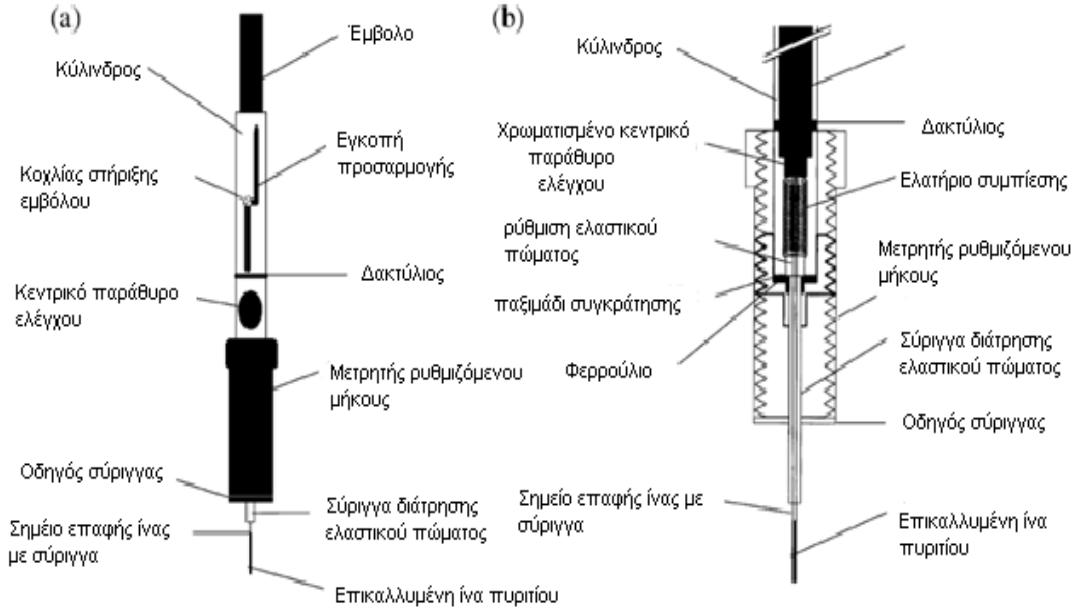
Για παράδειγμα, οι Piasenzotto et al. (2003) έδειξαν διαφορές στο προφίλ των πτητικών συστατικών μελιού καστανιάς που απομονώθηκαν με τη χρήση της τεχνικής SPME και χρησιμοποιώντας ίνες με υλικό επίστρωσης: πολυδιμεθυλσιλοξάνη (PDMS), πολυακρυλικό (PAC) ή Carboxen. Συνολικά, η ίνα με υλικό επίστρωσης PAC έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα, ενώ η ίνα με υλικό επίστρωσης Carboxen έδειξε παραμόρφωση στις κορυφές του χρωματογραφήματος, πράγμα το οποίο οφείλεται στην κακή έκλουση στη στήλη και θα μπορούσε να σχετίζεται με την επιβράδυνση της εκρόφησης από την στατική φάση λόγω της υψηλής πολικότητας αυτής της φάσης.

Οι Cuevas-Glory et al. (2008) έδειξαν επίσης, το πλεονέκτημα της χρήσης ινών που αποτελούνται από Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο/Διβινυλοβενζόλιο (PDMS/DVB). Οι Plutowska et al. (2011) αξιολόγησαν την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης χρησιμοποιώντας ίνες διαφόρων τύπων στατικών φάσεων που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση HS-SPME των πτητικών οργανικών ενώσεων του μελιού. Η ίνα με στατική φάση (DVB/CAR/PDMS) έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τις προαναφερθείσες ίνες.

Η SPME μπορεί να πραγματοποιηθεί σε τρεις βασικές τεχνικές: 1) την άμεση εκχύλιση, 2) την εκχύλιση headspace του υπερκείμενου χώρου (HS) και 3) εκχύλιση με προστασία μεμβράνης. Η εκχύλιση HS έχει αναφερθεί ως η πιο κατάλληλη μορφή δειγματοληψίας δεδομένου ότι προστατεύει την ίνα από τις δυσμενείς επιπτώσεις που προκαλούνται από μη πτητικές ενώσεις που υπάρχουν στο υπόστρωμα-μέλι (π.χ. σάκχαρα) και επίσης επιτρέπει τροποποιήσεις (π.χ. pH) χωρίς επίδραση στην ίνα. Παρ' όλα αυτά, τα μειονεκτήματα αυτής της τεχνικής περιλαμβάνουν την ευαισθησία της, έναντι οργανικών διαλυτών και των περιορισμένων στατικών φάσεων που είναι διαθέσιμες στο εμπόριο (Pontes et al., 2007).

Αρκετοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει την τεχνική HS-SPME για την απομόνωση των πτητικών οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στο μέλι (Tananaki et al.2007; Alissandrakis et al.,2005; Baroni et al.,2006; Jerković et al.,2009; Warderncki et al.,2009; Karabagias et al.,2014a etc.). Συμπερασματικά, οι πολύτιμες πληροφορίες που έχουν ληφθεί μέχρι σήμερα επέτρεψαν τον προσδιορισμό της γεωγραφικής και βοτανικής

προέλευσης του μελιού σε συνδυασμό βέβαια με την χημειομετρία (Alissandrakis et al.,2009; Aliferis et al.,2010; Escriche et al.,2011; Karabagias et al.,2014a,d).



Σχήμα 3. Τα κυριότερα τμήματα της συσκευής SPME. (α) Υποδοχέας SPME (β) υποδοχέας και ίνα SPME συναρμολογημένα (Mester et al., 2001).

ΙΗ. ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ (NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE, NMR)

Ο Πυρηνικός μαγνητικός Συντονισμός είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει όταν πυρήνες ορισμένων ατόμων τοποθετούνται εντός ενός ομογενούς, στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο. Οι περισσότεροι πυρήνες εμφανίζουν το φαινόμενο NMR, άλλοι, οι λιγότεροι, όχι. Αυτό εξαρτάται από το εάν οι πυρήνες έχουν μαγνητικές ιδιότητες, όπως αυτές αντανακλώνται στην ιδιότητα του σπιν.

Όπως σε άλλους φασματοσκοπικούς κλάδους, έτσι και στη φασματοσκοπία NMR μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Στην περίπτωση της φασματοσκοπίας NMR γίνεται χρήση του φαινομένου NMR για τη μελέτη φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων της ύλης. Έτσι, η φασματοσκοπία NMR βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους. Η φασματοσκοπία NMR μιας διάστασης χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά από τους χημικούς στη μελέτη της δομής

χημικών ενώσεων. Τεχνικές NMR δύο ή περισσοτέρων διαστάσεων (πολυδιάστατο NMR) χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της δομής πολυπλοκότερων μορίων, π.χ. πρωτεϊνών. Τεχνικές NMR στο χώρο του χρόνου (πυρηνική μαγνητική αποδιέγερση) χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της δυναμικής ενώσεων σε διαλύματα. Τέλος, η φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της δομής και δυναμικής ενώσεων σε στερεά κατάσταση.

Μερικές εφαρμογές της φασματοσκοπίας NMR

- Διερεύνηση δομής
    - Χημεία Φυσικών προϊόντων
    - Συνθετική οργανική χημεία
- Μελέτη δυναμικών φαινομένων
    - Χημική κινητική
    - Χημική ισορροπία
- Προσδιορισμός τρισδιάστατης δομής
    - Πρωτεΐνες
    - DNA, RNA
    - σύμπλοκα πρωτεΐνη/DNA, πρωτεΐνη/RNA
    - Πολυσακχαρίτες
- Σχεδιασμός φαρμάκων
    - Σχέση δομής-δραστικότητας
- Πολυμερή, συμπολυμερή και
- πολυμερικά μίγματα
    - Σύσταση και δομή
    - Συμβατότητα
    - Δυναμική
- Ιατρική

Τα τελευταία χρόνια η τεχνική NMR χρησιμοποιείται και στα τρόφιμα (π.χ. μέλι), με την αναζήτηση χημικών δεικτών (chemical markers) που σχετίζονται με την γεωγραφική και βοτανική προέλευση του προϊόντος (Boffo et al.,2012; Consonni et al.,2013).

Σύστημα NMR

Ένα όργανο NMR αποτελείται από:

(1) Έναν ισχυρό, ψυχόμενο μαγνήτη (σταθερό, με ευαισθησία στον έλεγχο, ο οποίος παράγει ένα συγκεκριμένο μαγνητικό πεδίο).

(2) Μεταφορέα ραδιοσυχνότητας (παράγει αυστηρά συγκεκριμένη συχνότητα).

(3) Ανιχνευτή για μέτρηση της απορρόφησης της ραδιοσυχνότητας του προς ανάλυση δείγματος

(4) Καταγραφέα (για την ανάπτυξη του αποτυπώματος της ένωσης που προσδιορίζεται).

ΙΘ. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΠΤΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP-OES)

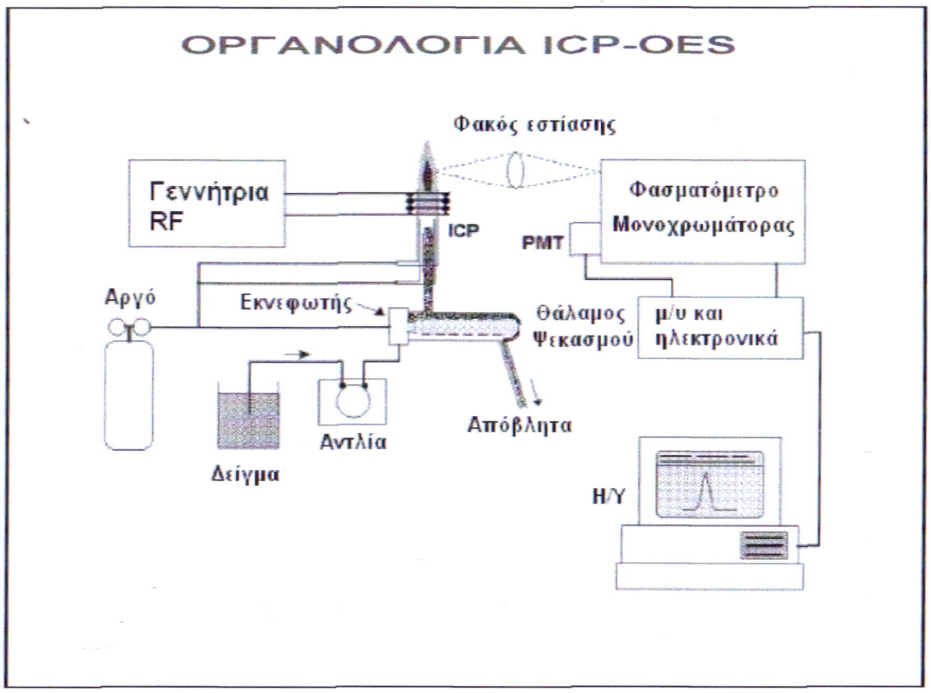
Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES), που αναφέρεται επίσης και ως φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES), είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων. Αποτελεί τεχνική φασματοσκοπίας εκπομπής, που χρησιμοποιεί το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα για την παραγωγή διεγερμένων ατόμων και ιόντων, που εκπέμπουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε μήκη κύματος χαρακτηριστικά για κάθε συγκεκριμένο στοιχείο.

$$Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$$

$$Ar^+ + M \rightarrow Ar + \mathbf{M^{+*}} \text{ (διεγερμένο μέταλλο)}$$

$$\mathbf{M^{+*}} \rightarrow M^+ + h\nu \text{ (φωτεινή ακτινοβολία)}$$

Η ένταση αυτής της εκπομπής είναι ενδεικτική της συγκέντρωσης του στοιχείου εντός του δείγματος. (Stefánsson et al., 2007). Στο σχήμα 4 δίνεται σχηματική οργανολογία (ICP-OES).



Σχήμα 4. Οργανολογία ICP-OES

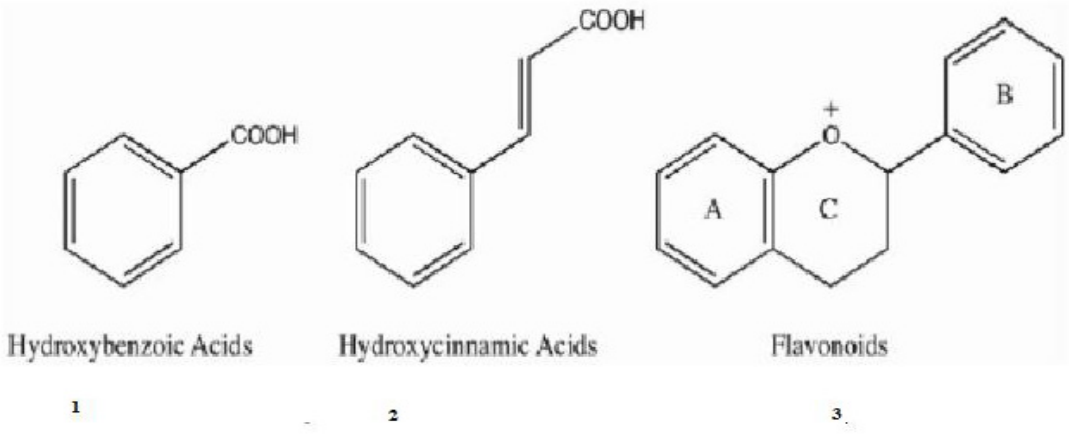
Μερικά τυπικά παραδείγματα της εφαρμογής της τεχνικής ICP-OES είναι ο προσδιορισμός των μετάλλων στο κρασί (Aceto et al.,2002), του αρσενικού στα τρόφιμα (Benramdane et al.,1999), και ο προσδιορισμός ιχνοστοιχείων στο μέλι, σε μια προσπάθεια διαφοροποίησης της γεωγραφικής και βοτανικής προέλευσής του (Bogdanov et al.,2006 ; Pisani et al., 2008, etc.).

ΙΙ. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Οι φαινολικές ενώσεις είναι μία από τις πιο σημαντικές ομάδες ενώσεων που απαντούν στα φυτά, και περιλαμβάνουν τουλάχιστον 8000 διαφορετικές γνωστές δομές (Bravo, 1998). Μεταξύ των φαινολικών, τα φλαβονοειδή και τα φαινολικά οξέα έχει αναφερθεί ότι παρουσιάζουν αντικαρκινογόνο, αντιφλεγμονώδη, αντιαθηρογενετική, αντιθρομβωτική, ανοσοποιητική δράση, αντιβακτηριακές, και αντιοξειδωτικές ιδιότητες, καθώς και αναλγητική δράση (Vinson et al., 1998; Gheldof et al., 2002; Nasuti et al., 2006; Viuda-Martos et al., 2008).

II_1.Φλαβονοειδή

- Τα φλαβονοειδή είναι πολυφαινολικά παράγωγα, που εκτός από το μέλι απαντούν σε όλες τις τροφές φυτικής προέλευσης. Πρόκειται για μια ομάδα φυσικών συστατικών ευρέως διαδεδομένων, αφού αποτελούν περίπου το 2% του ολικού άνθρακα που φωτοσυντίθεται στα φυτά και στη συνέχεια μετατρέπεται σε φλαβονοειδή ή παρόμοια συστατικά. Τα φλαβονοειδή απαντώνται κυρίως στα φυτά με τη μορφή γλυκοζιτών, στους οποίους μία ή περισσότερες φαινολικές υδροξυλικές ομάδες είναι ενωμένες με μόρια σακχάρων Η βασική τους δομή αποτελείται απο ένα βενζολικό δακτύλιο (A) ο οποίος συνδέεται με έναν πυρανονικό δακτύλιο (C), που στη θέση 2 συνδέεται με ένα φαινολικό δακτύλιο (B) ως υποκαταστάτη (Σχήμα 5). Παραλλαγές στον ετεροκυκλικό αυτό σκελετό τα διαχωρίζουν σε:
- φλαβόνες,
- φλαβονόλες,
- φλαβανόνες,
- ισοφλαβόνες,
- κατεχίνες,
- ανθοκυανιδίνες,κτλ. (Beecher, 2003).



Σχήμα 5. Γενική δομή φαινολικών ενώσεων. 1.υδροξυ-Βενζοϊκά οξέα 2.υδροξυ-Κιναμμωμικά οξέα 3. Φλαβονοειδή (Khodammi et al.,2013).

Τα φλαβονοειδή βρίσκονται σε διάφορα μέρη των φυτών: καρπός, ρίζα, κορμός και γύρη. Μικρές ποσότητες φλαβονών δρουν ως τονωτικά της καρδιάς, π.χ. η εσπεριδίνη. Προκειμένου να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα διαφόρων τροφίμων σε φλαβονοειδή, αναπτύχθηκαν μεθοδολογίες ταυτοποίησης και ποσοτικού προσδιορισμού τους, οι οποίες ως επι το πλείστον βασίζονται στην τεχνική HPLC (Merken & Beecher, 2000) ή πιο πρόσφατα στην τεχνική HPLC/MS (Yao, 2002). Οι αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια σε φρούτα, κηπευτικά, μέλι, τσάι, κακάο, κρασί, κτλ. οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα τρόφιμα περιέχουν μεγάλη ποικιλία φλαβονοειδών, τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνουν σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις (π.χ. το κρεμμύδι περιέχει 284-486 mg/kg κερκετίνης, ενώ τα λάχανο 211 mg/kg καμφερόλης) (Hertog et al.,1992). Στο τσάι εντοπίζονται κυρίως κατεχίνες και φλαβονόλες (Wang et al.,2000), ενώ το κόκκινο κρασί περιέχει φλαβονοειδή, που ανήκουν στις υπο-ομάδες των φλαβονολών, των προκυανιδινών και των ανθοκυανιδινών (Dreosti, 2000). Ακολούθως οι καρποί του κακαόδεντρου είναι πλούσιοι σε πολυφαινόλες, εκ των οποίων το 60% είναι φλαβονοειδή (Waterhouse et al.,1996). Στον Πίνακα 3 δίνονται κάποια χαρακτηριστικά φλαβονοειδή που απαντούν στα τρόφιμα. Τέλος, στο μέλι η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες μεταβάλλεται ανάλογα με τη βοτανική και γεωγραφική του προέλευση (Martos et al.,1997; Gheldof et al., 2002; Karabagias et al., 2014c).

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά φλαβονοειδή και τρόφιμα στα οποία απαντούν

Υποκατηγορίες Φλαβονοειδών	Ακορεστότητα δακτυλίου C	Λειτουργική ομάδα δακτυλίου C	Σημαντικά φλαβονοειδή τροφίμων	Τυπικά τρόφιμα στα οποία απαντούν
Φλαβανόλες	-	3 -Ύδροξυ 3-Ο-γαλλικός εστέρας	(+)-Κατεχίνη (+)-Γαλλοκατεχίνη, (-)-Γαλλικός εστέρας-3-Επικατεχίνης	Τσάι, κόκκινο σταφύλι, κόκκινο κρασί, κακάο, ευφραντικά κακάο και σοκολάτα
Φλαβανόνες	-	4-Όξο	Εριοδικτυόλη Εσπερετίνη Ναριγγενίνη	Κιτροειδή όπως πορτοκάλι, λεμόνι κτλ.
Φλαβόνες	2-3 δ.δεσμός	4-Όξο	Απιγενίνη Λουτεολίνη	Πράσινα φυλλώδη λαχανικά π.χ. μαϊντανός
Ισοφλαβόνες	2-3 δ.δεσμός	4-Όξο	Διαζεϊνη Γενιστεϊνη Γλυκιτεϊνη	Φασόλια, τρόφιμα σόγιας και όσπρια
Φλαβονόλες	2-3 δ.δεσμός	3-Ύδροξυ, 4-Όξο	Ισοραμνετίνη Καμφερόλη Μυρικετίνη Κερκετίνη	Μήλα,ντομάτες,κεράσια, μπρόκολο,κίτρινο κρεμμύδι κτλ.
Ανθοκυανιδίνες	1-2, 3-4 δ.δεσμοί	3 -Ύδροξυ	Κυανιδίνη Δελφινιδίνη Πετουνιδίνη	Κόκκινα, ροζ μπλούμπερι (μύρτιλα), δαμάσκηνα, φράουλες

Σημείωση: Η θέση του δακτυλίου Β ως προς τον δακτύλιο C είναι η 2 σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός από τις ισοφλαβόνες στις οποίες είναι η 3. (Beecher, 2003).

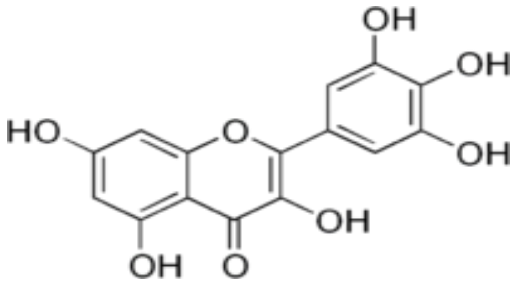
II_2. Φαινολικά Οξέα

Τα φαινολικά οξέα (Σχήμα 5) αποτελούν τη δεύτερη πιο διαδεδομένη κατηγορία φαινολικών συστατικών που απαντούν σχεδόν σε όλα τα φυτικά τρόφιμα. Διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

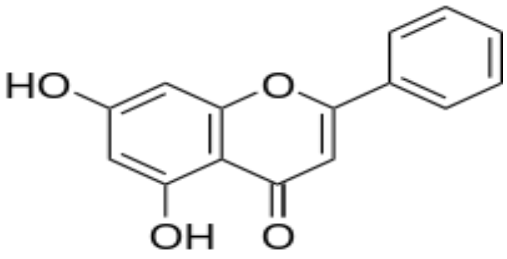
α) παράγωγα του βενζοϊκού οξέος (βανιλικό, συριγγικό)

β) παράγωγα του κιναμμωμικού οξέος (καφεϊκό, φερουλικό).

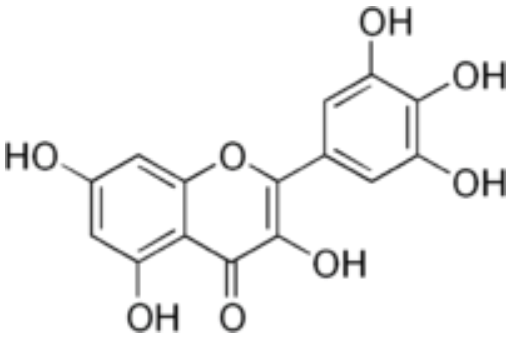
Το πιο αντιπροσωπευτικό φαινολικό οξύ είναι το καφεϊκό οξύ, το οποίο βρίσκεται στην εστεροποιημένη του μορφή στα τρόφιμα (χλωρογενικό οξύ). Ευρέως διαδεδομένα φαινολικά οξέα είναι επίσης το κουμαρικό οξύ, και το γαλλικό οξύ. Στη παρούσα διατριβή μελετήθηκαν τα εξής φαινολικά συστατικά: κερκετίνη, μυρικετίνη, χρυσίνη, καμφερόλη, και συριγγικό οξύ (Σχήμα 6).



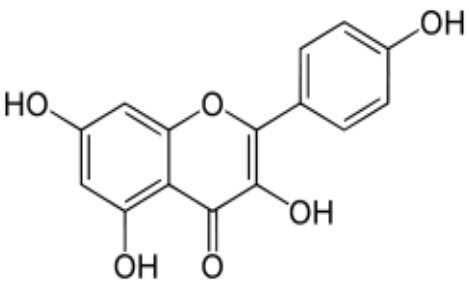
Κερκετίνη



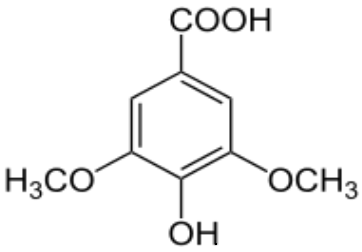
Χρυσίνη



Μυρικετίνη



Καμφερόλη



Συριγγικό οξύ

Σχήμα 6. Δομές φαινολικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στη παρούσα διατριβή

ΙΙ$_3$.Φαινολικά Συστατικά Ελληνικού Μελιού

Τα βιβλιογραφικά δεδομένα που υπάρχουν για τα φαινολικά συστατικά των ελληνικών μελιών είναι ελάχιστα. Τα τελευταία 5 χρόνια μόλις έχουν δοθεί πληροφορίες σχετικά με το φαινολικό περιεχόμενο των ελληνικών μελιών (Tsiapara et al., 2009; Melliou & Chinou, 2011; Karabagias et al., 2014c,; Spilioti et al., 2014).

Από τα φλαβονοειδή στο μέλι βρίσκονται κυρίως η μυρικετίνη (Myricetin-3,5,7-trihydroxy-2-(3,4,5-trihydroxyphenyl)-4-chromenone), η τρικετίνη (Tricetin-5,7-dihydroxy-2-(3,4,5-trihydroxyphenyl)chromen-4-one), η κερκετίνη (Quercetin-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-4*H*-chromen-4-one), η καμφερόλη (Kaempferol- 3,5,7-trihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-4*H*-chromen-4-one), η λουτεολίνη (Luteolin-,2-(3,4-Dihydroxyphenyl)- 5,7-dihydroxy-4-chromenone), η γαλαγγίνη (Galangin-3,5,7-trihydroxy-2-phenylchromen-4-one), και η χρυσίνη (Chrysin-(5,7-Dihydroxy-2-phenyl-4*H*-chromen-4-one).

Έχει αποδειχθεί από τη βιβλιογραφία που υπάρχει μέχρι σήμερα ότι στα διάφορα είδη αμιγούς (μονοποικιλιακού) μελιού απαντούν χαρακτηριστικά φαινολικά συστατικά (markers). Για παράδειγμα στο μέλι από εσπεριδοειδή περιέχεται η εσπεριδίνη, στο μέλι από δεντρολίβανο περιέχεται κυρίως η καμφερόλη, ενώ στο μέλι από ηλίανθο απαντά η πινοβακσίνη (Pinobaksin-(2*S*,3*R*)-3,5,7-trihydroxy-2-phenyl-chroman-4-one). (Sabatier et al.,1992).

Χαρακτηριστικό ακόμα του Ευρωπαϊκού μελιού είναι η περιεκτικότητα του σε πινοσεμπρίνη (Pinocembrin- (2*S*)-5,7-dihydroxy-2-phenyl-2,3-dihydro-4*H*-chromen-4-one) και χρυσίνη, τα οποία είναι συστατικά της πρόπολης (Martos et al.,1997;Anklam,1998; Weston et al.,1998; Martos et al.,2000a; Martos et al.,2000b; Tomas Barberán et al.,2001; Yao et al.,2003; Karabagias et al.,2014c).

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση και το επίπεδο των φαινολικών οξέων σε μέλι από Ιταλία, Πορτογαλία, Δανία, Γερμανία, Ισπανία, Γαλλία, Ολλανδία, Ηνωμένο Βασίλειο, και τα τελευταία χρόνια από Ελλάδα όπου τα κυρίαρχα φαινολικά οξέα (Phenolic acids) είναι:

Βενζοϊκό (Benzoic acid), Σαλικυλικό (Salicylic-2-Hydroxybenzoic acid), 3-ύδροξυ-Βενζοϊκό (3-hydroxy-benzoic acid), 4-ύδροξυ-Βενζοϊκό (4-hydroxy-benzoic acid),

Γαλλικό (Gallic- 3,4,5-Trihydroxybenzoic acid), Προτοκατεχικό (Protocatechuic-3,4-Dihydroxybenzoic acid), Συριγγικό (Syringic-4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid), Βανιλλικό (Vanillic- 4-Hydroxy-3-methoxybenzoic acid), Καφεϊκό (Caffeic-3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-2-propenoic acid), Φερουλικό (Ferulic-(E)-3-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl) prop-2-enoic acid), Φαινυλοξικό (Phenylacetic acid), και (ortho,meta,para)-Κουμαρικό (o,m,p-Coumaric acid-2,3,4-hydroxy-cinnamic acid) (Tsiapara et al.,2009; Melliou & Chinou,2011; Karabagias et al.,2014c;Spilioti et al.,2014), για ποικιλίες μελιού όπως ακακία, λεμόνι, καστανιά, ερείκη, ηλίανθο, λεβάντα, δεντρολίβανο, πορτοκάλι, ελαιοκράμβη, ευκάλυπτο, πεύκο, θυμάρι, έλατο.

ΙΚ. ΣΑΚΧΑΡΑ ΚΑΙ ΑΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

ΙΚ1. Σάκχαρα

Οι Υδατάνθρακες, τα κύρια συστατικά του μελιού, παράγονται από τις μέλισσες μέσω της τροφής τους με νέκταρ, η οποία μετατρέπεται σε σάκχαρα μέσω της δράσης αρκετών ενζύμων, κυρίως α- και β-γλυκοξειδάσης (White & Maher, 1953), και α-και β-αμυλάσης (Huidobro et al., 1995), καθώς και β-φρουκτοξειδάσης (Echigo & Ezawa, 1974; Park et al., 1996).

Διάφορες μετατροπές που καταλύονται από αυτό το ένζυμο (α- και β-γλυκοξειδάση) οδηγούν σε ένα πολύπλοκο μείγμα από μονοσακχαρίτες, δισακχαρίτες και ολιγοσακχαρίτες. Η γλυκόζη και η φρουκτόζη είναι οι κυρίαρχοι υδατάνθρακες του μελιού και το ποσοστό τους κυμαίνεται από 65% έως 80% επί των συνολικών διαλυτών στερεών (Doner, 1977).

Οι δισακχαρίτες του μελιού αποτελούνται κυρίως από συντακτικά ισομερή α-γλυκοσυλ-γλυκόζη και α-γλυκοσυλ-φρουκτόζη. Οι δισακχαρίτες με β-γλυκοζιτικούς δεσμούς υπάρχουν σε μικρές ποσότητες, ενώ οι φρουκτοζυλ-φρουκτόζες είναι πολύ σπάνιες. Οι τρισακχαρίτες που υπάρχουν σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα είναι παράγωγα της σακχαρόζης (Doner, 1977; Low & Sporns, 1988; Ruiz-Matute,et al., 2010 ; Ruiz-Matute, et al., 2007; Sanz, et al., 2004; Siddiqui, 1970; Weston & Brocklebank, 1999). Συνεπώς, οι υδατάνθρακες του μελιού είναι δύσκολο να διαχωριστούν και να ταυτοποιηθούν. Η σύσταση των υδατανθράκων στο μέλι, προσδιορίζεται συνήθως με την

τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) ή με αέρια χρωματογραφία (GC) κατόπιν παραγωγοποίησης.

Η τεχνική HPLC επιτρέπει τον προσδιορισμό υψηλού μοριακού βάρους ολιγοσακχαριτών (Morales et al.,2006; Swallow & Low, 1990; Weston & Brocklebank, 1999), ενώ η τεχνική GC παρέχει καλύτερη διαχωριστική ικανότητα για πολλά σημαντικά σάκχαρα που υπάρχουν σε μικρές ποσότητες, όπως δισακχαρίτες και τρισακχαρίτες (Cotte et al., 2004; Gómez-Barez et al., 2000; Low & Sporns, 1988; Sanz et al., 2004).

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται ευρέως και η τεχνική NMR για τον προσδιορισμό των σακχάρων του μελιού (Boffo et al., 2012;Consonni et al., 2012; Consonni et al., 2013). Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής, σε σχέση με άλλες αναλυτικές τεχνικές όπως GC ή HPLC, είναι η αναπαραγωγιμότητα που παρουσιάζει η τεχνική NMR, η μη παραγωγοποίηση του δείγματος, ή μη χρήση χημικών διαλυτών, περιορίζοντας τον χρόνο ανάλυσης, και βελτιώνοντας την ποιότητα των αποτελεσμάτων.

Έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες διεθνώς για την εύρεση συσχετίσεων μεταξύ του προφίλ υδατανθράκων και της γεωγραφικής ή βοτανικής προέλευσης του μελιού, χρησιμοποιώντας πολυπαραγοντική ανάλυση (PCA), (Cotte et al. 2004; Devillers, et al., 2004; Goodall et al., 1995; Mateo & Bosch-Reig, 1997; Nozal et al. 2005; Radovic et al., 2001; Terrab et al., 2001; Boffo et al.,2012; Consonni et al.2012; Consonni et al.,2013), με τη γεωγραφική συσχέτιση να παραμένει ένα πιο σύνθετο θέμα (Radovic et al., 2001a).

Το μέλια μελιτωμάτων μπορεί να διαφοροποιηθούν γενικά από τα μέλια ανθέων (Radovic et al.,2001a; Terrab et al.,2001; Devillers et al., 2004 ;Cotte et al., 2004; Nozal et al.,2005; Sanz et al., 2005) από το προφίλ υδατανθράκων, αλλά η πλήρης διαφοροποίηση των μελιών που προέρχονται από διαφορετικές πηγές νέκταρ, είναι δύσκολο να επιτευχθεί, ακόμη και αν για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιηθεί μεγάλος αριθμός δειγμάτων (Devillers et al., 2004; Cotte et al., 2004).

ΙΚ2.Ελεύθερα Αμινοξέα

Η πρωτεΐνη και τα ελεύθερα αμινοξέα στο μέλι οφείλονται κυρίως σε φυτικές πηγές, όπως είναι η γύρη. Τα ελεύθερα αμινοξέα αντιπροσωπεύουν το 1% (w/w) της χημικής σύστασης του μελιού, και η προλίνη (proline) είναι το κυρίαρχο αμινοξύ, όντας το 50-85% επί του συνόλου των ελεύθερων αμινοξέων. Εκτός από προλίνη, στο μέλι υπάρχουν η φαινυλαλανίνη (phenylalanine), η τυροσίνη (tyrosine), και η λυσίνη (lysine) καθώς και

αργινίνη (arginine), γλουταμινικό οξύ (glutamic acid), ιστιδίνη (histidine) και η βαλίνη (valine), σε σχετικές αναλογίες που μεταβάλλονται ανάλογα με τη βοτανική και γεωγραφική προέλευση του μελιού (νέκταρ ή μελιτώματος) (Perez Arquillue & Herrera Marteache, 1987; Hermosin et al.,2003).

ΙΚ3.Οργανικά Οξέα

Τα οργανικά οξέα αποτελούν συστατικά διαφόρων τροφίμων. Στο μέλι απαντούν γενικώς σε μικρές συγκεντρώσεις (0,57-1,17%, w/w) και αποτελούν δευτερεύοντα συστατικά, τα οποία όμως συμβάλλουν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του μελιού (White,1979). Τα κυριότερα οργανικά οξέα που απαντούν στο μέλι είναι το οξικό, βουτυρικό, οξαλικό, κιτρικό, μυρμηκικό, γλυκονικό, γαλακτικό, μηλικό, ηλεκτρικό και φουμαρικό οξύ, ενώ το κυρίαρχο από αυτά είναι το γλυκονικό οξύ. Σχετίζονται με την ηλικία, και την υποβάθμιση της ποιότητάς του, σε συνθήκες κακής αποθήκευσης. Τα τελευταία χρόνια, τα οργανικά οξέα χρησιμοποιούνται για την διαπίστευση της αυθεντικότητας του μελιού (Silvia Suárez-Luque et al., 2002).

ΙΚ4. Ιχνοστοιχεία

Το μέλι περιέχει ποικίλες ποσότητες ανόργανων συστατικών, που κυμαίνονται από 0,02 έως 1,03g/100g (White, 1975). Το κάλιο, με μέσο όρο περίπου το ένα τρίτο του συνόλου, είναι το κύριο ανόργανο στοιχείο αλλά υπάρχει μεγάλη ποικιλία διαφόρων ιχνοστοιχείων. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι η περιεκτικότητα του μελιού σε ιχνοστοιχεία εξαρτάται από τη βοτανική του προέλευση. Τα ανοιχτόχρωμα μέλια (ανθέων) έχουν γενικά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά, από τα σκουρόχρωμα μέλια (μελιτώματος, καστανιάς και ερείκης) (Feller-Demalsy et al., 1989; Sevlimli et al., 1992; Gonzalez-Miret et al., 2005).

Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι είναι δυνατή η διαφοροποίηση των ποικιλιών καλούνα (*Calluna vulgaris*), ερείκης (*Erica sp.),* δεντρολίβανου (*Rosmarinus officinalis*), θυμαριού (*Thymus vulgaris*), λεβάντας (*Lavandula sp*.) και δρυός (*Quercus sp.*) με τη μέτρηση των Mg, Ca, Al, Fe, Mn, Zn, B, Cu, Co, Cr, Ni, Cd και P (Nozal Nalda et al., 2005) και χρήση χημειομετρίας.

Από την άλλη πλευρά, η περιεκτικότητα του μελιού σε ιχνοστοιχεία εξαρτάται από τη γεωγραφική προέλευση, και για αυτό μπορεί να γίνει διαφοροποίηση της γεωγραφικής

προέλευσης του μελιού, με βάση την περιεκτικότητα του σε ιχνοστοιχεία. (Lasceve & Gonnet, 1974; Latorre et al., 1999; Hernandez et al., 2005).

Κατά την ερμηνεία των δεδομένων, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι υπάρχουν και ορισμένα βαρέα μέταλλα στο μέλι, τα οποία μπορεί να προέρχονται από ανθρωπογενή δραστηριότητα και αποτελούν επιμολύνσεις του προϊόντος. Πράγματι, το μέλι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της μόλυνσης από βαρέα μέταλλα, κυρίως Cd, Pb, Cr και Ni (Porrini et al., 2003). Ακολούθως, διάφορες μελέτες που σχετίζονται με το ποσοστό βαρέων μετάλλων στο μέλι, έδειξαν ότι η μόλυνση του μελιού με βαρέα μέταλλα, σε περιοχές με ρύπανση και μη, δεν ήταν σημαντικά διαφορετική, λόγω της υψηλής μεταβλητότητας των δεδομένων που συλλέχθηκαν, αλλά συνήθως οι υψηλότερες τιμές βρέθηκαν σε περιοχές με ρύπανση (Bogdanov, 2006; 2007). Η μεταβλητότητα των δεδομένων πιθανώς να οφείλεται και στη διαφορετική βοτανική προέλευση των δειγμάτων μελιού που εξετάστηκαν. Περιβαλλοντικοί, γεωγραφικοί και βοτανικοί παράγοντες έχουν όλοι επίδραση στην περιεκτικότητα του μελιού σε ιχνοστοιχεία και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

Δεν υπάρχουν ανώτατα όρια τιμών βαρέων μετάλλων στο μέλι, αλλά οι τιμές 0,1 mg/kg για το κάδμιο (Cd) και 1 mg/kg για τον μόλυβδο (Pb) έχουν προταθεί για την Ευρωπαϊκή Ένωση. Η επιτροπή εμπειρογνωμόνων FAO/WHO Expert Committee για τα πρόσθετα τροφίμων (JECFA) πρότεινε, προσωρινή ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη (Provisional Tolerable Weekly Intakes, PTWI) καδμίου και μολύβδου τα 7 μg/kg ανά κιλό βάρους σώματος (body weight, bw) και 25 μg/kg ανά κιλό βάρους σώματος (bw), αντίστοιχα (Byrne, 2000).

ΙΑ. ΣΥΝΤΟΜΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΔΙΕΘΝΟΥΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΜΕΛΙΟΥ

Η μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του ελληνικού μελιού ξεκίνησε από το 1932 όταν ο Εμμανουήλ (1932) προσδιόρισε τις φυσικές ιδιότητες (χρώμα, οσμή, γεύση, ειδικό βάρος) και ορισμένα χημικά χαρακτηριστικά (υγρασία, τέφρα, ζάχαρα, οξύτητα κ.α.) 17 δειγμάτων μελιού από διάφορες γεωγραφικές περιοχές της χώρας. Ο Κωδούνης (1962) συσχέτισε τη χημική σύσταση αμιγών ελληνικών μελιών (ευκαλύπτου, σουσούρας, πεύκου, θυμαριού και ελάτης) με την ταχύτητα κρυστάλλωσή τους. Οι Kapoulas et al. (1977) ταυτοποίησαν τα λιπίδια του ελληνικού μελιού και ένα χρόνο αργότερα ο Μαυρίκιος και συν. (1978) προσδιόρισαν τα ελεύθερα αμινοξέα. Η μελέτη του ελληνικού

μελιού συνεχίστηκε από τους Θρασυβούλου και Μπλαδενοπούλου (1983), οι οποίοι παρουσίασαν συγκριτικές αναλύσεις ιχνοστοιχείων πευκόμελου και ανθόμελου. Στην ημερίδα μελισσοκομίας που έγινε στη Γερακινή Χαλκιδικής, οι Θρασυβούλου και Μανίκης (1993), Δρίμτζιας, (1993) και Μπακανδρίτσος και συν. (1993) παρουσίασαν αποτελέσματα αναλύσεων μεγάλου αριθμού δειγμάτων μονοποικιλιακών ελληνικών μελιών. Οι Βαρδαβάκης και συν. (1994) μελέτησαν τα είδη των ωσμόφιλων ζυμομυκήτων που βρίσκονται στο ελληνικό μέλι ερείκης, θυμαριού, ηλίανθου, πεύκου και βαμβακιού και οι Τυρπένου (2001) και Τσέλιος και συν. (2001) τα σάκχαρα.

Ακολούθως, στο διεθνή χώρο η ταυτότητα του ελληνικού μελιού τεκμηριώθηκε με ενδεικτικές ερευνητικές εργασίες που δημοσιεύθηκαν από τους Thrasivoulou & Manikis (1995) σχετικές με φυσικοχημικές παραμέτρους, Drimtjias & Karabournioti (1995), Karabournioti & Drimtjias (1996) Tsigouri & Pasaloglou, (2001) σχετική με μικροσκοπικά χαρακτηριστικά,, Alissandarakis et al. (2005, 2007a, 2009) Tananaki et al. (2007), Karabagias et al. (2014a, 2014b, 2014d) σχετικές με φυσικοχημικά και με πτητικά συστατικά του μελιού, και Tsiapara et al. (2009), Meliou & Chinou (2011), Karabagias et al. (2014c) σχετικές με το φαινολικό περιεχόμενο μονοποικιλιακών μελιών.

Επιπροσθέτως, στο διεθνή χώρο η ταυτότητα του μελιού τεκμηριώθηκε με εργασίες που αφορούσαν τον προσδιορισμό μικροσκοπικών χαρακτηριστικών, φυσικοχημικών παραμέτρων (υγρασίας, τέφρας, ελεύθερης, λακτονικής και ολικής οξύτητας, σακχάρων, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, χρώματος κτλ.), ιχνοστοιχείων, πτητικών συστατικών, φαινολικών ενώσεων (φλαβονοειδών/φαινολικών οξέων), ελεύθερων αμινοξέων, οργανικών οξέων καθώς και συνδυασμούς αυτών, με τη χρήση χημειομετρίας.

Ενδεικτικά, οι Van Dine και Thompson (1908) δημοσιοποίησαν την ανάλυση που χαρακτήριζε 54 δείγματα μελιού από τη Χαβάη και μελιού μελιτώματος αντίστοιχα. Οι White Jr. et al. (1962) και White (1975) σε μια έρευνα που αφορούσε τα Αμερικάνικα μέλια (τριφυλλιού, ηλίανθου, βαμβακιού, ροδόδεντρου, μπλούμπερι, μελιτωμάτων, κτλ.) έδωσαν πληροφορίες σχετικές με τις φυσικοχημικές παραμέτρους.

Ο Davies (1975 & 1976) προσδιόρισε τα ελεύθερα αμινοξέα σε δείγματα μελιού από 11 διαφορετικές χώρες με σκοπό τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης αυτών.

Οι Talpay (1985) και Accorti et al. (1986) με τον προσδιορισμό μικροσκοπικών χαρακτηριστικών, σακχάρων, αθροίσματος γλυκόζης και φρουκτόζης, προλίνης, pH,

ηλεκτρικής αγωγιμότητας χαρακτήρισαν και κατέταξαν μέλια θυμαριού, φλαμουριάς, και μελιτωμάτων από την Ιταλία.

Οι Suarez-Luque et al. (2002) ανέπτυξαν χρωματογραφική τεχνική για την απομόνωση των οργανικών οξέων του μελιού.

Οι Terrab et al. (2004) χαρακτήρισαν θυμαρίσια μέλια από την Ισπανία με τη χρήση συμβατικών φυσικοχημικών παραμέτρων ποιότητας και ιχνοστοιχείων, ενώ οι Escuredo et al. (2012) διαφοροποίησαν μέλια ανθέων από μέλια μελιτωμάτων από την Βορειοδυτική Ισπανία με τη χρήση του συνδυασμού μικροσκοπικών χαρακτηριστικών και συμβατικών φυσικοχημικών παραμέτρων ποιότητας.

Οι Bogdanov et al. (2007) χαρακτήρισαν και διαφοροποίησαν τη γεωγραφική και βοτανική προέλευση μελιών από διάφορες περιοχές της Ελβετίας με τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων με τεχνική επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος αργού (Inductively Coupled Plasma-Sector Field Mass Spectroscopy, ICP-SFMS) σε συνδυασμό με φασματοσκοπία μαζών και χρήση χημειομετρίας.

Οι Castro-Vázquez et al. (2009) ταυτοποίησαν τα πτητικά συστατικά μελιών εσπεριδοειδών, ευκάλυπτου, θυμαριού, δεντρολίβανου, ερείκης από την Ισπανία και με τη χρήση αυτών και χημειομετρίας διαφοροποίησαν επιτυχώς τις ποικιλίες αυτές.

Οι Stephens et al. (2010) έδωσαν πληροφορίες σχετικά με το φαινολικό περιεχόμενο μελιών (*manuka-kanuka*) από τη Νέα Ζηλανδία.

Τέλος, οι Boffo et al. (2012) και Consonni et al. (2013) χαρακτήρισαν μέλια από Βραζιλία και Ιταλία, αντίστοιχα, με τη χρήση της τεχνικής Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

ΙΜ. ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΕΛΙΟΥ (ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ)

ΙΜ1.Τεχνική μικροσκοπικής ανάλυσης γυρεοκόκκων

Η παραδοσιακή τεχνική για τον προσδιορισμό της βοτανικής προέλευσης του μελιού βασίζεται στη μικροσκοπική εξέταση της γύρης που περιέχει (Μελισσοπαλυνολογία, Melissopalynology). Η μέθοδος αυτή αρχικά πρωτάθηκε από τη Διεθνή Επιτροπή

Βοτανολογίας, το 1970 (Louveaux, Maurizio, και Vorwohl) και αργότερα αναθεωρήθηκε και ενημερώθηκε εκ νέου, από τους Louveaux et al. (1978).

Ωστόσο, η μέθοδος αυτή είναι χρονοβόρα, απαιτεί εξειδικευμένες γνώσεις, εμπειρία, και περιλαμβάνει μια επίπονη διαδικασία καταμέτρησης των κόκκων της γύρης, με αποτέλεσμα η ερμηνεία των αποτελεσμάτων για τη διάκριση των φυτικών ποικιλιών να καθίσταται μάλλον δύσκολη. Ο προσδιορισμός της βοτανικής προέλευσης του μελιού βασίζεται στη σχετική συχνότητα της γύρης από τα φυτά που εκκρίνουν νέκταρ. Τα τελευταία χρόνια, υπάρχουν διαφορετικές απόψεις σχετικά με τη χρήση της υπάρχουσας γύρης στο μέλι, για τον προσδιορισμό της βοτανικής προέλευσής του.

Για παράδειγμα, ο Molan (1998) ανέφερε τέτοια μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής ως πιθανές μεταβολές του περιεχόμενου γύρης στο μέλι από:

- τη δράση των μελισσών
- μόλυνση από τις ενέργειες των μελισσοκόμων.

Επιπλέον, η φυτική προέλευση κάποιων ειδών μελιού, που προέρχονται από φυτά βαμβακιού ή "castor oil'' δεν μπορεί να ταυτοποιηθεί με την τεχνική αυτή. Οι Alissandrakis et al. (2007b) ανέφεραν ότι στο ελληνικό μέλι εσπεριδοειδών είναι επίσης δύσκολο να πραγματοποιηθεί μικροσκοπική ανάλυση της συνεισφέρουσας γύρης. Πιο πρόσφατα, οι Stephens et al., (2010) ανέφεραν ότι η τεχνική αυτή δεν μπορούσε να διαφοροποιήσει τα μέλια από τις ποικιλίες manuka (*Leptospermum scoparium*) και kanuka (*Kunzeaericoides*) από τη Νέα Ζηλανδία λόγω της μεγάλης ομοιότητας των γυρεόκοκκων.

Εναλλακτικά λοιπόν, ή σε συνδυασμό με τη μικροσκοπική ανάλυση, τα τελευταία 25 χρόνια υπάρχει μια γενική προσπάθεια να καθοριστούν περισσότερο ασφαλή κριτήρια που περιλαμβάνουν φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, όπως αμινοξέα και πρωτεΐνες, σάκχαρα (μονο-και ολιγο-σακχαρίτες), πτητικά συστατικά, φλαβονοειδή και άλλα φαινολικά συστατικά, οργανικά οξέα, μέταλλα, ιχνοστοιχεία, κ.α. για τον προσδιορισμό της βοτανικής και γεωγραφικής προέλευσης του μελιού (Tan et al.,1989; Radovic et al., 2001a; Soria et al., 2004; Tananaki et al.,2007; Fernández-Torres et al., 2005; Acquarone et al.,2007; Castro-Vázquez et al.,2009; Senyuva et al., 2009; Alissandrakis et al., 2009 ; Aliferis et al.,, 2010; Karabagias, et al.,2014d).

ΙΜ2. Τεχνικές Προσδιορισμού Γεωγραφικής και Βοτανικής Προέλευσης

Οι ενόργανες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη διαφοροποίηση της βοτανικής και γεωγραφικής προέλευσης των τροφίμων περιλαμβάνουν την Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC), Αέρια Χρωματογραφία (GC), Αέρια Χρωματογραφία /σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία μαζών (GC/MS), Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης/Φασματοσκοπία μαζών (LC/MS), Φασματοσκοπία μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP/MS), Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR), Φασματοσκοπία λόγου Ισοτόπων (IRMS), Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR), Φασματοσκοπία Φθορισμού κλπ., (Luykx & van Ruth, 2008).

ΙΙ. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν η διαφοροποίηση της γεωγραφικής και βοτανικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιών με τη βοήθεια ενόργανης χημικής ανάλυσης, σε συνδυασμό με χημειομετρία, σε μια προσπάθεια να καθοριστούν οι φυσικο-χημικοί δείκτες (συμβατικές, φυσικοχημικές παράμετροι, πτητικά συστατικά, φαινολικά συστατικά, ιχνοστοιχεία, και συνδυασμοί αυτών), που μπορούν να διαφοροποιήσουν τα δείγματα μελιού με βάση τη βοτανική και γεωγραφική τους προέλευση, δημιουργώντας έτσι μια τράπεζα δεδομένων που ενδεχομένως να βοηθήσει στον προσδιορισμό της αυθεντικότητας του Ελληνικού μελιού.

ΙΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΙΙΙΑ.ΥΛΙΚΑ

ΙΙΙΑ1. Συλλογή δειγμάτων μελιών

Στη παρούσα διατριβή, συλλέχθηκαν 119 δείγματα μελιού από 14 διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές για τα έτη συγκομιδής 2010 και 2011. Τη χρονιά 2010 συλλέχθησαν τα δείγματα μελιού ελάτης από Μεσσηνία (7 δείγματα), Λακωνία (11 δείγματα), Αρκαδία (9 δείγματα) και Καρδίτσα (4 δείγματα) από τοπικούς παραγωγούς, ενώ το 2011 τα περισσότερα από τα εξετασθέντα δείγματα μελιού από πεύκο και θυμάρι προμηθεύτηκαν από τη Μελλισοκομική Εταιρία ΑΤΤΙΚΗ, Αλεξ. Πίττας, ΑΕΒΕΕ, (Χαλκιδική (10 δείγματα), Ηράκλειο (10 δείγματα), Χανιά (10 δείγματα) Κεφαλλονιά (5 δείγματα), Εύβοια (10 δείγματα), Θάσο (10 δείγματα), αλλά και από τοπικούς παραγωγούς από Σάμο (7 δείγματα), Σύμη (7 δείγματα), Κεφαλονιά (3 δείγματα), Εύβοια (2 δείγματα) και Λακωνία (7 δείγματα). Τα δείγματα του μελιού πορτοκαλιάς (7 δείγματα) προμηθεύτηκαν από τον Μελισσοκομικό Συνεταιρισμό Άρτας. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν στο εργαστήριο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να γίνουν οι αναλύσεις.

ΙΙΙΒ. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ

ΙΙΙΒ1. Μικροσκοπική εξέταση γυρεοκόκκων

Η μικροσκοπική εξέταση των γυρεοκόκκων, διεξήχθη σύμφωνα με τη μέθοδο των Louveaux et al.(1978). 10 g μελιού αραιώθηκαν σε 20 ml απεσταγμένο νερό, και φυγοκεντρήθηκαν στις 3000 στροφές (rpm) για 10 λεπτά. Το ίζημα στη συνέχεια ξηράνθηκε στους 40^{o}C και ανακτήθηκε σε συνθετική ρητίνη Entellan Rapid (Merck, 1.07961.0500). Τα στοιχεία μελιτώματος και κόκκων γύρης μετρήθηκαν και προσδιορίστηκαν σε 20 οπτικές περιοχές, σε μεγέθυνση 200x χρησιμοποιώντας οπτικό μικροσκόπιο OLYMPUS BX-40.

ΙΙΙΒ2. Μέτρηση pH

Το pH μετρήθηκε με πεχάμετρο Delta OHM, model HD-3456.2 (Padova, Italy) σε διάλυμα μελιού το οποίο περιείχε 10g μελιού διαλυμένου σε 75 mL απεσταγμένου νερού απαλλαγμένου από διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) με ελαφρά θέρμανση. (AOAC, 1995).

ΙΙΙΒ3. Μέτρηση της Ελεύθερης, Λακτονικής, και Συνολικής Οξύτητας του μελιού

Η μέτρηση της ελεύθερης, λακτονικής και συνολικής οξύτητας του μελιού έγινε με την αλκαλιμετρική μέθοδο. Διαλύθηκαν 10g μελιού σε 75 mL απεσταγμένου νερού απαλλαγμένου από διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Το διάλυμα ογκομετρήθηκε με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) 0,05N μέχρι το pH, (το οποίο ελέγχεται με τη βοήθεια πεχάμετρου κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης), να γίνει 8,50. Αμέσως προστέθηκαν 10 mL NaOH 0,05N και ογκομετρήθηκε εκ νέου με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCL) 0,05 N μέχρι το pH να γίνει 8,30. (AOAC, 1995). Οι υπολογισμοί εκφράστηκαν σε meq/kg και γίνονται ως εξής:

Ελεύθερη οξύτητα (Free Acidity,FA) = (mL NaOH 0,05N- mL τυφλού) x50/g δείγματος.

Λακτονική οξύτητα (Lactonic Acidity, L) = (10 mL - mL HCL 0,05 N) x50/g δείγματος.

Συνολική οξύτητα = Ελεύθερη +Λακτονική.

Σαν κύριο οξύ στο μέλι θεωρείται το γλυκονικό, ενώ παλαιότερα θεωρείτο το μυρμηκικό. Πάντως η οξύτητα του μελιού εξακολουθεί να εκφράζεται σε meq/kg μυρμηκικού οξέος.

Επίσης, υπολογίσθηκε και η σχέση λακτόνης/ελεύθερη οξύτητα η οποία εκφράστηκε σαν λόγος: Ελεύθερη/Λακτονική οξύτητα = (L/FA), από τον οποίο προκύπτουν συμπεράσματα για την ποιότητα του μελιού (White Jr. et al.,1962).

ΙΙΙΒ4. Μέτρηση της Τέφρας του μελιού

Η μέτρηση της τέφρας έγινε με προσθήκη σε προζυγισμένη κάψα 5g δείγματος μελιού το οποίο στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε φούρνο 550-600 ^{0}C για πύρωση μέχρι σταθερού βάρους. Η κάψα ζυγίσθηκε ξανά και το αποτέλεσμα εκφράστηκε σε ποσοστό επί τοις εκατό (g/100g). (AOAC, 1995).

ΙΙΙΒ5. Μέτρηση της Υγρασίας του μελιού

Η μέτρηση της υγρασίας έγινε με τη βοήθεια θερμοζυγού KERN model MLB50-3 (Balingen, Germany). Σε μεταλλική κάψα ζυγίσθηκαν 10g δείγματος μελιού και ξηράνθηκαν στους 100 ^{o}C για 10-12 min. Εάν το αποτέλεσμα 3 συνεχόμενων ζυγίσεων παρέμεινε σταθερό τότε η ξήρανση θεωρείτο ολοκληρωμένη. Το αποτέλεσμα εκφράστηκε

σαν υγρασία επί τοις εκατό (g/100g) = απώλεια βάρους δείγματος κατά την ξήρανση/g αρχικού δείγματος x 100 (Karabagias et al., 2014a).

IIIB6. Μέτρηση της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας του μελιού

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας έγινε σε διάλυμα μελιού 20% (w/v) διαλυμένου σε απεσταγμένο νερό με τη βοήθεια αγωγιμόμετρου Delta OHM, model HD-3456.2 (Padova, Italy) στους 20 ^{o}C και το αποτέλεσμα εκφράστηκε σε mS/cm. (AOAC, 1995;IHC,1997).

IIIB7. Μέτρηση των παραμέτρων χρώματος *L*,a*,b**

Η μέτρηση των παραμέτρων χρώματος έγινε με τη βοήθεια χρωματόμετρου HunterLab, model D25 L optical sensor (Hunter Associates Reston, VA,USA). Το χρωματόμετρο ρυθμίστηκε με λευκή και μαύρη πρότυπη πλάκα πριν από κάθε σειρά μετρήσεων. Διάλυμα μελιού (10g/75mL απεσταγμένο νερό) τοποθετήθηκε σε τρυβλίο petri (διάμετρος βάσης 11,3 cm και ύψος 2 cm). Οι τιμές αντανάκλασης πάρθηκαν υπό οπτική γωνία 45 mm. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι τιμές του μέσου όρου 5 μετρήσεων. (Karabagias et al., 2014a).

IIIB8. Μελέτη του αποτυπώματος σακχάρων, Ελληνικών μελιών, και ποσοτικός προσδιορισμός σακχάρων με τη χρήση της τεχνικής Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Τα παρακάτω πειράματα έγιναν στο Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κύπρου

Τα φάσματα 1H-NMR καταγράφηκαν σε φασματόμετρο NMR Bruker 300 DMX εξοπλισμένο με ένα ανιχνευτή (5 χιλιοστά ευρυζωνική) με z-κλίση. Μέλι (0,05 g) διαλύθηκε σε 400 μL δευτεριομένου νερού (D_2O) και ομογενοποιήθηκε σε vortex για 5 δευτερόλεπτα. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν σε 300KHz, με πλάτος φασματικών γραμμών 3KHz, και 32K σημεία δεδομένων, με 32 σαρώσεις και συνολικό χρόνο ανάλυσης 4 min και 32 sec. Η απομάκρυνση του διαλύτη (D_2O) έγινε δυνατή με την εφαρμογή προ-κορεσμού κατά τη διάρκεια του χρόνου καθυστέρησης, και χρόνου ανάμιξης, με ραδιοσυχνότητα χαμηλής έντασης ακτινοβολίας. Στα φάσματα μελιού που πάρθηκαν έγινε σύγκριση της χημικής μετατόπισης (δ, ppm) των ενώσεων που απομονώθηκαν με την χημική μετατόπιση (δ, ppm) του εσωτερικού προτύπου $(C_2H_5)_4NBr$ (τετρααίθυλ-βρωμιούχο αμμώνιο).

ΙΙΙΒ9. Ταυτοποίηση και ημι-ποσοτικός προσδιορισμός πτητικών συστατικών ελληνικών μελιών με την τεχνική της Μικροεκχύλισης Στερεάς Φάσης δια του Υπερκείμενου Χώρου σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Μαζών (HS-SPME/GC-MS)

ΙΙΙΒ9α. Προετοιμασία δειγμάτων και συνθήκες λειτουργίας Αέριου χρωματογράφου/ Φασματογράφου μαζών (GC/MS)

Οι πτητικές ενώσεις του μελιού απομονώθηκαν με την τεχνική της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης δια του υπερκείμενου χώρου (Headspace Solid Phase Microextraction) και ταυτοποιήθηκαν με συνδυασμό αέρια χρωματογραφίας/φασματοσκοπίας μαζών (GS/MS) με χρήση της ίνας Divinylbenzene /Carboxen/Polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS, Supelco, Bellefonte, PA, USA) 50/30 μm. (Πριν από τη χρήση, η ίνα εγκλιματίζεται σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή). Σε γυάλινο φιαλίδιο των 15 ml μεταφέρθηκαν 2g μελιού, τα οποία διαλύθηκαν σε 2mL απεσταγμένου νερού, 0,20g NaCL, 20 μL εσωτερικού προτύπου (Βενζοφαινόνη/Benzophenone, 100μg/Ml,Sigma Aldrich) και μαγνητάκι (PTFE-coated magnetic stirrer διαμέτρου 10mm, Semadeni, Ostermundigen-Bern,Switzerland). Το φιαλίδιο σφραγίστηκε αεροστεγώς με ελαστικό πώμα (septum) επικαλυμμένο με πολυ-τετραφθορο-αιθυλένιο (PTFE/silicon septa), ενσωματωμένο σε μεταλλικό πώμα (crimp cap). Το σφραγισμένο φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρο ρυθμισμένο στους 45°C, με συνεχή ανάδευση σε 600 στροφές/λεπτό καθόλη τη διάρκεια της εκχύλισης των πτητικών συστατικών.

Ελέγχοντας τις παραμέτρους που επηρεάζουν την εκχύλιση [χρόνος δειγματοληψίας (10/15/20/25/30min), θερμοκρασία εκχύλισης (40/50/60 ^{0}C), το μέγεθος του φιαλιδίου (10/15/25 mL), τον όγκο του δείγματος (1:1,1:2,1:4 g μελιού/mL απεσταγμένου νερού), το είδος της ίνας (50/30 ή 75 μm), προσθήκη ή μη, άλατος (NaCl)], οι βέλτιστες συνθήκες βρέθηκαν να είναι:

- 15 min χρόνος εξισορρόπησης
- 30 min χρόνος δειγματοληψίας
- 4 mL όγκος δείγματος
- Θερμοστατούμενο υδατόλουτρο 45 ^{0}C
- Προσθήκη άλατος 10% (w/v) NaCL
- Πάχος επίστρωσης της ίνας 50/30 μm

Τα δείγματα που αναλύθηκαν, προετοιμάζονταν ημερησίως. Επίσης, σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι ο χρόνος που απαιτείται για να έλθει το σύστημα σε ισορροπία είναι πολύ σημαντικός για την εκχύλιση. Ο χρόνος ισορροπίας πρέπει να είναι τέτοιος ώστε το σύστημα να έχει ομοιόμορφη θερμοκρασία έτσι ώστε να μπορέσουν να ελευθερωθούν και οι λιγότερο πτητικές ουσίες και να περάσουν στον υπερκείμενο χώρο. Με αυτό τον τρόπο τα αποτελέσματα της εκχύλισης είναι αντιπροσωπευτικά του δείγματος. Αν η ίνα εκτεθεί στον υπερκείμενο χώρο πριν έλθει το σύστημα σε ισορροπία, τότε είναι δυνατό να επέλθει κορεσμός της ίνας από τις περισσότερο πτητικές ουσίες στην αρχή της εκχύλισης. Έτσι δε θα μπορούν να εκχυλιστούν οι λιγότερο πτητικές ενώσεις.

Αεριοχρωματογραφικές συνθήκες:

Σύστημα GC/MS: Agilent 7890 A –Agilent 5975-MS detector

Θερμοκρασία εγχυτή: 250 °C.

Στήλη: DB-5MS (cross linked 5% PH ME siloxane),

capillary 60m×320μm i.d., x 1μm πάχος φιλμ (μέτριας πολικότητας στήλη).

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα: 40 °C για 3 min, άνοδος της θερμοκρασίας 8°C/min μέχρι τους 260°C για 6 min.

θερμοκρασία γραμμής μεταφοράς (transfer line): 270^{o}C.

Φέρον αέριο: ήλιο (He) καθαρότητας 99,999% με ταχύτητα ροής 1,5 mL/min.

Μέθοδος: split με λόγο 1:10.

Συνθήκες φασματογράφου μαζών:

Ανιχνευτής: MS Source: 250°C, MS Quadrapole: 150°C.

Εύρος μαζών σάρωσης (mass range): m/z= 50-550

Scan/sec: 3

Ενέργεια ιονισμού 70 eV.

ΙΙΙΒ9β. Ταυτοποίηση και ημι-ποσοτικός προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Η ταυτοποίηση των πτητικών συστατικών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της βιβλιοθήκης φασμάτων μαζών Wiley 7, NIST 2005 (National Institute of Standards and Technology) (J.Wiley & Sons Ltd.,West Sussex, England). Για τον προσδιορισμό των δεικτών Kovats, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα αλκανίων (C_8-C_{20}) το οποίο είχε διαλυθεί σε

εξάνιο (hexane). Το μίγμα αυτό αγοράστηκε από τη Supelco (Bellefonte,PA,USA). Οι υπολογισμοί των δεικτών Kovats έγιναν για ενώσεις που εκλούονται ανάμεσα στο οκτάνιο και εικοσάνιο.

Οι δείκτες κατακράτησης Kovats (*I*) «κανονικοποιούν» τις οργανολογικές παραμέτρους (π.χ. ταχύτητα ροής), έτσι ώστε τα δεδομένα κατακράτησης για διαφορετικά χρωματογραφικά συστήματα να μπορούν να συγκριθούν αποτελεσματικά. Ουσιαστικά το σύστημα αυτό δεικτών αποτελεί τη βάση για τον προσδιορισμό της ταυτότητας των συστατικών με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας. Το σύστημα δεικτών Kovats αποτελεί μέτρο της σχετικής κατακράτησης του συστατικού και χρησιμοποιεί την ομόλογη σειρά των κ-αλκανίων (κ-C_NH_{2N+2}) ως πρότυπο αναφοράς. Βασίζεται στην εκθετική σχέση που συνδέει τους ανηγμένους χρόνους κατακράτησης (t'R,N) με τον αριθμό ανθράκων (N) των κ-αλκανίων, δηλ. σε μια σχέση της μορφής: $\mathbf{t'_{R,N} = A \exp(m N)}$

όπου A και m σταθερές που εξαρτώνται από το υλικό πλήρωσης της στήλης και τη θερμοκρασία.

Σε κάθε κ-αλκάνιο αποδίδεται ένας αριθμός ίσος με το γινόμενο του αριθμού ατόμων άνθρακα αυτού με το 100 (100×N). Για παράδειγμα, το κ-πεντάνιο και το κ-οκτάνιο έχουν δείκτη Kovats 500 και 800 αντίστοιχα, ανεξάρτητα από το είδος της χρωματογραφικής στήλης και τη θερμοκρασία της.

Για όλες τις υπόλοιπες ενώσεις οι δείκτες κατακράτησης υπολογίζονται με λογαριθμική παρεμβολή των ανηγμένων χρόνων κατακράτησης σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

όπου: $\mathbf{Ia = 100N+100n \log t'_{R,a} - \log t'_{R,N} / \log t'_{R,N+n} - \log t'_{R,N}}$

N = ο αριθμός ατόμων άνθρακα του κ-αλκανίου με τη μικρότερη ανθρακική αλυσίδα
n = η διαφορά ατόμων άνθρακα δύο κ-αλκανίων τα οποία «περιβάλλουν» την ένωση (Μπακέας, 2013)

Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως λόγοι απόκρισης καθενός θραύσματος/ιοντικής μάζας (m/z) ένωσης πρός την απόκριση της ιοντικής μάζας του εσωτερικού προτύπου βενζοφαινόνης (m/z=182). Το χρωματογράφημα ιόντος για αυτό το θραύσμα έδειξε ότι η βενζοφαινόνη δεν απαντά, μεταξύ των πτητικών ενώσεων του μελιού που ταυτοποιήθηκαν. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών έγινε με σύγκριση της απόκρισης του χρωματογράφου για το εσωτερικό πρότυπο με εκείνα για κάθε πτητική ένωση.

ΙΙΙΒ10. ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ ΜΕ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ (HPLC)

Η εκχύλιση των φαινολικών συστατικών (κερκετίνη, καμφερόλη, χρυσίνη, μυρικετίνη, συριγγικό οξύ) από τα δείγματα μελιού έγινε χρησιμοποιώντας οξικό αιθυλεστέρα, όπως αναφέρθηκε από τους Azar et al. (1987), Wahdan (1998), και Socha et al. (2011) με τροποποιήσεις που αφορούσαν τις χρωματογραφικές συνθήκες ανάλυσης και τον εξοπλισμό HPLC.

ΙΙΙΒ10α. Προετοιμασία δείγματος μελιού

10g μελιού διαλύθηκαν σε 50 mL απεσταγμένου νερού δίνοντας έτσι τελική συγκέντρωση 20% (w/v). Στο παραπάνω διάλυμα έγινε ρύθμιση του pH στην τιμή 2 με υδροχλωρικό οξύ 0,1M (mol/l). Ακολούθως προστέθηκε χλωριούχο νάτριο (NaCL) (Merck, Darmstadt, Germany) 30% (w/v) ώστε να ρυθμιστεί η ιονική ισχύς του διαλύματος και το pH να παραμείνει σε αυτά τα επίπεδα. Το διάλυμα που πρόεκυψε διηθήθηκε με βαμβάκι για να απομακρυνθούν τυχόν στερεά σωματίδια που υπάρχουν πολλές φορές στο μέλι, και εκχυλίσθηκε 3 φορές με οξικό αιθυλεστέρα (Merck, Darmstadt, Germany) χρησιμοποιώντας διαχωριστική χοάνη: μια φορά με 50 mL, και από δύο φορές με 25mL. Τα εκχυλίσματα ενώθηκαν και ο οξικός αιθυλεστέρας εξατμίστηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα (R 110 Buchi rotary evaropator, Büschi, Freiburg, Germany) στους 40^{o}C υπό κενό (vacuum pump model D-79112 KNF Neuberger, Freiburg, Germany). Το υπόλειμμα διαλύθηκε σε 5 mL μεθανόλης (Merck, Darmstadt, Germany) καθαρίστηκε χρησιμοποιώντας φίλτρα Millex-LCR (PTFE) 0.45 μm και αναλύθηκε με HPLC.

ΙΙΙΒ10β. Οργανολογία HPLC- Συνθήκες Ανάλυσης-Ποσοτικός Προσδιορισμός

Η χρωματογραφική ανάλυση των φαινολικών συστατικών του μελιού, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας σύστημα HPLC, μοντέλο Agilent 1100 series, (Agilent Co.,USA).

Το συριγγικό οξύ ανιχνεύθηκε στα 280nm, και τα φλαβονοειδή καμφερόλη, χρυσίνη, μυρικετίνη, και κερκετίνη ανιχνεύθηκαν στα 330 nm.

Χρησιμοποιήθηκε πρόγραμμα βαθμωτής έκλουσης με ροή 1 mL/min που αποτελείτο από οξικό οξύ (2% v/v) σε νερό HPLC και ακετονιτρίλιο. Το πρόγραμμα είχε ως εξής:

Α (Ακετονιτρίλιο, %)	**Β (Οξικό οξύ, %)**	**Χρόνος (λεπτά,min)**
10	90	0
30	70	20
40	60	30
50	50	40

Ο διαχωρισμός των φαινολικών συστατικών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη στήλη Eclipse XDB C_{18} ανεστραμένης φάσης (Merck;150 mm x 4.5 mm εσωτερική διάμετρος, μέγεθος πόρων 5 μm) στους 20 ^{0}C. Πρίν από κάθε νέο δείγμα η στήλη εκλουόταν (10% Α-90% Β) για 10 λεπτά.

Η ταυτοποίηση των φαινολικών ενώσεων που μελετήθηκαν, πραγματοποιήθηκε συγκρίνοντας τους χρόνους κατακράτησης κάθε κορυφής που λήφθηκε, με εκείνες των αντίστοιχων προτύπων που αγοράστηκαν από την Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Η ποσοτικοποίηση των φαινολικών ενώσεων έγινε κατασκευάζοντας καμπύλες αναφοράς για κάθε πρότυπη ένωση ξεχωριστά, σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις έως 300 mg/L. Σε αυτή την περιοχή συγκεντρώσεων λήφθησαν καμπύλες αναφοράς καλής γραμμικότητας. Οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης ήταν: R^2=0,984 για το συριγγικό οξύ, R^2=0,986 για την καμφερόλη, R^2=0,999 για την κερκετίνη, μυρικετίνη, και χρυσίνη αντίστοιχα. Η τροποποιημένη αυτή μέθοδος έδωσε σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) <5%.

ΙΙΙΒ11. Προετοιμασία δείγματος μελιού για ανάλυση ICP/OES

Σε 10g μέλι προστέθηκαν λίγα ml νιτρικού οξέος, HNO_3, και τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο υπέρηχων 60 ^{0}C για 30 min. Στη συνέχεια το μέλι αφέθηκε να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και συμπληρώθηκε με υπερκάθαρο νερό μέχρι τα 100ml. Στη συνέχεια ακολούθησε η ανάλυση ICP. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη χρήση προτύπων.

ΙΙΙΒ11α. Συνθήκες ανάλυσης δείγματος μελιού με ICP-OES

Στον Πίνακα 4, δίνονται τα μήκη κύματος και οι συντελεστές συσχετίσεις (R^2) της γραμμικότητας των ιχνοστοιχείων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα Ελληνικών μελιών.

Πίνακας 4. Μήκη κύματος και συντελεστές συσχέτισης της γραμμικότητας των ιχνοστοιχείων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα Ελληνικών μελιών

Ιχνοστοιχείο	**Γραμμή φάσματος (nm)**	**Συντελεστής Συσχέτισης (R^2)**
As	189,0	1,000
Ag	328,1	1,000
Al	309,3	1,000
Ba	455,4	1,000
B	455,4	1,000
Be	313,0	0,997
Ca	393,3	0,999
Cd	226,5	1,000
Co	228,6	1,000
Cr	267,7	1,000
Cu	324,7	1,000
Fe	259,9	0,999
Hg	184,9	1,000
Mg	279,5	0,999
Mn	257,6	1,000
Mo	202,0	1,000
Ni	221,6	1,000
P	178,3	1,000
Pb	220,3	1,000
Sb	206,8	0,999
Se	196,0	0,999
Sn	190,0	0,999
Zn	213,9	1,000
V	292,4	1,000

Επιπλέον Στοιχεία:

1) Μοντέλο: Thermo Scientific, USA, IRIS Intrepid II XDL Thermo Electron Corporation.

2) Mode: Axial (Αξονικός)

3) Πρότυπο διάλυμα: πρότυπο μίγμα ICP (Merck) (21 ιχνοστοιχεία 100 mg/L)

4) Πρότυπο διάλυμα: πρότυπο διάλυμα Hg (Fluka) of 1000mg/L)

Ισχύς γεννήτριας (RF)	1150 W
Πυρσός	Dual view (διπλής προβολής)
Αέριο πυρσού	Argon, 16 L min^{-1}
Βοηθητικό αέριο	0,5 L min^{-1}
Αέριο εκνεφωτή	0,65 L min^{-1}
Εισαγωγή δείγματος	1,85 L min^{-1}
Θερμοκρασία ηλεκτρονικού συστήματος	94 ^{o}F
Κατάσταση δείγματος	Μετά από κατεργασία με υπέρηχους

IIIB12.Αντικειμενική μέτρηση του χρώματος

Το χρώμα του μελιού ποικίλει από σχεδόν άχρωμο έως καφέ σκούρο, αλλά εξαρτάται άμεσα από τη βοτανική του προέλευση. Για την κατάταξη και την περιγραφή των χρωμάτων υπάρχουν τρία συστήματα: Το σύστημα CIE (Commission International de l'Eclairage), το σύστημα Hunter, (Σχήμα 8), και το σύστημα Munsell. Η μέτρηση του χρώματος στο μέλι έγινε με το σύστημα Hunter LAB, που αποτελεί συνδυασμό των συστημάτων Hunter και CIE.

Το σύστημα Hunter υιοθετεί τα σύμβολα L, a, b (*L*, a*, b**) για τον καθορισμό του χρώματος. Το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στο (+a), το πράσινο χρώμα αντιστοιχεί στο (-a), το κίτρινο χρώμα αντιστοιχεί στο (+b), το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στο (-b). Το τρίτο σύμβολο (L) σχετίζεται με την φωτεινότητα του χρώματος. Ο χρωματικός χώρος κατά Hunter με τις παραπάνω παραμέτρους φαίνεται στο σχήμα 7.

Σχήμα 7. Χρωματικός χώρος *L*, a*, b** συστήματος Hunter (©Copyright HunterLab 1996).

Για τη μέτρηση του χρώματος στο σύστημα Hunter χρησιμοποιήθηκε το χρωματόμετρο (Hunter colorimeter). Το όργανο αποτελείται από τρία διαφορετικά ηλεκτρικά κυκλώματα, φίλτρα και φωτοκύτταρα. Φως ορισμένης έντασης εστιάζεται στην επιφάνεια του δείγματος και συλλέγεται μέσω διαφράγματος σε κλειστό θάλαμο, η κάθετα ανακλώμενη ακτινοβολία (μέτρο της παραμέτρου *L**). Στο πάνω άκρο του θαλάμου υπάρχουν τρία φίλτρα (κόκκινο, πράσινο, μπλε) συνδεδεμένα με φωτοκύτταρα που μετρούν τις τιμές των παραμέτρων *L*, a** και *b**.

Τα αποτελέσματα εκφράζονται, κατόπιν μαθηματικής μετατροπής σε παραμέτρους του συστήματος Hunter ή τέλος σαν διαφορές σε σχέση με το <<πρότυπο>> χρώμα που μετρείται πριν από το δείγμα (μέθοδος διαφορικού χρωματόμετρου, Hunter color difference meter). Στις παραπάνω αρχές, με διάφορες όμως καινοτομίες, στηρίζονται διάφορα εμπορικά όργανα μέτρησης του χρώματος όπως το Καταγραφικό Φασματοφωτόμετρο General Electric, το χρωματόμετρο Lovibond (Lovibond Tintometer) που χρησιμοποιείται ευρέως στη μέτρηση του χρώματος των λιπών και λαδιών κ.τ.λ. (Βουδούρης και Κοντομηνάς, 1997).

ΙΙΙΓ. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ MANOVA /LDA

ΙΙΙΓ1. Διακριτική ανάλυση-MANOVA

Η διακριτική ανάλυση είναι μία πολυπαραμετρική στατιστική διαδικασία η οποία επιτρέπει στον ερευνητή να διακρίνει (ξεχωρίσει) ομάδες οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους, συνδυάζοντας πληροφορίες οι οποίες προέρχονται από δύο ή περισσότερες μεταβλητές. Για να πραγματοποιηθεί η διακριτική ανάλυση, θα πρέπει πρώτα να πραγματοποιηθεί μονοπαραμετρική ή πολυπαραμετρική ανάλυση η οποία θα καθορίσει αρχικά το πλήθος των μεταβλητών οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διάκριση ή την ταξινόμηση των ζητούμενων ομάδων. Αυτό μπορεί να γίνει μέσω πχ. Πολυπαραμετρικής Ανάλυσης Διακύμανσης (Multivariate Analysis of Variance, MANOVA).

Η πολυπαραμετρική ανάλυση διακύμανσης δημιουργεί μια νέα εξαρτημένη μεταβλητή με βάση το γραμμικό συνδυασμό όλων των εξαρτημένων μεταβλητών του μοντέλου, η οποία μεγιστοποιεί κατά το δυνατόν τις διαφορές των μέσων όρων μεταξύ των ομάδων-επιπέδων της ανεξάρτητης μεταβλητής. Έτσι, η MANOVA πραγματοποιεί ελέγχους των διαφορών των μέσων όρων σε δύο επίπεδα:

1) Το πολυπαραμετρικό επίπεδο (multivariate tests), όπου εξετάζεται η επίδραση της ανεξάρτητης μεταβλητής πάνω στο γραμμικό συνδυασμό όλων των εξαρτημένων μεταβλητών, συγχρόνως.
2) Το μονοπαραμετρικό επίπεδο (univariate tests ή between-subjects effects), όπου εξετάζεται η επίδραση της ανεξάρτητης μεταβλητής πάνω σε καθεμιά εξαρτημένη μεταβλητή χωριστά.

Πολυπαραμετρικό επίπεδο

Για τη νέα μεταβλητή που δημιουργείται με βάση το γραμμικό συνδυασμό των εξαρτημένων μεταβλητών ισχύει, όπως και στην Μονοπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (Analysis of Variance, ANOVA), ο επιμερισμός της ολικής διασποράς σε διασπορά μεταξύ των ομάδων και διασπορά εντός των ομάδων. Οι τιμές αυτές όμως δεν προκύπτουν από μεμονωμένα αθροίσματα τετραγώνων των αποκλίσεων αλλά από μήτρες αθροισμάτων τετραγώνων και γινομένων (sum of square and products matrices, S).

Πρόκειται για πίνακες που είναι τετράγωνοι και συμμετρικοί ως προς τη διαγώνιο. Η διαγώνιος περιλαμβάνει το άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων κάθε εξαρτημένης μεταβλητής ξεχωριστά, ενώ τα φατνία εκτός διαγωνίου περιέχουν τα γινόμενα των αθροισμάτων των τετραγώνων των εξαρτημένων μεταβλητών, ανά δύο. Από κάθε τέτοια μήτρα προκύπτει μία ορίζουσα (determinant), η οποία αντιστοιχεί στα μέσα τετράγωνα των αποκλίσεων, της μονοπαραμετρικής ANOVA.

Χρησιμοποιούνται διάφορα κριτήρια για να μελετηθούν οι κύριες επιδράσεις και την αλληλεπίδραση των ανεξάρτητων μεταβλητών στο πολυπαραμετρικό επίπεδο. Για τον έλεγχο της στατιστικής τους σημαντικότητας χρησιμοποιείται η *F*-κατανομή. Τα πιο διαδεδομένα (αυτά που υπολογίζει και το SPSS) είναι τα εξής:

- Το κριτήριο Wilks' Lambda (Λ ή U). Είναι ο πιο διαδεδομένος δείκτης, δηλ. αυτός που χρησιμοποιείται στην πλειοψηφία των ερευνών. Χρησιμοποιείται όταν οι συγκρινόμενες ομάδες που δημιουργούνται με βάση τις τιμές-επίπεδα της ανεξάρτητης μεταβλητής είναι περισσότερες από δύο. Δίνεται από τον εξής τύπο (1). Από το δείκτη Λ μπορούμε να έχουμε μια γρήγορη εκτίμηση για το μέγεθος της επίδρασης (effect size, δείκτης η^2), ως εξής: $\eta^2 = 1 - \Lambda$. Άρα, όσο μικρότερος ο δείκτης Wilks' Λ, τόσο μεγαλύτερες οι διαφορές μεταξύ των ομάδων.
- Το κριτήριο Pillai's Trace. Γνωστό και ως Pillai-Bartlett's Trace. Ο δείκτης αυτός αντιστοιχεί ουσιαστικά στη διασπορά μεταξύ των συνδυαστικών ομάδων ($S_{M.O.}$). Αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως ο πλέον σταθερός πολυπαραμετρικός δείκτης σε περίπτωση που οι συγκρινόμενες ομάδες είναι ανισοπληθείς και μερικές φορές προτείνεται για τον λόγο αυτό (Παυλόπουλος, 2008).

Έστω $X_1, X_2, ..., X_p$, οι p σημαντικές μεταβλητές που θα χρησιμοποιηθούν στη διακριτική ανάλυση. Τότε η πρώτη διακριτική συνάρτηση ορίζεται από τη σχέση:

$$Z_1 = w_{11}X_1 + w_{12}X_2 + ... + w_{1p}X_p$$

όπου w_{ij} είναι η στάθμιση της j μεταβλητής στην i διαχωριστική συνάρτηση. Τα w_{ij} εκτιμούνται έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η ποσότητα

$$\lambda_1 = \frac{SS_{between_group\ \text{of}\ Z_1}}{SS_{within_group\ \text{of}\ Z_1}} \quad (1)$$

η οποία ονομάζεται Wilk's Lambda (between: δια-ομαδική διασπορά, within: ενδο-ομαδική διασπορά).

Ακολούθως δημιουργείται η δεύτερη διακριτική συνάρτηση:

$$Z_2 = w_{21}X_1 + w_{22}X_2 + ... + w_{2p}X_p$$

Με αντίστοιχη μεγιστοποίηση της ποσότητας:

$$\lambda_2 = \frac{SS_{between_group\ \text{of}\ Z_2}}{SS_{within_group\ \text{of}\ Z_2}}$$

λαμβάνοντας στην περίπτωση όμως αυτή τον περιορισμό ότι τα αντίστοιχα βάρη για τις συναρτήσεις Z_1 και Z_2 θα πρέπει να είναι ασυσχέτιστα.

Η παραπάνω διαδικασία συνεχίζεται, μέχρις ότου καθοριστούν, όλες οι δυνατές διακριτικές συναρτήσεις.

Το πλήθος των διαχωριστικών συναρτήσεων που απαιτούνται ώστε να διαχωριστούν όσο το δυνατόν καλύτερα οι ομάδες προκύπτει από τη σημαντικότητα της εξής στατιστικής συνάρτησης:

$$X^2 = [n - 1 - (p + G)/2]\sum_{k=1}^{K} \ln(1 + \lambda_k) \qquad (2)$$

όπου λ_k είναι η ιδιοτιμή της k διαχωριστικής συνάρτησης, n το μέγεθος του δείγματος, p το πλήθος των αρχικών μεταβλητών και G το πλήθος των ομάδων. Μία σημαντική τιμή του συγκεκριμένου στατιστικού, σημαίνει ότι υπάρχει τουλάχιστον μία σημαντική διαχωριστική συνάρτηση. Για τις υπόλοιπες διαχωριστικές συναρτήσεις υπολογίζεται πάλι το στατιστικό (2), για $k = 2,...,r$ μέχρι που κάποιο X^2 να μην προκύψει σημαντικό. Γενικά, για να εξετάσουμε αν η r διαχωριστική συνάρτηση είναι σημαντική, χρησιμοποιούμε το στατιστικό:

$$X^2 = [n - 1 - (p + G)/2]\sum_{k=r}^{K} \ln(1 + \lambda_k)$$

το οποίο έχει $(p - r + 1)(G - r)$ βαθμούς ελευθερίας.

Κατάταξη παρατηρήσεων

Από τη στιγμή που έχουν προκύψει οι διακριτικές συναρτήσεις, το επόμενο ερώτημα είναι με ποιον τρόπο γίνεται η κατάταξη και γενικά ο διαχωρισμός των ομάδων. Για την κατάταξη των περιπτώσεων χρησιμοποιείται κυρίως η στατιστική θεωρία λήψης αποφάσεων:

Κατατάσσουμε μία παρατήρηση στον πληθυσμό π_j αν η ποσότητα

$$\ln p_j - 1/2(\mathbf{x}-\boldsymbol{\mu}_j)'\boldsymbol{\Sigma}^{-1}(\mathbf{x}-\boldsymbol{\mu}_j)$$

είναι μέγιστη για κάθε j. Ή σε μία πιο απλή μορφή, αν η ποσότητα

$$d_j = \boldsymbol{\mu}_j'\boldsymbol{\Sigma}^{-1}\mathbf{x} - 1/2\boldsymbol{\mu}_j'\boldsymbol{\Sigma}^{-1}\boldsymbol{\mu}_j + \ln p_j$$

είναι μέγιστη για κάθε j. $\boldsymbol{\mu}$ είναι το διάνυσμα των μέσων τιμών της πολυπαραμετρικής κανονικής κατανομής και $\boldsymbol{\Sigma}$ ο πίνακας διακυμάνσεων-συνδιακυμάνσεων.

Ο όρος $\boldsymbol{\mu}_j'\boldsymbol{\Sigma}^{-1}$ περιέχει τους συντελεστές της διακριτικής συνάρτησης (συντελεστές Fisher). Έτσι, το d_j είναι το ποσοστό ορθής κατάταξης που έδωσε η διακριτική συνάρτηση για την παρατήρηση x στην ομάδα j.

Η σχέση (2) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια στον καθορισμό των περιοχών-ομάδων διαχωρισμού. Έτσι, ο κανόνας είναι: τοποθετούμε την παρατήρηση x στην ομάδα π_j, αν $d_{ji} > \ln(\frac{p_i}{p_j})$ για κάθε $i \neq j$ όπου

$$d_{ji} = (\boldsymbol{\mu}_j - \boldsymbol{\mu}_i)'\boldsymbol{\Sigma}^{-1}\mathbf{x} - 1/2(\boldsymbol{\mu}_j - \boldsymbol{\mu}_i)'\boldsymbol{\Sigma}^{-1}(\boldsymbol{\mu}_j + \boldsymbol{\mu}_i)$$

Εξωτερική επικύρωση συνάρτησης διάκρισης

Για την επικύρωση των αποτελεσμάτων και του ορθού διαχωρισμού, χρησιμοποιείται η U-μέθοδος ή μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, (με βάση την ορολογία της στατιστικής από το Ελληνικό Στατιστικό Ινστιτούτο, ΕΣΙ). Η μέθοδος αυτή, συχνά αναφέρεται και ως διασταυρούμενη επικύρωση (cross validation) και συνίσταται στην ταξινόμηση της κάθε παρατήρησης σε μία ομάδα με βάση τη συνάρτηση διάκρισης, η οποία δημιουργείται από όλες τις υπόλοιπες παρατηρήσεις. Η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης είναι περισσότερο «απαισιόδοξη» μέθοδος εκτίμησης ορθής κατάταξης (Field, 2009), εξαιτίας του γεγονότος ότι υπολογίζει τα ποσοστά αποκλείοντας σε κάθε επανάληψη μία παρατήρηση. Δημιουργεί έτσι μία διαχωριστική συνάρτηση και στη συνέχεια με βάση τον διαχωρισμό που

δημιουργήθηκε, κατατάσσει την παρατήρηση που αποκλείστηκε. Αυτό γίνεται για όλες τις παρατηρήσεις του δείγματος οδηγώντας έτσι σε πιο αξιόπιστο διαχωρισμό.

ΙΙΙΓ2. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ LDA

Η Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA), είναι απλά μια επέκταση της MANOVA και επιτρέπει να καθοριστούν όχι μόνο οι μεταβλητές οι οποίες δίνουν καλύτερες διακρίσεις ομάδων, αλλά ποιες ομάδες είναι διαφορετικές και ποιες όχι. Η LDA χρησιμοποιεί διακριτές συναρτήσεις για να καθορίσει ποια ομάδα θα αντιστοιχίσει σε κάθε ένα από τα στοιχεία των δεδομένων. Αυτό γίνεται με χρήση μιας τεχνικής ενδοεπικύρωσης, όπου οι διαχωριστκές συναρτήσεις υπολογίζονται αποκλείοντας μια παρατήρηση (παράμετρο-μεταβλητή) από το σύνολο των δεδομένων και στη συνέχεια χρησιμοποιεί τις συναρτήσεις αυτές για να κατατάξει τη παράμετρο αυτή σε μια ομάδα. Αυτό επαναλαμβάνεται με κάθε μια από τις παραμέτρους–μεταβλητές των δεδομένων και καταγράφονται ποιές κατατάξεις έγιναν σωστά και ποιές λάθος. Όταν ολοκληρωθεί η ανάλυση, επιστρέφει το ποσοστό της ορθής κατάταξης-ταξινόμησης των δειγμάτων για κάθε ομάδα.

Το μαθηματικό μοντέλο στο οποίο βασίζεται η στατιστική ανάλυση LDA σε n-επιλεγμένες μεταβλητές αποτελείται από (i) γραμμικές διαχωριστικές συναρτήσεις της μορφής:

$$\mathbf{Fi = (ci1v1+ci2v2+\ldots\ldots cinvn)},$$

όπου v1…vn είναι οι τιμές κάθε μίας μεταβλητής που εξετάστηκε και ci1, ci2,…cin είναι οι συντελεστές συσχέτισης της διαφοροποίησης που επιτυγχάνεται, από τις παραπάνω μεταβλητές.

Για τον υπολογισμό των συντελεστών-φορτίσεων στις διαχωριστικές συναρτήσεις χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές Fisher, ενώ ο υπολογισμός των πιθανοτήτων σωστής κατάταξης έγινε με βάση το μέγεθος των ομάδων, εφόσον ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε περιοχή δεν ήταν ο ίδιος. Επιπλέον, για τον έλεγχο της ομοιογένειας των διακυμάνσεων χρησιμοποιήθηκε ο στατιστικός έλεγχος M του Box, (Box's M) βασική προϋπόθεση για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα κυρίως στην περίπτωση που τα δείγματα είναι άνισα (ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε περιοχή δεν ήταν ο ίδιος) (Field, 2009). Το SPSS δίνει το κριτήριο Box's M για τον έλεγχο της πολυπαραμετρικής ομοιογένειας. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για τη στατιστική ανάλυση των δεδομένων ήταν το SPSS,v.22.0 (IBM, New York, 2013).

IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

IVA. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ

IVA1 Μέλι από πεύκο *(Pinus spp.)*

Κατά τη μικροσκοπική εξέταση των δειγμάτων προσδιορίστηκαν τα σπόρια των μυκήτων των γενών *Alternaria, Cladosporium, Coleosporium, Fumago, Heterosporium και Stemphylium*. Όλα τα είδη εκτός *Coleosporium*, βρέθηκαν σε όλα τα δείγματα. Τα σπόρια του *Stemphylium* και *Heterosporium* ήταν σπάνια σε όλα τα δείγματα πεύκου, ενώ *Fumago* σπόρια εμφανίστηκε σε μεγάλες ποσότητες σε δείγματα από την Εύβοια και τη Σάμο. Σπόρια των μυκήτων από *Coleosporium* βρέθηκαν μόνο στα δείγματα της Χαλκιδικής και της Θάσου και αυτό θα μπορούσε να είναι μια πιθανή ένδειξη γεωγραφικής προέλευσης, αν και προηγούμενες μελέτες δεν υποστηρίζουν αυτή την παρατήρηση (Dimou et al., 2006). Ο λόγος HDE/P (μελιτωμάτων/γυρεοκόκκων νεκταρογόνων φυτών, Honeydew elements/pollen grains=HDE/P) ήταν σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες για το ελληνικό μέλι πεύκου (Tsigouri et al., 2004; Dimou et al., 2006), αλλά χαμηλότερος από αυτόν των Louveax et al. (1978), οι οποίοι πρότειναν HDE / P >3 για μέλια μελιτώματος. Τα Ελληνικά μέλια πεύκου είχαν σχετικά λίγα στοιχεία μελιτώματος και μεγάλο αριθμό κόκκων γύρης.

Πίνακας 5. Λόγος των στοιχείων μελιτωμάτων/γυρεοκόκκων για τα δείγματα πευκόμελου (HDE: honeydew elements, P: pollen grains, P1: Χαλκιδική, P2: Θάσος, P3: Εύβοια, P4: Σάμος)

	HDE/P
Δείγματα	Μέσος όρος ±Τυπική απόκλιση (mean ±SD)
P1(n=10)	2,80±1,91
P2 (n=10)	2,40±0,97
P3 (n=12)	1,70±0,59
P4 (n=7)	2,70±1.35

Οι τιμές αυτές του λόγου HDE/P, είναι τυπικές τιμές ελληνικού πευκόμελου με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα της βιβλιογραφίας (ενδεικτικά Tsigouri et al., 2004; Dimou et al., 2006), ενώ δεν έχουν θεσπιστεί κάποια όρια από την Ελληνική νομοθεσία σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών, άρθρο 67$^{\alpha}$ <<Ταυτοποίηση αμιγών ελληνικών μελιών πεύκου, ελάτης, καστανιάς, ερείκης, θυμαριού, πορτοκαλιάς, βαμβακιού, ηλίανθου, Απόφαση 127/2004, 18/02/2005>>. Το μόνο που αναφέρεται στη παραπάνω απόφαση είναι ότι ο λόγος HDE/P, δύναται να ποικίλει.

IVA2. Θυμαρίσιο μέλι (*Thymus capitatus* (L.) Hoffmans & Link. Οικογένεια *Labiatae.*

Οι γυρεόκοκκοι θυμαριού κυμάνθηκαν από 24-64% για τη περιοχή των Χανίων.
Οι γυρεόκοκκοι θυμαριού κυμάνθηκαν από 19-84% για τη περιοχή του Ηρακλείου
Οι γυρεόκοκκοι θυμαριού κυμάνθηκαν από 86-92% για τη περιοχή της Σύμης
Οι γυρεόκοκκοι θυμαριού κυμάνθηκαν από 26-57% για τη περιοχή της Κεφαλονιάς
Οι γυρεόκοκκοι θυμαριού κυμάνθηκαν από 18-52% για τη περιοχή της Λακωνίας

Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών, άρθρο 67$^{\alpha}$ <<Ταυτοποίηση αμιγών ελληνικών μελιών πεύκου, ελάτης, καστανιάς, ερείκης, θυμαριού, πορτοκαλιάς, βαμβακιού, ηλίανθου, Απόφαση 127/2004, 18/02/2005>>, ο % κύριος γυρεόκοκκος των γυρεοκόκκων των νεκταρογόνων φυτών για το θυμαρίσιο μέλι πρέπει να είναι ≥18%.

IVA3.Μέλι Ελάτης *(Abies cephalonica* Loudon, *Pinaceae*).

Στο έλατο δεν έχουμε εμφανή μικροσκοπικά χαρακτηριστικά, όπως συμβαίνει στο πεύκο. Για να χαρακτηριστεί ένα μέλι ως έλατο λαμβάνουμε υπόψη τη γενική μικροσκοπική εικόνα, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το είδος της ελάτης από το οποία παίρνουμε το μέλι είναι *Abies cephalonica* Loudon, *Pinaceae*. Στο έλατο παρασιτούν δύο είδη κοκοειδών το *Physokermes hemicryphus Dalman*, *Homoptera*: *Coccidae* (το κυριότερο) και *Eulecanium sericeum* Homoptera:*Coccida*, και οι αφίδες *Mindarus abierinus Koch, Homoptera*: *Aphididae* και *Cinara confinis* (*Kohc*), Homoptera: *Aphididae* και *Cinara pectrinatae* (*Nordl*), *Homoptera*: *Aphididae*, που παράγουν μελιτώδεις εκκρίσεις εκμεταλλεύσιμες από τις μέλισσες (Santas, 1983).

Τα αντίστοιχα ποσοστά στοιχείων μελιτωμάτων/γυρεοκόκκων νεκταρογόνων φυτών (Honeydew elements/pollen grains=HDE/P) κυμάνθηκαν από 0.40-1.01 και ήταν σαφώς

μικρότερα από αυτά που πρότειναν οι Louveaux et al.,1978 (HDE/P>3). Επίσης αναγνωρίσθηκαν σπόρια των ακόλουθων ειδών: *Fumago, Cladosporium, Alternaria, Coleosporium* και *Heterosporium*.

IVA4.Μέλι Πορτοκαλιάς

Τα ποσοστά των γυρεοκόκκων πορτοκαλιάς είναι πολύ χαμηλά λόγω των ποικιλιών που χρησιμοποιούνται και γι΄αυτό στο μέλι πορτοκαλιάς δίνουμε ιδιαίτερη σημασία στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (χρώμα, άρωμα, γεύση). Επίσης επειδή στο μικροσκόπιο δεν μπορούμε να φτάσουμε σε επίπεδο είδους (διότι οι γυρεόκοκκοι των εσπεριδοειδών μοιάζουν πολύ) γενικά αναφέρεται ως *Citrus spp*. Τα εσπεριδοειδή με κύριο εκπρόσωπο την πορτοκαλιά (*Citrus sinensis* L.) αποτελούν μια σημαντική πηγή νέκταρος για την παραγωγή μελιού. Μικρότερης σημασίας είναι η συμβολή της νερατζιάς (*Citrus bigaradia* L.), μανταρινιάς (*Citrus veticulata*) και λεμονιάς (*Citrus limon*). Το μέλι πορτοκαλιάς αποτελεί το 10 % περίπου της ετήσιας ελληνικής παραγωγής. Το μέλι αυτό είναι έντονα αρωματικό, με χαρακτηριστική γεύση, ανοιχτόχρωμο που κρυσταλλώνει πολύ γρήγορα.

Τυπικά φυτικά είδη μελιού πορτοκαλιάς

Brassica sp.: 2,0-49,0 %
Erica sp: 2,0-24,0 %
Trifollium sp.: 17,0- 41,0 %
Lilliaceae: 2,0-18,0%
Phlomis sp.: 2,5-8,0 %
Citrus sp.: 2,0- 6,0%
Oxalis sp.: 2,0-7,0 %
Compositae: 4,0-19,0 %
Boraginaceae: 1,0-4,0 %
Rosaceae: 1,0-3,0 %
Nectarless: *Olea europaea*

IVΒ. ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ

IVB1.Φυσικοχημικές παράμετροι Ελληνικού πευκόμελου

Στον Πίνακα 6 φαίνονται οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων για τα 39 εξετασθέντα δείγματα πευκόμελου (*Pinus spp.*) από Χαλκιδική, Εύβοια, Θάσο και Σάμο.

Σύμφωνα με τους Malika et al. (2005) το ποσοστό υγρασίας στο μέλι κυμαίνεται μεταξύ 15-21%. Η υγρασία του προϊόντος σχετίζεται άμεσα με τη περίοδο συγκομιδής και το ποσοστό ωρίμανσης του μελιού, κατά την παραμονή του στη κυψέλη. Η υγρασία αποτελεί παράμετρο υψίστης σημασίας για το χρόνο ζωής του μελιού κατά την αποθήκευση. Το μέλι είναι υγροσκοπικό τρόφιμο και απορροφάει εύκολα υγρασία από το περιβάλλον.

Η υγρασία κυμάνθηκε μεταξύ 10,47% (δείγμα μελιού αριθ. 13 από την Εύβοια) έως 20,47% (δείγμα μελιού αριθ. 3 από τη Χαλκιδική). Οι παρούσες τιμές περιεκτικότητας σε υγρασία των πευκόμελων, είναι εντός των ορίων (≤ 20%) που θέτει η Ε.Ε. για μέλια που διατίθενται στο εμπόριο. Οι Al et al. (2009) ανέφεραν περιεκτικότητα σε υγρασία μεταξύ 16,60 και 20% για τα Ρουμάνικα μέλια, ενώ οι Kücük et al. (2007) ανέφεραν τιμές μεταξύ 19,00 και 19,70% για μέλια από την Ανατολία. Ομοίως, οι Escuredo et al. (2012) ανέφεραν τιμές υγρασίας που κυμάνθηκαν μεταξύ 15,50% και 19,80%, για δείγματα μελιού από τη Νοτιοδυτική Ισπανία. Τέλος, οι Malika et al. (2005) ανέφεραν αντίστοιχες τιμές μεταξύ 17,80 και 21,80% για μέλια από το Μαρόκο. Υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να οδηγήσει στη ζύμωση του μελιού κατά την αποθήκευση. Σε γενικές γραμμές, τα δείγματα μελιού από τη Χαλκιδική, την Εύβοια και τη Σάμο παρουσίασαν μεγάλες διακυμάνσεις στην περιεκτικότητα σε υγρασία, ενώ εκείνα της Θάσου παρουσίασαν μικρές διακυμάνσεις (Karabagias et al., 2014a).

Σύμφωνα με τον White (1975), το pH του μελιού κυμαίνεται μεταξύ 3,2 και 4,5. Το κυρίαρχο οξύ που βρίσκεται στο μέλι είναι το γλυκονικό οξύ. Η παρουσία του σε όλα τα είδη του μελιού προέρχεται από τη δραστηριότητα της οξειδάσης της γλυκόζης που οι μέλισσες εναποθέτουν κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Στην παρούσα μελέτη, το pH των πευκόμελων κυμάνθηκε από 4,42 (δείγματα 4 και 9 από την Χαλκιδική) έως 5,27 (δείγμα αριθμ. 1 από Χαλκιδική). Οι Escuredo et al. (2012) ανέφεραν τιμές pH μεταξύ 3,5 και 5,0 για μέλια από τη βορειοδυτική Ισπανία. Ομοίως, οι Malika et al. (2005) ανέφεραν τιμές pH μεταξύ 3,8 και 4,5 για τα Μαροκινά μέλια.

Πίνακας 6. Φυσικοχημικές παράμετροι δειγμάτων πευκόμελου

Δείγμα	***L****	***a****	***b****	**pH**	**Ελεύθερη οξύτητα (meq/kg)**	**Λακτονική οξύτητα (meq/kg**	**Ολική οξύτητα (meq/kg)**	**Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)**	**Υγρασία (g/100g**	**Τέφρα (%)**	**Λακτονική/ Ελεύθερη οξύτητα**
Χαλκιδική (n=10)											
1	71,30	-3,58	14,28	5,08	25,42	4,99	30,41	0,85	12,65	0,41	0,20
2	68,74	-3,54	16,87	5,27	31,77	4,34	36,11	0,82	10,96	0,39	0,14
3	65,90	-3,46	22,38	4,94	41,15	3,38	44,53	0,87	20,47	0,42	0,08
4	72,20	-5,06	19,36	4,42	40,18	3,60	43,78	0,89	14,34	0,43	0,09
5	60,79	-1,95	30,03	4,60	40,22	1,59	41,81	0,91	15,10	0,44	0,04
6	69,80	-4,32	21,42	4,97	41,54	3,40	44,94	0,85	12,96	0,41	0,08
7	68,91	-3,70	18,79	4,85	38,33	3,71	42,04	0,89	11,39	0,43	0,10
8	70,61	-3,85	16,52	4,93	32,36	4,37	36,73	1,21	13,61	0,61	0,14
9	72,75	-4,95	14,89	4,42	22,31	5,28	27,59	0,81	13,26	0,38	0,24
10	70,60	-3,91	15,97	4,92	28,11	4,71	32,82	0,88	13,19	0,42	0,17
Εύβοια (n=12)											
11	70,43	-3,31	13,62	4,60	30,21	4,46	34,67	1,50	13,63	0,78	0,15
12	70,64	-3,93	15,48	5,12	34,65	4,04	38,69	1,21	14,73	0,61	0,12
13	70,12	-3,69	15,55	4,98	30,24	4,47	34,71	0,93	10,47	0,45	0,15
14	68,44	-4,35	24,92	4,84	30,00	4,41	34,41	0,98	10,66	0,48	0,15
15	68,37	-3,57	15,99	4,77	36,37	4,02	40,39	1,33	11,71	0,68	0,11
16	69,97	-4,35	16,44	4,80	38,53	3,68	42,21	1,32	13,34	0,68	0,10
17	68,94	-3,95	15,70	4,90	39,62	3,57	43,19	1,36	11,80	0,70	0,09
18	66,90	-3,76	19,25	4,91	35,52	3,96	39,48	1,09	10,70	0,54	0,11
19	71,57	-3,81	15,35	4,55	26,59	4,99	31,58	1,34	19,99	0,69	0,19
20	67,34	-3,63	18,82	4,57	24,37	5,09	29,46	1,66	14,50	0,87	0,21
21	68,21	-5,46	23,52	4,50	27,00	4,80	31,80	1,47	12,69	0,77	0,18
22	62,19	-3,60	30,31	4,38	27,00	4,76	31,76	1,41	11,78	0,73	0,18
Θάσος (n=10)											
23	71,33	-3,04	13,35	4,81	23,39	4,37	27,76	0,91	18,56	0,44	0,19
24	71,76	-4,33	19,02	5,10	38,25	3,15	41,40	0,98	18,61	0,48	0,08
25	69,46	-3,65	22,52	4,49	29,15	4,08	33,23	0,96	17,11	0,47	0,14
26	69,19	-3,69	22,88	4,48	27,54	4,26	31,80	0,98	16,78	0,48	0,15
27	67,89	-3,40	23,00	4,46	28,12	4,31	32,43	0,97	15,53	0,48	0,15
28	69,92	-3,44	20,22	4,46	27,16	4,32	31,48	0,97	16,02	0,48	0,16
29	69,08	-3,82	24,51	4,46	30,00	4,10	34,10	0,99	15,16	0,49	0,14
30	69,07	-3,44	23,53	4,46	27,96	4,22	32,18	0,94	16,21	0,46	0,15
31	70,61	-4,06	19,99	4,46	25,58	4,33	29,91	0,94	16,93	0,46	0,17
32	68,74	-3,36	23,60	4,43	27,64	4,12	31,76	0,97	17,14	0,47	0,15
Σάμος (n=7)											
33	69,64	-3,26	19,58	4,88	41,10	3,40	44,50	0,85	15,51	0,41	0,08
34	71,24	-3,03	14,66	4,94	19,04	5,59	24,63	1,75	11,88	0,92	0,29
35	71,36	-2,85	12,78	5,08	19,58	5,55	25,13	1,64	12,79	0,86	0,28
36	72,01	-3,25	13,57	5,07	19,98	5,54	25,52	1,65	18,52	0,87	0,28
37	71,27	-3,00	13,44	5,05	23,61	5,16	28,77	1,09	12,26	0,54	0,22
38	71,25	-3,50	15,57	4,97	25,83	4,91	30,74	0,91	13,76	0,44	0,19
39	71,84	-3,27	14,10	4,95	18,08	5,67	23,75	0,98	12,97	0,49	0,31

L,a*,b**: παράμετροι φωτεινότητας, ερυθρότητας, και κίτρινης χροιάς αντίστοιχα

Η ελεύθερη οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 18,08 meq/kg (για το δείγμα αρ. 39 από τη Σάμο και 41,54 meq/kg (για το δείγμα αρ. 6 από τη Χαλκιδική). Σύμφωνα με την κοινοτική οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (2001,EC relating to honey), το ανώτατο όριο για την ελεύθερη οξύτητα είναι 50 meq/Kg. Κανένα από τα εξετασθέντα δείγματα πευκόμελο δεν υπερέβει αυτή την οριακή τιμή. Η λακτονική οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 1,59 meq/kg (δείγμα αρ. 5 από τη Χαλκιδική) και 5,59 (δείγμα αρ. 34 από τη Σάμο). Τέλος, η ολική οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 23,75 meq/kg (δείγμα αρ. 39 από τη Σάμο) και 44,94 meq/kg (δείγμα αρ. 6 από τη Χαλκιδική). Οι Malika et al. (2005) ανέφεραν τιμές ελεύθερης οξύτητας τιμές μεταξύ 21,00 και 34,00 meq/kg, λακτονική οξύτητα μεταξύ 4,10 και 12,00 meq/kg και η ολική οξύτητα μεταξύ 26,00 και 39,50 meq/kg, για τα Μαροκινά μέλια.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) κυμάνθηκε από 1,41 mS/cm (δείγμα αρ. 22 από την Εύβοια) και 1,75 mS/cm (για το δείγμα 34 από τη Σάμο). Σύμφωνα με την Ε.Ε., το κατώτατο όριο τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το μέλι πεύκου είναι 0.80 mS/cm. Οι Escuredo et al.(2012) ανέφεραν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ 0.224 και 1.168 mS/cm για τα μέλια ανθέων και μέλια μελιτωμάτων αντίστοιχα.

Ομοίως, οι Malika et al. (2005) ανέφεραν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ 0,215 και 0,780 mS/cm για θυμαρίσιο μέλι και μέλι φλαμουριάς αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους Soria et al. (2004) τα μέλια ‘’artisanal’’ μπορεί να έχουν ελάχιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας, 0,119 mS/cm και μέγιστη τιμή 1,515 mS/cm. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ένα καλό κριτήριο που σχετίζεται με την βοτανική προέλευση του μελιού και έτσι πολύ συχνά χρησιμοποιείται σε αναλύσεις ρουτίνας για τον έλεγχο της ποιότητας του μελιού.

Η τέφρα % (w/w) του μελιού είναι ένα μέτρο της περιεκτικότητας του σε ανόργανα συστατικά και αποτελεί μια παράμετρο της ποιότητας του μελιού. Το ποσοστό τέφρας (w/w) κυμάνθηκε από 0,38 (δείγμα αρ. 9 από Χαλκιδική) έως 0,92 (δείγμα αρ. 33 από τη Σάμο). Τέτοια υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα είναι ενδεικτικό της σημαντικής αξίας του μελιού. Παρόμοιες υψηλές τιμές τέφρας σαν αυτές των Ελληνικών μελιών μελιτώματος, έχουν αναφερθεί και για το μέλι μελιτώματος από την Ιταλία (Talpay,1985). Η περιεκτικότητα σε τέφρα έχει χρησιμοποιηθεί για να γίνει διάκριση μεταξύ του μελιού μελιτώματος και ανθέων, σε συνδυασμό με διάφορα μικροσκοπικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αυτών.

Κανονικά υπάρχει μια συσχέτιση ανάμεσα στο χρώμα, την τέφρα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του μελιού. Το χρώμα είναι ένα άλλο ποιοτικό κριτήριο για την αποδοχή του μελιού από τους καταναλωτές. Η παράμετρος φωτεινότητας, (*L**) κυμάνθηκε μεταξύ 60,78 (δείγμα αρ. 5 από την Χαλκιδική) έως 72,74 (δείγμα αρ. 9 από τη Χαλκιδική). Οι τιμές *L** ήταν μάλλον σταθερές για όλα τα δείγματα μελιού από πεύκο. Σύμφωνα με την κοινοτική οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Council Regulation EC no.510/2006) η παράμετρος *L** θα πρέπει να είναι ≥ 55. Η παράμετρος ερυθρότητας *a**, κυμάνθηκε μεταξύ -5,46 (δείγμα αρ. 21 από την Εύβοια) έως -1,95 (δείγμα αρ. 5 από την Χαλκιδική). Τέλος, η παράμετρος κίτρινης χροιάς, *b** κυμάνθηκε μεταξύ 12,78 (δείγμα αρ. 35 από τη Σάμο) και 30,30 (δείγμα αρ. 22 από την Εύβοια).

Η σχέση λακτόνης/ελεύθερη οξύτητα (L/FA) κυμάνθηκε μεταξύ 0,04 (δείγμα αρ. 5 από την Χαλκιδική) έως 0,31 (δείγμα αρ. 39 από τη Σάμο). Σύμφωνα με τους White Jr. et al. (1962) όσον αφορά τα αμερικάνικα μέλια οι μέσες τιμές του λόγου L/FA για όλες τις φυτικές ποικιλίες μελιού είναιι 0,355 και 0,127 για τα μέλια μελιτωμάτων. Οι συγγραφείς αυτοί πρότειναν μια σχέση μεταξύ της αναλογίας L /FA και του pH του δείγματος. Αυτό φαίνεται λογικό, δεδομένου ότι η ισορροπία: γλυκονικό οξύ ↔ γλυκονολακτόνη + H_2O, αναμένεται να εξαρτάται από το pH του μέσου. Όσο χαμηλότερη είναι η τιμή του pH, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των λακτονών που ελευθερώνονται και συνεπώς τόσο μεγαλύτερος είναι και ό λόγος L/FA. Στα δείγματα πευκόμελου που αναλύθηκαν η μέση τιμή του λόγου L/FA ήταν 0,140.

IVB2.Φυσικοχημικές Παράμετροι Ελληνικού Θυμαρίσιου Μελιού

Στον Πίνακα 7 φαίνονται οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων για τα 42 εξετασθέντα δείγματα θυμαρίσιου μελιού (*Thymus capitatus* (L.), Hoffmanns & Link) από τις περιοχές της Κεφαλονιάς, Ηρακλείου, Χανιών, Σύμης και Λακωνίας.

Πίνακας 7. Φυσικοχημικές παράμετροι Ελληνικού θυμαρίσιου μελιού

No	Περιοχή	*L**	*a**	*b**	pH	Ελεύθερη Οξύτητα (meq/kg)	Λακτονική Οξύτητα (meq/kg)	Ολική Οξύτητα (meq/kg)	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (mS/cm)	Υγρασία (g/100g)	Τέφρα (g/100g)	Λακτονική/ Ελεύθερη Οξύτητα
1	Κεφαλονιά	74,55	-4,00	7,14	3,94	34,84	3,30	38,14	0,489	14,93	0,20	0,09
2	Κεφαλονιά	73,28	-3,50	7,84	3,65	35,54	2,90	38,44	0,438	14,20	0,17	0,08
3	Κεφαλονιά	73,18	-3,46	8,76	3,86	30,67	2,80	33,47	0,480	15,24	0,20	0,09
4	Κεφαλονιά	73,19	-3,76	9,71	3,81	35,10	3,00	38,10	0,457	14,23	0,18	0,09
5	Κεφαλονιά	73,95	-3,17	6,36	3,77	38,29	2,69	40,98	0,434	14,13	0,17	0,07
6	Κεφαλονιά	76,54	-3,37	8,06	3,63	37,17	3,20	40,37	0,428	18,15	0,17	0,09
7	Κεφαλονιά	74,17	-4,14	14,76	4,45	30,50	3,00	33,50	0,470	15,63	0,19	0,10
8	Κεφαλονιά	76,91	-3,79	7,77	3,76	36,49	3,40	39,89	0,410	17,54	0,16	0,09
9	Ηράκλειο	72,47	-3,81	17,64	4,04	47,60	5,00	52,60	0,366	17,12	0,13	0,11
10	Ηράκλειο	73,35	-1,91	9,52	4,00	16,84	5,10	21,94	0,396	19,27	0,15	0,30
11	Ηράκλειο	72,20	-3,09	14,69	4,35	37,58	5,30	42,88	0,419	11,30	0,16	0,14
12	Ηράκλειο	72,70	-2,91	12,29	4,14	25,76	5,24	31,00	0,472	15,87	0,19	0,20
13	Ηράκλειο	72,93	-3,25	14,95	4,33	19,36	5,42	24,78	0,422	12,33	0,16	0,28
14	Ηράκλειο	73,31	-2,88	11,31	3,76	22,77	5,55	28,32	0,441	14,61	0,17	0,24
15	Ηράκλειο	74,48	-2,76	9,98	3,74	25,52	6,12	31,6	0,480	12,10	0,20	0,24
16	Ηράκλειο	73,64	-2,99	12,11	3,82	22,55	6,10	28,65	0,470	12,81	0,19	0,27
17	Ηράκλειο	75,13	-2,59	8,06	3,67	32,43	5,95	38,38	0,448	11,87	0,18	0,18
18	Ηράκλειο	73,48	-3,08	12,20	3,92	15,60	6,20	21,80	0,382	15,22	0,14	0,40
19	Χανιά	74,93	-2,04	6,83	3,78	23,74	3,80	27,54	0,398	15,18	0,15	0,16
20	Χανιά	75,26	-2,51	7,80	3,67	27,98	4,50	32,48	0,394	15,35	0,15	0,16
21	Χανιά	75,23	-2,18	7,52	3,72	18,20	4,60	22,80	0,346	16,95	0,12	0,25
22	Χανιά	76,12	-2,04	6,63	3,58	20,54	4,80	25,34	0,376	16,04	0,14	0,23
23	Χανιά	75,47	-2,25	7,14	3,58	23,54	4,90	28,44	0,389	15,90	0,14	0,21
24	Χανιά	74,61	-2,53	9,71	3,64	20,78	5,00	25,78	0,313	15,19	0,10	0,24
25	Χανιά	72,93	-2,67	10,20	3,61	36,54	5,20	41,74	0,349	15,54	0,12	0,14
26	Χανιά	74,00	-2,40	8,62	3,59	24,91	5,10	30,01	0,357	15,90	0,12	0,20
27	Χανιά	74,61	-2,38	8,70	3,64	22,26	5,00	27,26	0,308	16,45	0,10	0,22
28	Χανιά	76,71	-2,38	5,20	3,66	15,44	3,90	19,34	0,381	14,40	0,14	0,25
29	Σύμη	74,28	-4,47	13,80	3,77	28,27	2,24	30,51	0,380	14,00	0,14	0,08
30	Σύμη	75,81	-3,94	10,51	3,82	44,04	2,13	46,17	0,367	11,57	0,13	0,05
31	Σύμη	76,25	-3,55	9,05	3,78	22,22	2,25	24,47	0,380	11,62	0,14	0,10
32	Σύμη	75,81	-3,08	10,53	3,74	22,53	2,26	24,79	0,380	11,10	0,14	0,10
33	Σύμη	76,04	-3,69	11,31	3,78	20,54	2,28	22,82	0,385	10,74	0,14	0,11
34	Σύμη	75,80	-3,84	10,84	3,72	24,43	2,29	26,72	0,350	12,35	0,12	0,09
35	Σύμη	75,78	-3,92	9,89	3,84	19,00	2,31	21,31	0,334	10,31	0,11	0,12
36	Λακωνία	73,36	-4,60	11,67	3,99	24,84	7,50	32,34	0,370	19,40	0,13	0,30
37	Λακωνία	72,06	-5,44	17,11	3,72	36,72	7,60	44,32	0,390	20,57	0,14	0,21
38	Λακωνία	72,14	-5,07	16,67	3,67	30,92	7,80	38,72	0,380	20,22	0,14	0,25
39	Λακωνία	73,00	-5,09	14,95	3,49	24,02	7,90	31,92	0,400	17,67	0,15	0,33
40	Λακωνία	71,06	-5,49	21,32	3,63	31,17	8,20	39,37	0,390	19,95	0,14	0,26
41	Λακωνία	72,55	-5,23	15,54	3,60	33,05	8,40	41,45	0,371	20,94	0,13	0,25
42	Λακωνία	69,53	-5,84	29,88	4,55	38,29	8,30	46,59	0,374	18,95	0,13	0,22

L,a*,b**: παράμετροι φωτεινότητας, ερυθρότητας, και κίτρινης χροιάς αντίστοιχα

Η περιεκτικότητα του μελιού σε νερό, είναι μια παράμετρος που σχετίζεται με τις κλιματικές συνθήκες, την εποχή του έτους και το βαθμό ωριμότητας του μελιού, (White, 1979). Η υγρασία κυμάνθηκε από 10,74% (δείγμα αρ.33 από Σύμη) μέχρι 20,94% (δείγμα αρ. 41 από τη Λακωνία). Τα επίπεδα της περιεχόμενης υγρασίας στα θυμαρίσια μέλια ήταν σε γενικές γραμμές εντός των ορίων που θέτει η Ευρωπαϊκή Ένωση για μέλια που πρόκειται να διατεθούν στο εμπόριο, δηλαδή ≤ 20% (Codex Alimentarius standard for honey, 12/1981, Revisions 1987, 2001), εκτός από τα δείγματα 37,38,42 από την περιοχής της Λακωνίας. Οι Terrab et al. (2004) σε μια προσπάθεια να χαρακτηρίσουν 25 δείγματα Ισπανικού θυμαρίσιου μελιού (*Thymus mastichina* (L.), *Thymus capitatus* (L.), Hoffmanns & Link) ανέφεραν ότι η υγρασία τους κυμάνθηκε μεταξύ 16-18%.

Οι τιμές pH, οι οποίες αποτελούν σημαντική παράμετρο, για την εξαγωγή και αποθήκευση του μελιού, δεδομένου ότι επηρεάζουν την υφή, σταθερότητα και διάρκεια ζωής, κυμάνθηκαν μεταξύ 3,49 (δείγμα αρ. 39 από Λακωνία) έως 4,55 (δείγμα αρ.42 από Λακωνία). Οι τιμές αυτές αποτελούν τιμές για μέλια ανθέων και είναι σε εξαίρετη συμφωνία με τις τιμές των Sanz et al. (1995) για Ισπανικά μέλια από τη περιοχή La Rioja, και Terrab et al. (2004) από 17 πολιτείες της Ισπανίας, καθώς και ελαφρώς υψηλότερες με αυτές που έδωσαν οι Accorti et al. (1986) για θυμαρίσια μέλια από την Ιταλία (μέση τιμή 3,8).

Λόγω της παρουσίας των οργανικών οξέων σε ισορροπία με τις αντίστοιχες λακτόνες τους ή εσωτερικών εστέρων που σχηματίζονται, και ορισμένων ανόργανων ιόντων όπως φωσφορικά ή θειικά, οι τιμές για την ελεύθερη οξύτητα κυμάνθηκαν μεταξύ 15,44 (δείγμα αρ.28 από Χανιά) και 47,60 meq/kg (δείγμα αρ.9 από Ηράκλειο).

Οι τιμές της λακτονικής οξύτητας κυμάνθηκαν από 2,13 meq/kg (δείγμα αρ. 30 από τη Σύμη) έως 8,40 (δείγμα αρ. 28 από τη Λακωνία), ενώ η ολική οξύτητα κυμάνθηκε από 19.34 (δείγμα αρ.28 από Χανιά) έως 52,60 meq/kg (δείγμα αρ.9) από Ηράκλειο. Μόνο ένα δείγμα θυμαρίσιου μελιού ξεπέρασε το θεσμοθετημένο από την Ευρωπαϊκή Ένωση όριο των 50 meq/kg. Οι παραπάνω τιμές είναι σε πολύ καλή συμφωνία με αυτές που έδωσαν οι Sanz et al. (1995) και Terrab et al. (2004) για Ισπανικά θυμαρίσια μέλια, καθώς και με αυτές που έδωσαν οι Malika et al. (2005) για θυμαρίσια μέλια από το Μαρόκο. Ακολούθως, ο λόγος λακτονική/ελεύθερη οξύτητα, κυμάνθηκε από 0,05 (δείγμα αρ.30 από Σύμη) έως 0,33 (δείγμα αρ.39 από τη Λακωνία) και για τις περιοχές του Ηρακλείου και

της Λακωνίας είναι σε καλή συμφωνία με την τιμή που έδωσαν (0.355) για τα Αμερικάνικα μέλια ανθέων οι White Jr.et al.(1962).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμάνθηκε μεταξύ 0,313 mS/cm (δείγμα αρ.25 από Χανια) έως 0,489 mS/cm (δείγμα αρ.1 από Κεφαλονιά). Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή νομοθεσία το ανώτατο όριο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα θυμαρίσια μέλια είναι το 0,80 mS/cm. Οι Malika et al. (2005) έδωσαν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ 0,215 και 0,780 για μέλια από θυμάρι και *Euphorbia* αντίστοιχα, ενώ οι Terrab et al.(2004) ανέφεραν τιμές που κυμάνθηκαν μεταξύ 0,288-0,559 για 25 δείγματα θυμαρίσιου μελιού από 17 περιοχές της Ισπανίας.

Η μεγάλη μεταβλητότητα της σύστασης του μελιού αντανακλάται επίσης και στην περιεκτικότητα σε τέφρα. Αυτή η παράμετρος χρησιμοποιείται για το προσδιορισμό της βοτανικής προέλευσης του μελιού (ανθέων, μίγμα, ή μελιτώματος), (White, 1979; Thrasyvoulou & Manikis,1995). Οι Marchini et al. (2007) ανέφεραν επίσης ότι η τέφρα του μελιού αποτελεί ένδειξη της περιεκτικότητας σε ιχνοστοχεία και σαφέστατη παράμετρο ποιότητας.

Η τέφρα κυμάνθηκε από 0,10 (δείγμα αρ.27 από τα Χανιά) έως 0,20 (δείγματα αρ. 1,3 από Κεφαλονιά). Οι τιμές αυτές τέφρας βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τιμές τέφρας για θυμαρίσια μέλια από Ισπανία (Terrab et al.,2004; Escuredo et al., 2012).

IVB3.Φυσικοχημικές Παράμετροι Ελληνικού Μελιού Ελάτης *(Abies Cephalonica)*

Στον Πίνακα 8 φαίνονται οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων για τα 31 εξετασθέντα δείγματα μελιού ελάτης (*Abies Cephalonica*, Loudon, *Pinaceae*) από τις περιοχές της Μεσσηνίας, Λακωνίας, Αρκαδίας, και Καρδίτσας.

Για τα μέλια ελάτης, η υγρασία κυμάνθηκε μεταξύ 13,54% (δείγμα αρ.13 μελιού από Λακωνία) και 20,73% (δείγμα αρ. 28 από την Καρδίτσα). Οι παρούσες τιμές υγρασίας (εκτός από τα δείγματα αρ. 25 από την Αρκαδία, και αρ. 28 από την Καρδίτσα) βρίσκονται εντός των ορίων (≤ 20%) που έθεσε η Ε.Ε. (Codex Alimentarius 12-1981, revised 1987 και 2001) για δείγματα εμπορικού μελιού.

Η περιεκτικότητα σε υγρασία του μελιού εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τους χειρισμούς των μελισσοκόμων κατά την περίοδο της συγκομιδής, και μπορεί να διαφέρει από έτος σε έτος (Acquarone et al., 2007). Υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία

Για τα μέλια ελάτης, η υγρασία κυμάνθηκε μεταξύ 13,54% (δείγμα αρ.13 μελιού από Λακωνία) και 20,73% (δείγμα αρ. 28 από την Καρδίτσα). Οι παρούσες τιμές υγρασίας (εκτός από τα δείγματα αρ. 25 από την Αρκαδία, και αρ. 28 από την Καρδίτσα) βρίσκονται εντός των ορίων (≤ 20%) που έθεσε η Ε.Ε. (Codex Alimentarius 12-1981, revised 1987 και 2001) για δείγματα εμπορικού μελιού.

Η περιεκτικότητα σε υγρασία του μελιού εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τους χειρισμούς των μελισσοκόμων κατά την περίοδο της συγκομιδής, και μπορεί να διαφέρει από έτος σε έτος (Acquarone et al., 2007). Υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να επιταχύνει την κρυστάλλωση σε ορισμένα είδη μελιού και να αυξήσει την ενεργότητα του νερού σε τιμές όπου ορισμένες ζύμες θα μπορούσαν να αναπτυχθούν. Στο μέλι, διαφορές στην περιεκτικότητα σε υγρασία οφείλονται στην περίοδο συγκομιδής, το βαθμό ωριμότητας του μελιού μέσα στην κυψέλη, και στην περιεκτικότητα σε υγρασία του αρχικού φυτού (Finola et al., 2007).

Οι Sahinler et al. (2009) ανέφεραν τιμές υγρασίας (%) για μέλια πεύκου, ηλίανθου και εσπεριδοειδών: 17,15–17,27, 17,80–18,20 και 17,98 έως 18,88 αντίστοιχα. Οι Manzanares et al. (2011) ανέφεραν τιμές περιεκτικότητας σε υγρασία (%): 16,21 έως 17,75 για μέλια μελιτωμάτων, και 16,13-17,33 για μέλια ανθέων. Τέλος, οι Pavelková et al. (2013) σε μια μελέτη που ασχολείτο με την φυσικοχημική και μικροβιολογική ποιότητα 24 δειγμάτων μελιού (8 από γογγύλι, 8 από λεμόνι, και 8 μελιτώματος) από την περιοχή Liptov, στη Σλοβακία, ανέφεραν τιμές περιεκτικότητας σε υγρασία που κυμάνθηκαν μεταξύ 16,47 έως 17,20.

Το pH κυμάνθηκε από 4,63 (δείγμα μελιού αρ. 10 από Λακωνία έως 5,31 (δείγμα αρ. 12 από τη Λακωνία). Οι Manzanares et al. (2011) ανέφεραν τιμές pH μεταξύ 3,89–5,27 για μέλια μελιτωμάτων και 3,68 έως 4,24 για μέλια ανθέων. Πιο πρόσφατα, οι Karabagias et al. (2014a) ανέφεραν τιμές pH μεταξύ 4,42–5,12 για μέλια πεύκου.

Πίνακας 8. Φυσικοχημικές παράμετροι Ελληνικού μελιού ελάτης

Περιοχή	*L**	*a**	*b**	pH	Ελεύθερη Οξύτητα (meq/kg)	Λακτονική Οξύτητα (meq/kg)	Ολική Οξύτητα (meq/kg)	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (mS/cm)	Υγρασία (g/100g)	Τέφρα (g/100g)	Λακτονική/ Ελεύθερη Οξύτητα
Μεσσηνία	69,66	0,73	26,84	5,05	25,00	5,13	30,13	1,010	17,64	0,59	0,21
Μεσσηνία	69,56	-5,54	25,94	4,95	32,00	4,68	36,68	1,012	18,32	0,59	0,15
Μεσσηνία	69,57	-5,42	23,87	4,64	36,50	4,10	40,60	0,888	17,56	0,51	0,11
Μεσσηνία	72,42	-4,08	17,22	4,71	35,00	4,07	39,07	0,889	18,18	0,51	0,12
Μεσσηνία	73,04	-4,01	16,64	4,72	26,50	5,07	31,57	1,248	17,6	0,75	0,19
Μεσσηνία	71,78	-5,24	16,35	4,94	24,20	5,44	29,64	1,480	17,57	0,91	0,22
Μεσσηνία	72,48	-3,94	17,47	4,93	27,00	4,94	31,94	2,220	17,00	1,41	0,18
Λακωνία	70,70	-5,00	31,34	4,99	31,08	4,50	35,58	1,366	14,17	0,83	0,14
Λακωνία	71,88	-4,93	22,7	5,30	20,34	6,39	26,73	1,679	15,26	1,05	0,31
Λακωνία	70,87	-4,32	22,72	4,63	31,08	5,23	36,31	1,408	17,61	0,86	0,17
Λακωνία	74,12	-4,33	13,82	4,79	30,48	5,31	35,79	1,348	16,24	0,82	0,17
Λακωνία	72,66	-5,62	15,48	5,31	21,73	6,45	28,18	1,974	14,62	1,25	0,30
Λακωνία	73,32	-5,42	15,49	5,04	24,55	6,15	30,70	1,363	13,54	0,83	0,25
Λακωνία	73,58	-5,44	15,53	5,01	25,82	5,87	31,69	1,524	14,72	0,94	0,23
Λακωνία	73,56	-3,75	15,51	4,97	30,74	5,31	36,05	1,568	16,16	0,97	0,17
Λακωνία	73,41	-4,33	15,49	4,64	24,32	6,18	30,50	1,426	15,75	0,87	0,25
Λακωνία	72.65	-4.02	15.54	4.67	24,66	6,05	30,71	1,732	14,08	1,08	0,25
Λακωνία	72.77	-4.31	13.82	4.78	22,32	6,21	28,53	1,362	17,28	0,83	0,28
Αρκαδία	68.87	-5.85	29.49	4.81	21,00	5,48	26,48	1,870	19,59	1,18	0,26
Αρκαδία	68.20	-4.14	34.75	5.06	29,00	4,73	33,73	1,140	18,09	0,68	0,16
Αρκαδία	72.82	-5.16	17.87	4.78	24,00	5,11	29,11	1,150	16,52	0,69	0,21
Αρκαδία	69.61	-3.99	23.64	4.81	32,00	4,54	36,54	2,480	18,06	1,59	0,14
Αρκαδία	71.96	-4.13	18.19	4.82	33,00	4,18	37,18	2,490	20,01	1,60	0,13
Αρκαδία	72.93	-4.79	18.00	4.68	29,00	4,79	33,79	1,900	17,90	1,20	0,17
Αρκαδία	72.74	-4.63	18.01	4.79	28,00	4,91	32,91	1,880	20,15	1,18	0,18
Αρκαδία	72.96	-5.16	18.01	4.68	26,00	5,03	31,03	1,770	19,99	1,11	0,19
Αρκαδία	72.96	-4.74	17.98	4.78	27,40	4,84	32,24	1,790	16,97	1,12	0,18
Καρδίτσα	67.47	-5.58	30.22	5.22	25,00	5,08	30,08	1,151	20,73	0,69	0,20
Καρδίτσα	63.76	-3.23	41.66	5.23	29,50	4,67	34,17	1,143	17,98	0,68	0,16
Καρδίτσα	63.38	-3.33	31.24	5.24	32,40	4,47	36,87	1,150	19,34	0,69	0,14
Καρδίτσα	67.05	-5.52	40.25	5.26	28,70	4,62	33,32	1,162	17,77	0,69	0,16

L,a*,b**: παράμετροι φωτεινότητας, ερυθρότητας, και κίτρινης χροιάς αντίστοιχα

Η περιεκτικότητα σε οξύ στο μέλι χαρακτηρίζεται από την ελεύθερη οξύτητα. Επιπλέον, η μέτρηση της ελεύθερης οξύτητας είναι χρήσιμη για την αξιολόγηση της ζύμωσης του μελιού. Επιπλέον, είναι χρήσιμη για την εξακρίβωση της γνησιότητας των μονοποικιλιακών μελιών και ειδικά για τη διαφοροποίηση μεταξύ μελιών ανθέων και μελιών μελιτωμάτων (Sanz et al., 2005). Η ελεύθερη οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 21,73 meq/kg (δείγμα αρ. 12 από τη Λακωνία) έως 36,50 meq/kg (δείγμα αρ. 3 από την Μεσσηνία).

Κανένα από τα εξετασθέντα δείγματα μελιού ελάτης δεν ξεπέρασε το ανώτατο όριο ελεύθερης οξύτητας που είναι τα 50,00 meq/kg (Council Directive 2001/110/EC).

Η λακτονική οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 3,32 meq/kg (δείγμα αρ. 41 από την Καρδίτσα) και 6,45 (δείγμα αρ. 12 από τη Λακωνία). Τέλος, η ολική οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 26,48 meq/kg (δείγμα αρ.19 από την Αρκαδία) έως 40,60 meq/kg (δείγμα αρ. 3 από την Μεσσηνία). Οι Manzanares et al. (2011) ανέφεραν τιμές ολικής οξύτητας (meq/kg) μεταξύ 23,98 έως 45,32 για μέλια μελιτωμάτων ενώ στην περίπτωση του μελιού ανθέων οι αντίστοιχες τιμές ήταν 19,21-29,67.

Ο λόγος της λακτονικής προς την ελεύθερη οξύτητα (L/FA) κυμάνθηκε από 0,11 (δείγμα αρ.3 από την Μεσσηνία) έως 0,30 (δείγμα αρ.12 από τη Λακωνία), και ήταν γενικά σε καλή συμφωνία με τις τιμές που έδωσαν οι White Jr. et al. (1962) για Αμερικάνικα μέλια μελιτωμάτων.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αντανακλά την περιεκτικότητα του μελιού σε ανόργανα στοιχεία. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα χρησιμοποιείται για τη διάκριση μελιών ανθέων και μελιτωμάτων. Είναι επίσης μια από τις πιο σημαντικές φυσικοχημικές παραμέτρους που χρησιμοποιείται για την εξακρίβωση της γνησιότητας των μονοποικιλιακών μελιών (Mateo &Bosch-Reig, 1998). Οι τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας κυμάνθηκαν από 0.888 mS/cm (δείγμα αρ.. 3 από τη Μεσσηνία) και 2.490 mS/cm (δείγμα αρ. 23 από την Αρκαδία). Σύμφωνα με την οδηγία του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου (EC,2001), τα μέλια μελιτώματος έχουν συγκεκριμένο εύρος τιμών όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η παραπάνω οδηγία της Ε.Ε. αναφέρει ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε μέλια μελιτώματος δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 0,8 mS/cm. Επιπλέον, στην ελληνική οδηγία 127/2004 που σχετίζεται με την διάκριση των μονοποικιλιακών μελιών αναφέρεται ότι τα μέλια ελάτης πρέπει να έχουν ηλεκτρική αγωγιμότητα ≥1,0 mS/cm.

Οι Manzanares et al. (2011) ανέφεραν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ 0,88 και 1,54 mS/cm για μέλια μελιτώματος και 0,30 έως 0,64 mS/cm για μέλια ανθέων. Αυτοί οι ερευνητές δήλωσαν επίσης ότι τα μέλια μελιτώματος έχουν συνήθως υψηλότερες μέσες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σύγκριση με τα μέλια ανθέων. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε εξαιρετική συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.

Η περιεκτικότητα σε τέφρα χρησιμοποιείται για να γίνει διάκριση μεταξύ των μελιών μελιτωμάτων και ανθέων σε συνδυασμό με διάφορα μικροσκοπικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους (Thrasyvoulou and Manikis, 1995). Το ποσοστό τέφρας (w/w) κυμάνθηκε από 0,51 (δείγματα αρ. 3,4 από τη Μεσσηνία) έως 1,60 (δείγμα αρ.23 από την Αρκαδία). Οι Pavelková et al. (2013) ανέφεραν χαμηλότερες τιμές τέφρας για 8 δείγματα μελιού μελιτώματος από τη Σλοβακία, οι οποίες κυμάνθηκαν από 006-0,08 (w/w), ενώ οι Karabagias et al. (2014a) ανέφεραν τιμές τέφρας για 39 δείγματα μελιών από πεύκο, που κυμάνθηκαν από 0,39 – 0,92 (w/w). Η παράμετρος αυτή ήταν σημαντική *($p < 0,05$)* για την διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης των μελιών πεύκου.

Το χρώμα του μελιού αποτελεί άλλο ένα ποιοτικό κριτήριο για την αποδοχή του από τους καταναλωτές. Η παράμετρος L^* κυμάνθηκε από 63,38 (δείγμα αρ.. 30 από τη Καρδίτσα) έως 73,58 (δείγμα αρ. 14 από τη Λακωνία). Η παράμετρος χρώματος a^* κυμάνθηκε από -5,62 (δείγμα αρ. 12 από τη Λακωνία) έως 0,73 (δείγμα αρ.1 από την Μεσσηνία). Τέλος, η παράμετρος χρώματος b^* κυμάνθηκε από -3,31 (δείγμα αρ.. 42 από την Καρδίτσα) έως 41,66 (δείγμα αρ.29 από την Καρδίτσα).

Οι González-Miret et al. (2005) κατέταξαν δείγματα μελιού σε δύο ομάδες όσον αφορά την τιμή φωτεινότητάς L^*: ανοιχτόχρωμα μέλια (εσπεριδοειδών, δεντρολίβανου, λεβάντα, ευκάλυπτου και θυμαριού) με $L^* > 50$ και σκουρόχρωμα μέλια (μελιτώματος, ερείκης, καστανιάς και αβοκάντο), με $L^* \leq 50$.

Ομοίως, οι Karabagias et al. (2014a) ταξινόμησαν 39 μέλια πεύκου, ανάλογα με τη γεωγραφική τους προέλευση, χρησιμοποιώντας, μεταξύ άλλων παραμέτρων, τις τιμές L^*, a^*, b^*, του συστήματος CIE με την παράμετρο χρώματος b^* να είναι σημαντική ($p < 0,05$) για το σκοπό αυτό.

IVB4. Φυσικοχημικές Παράμετροι Ελληνικού Μελιού Πορτοκαλιάς

Στον Πίνακα 9 φαίνονται οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων για τα 7 εξετασθέντα δείγματα πορτοκαλιάς (*Citrus sinensis* L) από την περιοχή της Άρτας.

Για τα μέλια πορτοκαλιάς από την περιοχή της Άρτας, η υγρασία κυμάνθηκε μεταξύ 9,98 % (δείγμα αρ.114) και 18,65 % (δείγμα αρ. 115). Οι παρούσες τιμές υγρασίας βρίσκονται εντός των ορίων (≤ 20%) που έθεσε η Ε.Ε. (Codex Alimentarius 12-1981, revised 1987 και 2001) για δείγματα εμπορικού μελιού.

Οι Sahinler et al. (2009) ανέφεραν τιμές υγρασίας (%) για μέλια εσπεριδοειδών από την Τουρκία που κυμάνθηκαν μεταξύ 17,98 έως 18,88 αντίστοιχα. Οι Manzanares et al. (2011) ανέφεραν τιμές περιεκτικότητας σε υγρασία (%) που κυμάνθηκαν μεταξύ 16,13 έως 17,33 για μέλια ανθέων από την Ισπανία. Τέλος, οι Pavelková et al. (2013) σε μια μελέτη που ασχολείτο με την φυσικοχημική και μικροβιολογική ποιότητα 24 δειγμάτων μελιού (8 από γογγύλι, 8 από λεμόνι, και 8 μελιτώματος) από την περιοχή Liptov στη Σλοβακία ανέφεραν τιμές περιεκτικότητας σε υγρασία που κυμάνθηκαν μεταξύ 16,47 έως 17,20.

Το pH κυμάνθηκε από 3,40 (δείγμα αρ. 119) έως 3,67 (δείγμα αρ. 115). Οι Manzanares et al. (2011) ανέφεραν τιμές pH μεταξύ 3.68 έως 4.24 για μέλια ανθέων, σε πολύ καλή συμφωνία με τις παρούσες τιμές pH για τα Ελληνικά μέλια πορτοκαλιάς.

Η ελεύθερη οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 26,98 meq/kg (δείγμα αρ. 114) έως 50,75 meq/kg (δείγμα αρ. 118). Το δείγμα αυτό (118) ξεπέρασε το ανώτατο όριο ελεύθερης οξύτητας που είναι τα 50.00 meq/kg (EC, 2001). Η Λακτονική οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 2,90 meq/kg (δείγμα αρ. 115) και 3,40 (δείγμα αρ. 118). Τέλος, η ολική οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 30,08 meq/kg (δείγμα αρ.114) έως 54,15 meq/kg (δείγμα αρ. 118). Οι Manzanares et al. (2011) ανέφεραν τιμές ελεύθερης οξύτητας (meq/kg) για Ισπανικά μέλια ανθέων που κυμάνθηκαν από 15.50-41.80 meq/kg.

Ο λόγος της λακτονικής προς την ελεύθερη οξύτητα (L/FA) κυμάνθηκε από 0,07 (δείγμα αρ.118) έως 0,11 (δείγμα αρ.114,116).

Πίνακας 9. Φυσικοχημικές παράμετροι Ελληνικού μελιού πορτοκαλιάς

Α/Δ	Περιοχή	*L**	*a**	*b**	pH	Ελεύθερη οξύτητα (meq/kg)	Λακτονική οξύτητα (meq/kg)	Ολική οξύτητα (meq/kg)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)	Υγρασία (g/100g)	Τέφρα %	Λακτονική/ Ελεύθερη οξύτητα
No.114	Άρτα	77,43	-2,91	5,29	3,44	26,98	3,10	30,08	0,61	9,98	0,32	0,11
No.115	Άρτα	76,26	-2,45	6,60	3,67	30,25	2,90	33,15	0,59	18,65	0,30	0,10
No.116	Άρτα	74,20	-2,77	7,52	3,55	29,82	3,30	33,12	0,61	15,64	0,32	0,11
No.117	Άρτα	77,08	-3,13	7,03	3,41	36,40	3,00	39,40	0,64	11,20	0,34	0,08
No.118	Άρτα	73,80	-2,17	7,94	3,46	50,75	3,40	54,15	0,64	11,47	0,34	0,07
No.119	Άρτα	76,81	-2,97	6,43	3,40	42,10	3,20	45,30	0,62	11,10	0,32	0,08

*L**,*a**,*b**: παράμετροι φωτεινότητας, ερυθρότητας, και κίτρινης χροιάς αντίστοιχα

Οι τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας κυμάνθηκαν από 0,59 mS/cm (δείγμα αρ. 115) και 0,64 mS/cm (δείγμα αρ. 117,118). Σύμφωνα με την οδηγία του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου (EC,2001), τα μέλια ανθέων πρέπει να έχουν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας ≤0,80. Οι Manzanares et al. (2011) ανέφεραν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας 0,30 έως 0,64 για Ισπανικά μέλια ανθέων. Αυτοί οι συγγραφείς δήλωσαν επίσης ότι τα μέλια μελιτώματος έχουν συνήθως υψηλότερες μέσες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σε σύγκριση με τα μέλια ανθέων. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε εξαιρετική συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.

Το ποσοστό τέφρας (w/w) κυμάνθηκε από 0,30 (δείγμα αρ. 115) έως 0,34 (δείγμα αρ.117,118). Το ποσοστό αυτό βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των Karabagias et al. (2014b), οι οποίοι ανέφεραν ποσοστό τέφρας 0,10–0,20 (w/w), για 42 δείγματα μελιών ανθέων (θυμάρι), και ήταν σαφώς χαμηλότερο, από το αντίστοιχο ποσοστό τέφρας για τα δείγματα πεύκου που εξετάστηκαν σε προηγούμενη εργασία (Karabagias et al., 2014a).

Η παράμετρος L^* κυμάνθηκε από 73,80 (δείγμα αρ.118) έως 77,43 (δείγμα αρ. 114). Η παράμετρος χρώματος a^* κυμάνθηκε από -3,13 (δείγμα αρ.117) έως -2,17 (δείγμα αρ.118). Τέλος, η παράμετρος χρώματος b^* κυμάνθηκε από 5,29 (δείγμα αρ.114) έως 7,94 (δείγμα αρ.118). Οι González-Miret et al. (2005) κατέταξαν δείγματα μελιού εσπεριδοειδών, δεντρολίβανου, λεβάντας, ευκάλυπτου και θυμαριού χρησιμοποιώντας την τιμή της παραμέτρου φωτεινότητας L^*, να είναι $L^* > 50$. Ομοίως, οι Karabagias et al. (2014d) ταξινόμησαν 119 Ελληνικά μέλια, ανάλογα με τη βοτανική τους προέλευση, χρησιμοποιώντας, μεταξύ άλλων παραμέτρων, τις τιμές L^*, a^*, b^*, του συστήματος CIE να είναι σημαντικές ($p < 0,05$) για το σκοπό αυτό.

ΙΥΓ. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ

ΙΥΓ1. Στατιστική ανάλυση δεδομένων φυσικοχημικών παραμέτρων για τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικού πευκόμελου

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν οι φυσικοχημικές παράμετροι που είναι σημαντικές στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα του πευκόμελου, μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των φυσικοχημικών παραμέτρων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

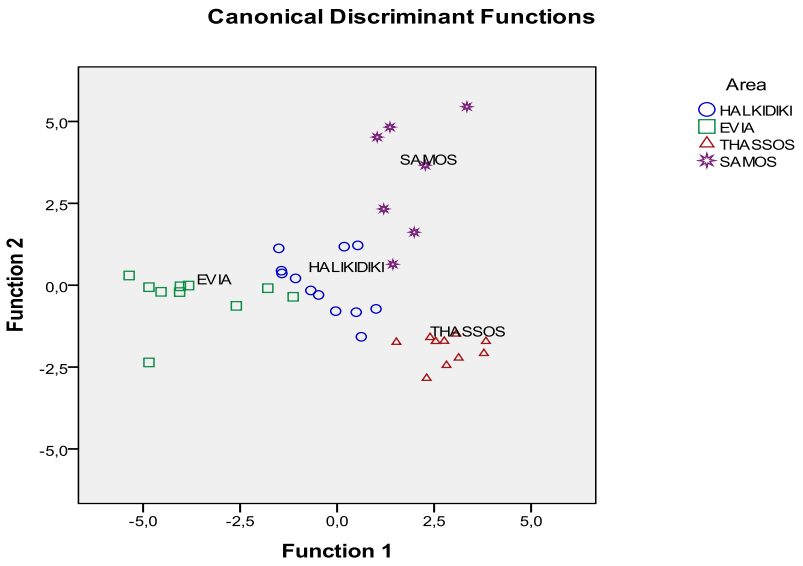
Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace=2,015 (F=5,727, $p=0,001<0,05$) και Wilks' Lambda=0,018 (F=7,594, $p=0,001<0,05$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων, στην περιοχή προέλευσης των μελιών από πεύκο. Όλες οι φυσικοχημικές παράμετροι (Πίνακας 6) βρέθηκαν σημαντικές στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$).

Στη συνέχεια της ανάλυσης, οι 11 σημαντικές φυσικοχημικές παράμετροι, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση των μελιών στις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA). Για τον υπολογισμό των συντελεστών-φορτίσεων στις διαχωριστικές συναρτήσεις χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές Fisher (σελ.56), ενώ ο υπολογισμός των πιθανοτήτων σωστής κατάταξης έγινε με βάση το μέγεθος των ομάδων, εφόσον ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε περιοχή δεν ήταν ο ίδιος. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της αντικατάστασης και της ενδοεπικύρωσης, για τον υπολογισμό των ποσοστών ορθής κατάταξης. Επιπροσθέτως, για τον έλεγχο της ομοιογένειας των διακυμάνσεων χρησιμοποιήθηκε ο στατιστικός έλεγχος Μ του Box, (Box's M) βασική προϋπόθεση για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα κυρίως στην περίπτωση που τα δείγματα είναι άνισα (Field, 2009). Οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις της διατριβής.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,020, X^2=123,763, βε=27 με *p=0,001<0,05* για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,155, X^2=58,755, βε=16 με *p=0,001<0,05*, για τη δεύτερη). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (243,307, με F=2,692, *p =0,054*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 64,4% της συνολικής διασποράς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση, ερμηνεύει το 30,9% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλαδή το 95,3% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 8 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται σχετικά καθαρά όλες οι περιοχές. Πιο καθαρά διαχωρίζεται η περιοχή της Θάσου και η περιοχή της Σάμου. Όμως οι περιοχές παραμένουν κοντά. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει πλήρως την περιοχή της Θάσου, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει πλήρως την Σάμο, από τις υπόλοιπες περιοχές.

Ο Πίνακας 10 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 92,3% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό πάρα πολύ ικανοποιητικό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 79,5% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που όμως παραμένει αρκετά ικανοποιητικό για τη συγκεκριμένη μέθοδο.

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης (100%) παρουσιάζουν τα δείγματα της Θάσου και της Χαλκιδικής, από τις τέσσερις περιοχές, ενώ το 85,7% των πευκόμελων της Σάμου κατατάχθηκαν σωστά. Παρατηρούμε επίσης ότι το 20% των μελιών της Εύβοιας, με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους κατατάχθηκε στην Χαλκιδική.



Σχήμα 8. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού πευκόμελου με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Πίνακας 10. Ποσοστά ορθής κατάταξης (classification rate) πευκόμελου με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους

		Περιοχή	Predicted Group Membership				Δείγματα
			Χαλκιδική	Εύβοια	Θάσος	Θάσος	
Original	Count	Χαλκιδική	12	0	0	0	12
		Εύβοια	2	8	0	0	10
		Θάσος	0	0	10	0	10
		Θάσος	1	0	0	6	7
	%	Χαλκιδική	100,0	.0	.0	.0	100,0
		Εύβοια	20,0	80,0	.0	.0	100,0
		Θάσος	.0	.0	100,0	.0	100,0
		Σάμος	14,3	.0	.0	85,7	100,0
Cross-validated[a]	Count	Χαλκιδική	9	0	3	0	12
		Εύβοια	2	8	0	0	10
		Θάσος	1	0	9	0	10
		Σάμος	2	0	0	5	7
	%	Χαλκιδική	75,0	.0	25,0	.0	100.0
		Εύβοια	20,0	80,0	.0	.0	100,0
		Θάσος	10,0	.0	90,0	.0	100,0
		Σάμος	28,6	.0	.0	71,4	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
b. 92,3% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης)							
c. 79,5% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης)							

Οι Escuredo et al. (2012) προσπάθησαν να διαφοροποιήσουν το ανθόμελο από το μέλι μελιτώματος, από τη βορειοδυτική Ισπανία (συνολικά 86 δείγματα), με φυσικοχημικές παραμέτρους και την εικόνα της μικροσκοπικής εξέτασης γυρεοκόκκων, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι παράμετροι που δείχνουν σαφείς διαφορές μεταξύ των δύο ποικιλιών περιλάμβαναν: την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τη περιεκτικότητα σε υγρασία, το χρώμα, την περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά, το περιεχόμενο ποσοστό ενζύμων, και μικροσκοπικά στοιχεία όπως σπόρια, μύκητες, ζύμες και κοινούς κόκκοι γύρης.

Σε μια προσπάθεια να καθιερωθεί η ποιότητα και η γεωγραφική προέλευση στα Ισπανικά μέλια, οι Sanz et al. (1995) ανέλυσαν 48 μέλια από την περιοχή La Rioja της Ισπανίας. Η κατάταξη των μελιών ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση επιτεύχθηκε με την εφαρμογή της πολυπαραμετρικής στατιστικής ανάλυσης στην οποία συμπεριλήφθησαν τα εξής φυσικοχημικά δεδομένα: ελεύθερη οξύτητα, pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, τέφρα, υδροξυμεθυλοφουρφουράλη και δράση του ενζύμου διαστάση. Οι González Paramás et al. (2000) πραγματοποίησαν έρευνα, η οποία ανέδειξε την επιτυχή κατάταξη-διαφοροποίηση 60 μελιών που μελετήθηκαν, από τις περιοχές της Σαλαμάνκα, Ζαμόρα και Κασέρες (Δυτική Ισπανία), με τη χρήση των εξής φυσικοχημικών παραμέτρων: ολικής οξύτητας, αναγόντων σακχάρων, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τέφρας, και ιχνοστοιχείων.

Οι Mateo et al. (1998) ανέφεραν ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το χρώμα, η περιεκτικότητα σε υγρασία, φρουκτόζη, και σακχαρόζη, αποδείχθηκαν εξαιρετικά χρήσιμες παράμετροι για την κατάταξη μονοποικιλιακών μελιών, αν και μικροσκοπική ανάλυση των κόκκων γύρης του μελιού παραμένει το βασικό εργαλείο για το σκοπό αυτό.

ΙΥΓ2.Στατιστική ανάλυση δεδομένων φυσικοχημικών παραμέτρων για τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικού θυμαρίσιου μελιού

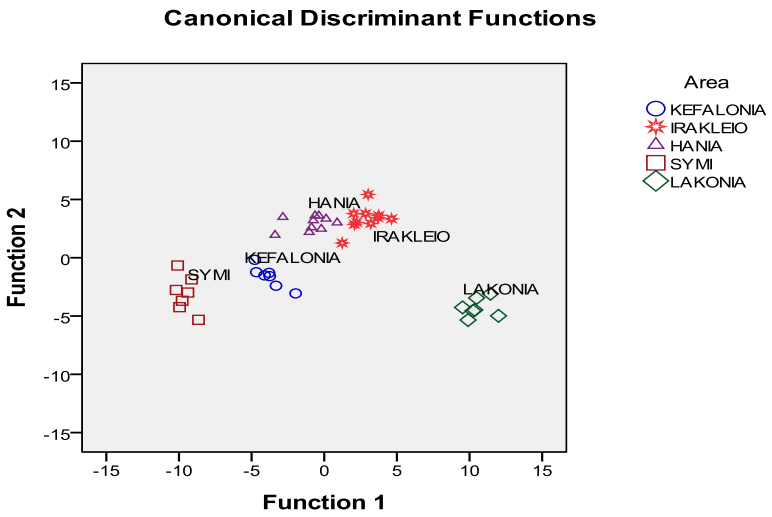
Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν οι φυσικοχημικές παράμετροι που είναι σημαντικές στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα του μελιού από θυμάρι, μεταξύ των πέντε διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των φυσικοχημικών παραμέτρων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace=3,241 (F=12,816, $p=0,001<0,05$) και Wilks' Lambda=0,008 (F=24,136, $p=0,001<0,05$), γεγονός

που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων φυσικοχημικών στοιχείων, στην περιοχή προέλευσης των μελιών από θυμάρι. Όλες οι φυσικοχημικές παράμετροι (Πίνακας 7) βρέθηκαν σημαντικές στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$).

Στη συνέχεια της ανάλυσης, οι 11 σημαντικές φυσικοχημικές παράμετροι, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση των μελιών στις 5 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται τρεις στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,003, X^2=286,949, βε=40 με $p=0,001<0,05$ για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,007, X^2=162,583, βε=27 με $p=0,001<0,05$ για τη δεύτερη και Wilks' Lambda=0,084, X^2=80,557, βε=16 με $p=0,001<0,05$ για την τρίτη αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η συγκεκριμένη διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (144,723, με F=2,432, $p=0,053$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 72,2% της συνολικής διασποράς, η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 18,4% της συνολικής διασποράς και η τρίτη το 7,7%. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλαδή το 98,3% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 9 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται πολύ καθαρά σχεδόν όλες οι περιοχές, με τις περιοχές του Ηρακλείου και των Χανίων όμως να είναι αρκετά κοντά. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει πλήρως την περιοχή της Λακωνίας από τις υπόλοιπες περιοχές, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει πλήρως τις περιοχές της Κεφαλονιάς και της Σύμης, από τις υπόλοιπες περιοχές. Ο Πίνακας 11 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 100% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 92.7% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που όμως είναι εξίσου πολύ ικανοποιητικό, για τη συγκεκριμένη μέθοδο επικύρωσης.



Σχήμα 9. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού θυμαρίσιου μελιού με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Πίνακας 11. Ποσοστά ορθής κατάταξης (classification rate) θυμαρίσιου μελιού με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους

			Predicted Group Membership					
		Περιοχή	Κεφαλονιά	Ηράκλειο	Χανιά	Σύμη	Λακωνία	Δείγματα
Original	Count	Κεφαλονιά	7	0	0	0	0	7
		Ηράκλειο	0	10	0	0	0	10
		Χανιά	0	0	10	0	0	10
		Σύμη	0	0	0	7	0	7
		Λακωνία	0	0	0	0	7	7
	%	Κεφαλονιά	100,0	,0	0	0	0	100,0
		Ηράκλειο	0	100,0	0	,0	0	100,0
		Χανιά	0	,0	100,0	,0	0	100,0
		Σύμη	0	,0	,0	100,0	0	100,0
		Λακωνία	0	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated[a]	Count	Κεφαλονιά	7	0	0	0	0	7
		Ηράκλειο	0	8	2	0	0	10
		Χανιά	0	0	10	0	0	10
		Σύμη	1	0	0	6	0	7
		Λακωνία	0	0	0	0	7	7
	%	Κεφαλονιά	100,0	0	,0	0	,0	100,0
		Ηράκλειο	0	80,0	20,0	0	,0	100,0
		Χανιά	0	,0	100,0	0	0	100,0
		Σύμη	14,3	0	0	85,7	0	100,0
		Λακωνία	0	0	0	0	100,0	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.								
b. 100,0% of original grouped cases correctly classified (Μέθοδος Αντικατάστασης).								
c. 92,7% of cross-validated grouped cases correctly classified (Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης).								

- ✓ Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα θυμαρίσιου μελιού παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό ορθής κατάταξης

Σε μια προσπάθεια να προσδιοριστεί η ποιότητα και η γεωγραφική προέλευση στα Ισπανικά μέλια, οι Sanz et al. (1995) ανέλυσαν 48 δείγματα μελιού από την περιοχή La Rioja της Ισπανίας. Η κατάταξη των μελιών ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση επιτεύχθηκε με την εφαρμογή της πολυπαραμετρικής στατιστικής ανάλυσης στα ακόλουθα φυσικοχημικά δεδομένα: ελεύθερη οξύτητα, pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, τέφρα, υδροξυμεθυλοφουρφουράλη και ενζυμική δραστηριότητα διαστάσης. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα δεδομένα της διατριβής αυτής.

Ακολούθως, οι González Paramás et al. (2000) πραγματοποίησαν μια μελέτη που επέτρεψε την επιτυχή κατάταξη 60 δειγμάτων μελιών (νέκταρος, μελιτώματος, και δασόμελου) που συλλέχθηκαν από 3 περιοχές της Ισπανίας (Σαλαμάνκα, Ζαμόρα, Κασέρες), με συνδυαστική χρήση φυσικοχημικών παραμέτρων (ολική οξύτητα, ανάγοντα σάκχαρα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, τέφρα και περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία) και χημειομετρίας.

Τέλος, οι Terrrab et al., (2004) αξιολόγησαν την ποιότητα και κατάφεραν να διαφοροποιήσουν 25 Ισπανικά θυμαρίσια μέλια από διάφορες άλλες ποικιλίες μελιού όπως, δενδρολίβανο, ιτιά, κτλ., με βάση τις εξής παραμέτρους: pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, τέφρα, υγρασία, ελεύθερη, λακτονική και ολική οξύτητα, καθώς και περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία.

ΙΥΓ3.Στατιστική ανάλυση δεδομένων φυσικοχημικών παραμέτρων για την διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης μελιών ελατής

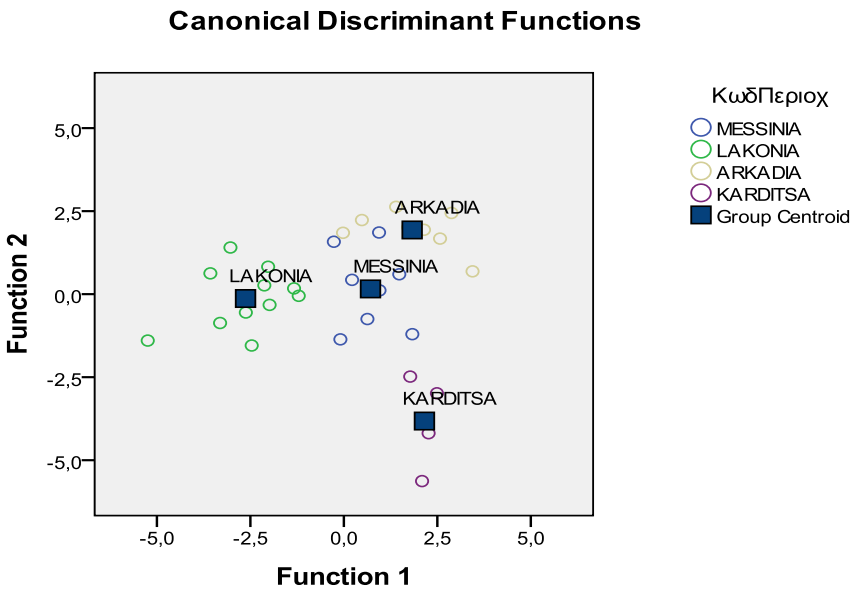
Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν οι φυσικοχημικές παράμετροι που είναι σημαντικές στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα του μελιού ελάτης, μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των φυσικοχημικών παραμέτρων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace (F=2,910, $p=0.001<0.05$) και Wilks' Lambda (F=3.132, $p=0.001<0.05$), γεγονός που καταδεικνύει

ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση στην περιοχή προέλευσης των μελιών ελάτης, των διαφόρων φυσικοχημικών στοιχείων.

Όλα οι φυσικοχημικές παράμετροι (Πίνακας 8), εκτός από τα *a** και την ελεύθερη οξύτητα βρέθηκαν σημαντικές στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0.05$).

Στη συνέχεια της ανάλυσης, οι 9 σημαντικές φυσικοχημικές παράμετροι, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την γεωγραφική προέλευση των μελιών ελάτης, στις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,035, X^2=78,682, βε=27 με $p=0,000<0,05$ για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,198, X^2=38,013, βε=16 με $p=0,002<0,05$, για τη δεύτερη). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 57,3% της συνολικής διασποράς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση, ερμηνεύει το 40,5% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 97,8% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 10 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται πολύ καθαρά οι περιοχές της Καρδίτσας και της Λακωνίας από την Μεσσηνία και την Αρκαδία οι οποίες διαχωρίζονται αλλά είναι αρκετά κοντά. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει πλήρως την περιοχή της Λακωνίας από τις υπόλοιπες, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει πλήρως την Καρδίτσα και την Αρκαδία, από τις υπόλοιπες περιοχές. Ο Πίνακας 12 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 93,5% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό πάρα πολύ ικανοποιητικό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 67,7% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης.



Σχήμα 10. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού μελιού ελάτης με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Πίνακας 12. Ποσοστά ορθής κατάταξης (classification rate) μελιού ελάτης με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Classification Results[b,c]							
		Περιοχή	Predicted Group Membership				Σύνολο
			Μεσσηνία	Λακωνία	Αρκαδία	Καρδίτσα	
Original	Count	Μεσσηνία	6	0	1	0	7
		Λακωνία	0	11	0	0	11
		Αρκαδία	1	0	7	0	9
		Καρδίτσα	0	0	0	4	4
	%	Μεσσηνία	87,5	,0	12,5	,0	100,0
		Λακωνία	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Αρκαδία	12,5	,0	87,5	,0	100,0
		Καρδίτσα	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated[a]	Count	Μεσσηνία	3	1	3	0	7
		Λακωνία	3	7	1	0	11
		Αρκαδία	1	0	8	0	9
		Καρδίτσα	1	0	0	3	4
	%	Μεσσηνία	50,0	12,5	37,5	,0	100,0
		Λακωνία	27,3	63,6	9,1	,0	100,0
		Αρκαδία	12,5	,0	87,5	,0	100,0
		Καρδίτσα	25,0	,0	,0	75,0	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
b. 93,5% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης)							
c. 67,7% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης)							

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης (100%) παρουσιάζουν τα δείγματα της Λακωνίας και της Καρδίτσας, από τις τέσσερις περιοχές, ενώ το 87,5% των μελιών ελάτης τόσο της Μεσσηνίας όσο και της Αρκαδίας κατατάχθηκαν σωστά. Ένα 12,5% των δειγμάτων και των δύο αυτών περιοχών κατατάχθηκαν αντίστροφα.

Τα παρόντα αποτελέσματα βρίσκονται σε καλή συμφωνία με αυτά των Karabagias et al. (2014a), οι οποίοι ανέφεραν ότι οι φυσικοχημικές παράμετροι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη γεωγραφική κατάταξη μελιών πεύκου (μέλι μελιτώματος) από 4 διαφορετικές περιοχές στην Ελλάδα, παρέχοντας ένα ικανοποιητικό ποσοστό κατάταξης κατά 79,5% με τη χρήση της μεθόδου ενδοεπικύρωσης. Πιο πρόσφατα, οι Habib et al. (2014), χαρακτήρισαν 11 δείγματα μελιού από ξηρές περιοχές (8 μονοποικιλιακά και 3 πολυποικιλιακά) και 5 από μη ξηρές περιοχές (3 μονοποικιλιακά και 2 πολυποικιλιακά) χρησιμοποιώντας τις εξής φυσικοχημικές παραμέτρους: pH, υγρασία, ελεύθερη, λακτονική, και ολική οξύτητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενεργότητα νερού, ολικά σάκχαρα, βαθμοί Brix, HMF, και η ένταση χρώματος, ιχνοστοιχεία, ελεύθερα αμινοξέα, ολικά καροτινοειδή. Παρά τα περιορισμένα δείγματα μελιού, οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι υπήρχαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των 16 δειγμάτων μελιού, όσον αφορά τις φυσικοχημικές παραμέτρους που εξετάσθηκαν.

ΙΥΔ. ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΜΕΛΙΟΥ

ΙΥΔ1.Μέλι Πεύκου

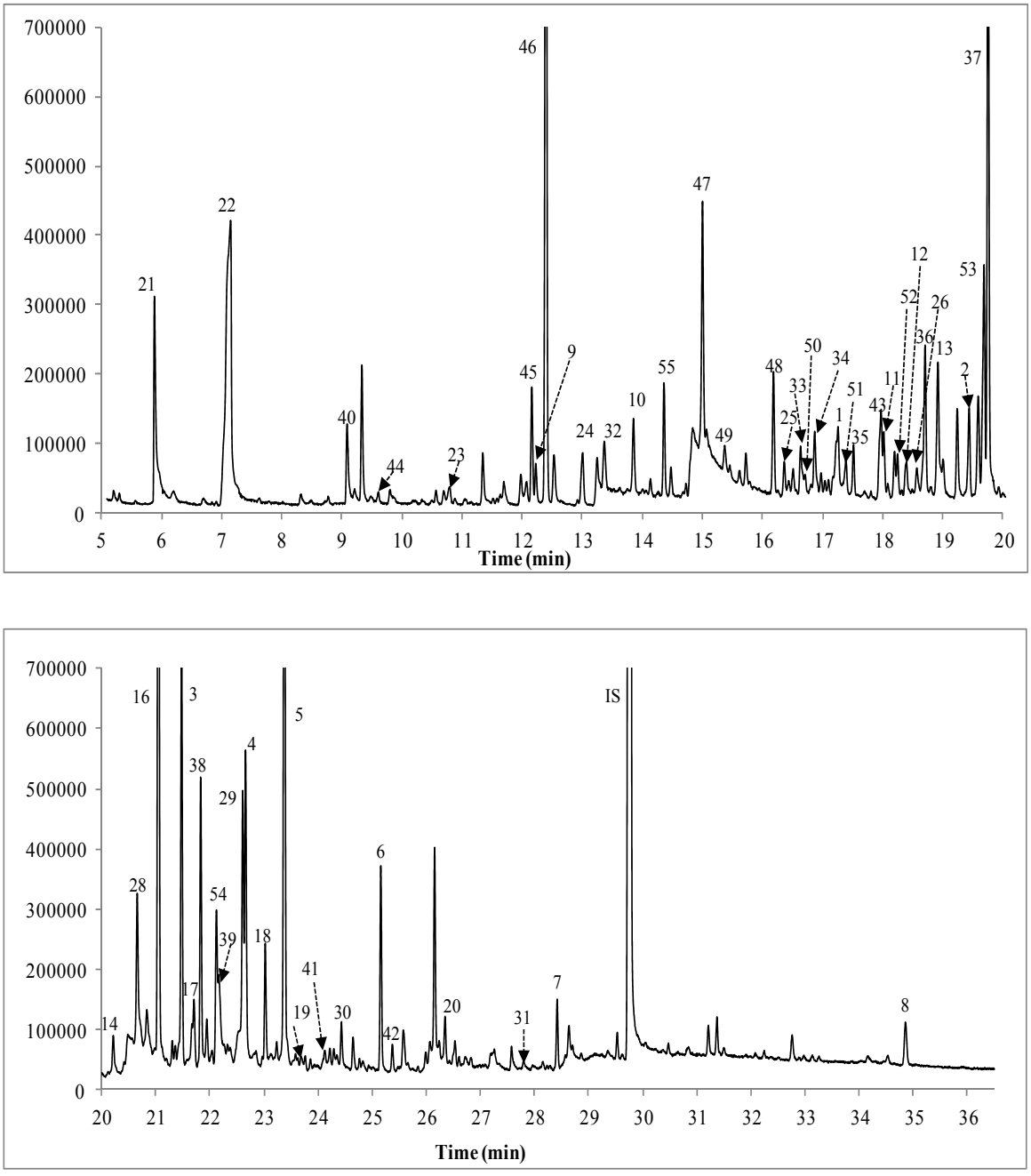
Στον Πίνακα 13 φαίνονται τα πτητικά συστατικά που ταυτοποιήθηκαν και ημι-ποσοτικοποιήθηκαν στα δείγματα του πευκόμελου. Επίσης δίνεται ο χρόνος κατακράτησης (RT), η πειραματική τιμή του δείκτη Kovats (RIα), καθώς και η τιμή του δείκτη Kovats της βάσης δεδομένων μαζών (Nist 2005 MS RIβ values).

Πίνακας 13. Πτητικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν και ημιποσοτικοποιήθηκαν (μg/g) στα δείγματα Ελληνικού πευκόμελου (*Pinus spp.*) και οι σχετικοί δείκτες Kovats RI.

No	Ενώσεις (Σχ. 1a-b, κορυφές 1-57)	RI [α]	RI[β]	min	max
	Εστέρες (Esters)				
1	Αιθυλεστέρας του εξανικού οξέος	994	994	0,000	0,140
2	Αιθυλεστέρας του επτανικού οξέος	1092	1092	0,010	0,043
3	Αιθυλεστέρας του οκτανικού οξέος	1192	1191	0,016	0,630
4	Αιθυλεστέρας του βενζοοξικού οξέος	1252	1253	0,000	0,704
5	Αιθυλεστέρας του εννεανικού οξέος	1290	1290	0,008	2,629
6	Αιθυλεστέρας του δεκανικού οξέος	1389	1389	0,010	0,930
7	Αιθυλεστέρας του δωδεκανικού οξέος	1588	1588	0,000	0,428
8	Αιθυλεστέρας του δεκατριανικού οξέος	1985	-	0,006	0,640
	Αλκοόλες (Alcohols)				
9	2,3 Βουτανοδιόλη	<800	786	0,000	0,016
10	2-φουρανΜεθανόλη	854	853	0,000	0,209
11	2-αιθυλ-Εξανόλη-1	1028	1028	0,000	0,881
12	Βενζομεθανόλη	1045	1042	0,000	0,911
13	Οκτανόλη-1	1069	1068	0,010	0,477
14	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	1129	1131	0,010	2,482
16	Εννεανόλη-1	1170	1170	0,014	2,775
17	(α,α) 4-τριμεθυλ-Βενζομεθανόλη	1202	1189	0,000	0,019
18	Δωδεκανόλη-1	1271	1272	0,000	0,020
19	Καρβακρόλη	1306	1297	0,000	5,399
20	2,6-δι-τεταρτοταγής-βουτυλ Φαινόλη	1459	1443	0,000	0,006
	Οξέα (Acids)				
21	Μυρμηκικό οξύ	<800	580	0,000	0,077
22	Οξικό οξύ	<800	645	0,000	4,078
23	2-μεθυλ-προπανικό οξύ	<800	765	0,000	0,395
24	Πεντανικό οξύ	823	841	0,000	0,012
25	Εξανικό οξύ	956	977	0,000	0,375
26	Επτανικό οξύ	1053	1083	0,000	0,003
28	Οκτανικό οξύ	1151	1177	0,000	0,833
29	Εννεανικό οξύ	1249	1273	0,000	0,683

30	Δεκανικό οξύ	1348	1373	0,000	0,188
31	Δωδεκανικό οξύ	1549	1559	0,000	0,088
	Αλδεΰδες (Aldehydes)				
32	Φουρφουράλη	836	831	0,000	3,203
33	5-μεθυλ-Φουρφουράλη	967	965	0,002	0,357
34	Βενζαλδεΰδη	977	976	0,001	1,119
35	Οκτανάλη	1005	1005	0,011	2,534
36	Βενζοακεταλδεΰδη	1059	1053	0,005	0,802
37	Εννεανάλη	1107	1107	0,104	3,800
38	Δεκανάλη	1209	1209	0,028	4,710
39	5-υδροξυ- μέθυλ-Φουρφουράλη	1226	1228	0,003	0,430
	Κετόνες (Ketones)				
40	1-υδροξυ-2-Προπανόνη	<800	664	0,000	0,037
41	1-(2-αμινοφαινυλ)-Αιθανόνη	1331	1341	0,000	0,004
42	(Ε)-β-Δαμασκενόνη	1401	1383	0,002	0,899
43	β-.Τουτζόνη	1125	1114	0,000	0,050
	Υδρογονάνθρακες (Hydrocarbons)				
44	Επτάνιο	<800	700	0,000	1,279
45	Οκτένιο-1	<800	789	0,003	0,130
46	Οκτάνιο	800	800	0,035	50,115
47	Εννεάνιο	899	900	0,004	6,162
49	2,5-διμεθυλ-2,4-Εξαδιένιο	914	-	0,000	0,007
50	5-μεθυλ-4-Εννεένιο	981	982	0,002	0,220
51	Δεκάνιο	999	1000	0,000	0,045
53	1-μεθυλ-l,4-(1-μέθυλαιθενυλ-βενζόλιο)	1103	1091	0,000	0,373
54	Ναφθαλένιο	1224	1220	0,000	0,001
	Τερπένια (Terpenes)				
48	α-Πινένιο	948	949	0,002	3,390
52	β-Πινένιο	1038	1038	0,000	0,003
	Άλλες ενώσεις (Other compounds)				
55	μεθοξυ-φαινυλ-Οξίμη	874	875	0,002	0,268

α:πειραματικές τιμές RI. β: τιμές RI βάσης δεδομένων μαζών Nist 2005 MS.
ελάχιστη (min), μέγιστη (max) εκφρασμένα ως μg/g



Σχήμα 11. Τυπικό χρωματογράφημα δείγματος πευκόμελου (αρ.3)από την Χαλκιδική IS: Εσωτερικό πρότυπο (Benzophenone/Βενζοφαινόνη).

Πενήντα πέντε διαφορετικές πτητικές ενώσεις ταυτοποιήθηκαν και έγινε και ημι-ποσοτικός προσδιορισμός. Οι οργανικές αυτές ενώσεις ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες όπως: εστέρες, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα, αλδεΰδες, κετόνες, υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις (Πίνακας 13). Ένα τυπικό χρωματογράφημα που αντιστοιχεί σε ένα δείγμα πευκόμελου από Χαλκιδική δείχνεται στο Σχήμα 11. Πολλές από αυτές τις ενώσεις έχουν

προηγουμένως ταυτοποιηθεί σε Ελληνικά και Τούρκικα μέλια πεύκου (Tananaki et al.,2007) καθώς και σε άλλα μονοποικιλιακά μέλια διαφορετικών περιοχών (Radovic et al., 2001b; Senyuva et al., 2009).

Σε γενικές γραμμές, γραμμικές και διακλαδισμένες αλδεΰδες, κετόνες, διακλαδισμένοι, μικρής και μεσαίας ανθρακικής αλυσίδας εστέρες, αλκοόλες και αλκάνια μέσης αλυσίδας, καθώς και αλκένια βρέθηκαν στα περισσότερα δείγματα μελιών πεύκου που αναλύθηκαν. Τα ποσά των ολικών πτητικών ακολουθούν τη σειρά Χαλκιδική> Εύβοια> Θάσος> Σάμος και κυμάνθηκαν από 0,02 έως 57,06 μg /g για τα δείγματα μελιού από τη Χαλκιδική, 0,16-8,02 μg/g για τα δείγματα από την Εύβοια, 0,41-8,80 μg/g για τα δείγματα της Θάσου και 0,32-1,09 μg/g για τα δείγματα από τη Σάμο. Η συμβολή των παραπάνω κατηγοριών πτητικών ενώσεων στα ολικά πτητικά συστατικά που προσδιορίστηκαν ήταν: υδρογονάνθρακες > καρβοξυλικά οξέα > καρβονυλικές ενώσεις > αλκοόλες > εστέρες > άλλες ενώσεις για τα δείγματα μελιού Χαλκιδική. Η αντίστοιχη σειρά ήταν: υδρογονάνθρακες > εστέρες > αλκοόλες > καρβονυλικές ενώσεις> καρβοξυλικά οξέα > άλλες ενώσεις για τα δείγματα από την Εύβοια, καρβονυλικές ενώσεις > εστέρες > καρβοξυλικά οξέα > υδρογονάνθρακες > αλκοόλες > άλλες ενώσεις για τα δείγματα της Θάσου και εστέρες > αλκοόλες > καρβοξυλικά οξέα > καρβονυλικές ενώσεις > άλλες ενώσεις > υδρογονάνθρακες για τα δείγματα της Σάμου. Αυτό που είναι ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι σημαντικές διαφορές σε πτητικές ενώσεις καταγράφηκαν μεταξύ των δειγμάτων μελιού της ίδιας βοτανικής προέλευσης, αλλά διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης (Karabagias et al.,2014a).

Οι εστέρες που προσδιορίστηκαν περιλαμβάνουν αιθυλικά παράγωγα του εξανικού, επτανικού, οκτανικού, εννεανικού δεκανικού, δωδεκανικού οξέος καθώς και παράγωγα του βενζοϊκού οξέος. Οι περισσότεροι από αυτούς τους εστέρες δεν έχουν αναφερθεί προηγουμένως σε μέλια πεύκου που αναλύθηκαν (Alissandrakis et al.,2007; Castro-Vázquez et al.,2009; Radovic et al.,2001b; Soria et al.,2008;Senyuva et al.,2009). Αναφέρονται για πρώτη φορά στη διατριβή αυτή, και μπορεί να προέρχονται από ρητινώδη συστατικά (resins) του πεύκου (Εικόνα 2). Από τις αλκοόλες που ταυτοποιήθηκαν η καρβακρόλη έχει βρεθεί να είναι το κύριο συστατικό της ρίγανης (Milos et al.,2000). Άλλες αλκοόλες όπως 2-αιθυλ-1-εξανόλη, 1-οκτανόλη και 1 εννεανόλη έχουν προηγουμένως αναφερθεί σε τουρκικά και ελληνικά μέλια πεύκου

(Tananki et al.,2007). Το ίδιο ισχύει και για φουρφουράλη, 5-μεθυλ-φουρφουράλη, βενζαλδεΰδη, οκτανάλη, βενζοακεταλδεΰδη, εννεανάλη και δεκανάλη.

Η φουρφουράλη, είναι προϊόν μη ενζυμικής αμαύρωσης και χαρακτηριστική ένωση που σχετίζεται με την πιθανή απώλεια της φρεσκάδας λόγω της παρατεταμένης αποθήκευσης (Soria et al.,2008). Η βενζαλδεΰδη και βενζοακεταλδεΰδη, έχουν ευχάριστη οσμή «μελιού», όπως έχει ήδη αναφερθεί σε πολλά μέλια που αναλύθηκαν διεθνώς (Blank et al.,1989). Η βενζοακεταλδεΰδη είναι μια πτητική ένωση έντονης οσμής (OAV) με κατώφλι οσμής τα 4 ppb.

Από τους υδρογονάνθρακες που προσδιορίστηκαν, το επτάνιο, οκτένιο-1, οκτάνιο, α-πινένιο, εννεάνιο, δεκάνιο, και το β-πινένιο έχουν βρεθεί επίσης σε Ελληνικά και Τουρκικά πευκόμελα, καθώς και σε άλλες αμιγείς ποικιλίες μελιού (Tananaki et al.,2007; Soria et al., 2008).

Εικόνα 2. Ρητινώδη συστατικά πεύκου (Πηγή, http://en.wikipedia.org/wiki/Resin).

ΙΥΔ2.Θυμαρίσιο Μέλι

Στον Πίνακα 14 φαίνονται τα πτητικά συστατικά Ελληνικού θυμαρίσιου μελιού που ταυτοποιήθηκαν και ημιποσοτικοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Στο σχήμα 12 δίνεται τυπικό χρωματογράφημα θυμαρίσιου μελιού από τα Χανιά, Κρήτης.

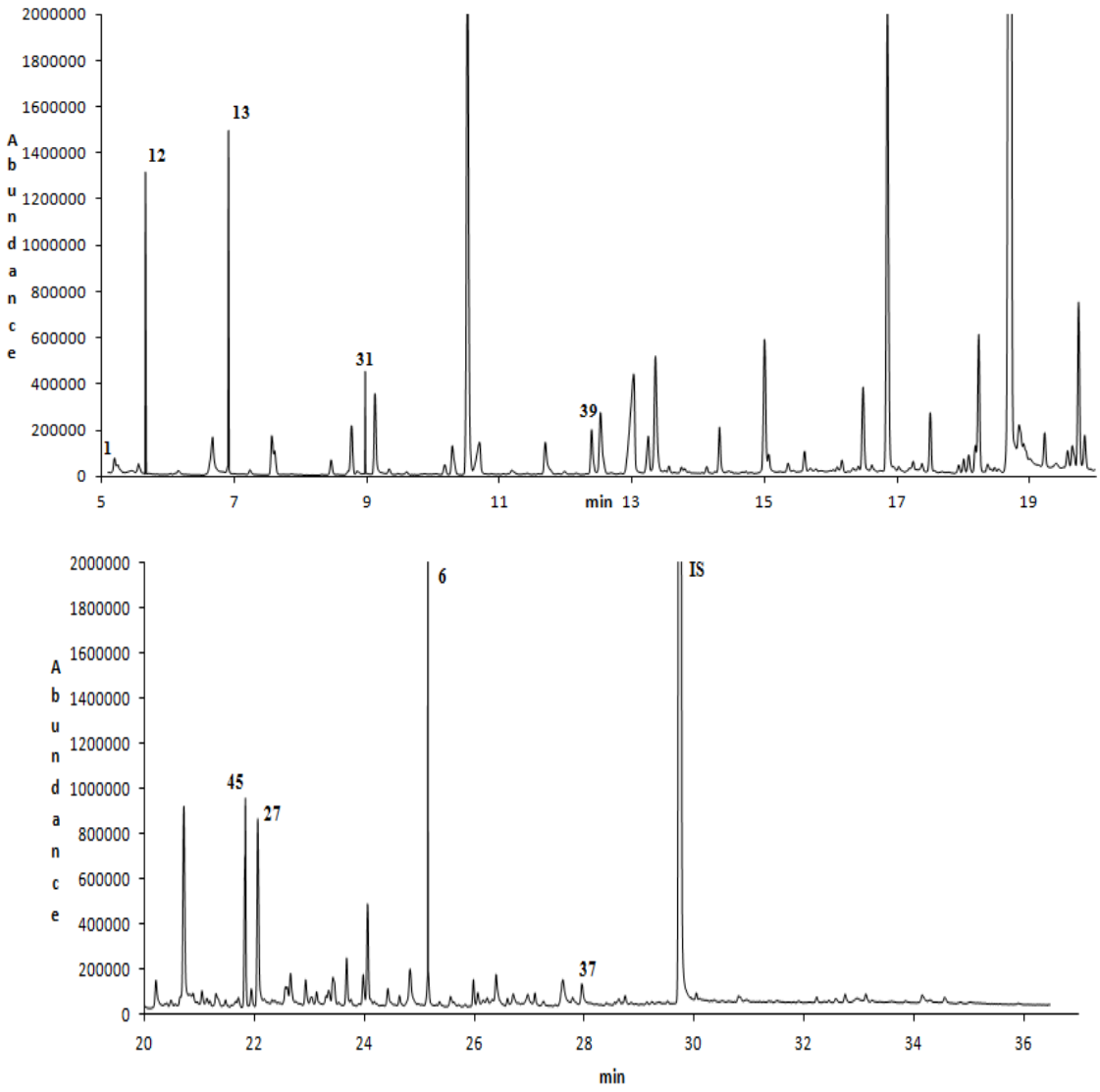
Πίνακας 14. Πτητικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν και ημιποσοτικοποιήθηκαν (μg/g) στα θυμαρίσια δείγματα *(Thymus capitatus* (L.) μελιού και οι σχετικοί δείκτες Kovats*

No	Πτητικές ενώσεις	RI [α]	min[β]	max[β]
	Εστέρες			
1	Αιθυλεστέρας του μυρμηκικού οξέος	<800	0.0009	0.0063
2	Αιθυλεστέρας του εξανικού οξέος	996	0.0000	0.2260
3	Αιθυλεστέρας του επτανικού οξέος	1097	0.0000	0.1530
4	Αιθυλεστέρας του οκτανικού οξέος	1193	0.0000	1.3790
5	Αιθυλεστέρας του εννεανικού οξέος	1298	0.0063	8.1700
6	Αιθυλεστέρας του δεκανικού οξέος	1389	0.0095	1.2820
7	Αιθυλεστέρας του ενδεκανικού οξέος	1481	0.0030	0.2590
8	Αιθυλεστέρας του δωδεκανικού οξέος	1595	0.0022	1.0000
9	Αιθυλεστέρας του δεκατετρανικού οξέος	1795	0.0080	0.1950
	Αλκοόλες			
10	2-αιθυλ-Εξανόλη-1	1027	0.0070	0.0710
11	Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	1129	0.0051	5.1720
	Οξέα			
12	Μυρμηκικό οξύ	<800	0.0090	0.0920
13	Οξικό οξύ	<800	0.0047	0.1400
14	2-μεθυλ-Προπανικό οξύ	<800	0.0090	1.9500
15	Πεντανικό οξύ	823	0.0093	3.3550
16	Δωδεκανικό οξύ	1536	0.0040	0.0132
17	Δεκατετρανικό οξύ	1748	0.0030	0.0082
18	Δεκαεξανικό οξύ	1950	0.0071	0.0173
	Αλδεύδες			
19	3-μεθυλ Βουτανάλη	<800	0.0090	0.2080
20	Φουρφουράλη	836	0.0010	2.7570

21	dl-Γλυκεραλδεΰδη	913	0.0000	0.1120
22	5-μεθυλ-Φουρφουράλη	965	0.0000	0.2360
23	Βενζαλδεΰδη	977	0.0200	11.2130
24	Οκτανάλη	1005	0.0030	0.4700
25	Βενζοακεταλδεΰδη	1059	0.0040	82.6150
26	Εννεανάλη	1107	0.0050	2.4280
27	Δεκανάλη	1209	0.0020	1.2430
28	2-φαινυλ-Βουτένάλη-2	1288	0.0069	0.0620
29	Ενδεκανάλη	1296	0.0038	0.0690
30	5-μεθυλ-2-φαινυλ-2-Εξενάλη	1475	0.0033	1.4670
	Κετόνες			
31	1-υδροξυ-Προπανόνη 2	694	0.0053	0.0490
32	1-(2-φουρανυλ)-Αιθανόνη	914	0.0010	0.1490
33	4-κετο-Ισοφορόνη	1147	0.0036	11.8830
34	Ισοφορόνη	1169	0.0050	1.4710
35	(Ε)-β-Δαμασκενόνη	1384	0.0014	2.8560
36	Γερανυλ Αιθανόνη	1452	0.0038	0.0670
37	4.7.7-τριμεθυλ-δικυκλο[3.3.0]-Οκταν-2-όνη	1659	0.0083	0.0205
	Υδρογονάνθρακες			
38	Οκτένιο	792	0.0038	0.1740
39	Οκτάνιο	800	0.0050	0.5580
40	Εννεένιο	889	0.0000	0.1570
41	(Z)-5-μεθυλ-4-Εννεένιο	981	0.0030	0.3620
42	παρα-Κουμόλιο	1038	0.0050	0.5970
43	Ενδεκάνιο	1100	0.0065	1.0360
	Τερπένια			
44	α-Πινένιο	948	0.0036	0.0231
	Άλλες ενώσεις			
45	Τερπινεν-4-όλη	1202	0.0020	0.2870
46	Καρβακρόλη	1304	0.0050	0.0710
47	παρα-Θυμόλη	1306	0.0120	2.9530

* $^{\alpha}$: πειραματικές τιμές RI

$^{\beta}$: ελάχιστη (min), μέγιστη (max), εκφρασμένα ως μg/g



Σχήμα 12. Τυπικό χρωματογράφημα θυμαρίσιου μελιού από τα Χανιά, Κρήτη. Με νούμερα εμφανίζονται οι ενώσεις δείκτες της γεωγραφικής προέλευσης ($p<0,05$), όπως αυτές φαίνονται στον πίνακα 14. Αιθυλεστέρας του δεκανικού οξέος, 12: Μυρμηκικό οξύ, 13: Οξικό οξύ, 27: Δεκανάλη, 31: 1-υδροξυ-Προπανόνη-2, 37: 4,7,7-τριμεθυλ-δικυκλο[3,3,0]-Οκταν-2-όνη, 9: Οκτάνιο, 45: Τερπινεν-4-όλη. IS: Εσωτερικό πρότυπο (Βενζοφαινόνη).

Στην παρούσα διατριβή ταυτοποιήθηκαν και ημι-ποσοτικοποιήθηκαν σαράντα επτά διαφορετικές πτητικές ενώσεις, που ανήκουν στις εξής κατηγορίες οργανικών ενώσεων: εστέρες, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα, αλδεΰδες, κετόνες, υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις (Πίνακας 14).

Πολλές από αυτές τις ενώσεις έχουν προηγουμένως αναφερθεί στα ελληνικά (Alissandrakis et al., 2007a:Alissandrakis et al.,2009) και στα Ισπανικά θυμαρίσια μέλια (Soria et al, 2004: Castro-Vázquez et al., 2009), καθώς και σε άλλες αμιγείς ποικιλίες μελιών (Radovic et al., 2001b; Senyuva et al., 2009).

Σε γενικές γραμμές, γραμμικές και διακλαδισμένες αλδεΰδες, κετόνες, μικρής και μεσαίας ανθρακικής αλυσίδας εστέρες και αλκοόλες, και μικρής και μεσαίας ανθρακικής αλυσίδας αλκάνια και αλκένια, βρέθηκαν στα περισσότερα δείγματα θυμαρίσιου μελιού που αναλύθηκαν. Τα ποσά των ολικών πτητικών ακλούθησαν τη σειρά: Σύμη >> Λακωνία> Ηράκλειο> Χάνια> Κεφαλονιά και κυμάνθηκαν από 0.452 έως 141.633 μg/g για τα δείγματα μελιού από τη Σύμη, 0.676 – 15.574 μg/g για τα δείγματα από τη Λακωνία, 0.424–4.475 μg/g για τα δείγματα από το Ηράκλειο, 0.506 –2.405 μg/g για τα δείγματα από τα Χανιά και 0.145-2.030 μg/g για τα δείγματα από την Κεφαλονιά (Karabagias et al.,2014b).

Αυτό που είναι ενδιαφέρον, είναι το γεγονός ότι σημαντικές διαφορές (ποιοτικές και ημι-ποσοτικές) σε πτητικές ενώσεις καταγράφηκαν μεταξύ των δειγμάτων μελιού της ίδιας βοτανικής προέλευσης, αλλά διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης.

Για παράδειγμα, ο αριθμός των πτητικών ενώσεων των δειγμάτων Σύμης υπερέβησαν εκείνα όλων των άλλων γεωγραφικών περιοχών. Αυτό μπορεί ίσως να σχετίζεται με μικροκλιματικές συνθήκες σε συγκεκριμένες περιοχές της Σύμης, όπου τοποθετήθηκαν οι κυψέλες από τους μελισσοκόμους (Karabagias et al.,2014b).

Οι εστέρες που ταυτοποιήθηκαν περιλάμβαναν κυρίως τα αιθυλικά παράγωγα του μυρμηκικού, εξανικού, επτανικού, οκτανικού, εννεανικού δεκανικού, ενδεκανικού, δωδεκανικού, και δεκατετρανικού οξέος, ενώ οι Alissandrakis et al. (2007a) ταυτοποίησαν και ημιποσοτικοποίησαν κυρίως μεθυλο-παράγωγα του οκτανικού, εννεανικού, βενζοοξικού, δεκανικού και δωδεκανικού οξέος.

Τα αιθυλικά παράγωγα των εστέρων που ταυτοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή δεν έχουν αναφερθεί προηγουμένως, σε θυμαρίσιο μέλι από άλλες περιοχές (Soria et al., 2004; Odeh et al., 2007; Soria et al., 2008; Castro-Vázquez et al., 2009). Αναφέρονται στη παρούσα διατριβή για πρώτη φορά.

Οι αιθυλεστέρες του μυρμηκικού και δεκανικού οξέος που βρέθηκαν στα δείγματα θυμαρίσιου μελιού που εξετάστηκαν, θεωρούνται, ως ενώσεις δείκτες ($p<0,05$) της γεωγραφικής προέλευσης του Ελληνικού θυμαρίσιου μελιού, με τη βοήθεια της Χημειομετρίας. Ο αιθυλεστέρας του μυρμηκικού οξέος κυμάνθηκε από 0,0009 μg/g (δείγμα αρ. 3 από την Κεφαλονιά) έως 0,0063 μg/g (δείγμα αριθ.26 από τα Χανιά). Επιπλέον, αιθυλεστέρας του δεκανικού οξέος κυμάνθηκε από 0,0070 μg/g (δείγμα αρ.12 από Ηράκλειο) έως 1,2820 μg/g (δείγμα αρ. 42 από τη Λακωνία). Από τις αλκοόλες που προσδιορίστηκαν, η φαινυλαιθυλική αλκοόλη (phenyl ethyl alcohol) ταυτοποιήθηκε (ποιοτικά και ημι-ποσοτικά) και προηγουμένως στα Ελληνικά θυμαρίσια μέλια από τους Alissandrakis et al. (2007a). Η φαινυλ-αιθυλική αλκοόλη κυμάνθηκε από 0,0051 (δείγμα αρ.25 από τα Χανιά) έως 5,1720 μg/g (δείγμα αρ. 33 από τη Σύμη) (Karabagias et al.,2014b).

Τα καρβοξυλικά οξέα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 14, ταυτοποιήθηκαν στα δείγματα μελιού που εξετάστηκαν, σε ποικίλες συγκεντρώσεις. Πολλά από τα οξέα αυτά (οξικό, πεντανικό, δεκανικό, δωδεκανικό, δεκατετρανικού, εξαδεκανικό) έχουν προηγουμένως αναφερθεί στα Ισπανικά θυμαρίσια μέλια (Castro-Vázquez et al., 2009), ενώ το 2-μεθυλ-προπανικό, οκτανικό, εννεανικό, δεκανικό, δεκατετρανικό και δεκαεξανικό οξύ έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες από τους Alissandrakis et al. (2009) για τα Ελληνικά θυμαρίσια μέλια. Αυτό που είναι ενδιαφέρον, είναι ότι στην παραπάνω αναφερθείσα μελέτη, κανένα καρβοξυλικό οξύ δεν συνείσφερε στη διαφοροποίηση της γεωγραφικής ή βοτανικής προέλευσης.

Στην παρούσα διατριβή, το μυρμηκικό και οξικό οξύ θεωρήθηκαν δείκτες της γεωγραφικής προέλευσης ($p<0,05$), με τη βοήθεια της χημειομετρίας. Οι αντίστοιχες τιμές των δύο αυτών οξέων ήταν: 0,009 (δείγμα αρ.40 από τη Λακωνία) έως 0,092 μg /g (δείγμα αρ.11 από το Ηράκλειο) και 0.0047 (δείγμα αρ.9 από το Ηράκλειο) έως 0,140 (δείγμα αρ. 15 από το Ηράκλειο).

Οι αλδεΰδες, που ταυτοποιήθηκαν στη παρούσα διατριβή όπως φουρφουράλη, βενζαλδεϋδη, οκτανάλη, βενζοακεταλδεΰδη, εννεανάλη, δεκανάλη, 2-φαινυλβουτενάλη-2, 5-μεθυλ-2-φαινυλ-εξανάλη-2, βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία, με τις αλδεΰδες που ταυτοποιήθηκαν επίσης σε Ελληνικά δείγματα θυμαρίσιου μελιού από τους Alissandrakis et al. (2007a), καθώς και σε Ισπανικά θυμαρίσια μέλια από τους Castro-Vázquez et al. (2009). Η φουρφουράλη είναι το προϊόν της μη ενζυμικής αμαύρωσης (Soria et al., 2008) και είναι ενδεικτική της πιθανής απώλειας της φρεσκάδας λόγω της παρατεταμένης αποθήκευσης.

Στην παρούσα μελέτη η βενζαλδεΰδη κυμάνθηκε από 0,0354 (δείγμα αρ.28 από τα Χανιά) έως 11,213 μg/g (δείγμα αρ. 33 από τη Σύμη). Η βενζοακεταλδεΰδη κυμάνθηκε από 0,030 (δείγμα αρ. 2 από την Κεφαλονιά) έως 82,615 μg/g (δείγμα αρ. 33 από τη Σύμη). Οι Aliferis et al. (2010) ανέφεραν τις ενώσεις βενζοακεταλδεΰδη, 1-φαίνυλ-2,3 βουτανιοδιόνη, 3-υδροξυ-4-φαίνυλ-βουτανόνη-2 να είναι σημαντικές ($p<0,05$) για την ορθή κατάταξη 20 δειγμάτων θυμαρίσιου μελιού από Λέρο, Κάλυμνο, Κω, και Κρήτη, μεταξύ 77 συνολικά δειγμάτων που περιλάμβαναν και τις εξής ποικιλίες: εσπεριδοειδών, ελάτης, βαμβακιού, και ερείκης. Η φουρφουράλη είναι συνήθως δείκτης της θερμικής επεξεργασίας και αποθήκευσης, ενώ η βενζαλδεΰδη έχει επίσης αναφερθεί στα περισσότερα μέλια της Ευρώπης και Αυστραλίας, από ένα ευρύ φάσμα διαφορετικής βοτανικής προέλευσης μελιών (Castro-Vázquez, et al., 2007).

Αντίστοιχες τιμές σε (μg/g) για τις 2-φαινυλ-βουτενάλη-2, 5-μέθυλ-2-φαινυλ-εξενάλη-2 και εννεανάλη ήταν: 0,0069 (δείγμα αρ. 32 από τη Σύμη) έως 0,062 (δείγμα αρ.18 από Ηράκλειο), 0,0033 (δείγμα αρ..23 από τα Χανιά) έως 1,467 (δείγμα αριθ. 33 από τη Σύμη) και 0,005 (δείγμα αρ. 31. από τη Σύμη) έως 2,428 (δείγμα αρ.41 από τη Λακωνία).

Η δεκανάλη, στη παρούσα διατριβή, θεωρήθηκε ως μία ένωση δείκτης της γεωγραφικής προέλευσης, σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 0,002 μg/g (δείγματα αρ. 30, 31 από τη Σύμη) έως 1,243 μg/g (δείγμα αρ. 42 από Λακωνία). Ενώσεις όπως η ισοφορόνη (isophorone), (Ε)-β-δαμασκενόνη ((Ε)-β-damascenone), γερανυλ-αιθανόνη (geranyl acetone) και 4-κετο-ισοφορόνη (4-ketoisophorone) έχουν προηγουμένως αναφερθεί στα Ελληνικά μέλια από θυμάρι Alissandrakis et al. (2007a, 2009) σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.

Οι αντίστοιχες τιμές στη παρούσα μελέτη (μg/g) για τις ενώσεις αυτές ήταν: 0,005 (δείγμα αρ..16 από Ηράκλειο) με 1,471 (δείγμα αρ. 42 από τη Λακωνία), 0,0014 (δείγμα αρ. 39 από τη Λακωνία) έως 2,856 (δείγμα αρ. 33 από τη Σύμη), 0,0038 (δείγμα αρ..25 από τα Χανιά) έως 0,067 (δείγμα αρ. 23 από τα Χανιά) και 0,0036 (δείγμα αρ. 2 από την Κεφαλονιά) έως 11,883 (δείγμα αριθ. 33 από τη Σύμη). Επιπροσθέτως, στην παρούσα διατριβή ταυτοποιήθηκαν οι ενώσεις 1-υδροξυ-προπανόνη-2, 4,7,7-τριμέθυλ-δικυκλο [3.3.0]-οκταν-2-όνη (ενώσεις δείκτες όπως ορίστηκαν από MANOVA, $p < 0,05$), καθώς και η 1-(2-φουρανυλ)-αιθανόνη σε περιεκτικότητα που κυμάνθηκε από: 0,0072 (δείγμα αρ.19 από τα Χανιά) έως 0,049 μg/g (δείγμα αρ.12 από Ηράκλειο) για την 1-υδροξυ-προπανόνη-2, 0,0083 (δείγμα αρ. 21 από τα Χανιά) έως 0,021 μg/g (δείγμα αρ..24 από τα Χανιά) για 4,7,7-τριμεθυλοδικυκλο [3.3.0]-οκταν-2-όνη και 0,001 (δείγματα αρ.30, 31 από τη Σύμη) έως 0,149 (δείγμα αριθ. 33 από τη Σύμη), αντίστοιχα. Η 1-υδροξυ-προπανόνη-2 και 4,7,7-τριμέθυλ-δίκυκλο [3.3.0]-οκταν-2-όνη δεν έχουν αναφερθεί ποτέ σε Ελληνικά θυμαρίσια μέλια (Alissandrakis et al. 2007a, 2009).

Από τους υδρογονανθράκες που ταυτοποιήθηκαν, το οκτάνιο, πάρα-κουμόλιο, δεκάνιο και ενδεκάνιο έχουν επίσης βρεθεί σε Ελληνικά θυμαρίσια μέλια (Alissandrakis et al. 2007, 2009), ενώ το α-πινένιο και δεκάνιο, έχουν βρεθεί σε Ισπανικά δείγματα θυμαρίσιο μελιού (Soria et al., 2008). Το οκτάνιο (octane) σύμφωνα με τη στατιστική ανάλυση MANOVA, θεωρήθηκε ως ένωση δείκτης της γεωγραφικής προέλευσης του Ελληνικού θυμαρίσιου μελιού, και κυμάνθηκε από 0,007 (δείγμα αρ.30 από τη Σύμη) έως 2,438 μg/g (δείγμα αρ. 41 από τη Λακωνία). Ακολούθως, οι ενώσεις όπως τερπινέν-4-όλη (terpinen-4-ol) (ένωση δείκτη όπως ορίστηκε από MANOVA) και η καρβακρόλη έχουν επίσης αναφερθεί στο παρελθόν στην ελληνική βιβλιογραφία ως πτητικά συστατικά του θυμαρίσιου μελιού (Alissandrakis et al., 2007a). Η ένωση τερπινεν-4-όλη, κυμάνθηκε από 0,0043 (δείγμα αρ.38 από Λακωνία) έως 0,287 μg/g (δείγμα αρ. 33 από Σύμη), ενώ η καρβακρόλη κυμάνθηκε από 0,005 (δείγμα αρ. 37 από Λακωνία) έως 0,0164 μg/g (δείγμα αρ.24 από τα Χανιά). Τέλος, η ένωση παρα-θυμόλη (p-thymol), ένα ισομερές της θυμόλης, ταυτοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, παρουσιάζοντας μέγιστη τιμή τα 2,95 μg g (για το θυμαρίσιο μέλι του δείγματος αριθ. 33 από τη Σύμη) και ελάχιστη τιμή τα 0,012 μg/g (για το δείγμα θυμαρίσιου μελιού αρ.12 από το Ηράκλειο) (Karabagias et al.,2014b).

ΙΥΔ3. Μέλι ελάτης

Στον Πίνακα 15 φαίνονται τα πτητικά συστατικά Ελληνικού μελιού ελάτης (*Abies cephalonica*) που ταυτοποιήθηκαν και ημιποσοτικοποιήθηκαν.

Πίνακας 15. Πτητικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν και ημιποσοτικοποιήθηκαν (μg/g) στα δείγματα μελιού ελάτης και οι σχετικοί δείκτες Kovats RI

No	Πτητικές ενώσεις	RI [α]	min[β]	max[β]
	Εστέρες			
1	Αιθυλεστέρας του οξικού οξέος	<800	0.040	0.227
2	Αιθυλεστέρας του εξανικού οξέος	996	0.214	1.030
3	Αιθυλεστέρας του επτανικού οξέος	1097	0.057	1.030
4	Αιθυλεστέρας του οκτανικού οξέος	1193	0.106	2.241
5	Αιθυλεστέρας του 2-υδροξυ βενζοϊκού οξέος	1216	0.007	1.341
6	Αιθυλεστέρας του βενζοϊκού οξέος	-	0.141	0.194
7	Αιθυλεστέρας του εννεανικού οξέος	1298	0.811	4.278
8	Αιθυλεστέρας του δεκανικού οξέος	1389	0.335	2.656
9	Αιθυλεστέρας του ενδεκανικού οξέος	1481	0.045	0.073
10	Αιθυλεστέρας του δωδεκανικού οξέος	1595	0.174	1.031
11	Αιθυλεστέρας του δεκατριανικού οξέος	1678	0.031	1.048
12	Αιθυλεστέρας του δεκατετρανικού οξέος	1795	0.382	1.704
	Αλκοόλες			
13	2-αιθυλ-Εξανόλη-1	1027	0.205	0.950
14	Οκτανόλη -1	1075	0.141	0.840
15	Εννεανόλη -1	1160	0.011	3.149
16	Δεκανόλη- 1	1268	0.115	0.960
	Οξέα			
17	Οξικό οξύ	<800	0.021	0.900
	Αλδεΰδες			
18	2-μεθυλ-Βουτενάλη-2	<800	0.134	0.263
19	Φουρφουράλη	836	0.090	1.156
20	Βενζαλδεΰδη	977	0.038	0.787
21	Οκτανάλη	1005	0.080	1.010
22	Βενζοακεταλδεΰδη	1059	0.048	1.341

23	Εννεανάλη	1107	0.620	13.664
24	Δεκανάλη	1209	0.450	5.502
25	Δεκατετρανάλη	1610	0.100	0.252
	Κετόνες			
26	Επτανόνη-2	889	0.027	0.074
27	1-(2-φουρανυλ)-Αιθανόνη	914	0.026	0.950
28	6-μεθυλ-5-Επτεν-2-όνη	985	0.040	0.101
29	2-υδροξυ-Ισοφορόνη	1167	0.110	0.617
30	Ισοφορόνη	1169	0.050	9.082
31	(Ε)-β-Δαμασκενόνη	1384	0.054	0.084
32	Γερανυλ Αιθανόνη	1452	0.039	0.084
	Υδρογονάνθρακες			
33	Επτάνιο	<800	0.032	0.199
34	Οκτένιο 1	<800	0.030	0.960
35	Οκτάνιο	800	0.316	5.055
36	Εννεάνιο	889	0.202	1.155
37	(Z)-5-μεθυλ-4-Εννεένιο	981	0.056	0.965
38	παρα-Κουμόλιο	1038	0.007	0.200
39	Δεκατριάνιο	1312	0.029	0.986
40	Δεκατετράνιο	1400	0.025	0.689
41	Δεκαπεντάνιο	1500	0.032	0.197
42	Δεκαεπτάνιο	1700	0.050	0.088
43	**Τερπένια**			
44	α- Πινένιο	948	0.028	1.000
45	(L) -Βορνεόλη	1165	0.042	0.345
	Άλλες ενώσεις			
46	2,5-διμεθυλ-Φουράνιο	<800	0.036	1.079
47	3,4,5-τριμεθυλ-Φαινόλη	1240	0.067	0.990

* $^{\alpha}$: πειραματικές τιμές RI

$^{\beta}$: ελάχιστη (min),μέγιστη (max) εκφρασμένα ως μg/g

Σαράντα έξι διαφορετικές πτητικές ενώσεις ταυτοποιήθηκαν και ημιποσοτικοποιήθηκαν. Οι οργανικές αυτές ενώσεις ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες όπως: εστέρες, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα, αλδεΰδες, κετόνες, υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις (Πίνακας 15). Ένα τυπικό χρωματογράφημα που αντιστοιχεί σε ένα δείγμα μελιού ελάτης από Αρκαδία δίνεται στο Σχήμα 13. Πολλές από αυτές τις ενώσεις έχουν προηγουμένως ταυτοποιηθεί σε Ελληνικά και Τούρκικα μέλια πεύκου (Tananaki et al.,2007; Senyuva et al.,2009) καθώς και σε άλλα μέλια ελάτης (*Abies spp.)* από την Κροατία (Luŝić et al.,2007).

Σε γενικές γραμμές, γραμμικές και διακλαδισμένες αλδεΰδες, κετόνες, διακλαδισμένους, μικρής και μεσαίας ανθρακικής αλυσίδας εστέρες, αλκοόλες και αλκάνια μέσης αλυσίδας, καθώς και αλκένια βρέθηκαν στα περισσότερα δείγματα μελιών ελάτης που αναλύθηκαν. Η συμβολή των παραπάνω κατηγοριών πτητικών ενώσεων στα ολικά πτητικά συστατικά που προσδιορίστηκαν από τις 4 γεωγραφικές περιοχές, ήταν: καρβονυλικές ενώσεις > εστέρες > υδρογονάνθρακες > αλκοόλες > άλλες ενώσεις > καρβοξυλικά οξέα για τα δείγματα μελιού που αναλύθηκαν.

Η αντίστοιχη σειρά (μέση τιμή σε μg/g) ήταν: καρβονυλικές ενώσεις (7.95) > εστέρες (5.15) > υδρογονάνθρακες (2.62) > αλκοόλες (0.78) > άλλες ενώσεις (0.15) > καρβοξυλικά οξέα (0.014) για τα δείγματα από την Μεσσηνία, καρβονυλικές ενώσεις (8.53) > εστέρες (5.28) > υδρογονάνθρακες (3.42) > αλκοόλες (1.47) > άλλες ενώσεις (0.525) > καρβοξυλικά οξέα (0.098) για τα δείγματα της Λακωνίας, καρβονυλικές ενώσεις (9.59) > εστέρες (5.71) > υδρογονάνθρακες (4.09) > άλλες ενώσεις (0.64) > αλκοόλες (0.58) > καρβοξυλικά οξέα (0.31) για τα δείγματα Αρκαδίας, και εστέρες (9.78) > καρβονυλικές ενώσεις (6.77) > αλκοόλες (2.11) > υδρογονάνθρακες (2.00) > άλλες ενώσεις (0.425) > καρβοξυλικά οξέα (0.026) για τα δείγματα από την Καρδίτσα.

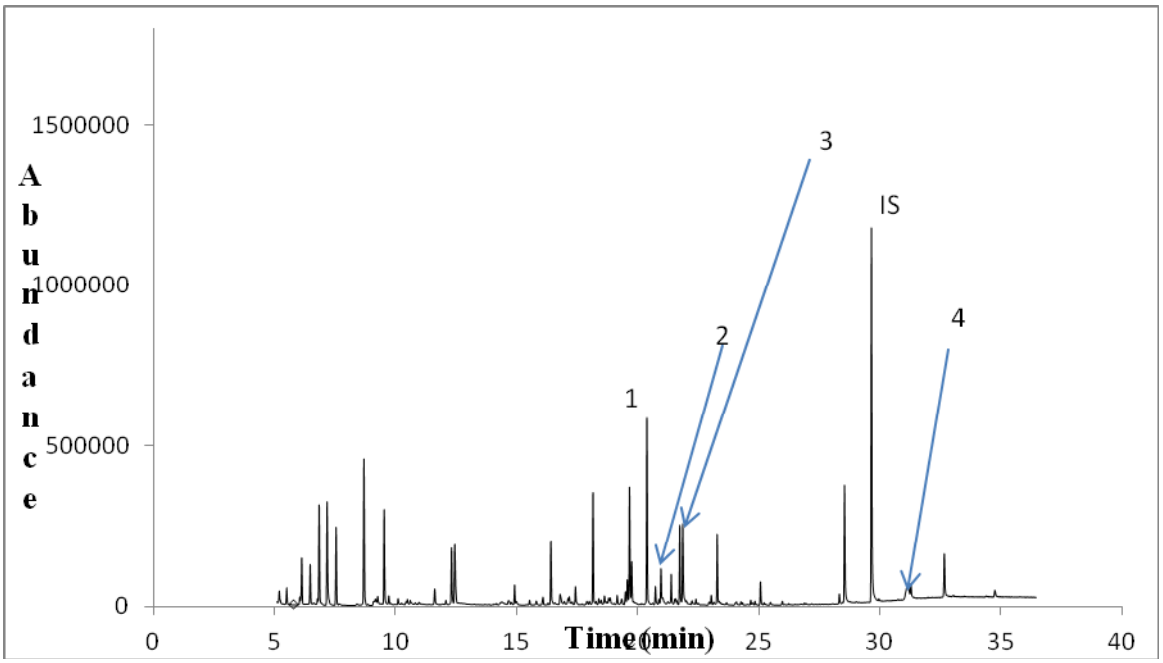
Οι περισσότεροι από τους αιθυλεστέρες που προσδιορίστηκαν, δεν έχουν αναφερθεί προηγουμένως σε Ελληνικά μονοποικιλιακά μέλια (Alissandrakis et al.,2007, 2009; Aliferis et al.,2010) αλλά και μέλια διαφορετικών γεωγραφικών περιοχών (Castro-Vázquez et al.,2009, Radovic et al., 2001; Luŝić et al., 2007; Soria et al., 2008 ; Senyuva et al., 2009). Αναφέρονται για πρώτη φορά στη διατριβή αυτή, και ενδεχομένως να προέρχονται από ρητινώδη συστατικά (resins) του έλατου (Εικόνα 3).

Οι αλκοόλες 2-αιθυλ-εξανόλη-1, οκτανόλη-1 και εννεανόλη-1 έχουν προηγουμένως αναφερθεί σε τουρκικά και ελληνικά μέλια πεύκου (Tananki et al., 2007). Το ίδιο ισχύει

και για φουρφουράλη, βενζαλδεΰδη, οκτανάλη, βενζοακεταλδεΰδη, εννεανάλη και δεκανάλη. Από τους υδρογονάνθρακες που ταυτοποιήθηκαν, το επτάνιο, οκτένιο-1, οκτάνιο, α-πινένιο, εννεάνιο, δεκάνιο, έχουν βρεθεί επίσης σε ελληνικά και τουρκικά πευκόμελα, καθώς και σε άλλες αμιγείς ποικιλίες μελιού (Tananaki et al.,2007 Soria et al., 2008).

Από τις άλλες πτητικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν, φαινολικά και φουρανικά παράγωγα όπως 2,5-διμεθυλ-φουράνιο (2,5-dimethyl–furan), 3,4,5-τριμεθυλ-φαινόλη (3,4,5-trimethyl-phenol), καθώς και η ένωση βορνεόλη (Borneol), έχουν αναφερθεί από τους Luŝić et al. (2007), σε μέλια ελάτης (*Abies spp*.) από την Κροατία.

Εικόνα 3. Ρητινώδη συστατικά ελάτου (πηγή, Encyclopaedia Britannica)

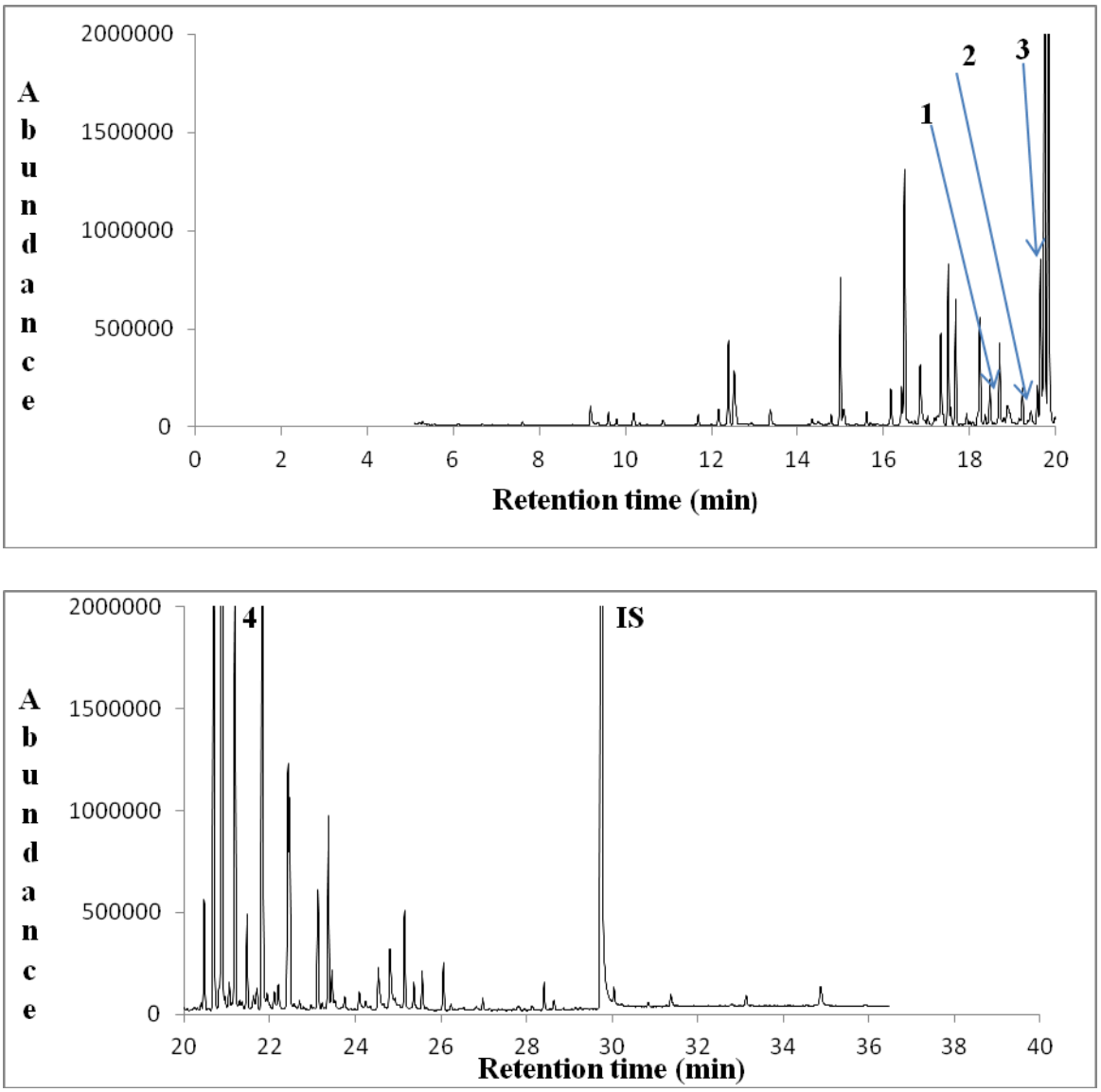


Σχήμα 13. Τυπικό χρωματογράφημα μελιού ελάτης από Αρκαδία. Επισημαίνονται ενδεικτικά χαρακτηριστικές ενώσεις δείκτες, όπως 1.Ισοφορόνη (Isophorone), 2. 2-υδροξυ-Ισοφορόνη (2-hydroxy-Isophorone), 3. –υδροξυ-βενζοϊκός-μεθυλεστέρας (2-hydroxy-Benzoic acid methyl ester), 4. αιθυλεστέρας-Μυριστικού οξέος (Tetradecanoic acid ethyl ester).

ΙΥΔ4. Μέλι πορτοκαλιάς (*Citrus sinensis* L)

Στα δείγματα μελιού πορτοκαλιάς, που εξετάστηκαν, βρέθηκαν επίσης χαρακτηριστικές πτητικές ενώσεις όπως Λιλά Αλδεΰδη (Lilac aldehyde, isomer II), Λεμονένιο (Limonene), Λιναλοόλη (Linalool), cis-οξείδιο της Λιναλοόλης ((E)-Linallool oxide), που αποτελούν χημικούς δείκτες της φυτικής προέλευσης του μελιού εσπεριδοειδών, σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των Alissandrakis et al. (2007b) και Castro-Vázquez et al. (2009).

Λόγω του περιορισμένου αριθμού δειγμάτων που είχαμε (7 από Άρτα), τα αποτελέσματα των πτητικών συστατικών για τα μέλια πορτοκαλιάς, αξιοποιήθηκαν για τη πιθανή διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης. Στο σχήμα 14 δίνεται ένα τυπικό χρωματογράφημα μελιού πορτοκαλιάς.



Σχήμα 14. Τυπικό χρωματογράφημα μελιού πορτοκαλιάς από την περιοχή της Άρτας. Οι ενώσεις δείκτες βοτανικής προέλευσης (*p<0,05)* έχουν επισημανθεί και είναι: **1.** Λεμονένιο (Limonene), **2.** Οξείδιο της Λιναλοόλης ((E)-Linalool oxide), **3.** Λιναλοόλη (Linalool), 4.Λιλά αλδεΰδη (Lilac aldehyde (isomer II). **IS.**Εσωτερικό πρότυπο, βενζοφαινόνη.

ΙΥΔ5. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΙΣ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

ΙΥΔ5$_{α}$.Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων πευκόμελου με βάση τα πτητικά συστατικά.

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα πτητικά συστατικά εκείνα που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών μεταξύ των διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των πτητικών συστατικών και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

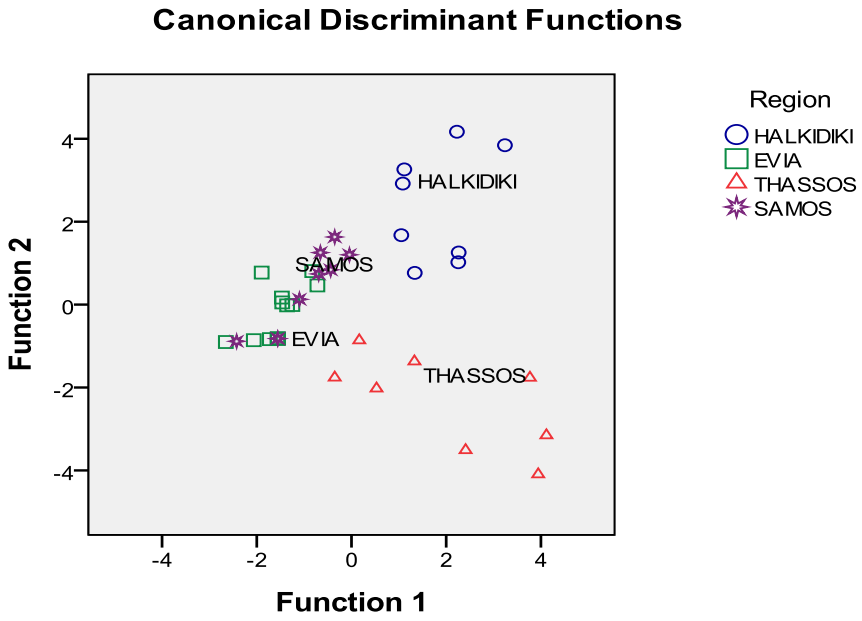
Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace (F=1,312, $p=0,025<0,05$) και Wilks' Lambda (F=2,033, $p=0,040<0,05$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων πτητικών συστατικών, στην περιοχή προέλευσης των μελιών. Τα πτητικά συστατικά που βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών είναι τα ακόλουθα, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$):

Αιθυλεστέρας του εξανικού οξέος (Hexanoic acid ethyl ester)
2,3-Βουτανοδιόλη (2,3 Butanediol)
Δεκάνιο (Decane)
1-ακετυλ-4-μεθυλδικυκλο [3,1,0] Εξαν-3-όνη (β-Thujone)
Αιθυλεστέρας του επτανικού οξέος (Heptanoic acid ethyl ester)
1-μεθυλ-1,4-μεθυλαιθενυλ-Βενζόλιο (1-methyl-1,4-methylethenyl-Benzene)
Εννεανάλη (Nonanal)
2-αιθυλ-Εξανόλη-1 (2-ethyl-1-Hexanol)

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 8 σημαντικά πτητικά συστατικά χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαφοροποιήσουν την προέλευση των μελιών από τις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Discriminant Analysis). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται 2 στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,065 με X^2=90,295, βε=18 με $p=0,001<0,05$ για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,255 με X^2=45,150, βε=10 με $p=0,001<0,05$, για τη δεύτερη αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό

των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι οριακά μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (103,432, με F=2,873, *p=0,051*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 52,1% της συνολικής διασποράς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 46,3% της συνολικής διασποράς. Και οι δύο μαζί ερμηνεύουν το 98,4% της συνολικής διακύμανσης ποσοστό αρκετά υψηλό. Στο Σχήμα 15 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζεται επαρκώς, μόνο η Θάσος και η Χαλκιδική. Δεν φαίνεται να διαχωρίζονται καθόλου η Εύβοια με τη Σάμο. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει τη Θάσο και τη Χαλκιδική από τη Σάμο και την Εύβοια, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τη Θάσο, από τη Χαλκιδική.

Ο Πίνακας 16 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 84,6% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό σχετικά ικανοποιητικό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ προκύπτει το ίδιο ποσοστό, όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης.



Σχήμα 15. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού πευκόμελου με βάση τα 8 πτητικά συστατικά

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης παρουσιάζουν τα δείγματα της Χαλκιδικής (100%) και στη συνέχεια ακολουθεί η Εύβοια (92,9%). Στη συνέχεια

ακολουθεί η Θάσος (75%). Τέλος, είναι πολύ σημαντικό να αναφέρουμε ότι το ένα τρίτο των δειγμάτων που προέρχονται από τη Σάμο, κατατάχτηκαν στην Εύβοια.

Οι Radovic et al. (2001b) προσδιόρισαν τις πτητικές ενώσεις σε 43 δείγματα μελιού διαφορετικής βοτανικής και γεωγραφικής προέλευσης από διάφορες περιοχές της Ευρώπης και ανέφεραν την ύπαρξη ορισμένων ενώσεων δεικτών, για τον προσδιορισμό της βοτανικής προέλευσης του μελιού που εξετάσθηκαν (π.χ. ακακία, καστανιά, ευκάλυπτος, ερείκη, λεβάντα, δεντρολίβανο και ηλίανθος). Επίσης προτάθηκαν ενώσεις ΄΄δείκτες΄΄, για τη διαφοροποίηση μελιών από τη Δανία, την Αγγλία, την Ισπανία, την Πορτογαλία και την Ολλανδία.

Πίνακας 16. Ποσοστά ορθής κατάταξης (classification rate) πευκόμελου με βάση τα 8 πτητικά συστατικά ($p<0,05$)

		Περιοχή	Predicted Group Membership				Δείγματα
			Χαλκιδική	Εύβοια	Θάσος	Σάμος	
Original	Count	Χαλκιδική	8	0	0	0	8
		Εύβοια	0	13	0	1	14
		Θάσος	0	1	6	1	8
		Σάμος	0	3	0	6	9
	%	Χαλκιδική	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Εύβοια	,0	92,9	,0	7,1	100,0
		Θάσος	,0	12,5	75,0	12,5	100,0
		Σάμος	,0	33,3	,0	66,7	100,0
Cross-validated[a]	Count	Χαλκιδική	8	0	0	0	8
		Εύβοια	0	13	0	1	14
		Θάσος	0	1	6	1	8
		Σάμος	0	3	0	6	9
	%	Χαλκιδική	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Εύβοια	,0	92,9	,0	7,1	100,0
		Θάσος	,0	12,5	75,0	12,5	100,0
		Σάμος	,0	33,3	,0	66,7	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
b. 84,6% of original grouped cases correctly classified (Μέθοδος Αντικατάστασης).							
c. 84,6% of cross-validated grouped cases correctly classified(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης).							

Οι Tananaki et al. (2007) καθόρισαν το προφίλ των πτητικών ενώσεων 42 δειγμάτων πευκόμελου από την Τουρκία και την Ελλάδα και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι δύο γεωγραφικές περιοχές, θα μπορούσαν να διαχωριστούν σαφώς με βάση την ένωση 3-καρένιο και μια άγνωστη ένωση με ιοντικές μάζες (m/z 55, 79, 91, 107, 123, 165), η οποία βρέθηκε μόνο στα τουρκικά μέλια πεύκου.

Οι Castro-Vazquez et al. (2007) προσπάθησαν να χαρακτηρίσουν 10 δείγματα Ισπανικού μελιού εσπεριδοειδών, βασιζόμενοι στα πτητικά συστατικά που προσδιορίστηκαν, όπως linalool (λιναλοόλη), linalool oxide (οξείδιο λιναλοόλης), α-terpeniol (αλφα-τερπενιόλη), terpineal (τερπινεάλη), lilac aldehyde (λιλά αλδεΰδη), lilac alcohol (λιλά αλκοόλη), methyl anthanilate (ανθρανιλικός μεθυλεστέρας), sinensal isomers (ισομέρη σινενσάλης), ως δείκτες φυτικής προέλευσης για μέλια εσπεριδοειδών. Σε μια παρόμοια μελέτη, οι Alissandrakis et al. (2005) διερεύνησαν το αρωματικό προφίλ 33 ελληνικών δειγμάτων μελιού εσπεριδοειδών, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ενώσεις: lilac aldehyde (λιλά αλδεϋδη), lavender lactone (λακτόνη λεβάντας), dill ether (3R,4S,8R-3,9-εποξυ-1-παρα-μενθένιο), methyl anthralinate (ανθρανιλικός μεθυλεστέρας) nerolidol (νιρολιδόλη), και τέσσερα ισομερή της 1-p-menthol-9-al (1-παρα-μενθολ-9-άλη) θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης των μελιών από εσπεριδοειδή.

Οι Soria et al. (2008) προσδιόρισαν τα πτητικά συστατικά 22 δειγμάτων εμπορικών μελιών, από 8 διαφορετικές βοτανικές ποικιλίες, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η τεχνική purge and trap-GC/MS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των ενώσεων εκείνων, που συμβάλλουν στη διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης του μελιού.

Ομοίως, οι Castro-Vazquez et al. (2009) πέτυχαν να διαφοροποιήσουν 49 εμπορικά δείγματα Ισπανικών μελιών διαφορετικής βοτανικής προέλευσης (εσπεριδοειδών, δενδρολίβανου, ευκάλυπτου, λεβάντας, θυμαριού και ερείκης) με τη χρήση πτητικών ενώσεων και οργανοληπτικής εξέτασης.

Οι περισσότερες από τις παραπάνω μελέτες επικεντρώθηκαν στη διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης των μελιών, και όχι στη γεωγραφική προέλευσή τους, η οποία έχει αναφερθεί ότι αποτελεί γενικά πιο δύσκολο έργο (Radovic et al.,2001b).

ΙΥΔ5$_{\beta}$. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων θυμαρίσιου μελιού με βάση τα πτητικά τους συστατικά.

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα πτητικά συστατικά εκείνα που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών για το θυμαρίσιο μέλι, μεταξύ των

διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των πτητικών συστατικών και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace=3,876 (F=3,370, *p=0,004<0,05*) και Wilks' Lambda=0,002 (F=2,374, *p=0,001<0,05*), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση στην περιοχή προέλευσης των μελιών από θυμάρι, των διαφόρων πτητικών συστατικών. Τα πτητικά συστατικά που βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών είναι τα ακόλουθα 9, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (*p<0,05*).

Αιθυλεστέρας του μυρμηκικού οξέος (Formic acid ethyl ester)

Μυρμηκικό οξύ (Formic acid)

Οξικό οξύ (Acetic acid)

1-υδροξυ-Προπανόνη-2 (1-hydroxy-2-Propanone)

Οκτάνιο (Octane)

Τερπινεν-4-όλη (Terpinen-4-ol)

Δεκανάλη (Decanal)

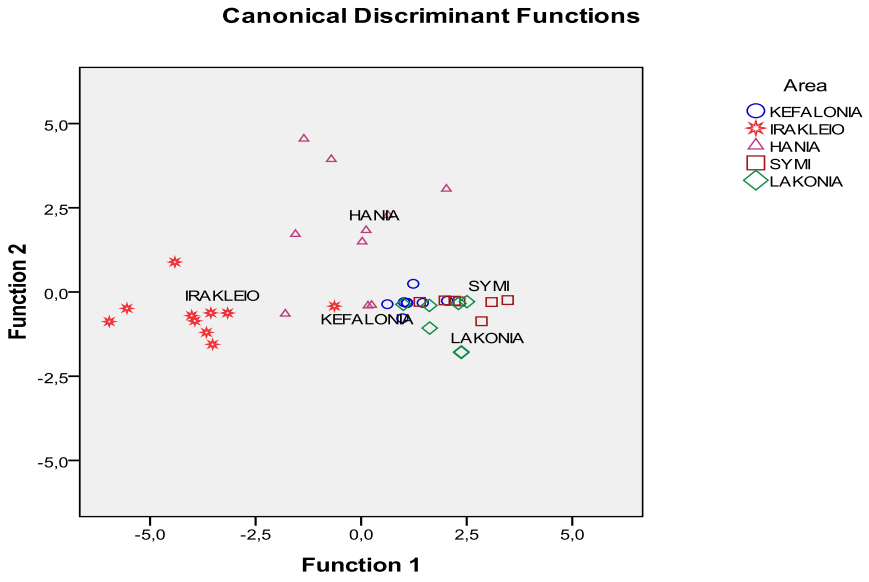
Αιθυλεστέρας του Δεκανικού οξέος (Decanoic acid ethyl ester)

4,7,7 τριμεθυλδικυκλο[3,3,0] Οκταν-2-όνη (4,7,7 trimethylbyciclo [3,3,0] Octan-2-one)

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 9 σημαντικά πτητικά συστατικά χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαφοροποιήσουν την προέλευση των μελιών από θυμάρι από τις 5 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Discriminant Analysis). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται 2 στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,037 με X^2=112,177 βε=36 με *p=0,001<0,05* για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,266 με X^2=45,057, βε=24 με p=*0,006<0,05*, για τη δεύτερη αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι οριακά μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (134,143, με F=2,872, *p=0,051*), γεγονός που φανερώνει ότι έστω και οριακά υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή στο 5% επίπεδο σημαντικότητας. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 77,4% της συνολικής

διασποράς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 13,9% της συνολικής διασποράς. Και οι δυο μαζί ερμηνεύουν το 91,4% της συνολικής διακύμανσης ποσοστό αρκετά υψηλό. Στο Σχήμα 16 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται σχετικά η περιοχή του Ηρακλείου και των Χανίων. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει το Ηράκλειο από τις υπόλοιπες περιοχές, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τα Χανιά, από τις υπόλοιπες περιοχές.

Ο Πίνακας 17 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο τη μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 76,2% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό σχετικά ικανοποιητικό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 64,3%, όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, επίσης σχετικά ικανοποιητικό ποσοστό για τη συγκεκριμένη μέθοδο.



Σχήμα 16. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης θυμαρίσιου μελιού με βάση τα 9 σημαντικά πτητικά συστατικά

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης παρουσιάζουν τα δείγματα της Κεφαλονιάς (100%) και στη συνέχεια ακολουθεί η περιοχή του Ηρακλείου (90%) και της Σύμης (71,4%).

Σε μία προηγούμενη μελέτη, οι Alissandrakis et al. (2007a) προσδιόρισαν πτητικό προφίλ 28 Ελληνικών δειγμάτων μελιών από θυμάρι (*Thymus capitatus* L.), από διάφορες περιοχές στην Ελλάδα και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι 6 ενώσεις: φαινυλ-ακεταλδεΰδη

(phenylacetaldehyde, εννεανικό οξύ (nonanoic acid), αιθανοφαινόνη (acetophenone), δεκανικό οξύ (decanoic acid), βενζαλδεΰδη (benzaldehyde), φαινυλακετονιτρίλιο (phenylacetonittrile), ισοφορόνη (isophorone), και εννεανάλη (nonanal), έδειξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές και επέτρεψαν τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης θυμαρίσιου μελιού από τις εξής περιοχές: Κρήτη, Λέρο, Κάλυμνο, Κω, με ποσοστό ορθής κατάταξης 85,7%.

Αυτοί οι συγγραφείς δήλωσαν επίσης, ότι ενώσεις, όπως 1-φαινυλ-2,3-βουτανοδιόνη (1-phenyl-2,3-butanedione), 3-υδροξυ-4-φαινυλο-βουτανόνη-2 (3-hydroxy-4-phenyl-2-butanone), 3-υδροξυ-1-φαινυλο-βουτανόνη-2 (3-hydroxy-1-phenyl-2-butanone), φαινυλακετονιτρίλιο (phenylacetonitrile) και καρβακρόλη (carvacrol) θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως δείκτες της βοτανικής προέλευσης του θυμαρίσιου μελιού.

Πίνακας 17. Ποσοστά ορθής κατάταξης (classification rate) θυμαρίσιου μελιού με βάση τα 9 σημαντικά πτητικά συστατικά

		Περιοχή	Predicted Group Membership					Σύνολο
			Κεφαλονιά	Ηράκλειο	Χανιά	Σύμη	Λακωνία	
Original	Count	Κεφαλονιά	8	0	0	0	0	8
		Ηράκλειο	1	9	0	0	0	10
		Χανιά	2	1	7	0	0	10
		Σύμη	2	0	0	5	0	7
		Λακωνία	4	0	0	0	3	7
	%	Κεφαλονιά	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		Ηράκλειο	10,0	90,0	,0	,0	,0	100,0
		Χανιά	20,0	10,0	70,0	,0	,0	100,0
		Σύμη	28,6	,0	,0	71,4	,0	100,0
		Λακωνία	57,1	,0	,0	,0	42,9	100,0
Cross-validateda	Count	Κεφαλονιά	7	0	0	0	1	8
		Ηράκλειο	1	8	1	0	0	10
		Χανιά	2	2	6	0	0	10
		Σύμη	3	0	0	4	0	7
		Λακωνία	5	0	0	0	2	7
	%	Κεφαλονιά	87,5	,0	,0	,0	12,5	100,0
		Ηράκλειο	10,0	80,0	10,0	,0	,0	100,0
		Χανιά	20,0	20,0	60,0	,0	,0	100,0
		Σύμη	42,9	,0	,0	57,1	,0	100,0
		Λακωνία	71,4	,0	,0	,0	28,6	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.								
b. 76,2% of original grouped cases correctly classified. (Μέθοδος Αντικατάστασης).								
c. 64,3% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης).								

Μια άλλη μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Alissandrakis et al. (2009) με τη χρήση 30 δειγμάτων μελιού από θυμάρι και άλλων 60 μονοποικιλιακών δειγμάτων μελιού, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ενώσεις: 1-φαινυλο-2,3-βουτανοδιόνη, (1-phenyl-2,3-butanedione), 3-υδροξυ-4-φαινυλ-3-βουτανόνη-2 (3-hydroxy-4-phenyl-2-butanone), 3,4,5-τριμεθοξυβενζαλδεΰδη (3,4,5-trimethoxy-benzaldehyde) και 3,4,5-τριμεθοξυβενζοϊκό οξύ (3,4,5-trimethoxy-benzoic acid) θα μπορούσαν επίσης να βοηθήσουν στη βοτανική διαφοροποίηση των εξετασθέντων δειγμάτων. Στην εν λόγω μελέτη, η φαινυλακεταλδεΰδη ήταν παρούσα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στο θυμαρίσιο μέλι ($p<0,0001$) σε σύγκριση με τη μικρή συμβολή των ($p<0,0001$) φαινυλακετονιτριλίου, βανιλλίνης (vanillin), 4-υδροξυ-φαινυλ-αιθανόλης (4-hydroxyphenylethanol), 4-υδροξυ-φαινυλακετονιτριλίου (4-hydroxy-phenyl-acetonitrile), και 2-υδροξυαιθανοφαινόνης (2-hydroxy-acetophenone).

Επίσης στην παραπάνω μελέτη, βρέθηκαν σημαντικά ποσοστά μη-φαινολικών συστατικών στα δείγματα θυμαρίσιου μελιού, όπως 2-μεθυλ-προπιονικό οξύ (2-methyl-propanoic acid) ($p = 0,002$) και η ένωση 4-(4-υδροξυ-2,2,6-τριμεθυλο-7-οξαδικυκλο [4.1.0] επτ-1-υλ)-3-βουτεν-2-όνη (norisoprenoid), τα οποία αναφέρθηκαν ως πιθανοί χημικοί δείκτες του θυμαρίσιου μελιού.

Ομοίως, οι Castro-Vázquez et al. (2009) πέτυχαν τη διαφοροποίηση 49 εμπορικών Ισπανικών μελιών διαφορετικής βοτανικής προέλευσης (εσπεριδοειδών, δενδρολίβανου, ευκάλυπτου, λεβάντας, θυμαριού και ερείκης) με τη χρήση πτητικών ενώσεων και περιγραφική οργανοληπτική ανάλυση.

Τέλος, οι Meliou και Chinou (2011) σε μια μελέτη, όπου προσδιορίστηκαν τα πτητικά συστατικά επιλεγμένων μονοποικιλιακών Ελληνικών μελιών, ανέφεραν, σε αντίθεση με τους Alissandrakis et al. (2007), ότι η ένωση 3-υδροξυ-4-φαινυλο-βουτανόνη-2 δεν ταυτοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα θυμαρίσιου μελιού που εξετάστηκαν μεταξύ άλλων (6 θυμαρίσιο, 3 πευκόμελο, 3 εσπεριδοειδών, 2 ελάτης, και 1 από βαμβάκι) υποδεικνύοντας ότι η ένωση αυτή δεν θα πρέπει να θεωρείται ως μια αδιαμφισβήτητη ένωση-δείκτης, του θυμαρίσιου μελιού.

ΙΥΔ5$_{\gamma}$. Διαφοροποίηση της Γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού ελάτης με βάση τα πτητικά τους συστατικά.

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα πτητικά συστατικά εκείνα που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών μεταξύ των διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των πτητικών συστατικών και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace (F=2,761, $p=0,012<0,05$) και Wilks' Lambda (F=9,493, $p=0,003<0,05$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων πτητικών συστατικών, στην περιοχή προέλευσης των μελιών. Τα πτητικά συστατικά που βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών είναι τα ακόλουθα 14, στο 5% επίπεδο σημαντικότητας ($p<0,05$).

Σημαντικά πτητικά συστατικά

Οκτάνιο (Octane)

Επτάνιο (Heptane)

Αιθυλεστέρας του οξικού οξέος (Acetic acid ethyl ester)

2,5 διμεθυλΦουράνιο (2,5 dimethyl Furan)

Οκτένιο-1 (1-Octene)

Εννεάνιο (Nonane)

Οκτανάλη (Octanal)

Βενζοακεταλδεΰδη (Benzeneacetaldehyde)

Εννεανάλη (Nonanal)

2-υδροξυ-Ισοφορόνη (2-hydroxy-Isophorone)

Μεθυλεστέρας του 2-υδροξυβενζοϊκού οξέος (2-hydroxy-Benzoic acid methyl ester)

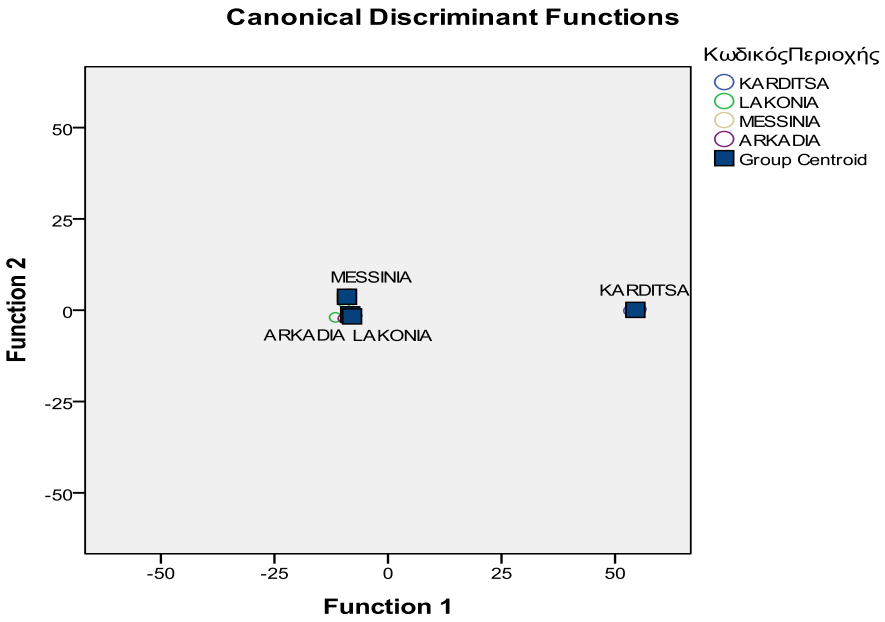
Αιθυλεστέρας του εννεανικού οξέος (Nonanoic acid ethyl ester)

trans-β-Δαμασκενόνη ((E)-β-Damascenone)

Αιθυλεστέρας του ενδεκανικού οξέος (Undecanoic acid ethyl ester)

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 14 σημαντικά πτητικά συστατικά χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαφοροποιήσουν την προέλευση των μελιών, από έλατο, από τις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται 2 στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,001 και 0,130 αντίστοιχα, X^2=177,597 και 60,124 αντίστοιχα, με $p<0,05$). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 99% της συνολικής διασποράς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 1% της συνολικής διασποράς. Και οι δύο μαζί ερμηνεύουν το 100% της συνολικής διακύμανσης. Στο Σχήμα 17 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζεται πολύ καθαρά η Καρδίτσα από τις υπόλοιπες περιοχές. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει την Καρδίτσα από τις υπόλοιπες περιοχές, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει ελαφρώς την περιοχή της Μεσσηνίας. Δεν φαίνεται να διαχωρίζονται η Λακωνία με την Αρκαδία. Ο Πίνακας 18 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 73,3% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό σχετικά ικανοποιητικό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 33,3% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης.



Σχήμα 17. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού μελιού ελάτης με βάση τα 14 πτητικά συστατικά

Πίνακας 18. Ποσοστά ορθής κατάταξης με βάση τα 14 πτητικά συστατικά, για τις 4 περιοχές μελιού ελάτης.

		Περιοχή		Predicted Group Membership				
				Καρδίτσα	Λακωνία	Μεσσηνία	Αρκαδία	Σύνολο
Original	Count	dimension2	Καρδίτσα	4	0	0	0	4
			Λακωνία	0	7	1	3	11
			Μεσσηνία	0	1	6	0	7
			Αρκαδία	0	3	0	5	8
	%	dimension2	Καρδίτσα	100,0	,0	,0	,0	100,0
			Λακωνία	,0	63,6	9,1	27,3	100,0
			Μεσσηνία	,0	14,3	85,7	,0	100,0
			Αρκαδία	,0	37,5	,0	62,5	100,0
Cross-validated[a]	Count	dimension2	Καρδίτσα	3	0	0	1	4
			Λακωνία	1	2	3	5	11
			Μεσσηνία	2	2	3	0	7
			Αρκαδία	1	5	0	2	8
	%	dimension2	Καρδίτσα	75,0	,0	,0	25,0	100,0
			Λακωνία	9,1	18,2	27,3	45,5	100,0
			Μεσσηνία	28,6	28,6	42,9	,0	100,0
			Αρκαδία	12,5	62,5	,0	25,0	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.								
b. 73,3% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης)								
c. 33,3% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης)								

Παρατηρούμε ότι το σύνολο των δειγμάτων από την περιοχή της Καρδίτσας κατατάχθηκαν σωστά, ενώ το 85,7% των δειγμάτων της Μεσσηνίας επίσης σωστά. Ακόμη, σχεδόν το ένα τρίτο των δειγμάτων της Λακωνίας κατατάχθηκαν στην Αρκαδία και σχεδόν το ένα τρίτο των δειγμάτων της Αρκαδίας κατατάχθηκαν στην Λακωνία. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στη στενή χιλιομετρική συγγένεια των περιοχών αυτών (<100Km) και στη γειτνίαση των βουνών Πάρνωνα και Μαίναλου (Λακωνία-Αρκαδία), όπου παραδοσιακά οι μελισσοκόμοι τοποθετούν τις κυψέλες τους, και είναι πολύ πιθανόν με τον άνεμο να μεταφέρεται η γύρη, μεταξύ των δύο βουνών.

Στην παρούσα διατριβή δίνονται για πρώτη φορά για την Ελλάδα, πληροφορίες σχετικά με τα πτητικά συστατικά του μελιού ελάτης (*Abies cephalonica*), και πώς αυτά συνεισφέρουν στην διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης στενών χιλιομετρικά ζωνών. Οι πληροφορίες που δίνονται στην Ελληνική βιβλιογραφία για τη γεωγραφική ή τη βοτανική προέλευση, αφορούν κυρίως το θυμαρίσιο μέλι και το μέλι εσπεριδοειδών (Alissandrakis et al., 2007a; 2009), ενώ πληροφορίες σχετικά με τη βοτανική προέλευση των Ελληνικών μελιών, όπου εξετάζονται μεταξύ άλλων και περιορισμένα δείγματα μελιού ελάτης (έξι), δίνονται απο τους Aliferis et al. (2010). Ωστόσο, στη μελέτη των Aliferis et al. δεν γίνεται καμία αναφορά στις ενώσεις ‘’δείκτες’’ του μελιού ελάτης. Πάντως το χαμηλό ποσοστό ορθής κατάταξης που επετεύχθη για το μέλι ελάτης με βάση τα πτητικά συστατικά, είναι ένα θέμα που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

IVΔ5$_{\delta}$. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΑΙ ΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

IVΔ5δ_i. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων πευκόμελου με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας.

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα στοιχεία εκείνα που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα του πευκόμελου, μεταξύ των διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο τόσο των πτητικών όσο και των φυσικοχημικών συστατικών και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace 2,965 με F=7,493, *p=0,001<0,05*) και Wilks' Lambda=0,004 με F=7,336, *p=0,034<0,05*, γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων πτητικών και φυσικοχημικών στοιχείων, στην περιοχή προέλευσης των πευκόμελου. Τα στοιχεία που βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών είναι τα ακόλουθα, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (*p<0,05*):

Πτητικά συστατικά

Αιθυλεστέρας του εξανικού οξέος (Hexanoic acid ethyl ester)
2,3-Βουτανοδιόλη (2,3 Butanediol)
Δεκάνιο (Decane)
1-ακετυλ-4-μεθυλδικυκλο [3,1,0] Εξαν-3-όνη (beta-Thujone)
Αιθυλεστέρας του επτανικού οξέος (Heptanoic acid ethyl ester)
1-μεθυλ-1,4-μεθυλαιθενυλ-Βενζόλιο (1-methyl-1,4-methylethenyl-Benzene)
Εννεανάλη (Nonanal)
2-αιθυλ-Εξανόλη-1 (2-ethyl-1-Hexanol)

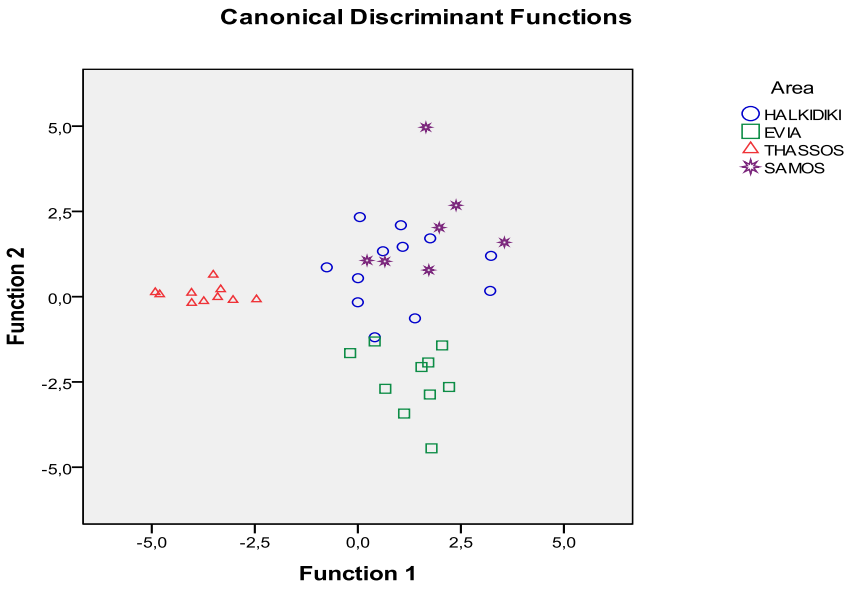
Όλες οι φυσικοχημικές παράμετροι εκτός από τα *L**, *a** βρέθηκαν επίσης σημαντικές στο επίπεδο σημαντικότητας 5% για το γεωγραφικό διαχωρισμό των περιοχών απ' όπου συλλέχτηκαν τα δείγματα πευκόμελου.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 8 σημαντικά πτητικά συστατικά και οι 9 φυσικοχημικές παράμετροι, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση των πευκόμελων από τις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται τρεις στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,018, X^2=114,447 βε=45 με *p=0,001<0,05* για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,115 με X^2=61,536 βε=28 με *p=0,001<0,05* για τη δεύτερη και Wilks' Lambda=0,433 με X^2=23,841 βε=13 με *p=0,033<0,05* για την τρίτη αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (234,441, με F=3,222, *p=0,053*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη

διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 57,1% της συνολικής διασποράς, η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 29,9% της συνολικής διασποράς και η τρίτη το 11,8% της συνολικής διασποράς. Το συνολικά ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 98% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 18 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζεται πολύ καθαρά μόνο η περιοχή της Θάσου. Η περιοχή της Εύβοιας διαχωρίζεται αλλά παραμένει πολύ κοντά με τη Χαλκιδική και τη Σάμο, οι οποίες δεν διαχωρίζονται μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει πλήρως τη Θάσο, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει την Εύβοια.

Ο Πίνακας 19 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 92,3% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό πάρα πολύ ικανοποιητικό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 74,4% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, ποσοστό επίσης πολύ ικανοποιητικό για τη συγκεκριμένη μέθοδο.



Σχήμα 18. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού πευκόμελου με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Πίνακας 19. Ποσοστά ορθής κατάταξης πευκόμελου με βάση τα πτητικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

		Περιοχή	Predicted Group Membership				Σύνολο
			Χαλκιδική	Εύβοια	Θάσος	Σάμος	
Original	Count	Χαλκιδική	11	1	0	0	12
		Εύβοια	0	10	0	0	10
		Θάσος	0	0	10	0	10
		Σάμος	2	0	0	5	7
	%	Χαλκιδική	91,7	8,3	,0	,0	100,0
		Εύβοια	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Θάσος	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Σάμος	28,6	,0	,0	71,4	100,0
Cross-validated[a]	Count	Χαλκιδική	8	2	1	1	12
		Εύβοια	2	7	0	1	10
		Θάσος	0	0	10	0	10
		Σάμος	3	0	0	4	7
	%	Χαλκιδική	66,7	16,7	8,3	8,3	100,0
		Εύβοια	20,0	70,0	,0	10,0	100,0
		Θάσος	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Σάμος	42,9	,0	,0	57,1	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
b. 92,3% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης)							
c. 74,4% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης)							

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης (100%) παρουσιάζουν τα δείγματα της Ευβοίας και της Θάσου, στη συνέχεια ακολουθεί η Χαλκιδική (91,7%), και η Σάμος (71,4%).

Τα παρόντα αποτελέσματα συμφωνούν μερικώς με εκείνα των Senyuva et al. (2009) οι οποίοι ανέφεραν ότι οι πτητικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ενδεικτικά για τον προσδιορισμό της βοτανικής και γεωγραφικής προέλευσης, αλλά θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με άλλες φυσικοχημικές ή μικροσκοπικές παραμέτρους για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Οι ίδιοι συγγραφείς έδειξαν ότι όταν πολλές μεταβλητές συνδυάστηκαν π.χ. πτητικά συστατικά με ελεύθερα αμινοξέα, ολιγοσακχαρίτες, ενεργότητα νερού, η διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης 70 Τουρκικών δειγμάτων μελιού πραγματοποιήθηκε με μεγάλη ακρίβεια, με τη βοήθεια της στατιστικής ανάλυσης κύριου συστατικού (PCA).

ΙVΔ5δ$_{ii}$.Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων θυμαρίσιου μελιού με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας.

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα στοιχεία εκείνα που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα του θυμαρίσιου μελιού, μεταξύ των διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο τόσο των πτητικών συστατικών όσο και των φυσικοχημικών παραμέτρων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace= 3,820 με F=2,359, $p=0,026<0,05$) και Wilks' Lambda=0,003 με F=2,886, $p=0,04<0,05$, γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων πτητικών συστατικών και φυσικοχημικών παραμέτρων, στην περιοχή προέλευσης των θυμαρίσιων μελιών. Τα στοιχεία που βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών είναι τα ακόλουθα, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$):

Πτητικά συστατικά

Αιθυλεστέρας του μυρμηκικού οξέος (Formic acid ethyl ester)

Μυρμηκικό οξύ (Formic acid)

Οξικό οξύ (Acetic acid)

1-υδροξυ-Προπανόνη-2 (1-hydroxy-2-Propanone)

Οκτάνιο (Octane)

Τερπινεν-4-όλη (Terpinen-4-ol)

Δεκανάλη (Decanal)

Αιθυλεστέρας του Δεκανικού οξέος (Decanoic acid ethyl ester)

4,7,7 τριμεθυλδικυκλο[3,3,0] Οκταν-2-όνη (4,7,7 trimethylbyciclo [3,3,0] Octan-2-one)

Όλες οι φυσικοχημικές παράμετροι βρέθηκαν σημαντικές στο επίπεδο σημαντικότητας 5% στην ύπαρξη διαφορών μεταξύ των περιοχών

*L**

*a**

*b**

pH

Ελεύθερη οξύτητα

Λακτονική οξύτητα

Ολική οξύτητα

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Υγρασία

Τέφρα

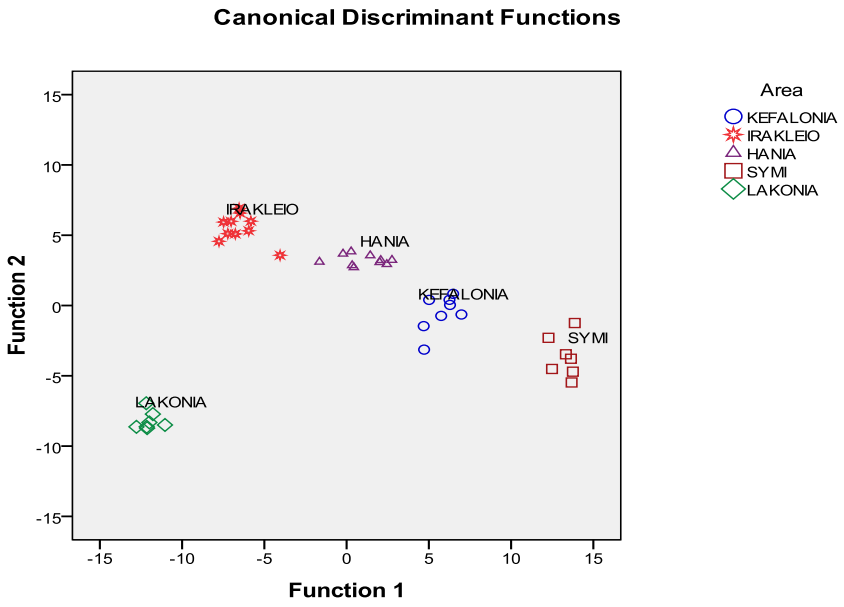
Λακτονική/Ελεύθερη οξύτητα

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 9 σημαντικά πτητικά συστατικά και οι 11 φυσικοχημικές, παράμετροι χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση των μελιών από θυμάρι στις 5 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται τρεις στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,002, X^2=220,420 βε=76 με *p=0,001<0,05* για την πρώτη και Wilks' Lambda=0.035 X^2=97,202 βε=54 με *p=0,001<0,05* για τη δεύτερη). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (84.478, με F=2,043, *p=0,059*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 69,3% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 22,9% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 92,2% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα

πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 19 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι διαχωρίζονται πολύ καλά όλες οι περιοχές. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει πλήρως τα Χανιά, την Κεφαλονιά και τη Σύμη, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει το Ηράκλειο και την Λακωνία.

Ο Πίνακας 20 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 100% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 92,9% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, ποσοστό επίσης πολύ ικανοποιητικό για τη συγκεκριμένη μέθοδο.



Σχήμα 19. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού θυμαρίσιου μελιού με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε εξαίρετη συμφωνία με αυτά των Senyuva et al. (2009) που έδειξαν ότι τα πτητικά συστατικά του μελιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διαφοροποίηση της βοτανικής και γεωγραφικής προέλευσής του, αλλά πρέπει να συνδυασθούν με άλλες φυσικοχημικές ή μικροσκοπικές παραμέτρους προκειμένου να ληφθούν πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

Πίνακας 20. Ποσοστά ορθής κατάταξης θυμαρίσιου μελιού με βάση τα πτητικά τους συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

		Περιοχή	Predicted Group Membership					Σύνολο
			Κεφαλονιά	Ηράκλειο	Χανιά	Σύμη	Λακωνία	
Original	Count	Κεφαλονιά	8	0	0	0	0	8
		Ηράκλειο	0	10	0	0	0	10
		Χανιά	0	0	10	0	0	10
		Σύμη	0	0	0	7	0	7
		Λακωνία	0	0	0	0	7	7
	%	Κεφαλονιά	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		Ηράκλειο	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Χανιά	,0	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Σύμη	,0	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Λακωνία	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validateda	Count	Κεφαλονιά	8	0	0	0	0	8
		Ηράκλειο	0	9	1	0	0	10
		Χανιά	1	0	9	0	0	10
		Σύμη	1	0	0	6	0	7
		Λακωνία	0	0	0	0	7	7
	%	Κεφαλονιά	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		Ηράκλειο	,0	90,0	10,0	,0	,0	100,0
		Χανιά	10,0	,0	90,0	,0	,0	100,0
		Σύμη	14,3	,0	,0	85,7	,0	100,0
		Λακωνία	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0

a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

b. 100,0% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης)

c. 92,9% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης)

ΙVΔ5δ$_{iii}$. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού ελάτης με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας.

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα στοιχεία εκείνα που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα του μελιού ελάτης, μεταξύ των διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο τόσο των πτητικών συστατικών όσο και των φυσικοχημικών παραμέτρων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace (F=2,033, *p=0,027<0,05*) και Wilks' Lambda (F=3,579, *p=0,038<0,05*), γεγονός που καταδεικνύει

ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων πτητικών και φυσικοχημικών παραμέτρων, στην περιοχή προέλευσης των μελιών ελάτης. Τα στοιχεία που βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών είναι τα 14 πτητικά συστατικά και οι 9 φυσικοχημικές παράμετροι (εκτός από τα *a** και την ελεύθερη οξύτητα) στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$).

Σημαντικά πτητικά συστατικά

Οκτάνιο (Octane)

Επτάνιο (Heptane)

Αιθυλεστέρας του οξικού οξέος (Acetic acid ethyl ester)

2,5 διμεθυλΦουράνιο (2,5 dimethyl Furan)

Οκτένιο-1 (1-Octene)

Εννεάνιο (Nonane)

Οκτανάλη (Octanal)

Βενζοακεταλδεΰδη (Benzeneacetaldehyde)

Εννεανάλη (Nonanal)

2-υδροξυ-Ισοφορόνη (2-hydroxy-Isophorone)

Μεθυλεστέρας του 2-υδροξυβενζοϊκού οξέος (2-hydroxy-Benzoic acid methyl ester)

Αιθυλεστέρας του εννεανικού οξέος (Nonanoic acid ethyl ester)

trans-β-Δαμασκενόνη ((E)-β-Damascenone)

Αιθυλεστέρας του ενδεκανικού οξέος (Undecanoic acid ethyl ester)

Σημαντικές φυσικοχημικές παράμετροι

*L**

*a**

*b**

pH

Ελεύθερη οξύτητα

Λακτονική οξύτητα

Ολική οξύτητα

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Υγρασία

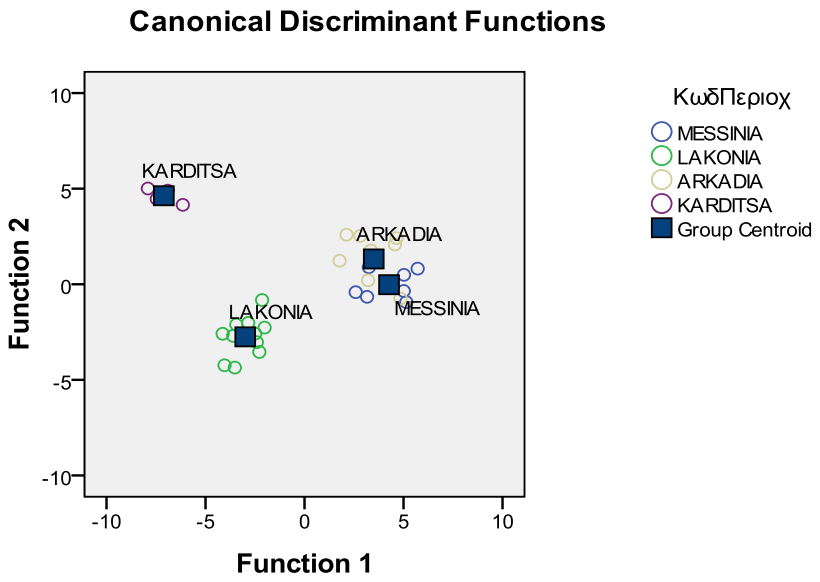
Τέφρα

Λακτονική/Ελεύθερη οξύτητα

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 14 σημαντικά πτητικά συστατικά και οι 9 φυσικοχημικές, παράμετροι χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαφοροποιήσουν την γεωγραφική προέλευση των μελιών από τις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,002, με $p=0,000<0,05$ και 0,041 με $p=0,001<0,05$, αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 69% της συνολικής διασποράς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση, ερμηνεύει το 23,7% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 92,7% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό.

Στο Σχήμα 20 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται πολύ καθαρά οι περιοχές της Καρδίτσας και της Λακωνίας από την Μεσσηνία και την Αρκαδία οι οποίες είναι αρκετά κοντά. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει πλήρως τις περιοχές της Καρδίτσας και της Λακωνίας, από την Μεσσηνία και την Αρκαδία, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τη Καρδίτσα από τη Λακωνία. Ο Πίνακας 21 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 96,8% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό πάρα πολύ ικανοποιητικό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 67,7% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης.



Σχήμα 20. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού μελιού ελάτης με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Πίνακας 21. Ποσοστά ορθής κατάταξης μελιού ελάτης με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

		Περιοχή	Predicted Group Membership				Σύνολο
			Μεσσηνία	Λακωνία	Αρκαδία	Καρδίτσα	
Original	Count	Μεσσηνία	6	0	1	0	7
		Λακωνία	0	11	0	0	11
		Αρκαδία	0	0	9	0	9
		Καρδίτσα	0	0	0	4	4
	%	Μεσσηνία	85,7	,0	14,3	,0	100,0
		Λακωνία	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Αρκαδία	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Καρδίτσα	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validateda	Count	Μεσσηνία	3	0	4	0	7
		Λακωνία	1	9	1	0	11
		Αρκαδία	3	1	5	0	9
		Καρδίτσα	0	0	0	4	4
	%	Μεσσηνία	42,9	,0	57,1	,0	100,0
		Λακωνία	9,1	81,8	9,1	,0	100,0
		Αρκαδία	33,3	11,1	55,6	,0	100,0
		Καρδίτσα	,0	,0	,0	100,0	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
b. 96,8% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης)							
c. 67,7% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης)							

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης (100%) παρουσιάζουν τα δείγματα των τριών από τις τέσσερις περιοχές, ενώ μόνο ένα μικρό ποσοστό (το 14,3%) των μελιών της Μεσσηνίας κατατάχθηκαν στην Αρκαδία.

Το αποτέλεσμα αυτό της ορθής κατάταξης (67,7%) με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους, όσον αφορά τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης του μελιού ελάτης, κρίνεται ικανοποιητικό δεδομένου ότι:

- είναι σαφώς υψηλότερο από το ποσοστό εκείνο που επιτεύχθηκε μόνο με βάση τα πτητικά συστατικά (33,3%)
- πρόκειται για σύγκριση 4 γεωγραφικών περιοχών, εκ των οποίων οι 3 (Μεσσηνία, Λακωνία, Αρκαδία) βρίσκονται σε απόσταση <100 Km ή μία από την άλλη
- Επίσης υποστηρίζεται από την βιβλιογραφία, ότι ανάλυση πολλών φυσικοχημικών παραμέτρων σε συνδυασμό, δύναται να αυξήσει το συνολικό ποσοστό ορθής κατάταξης (Conte et al.,1998 ;Senyuva et al.,2009).
- Ακολούθως, στην Ελληνική βιβλιογραφία δεν δίνονται ποσοστά ορθής κατάταξης που αφορούν τη διαφοροποίηση μελιών ελάτης από στενές ζώνες, με βάση τον συνδυασμό διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων.

ΙΥΕ. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ

Στον Πίνακα 22 φαίνονται οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων: Μέση (mean), μέγιστη (Max), ελάχιστη τιμή (Min) και τυπική απόκλιση (SD), τιμές διαχωριστικών συναρτήσεων (F), πιθανότητα ορθής κατάταξης (*p*), ελληνικών μονοποικιλιακών δειγμάτων μελιών που εξετάσθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Έχει συζητηθεί σε προηγούμενα κεφάλαια η σημασία των συμβατικών παραμέτρων στην ποιότητα και τα χαρακτηριστικά του Ελληνικού μελιού. Συνεπώς, σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν οι μεταβολές στις παραμέτρους αυτές ανάλογα με τη βοτανική ποικιλία του μελιού, αλλά και πώς αυτές επηρεάζουν εν τέλει την ορθή πρόβλεψη της βοτανικής προέλευσης του Ελληνικού μελιού.

Η υγρασία κυμάνθηκε από 9,98% (δείγμα πορτοκαλιού αρ.114 από την Άρτα) έως 20.94% (δείγμα θυμαρίσιου μελιού αρ.72 από τη Λακωνία). Τα επίπεδα υγρασίας των μελιών ήταν γενικά στα όρια που έχει θέσει η Ε.Ε εκτός από τα δείγματα 24,26 από Αρκαδία και 29 από Καρδίτσα για τα μέλια ελάτης, για τα δείγματα θυμαρίσιου μελιού

68,69,72 από τη Λακωνία, και για το δείγμα πευκόμελου αρ.77 από τη Χαλκιδική. Οι Manzanares et al., (2011) ανέφεραν περιεκτικότητα σε υγρασία (% w/w) 16,98 για μέλια μελιτωμάτων και 16,73 για μέλια ανθέων. Οι Sahinler et al., (2009) ανέφεραν περιεκτικότητα σε υγρασία (%) για μέλια πεύκου, ηλίανθου και εσπεριδοειδών να είναι: 17,21, 18,00, και 18,43 και αντίστοιχα. Τέλος, οι Escuredo et al., (2012) ανέφεραν τιμές περιεκτικότητας σε υγρασία που κυμάνθηκαν μεταξύ 15,50% και 19,80% για δείγματα θυμαρίσιου μελιού από τη Νοτιοδυτική Ισπανία.

Το pH κυμάνθηκε από 3.40 (δείγμα πορτοκαλιού αρ.119 από την Άρτα) έως 5,31 (δείγμα μελιού ελάτης αρ. 12 από Λακωνία). Οι Terrab et al., (2004) ανέφεραν τιμές pH μεταξύ 3.56 – 4,79 σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε Ισπανικά θυμαρίσια μέλια, ενώ οι Manzanares et al., (2011). ανέφεραν τιμές pH μεταξύ 3,89–5,27 για τα μέλια μελιτώματος και 3,68 έως 4,24 για τα μέλια ανθέων σε πολύ καλη συμφωνία με τα αποτελεσμάτα της διατριβής αυτής.

Η ελεύθερη οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 15,44 meq/kg (δείγμα θυμαρίσιου μελιού αρ.28 από τα Χανιά) έως 50,75 meq/kg (δείγμα μελιού πορτοκαλιάς αρ.. 119 από την Άρτα). Μόνο ένα δείγμα μελιού (119) ξεπέρασε το ανώτατο όριο 50,00 meq/kg που έχει θεσπιστεί από την Ε.Ε.

Πίνακας 22. (Metadata Prsesentation (MP)) 1. Μέση (mean), μέγιστη (Max), ελάχιστη τιμή (Min) και τυπική απόκλιση (SD), τιμές διαχωριστικών συναρτήσεων (F), πιθανότητα ορθή κατάταξης (*p*), Λακτονική/Ελεύθερη οξύτητα (L/FA) φυσικοχημικών παραμέτρων Ελληνικών μονοποικιλιακών δειγμάτων μελιών. (Στο παράρτημα δίνονται αναλυτικά οι τιμές για κάθε μία παράμετρο που εξετάσθηκε).

Ποικιλία	MP	*L**	*a**	*b**	pH	Ελεύθερη οξύτητα (meq/kg)	Λακτονική οξύτητα (meq/kg)	Ολική οξύτητα (meq/kg)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)	Υγρασία (g/100g)	Τέφρα (g/100g)	L/FA
Ελάτης	mean	71,06	-4,49	21,97	4,91	27,69	5,15	32,83	1,502	17,30	0,92	0,19
n = 31	SD	2,77	1,20	7,77	0,21	4,12	0,68	3,58	0,428	1,88	0,29	0,05
	Min	63,38	-5,62	13,82	4,63	21,00	4,07	26,48	0,892	13,54	0,51	0,11
	Max	74,12	0,73	41,66	5,26	36,50	6,45	40,60	2,495	20,73	1,60	0,31
	F	37,174	10,220	31,384	200,786	5,865	7,658	0,849	119,925	7,152	132,013	5,287
	p	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*0,012*	*0,001*	*0,470*	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*0,002*
Πεύκου	mean	69,49	-3,69	18,76	4,76	30,09	4,32	34,42	1,103	14,73	0,55	0,16
n = 39	SD	2,45	0,63	4,52	0,26	6,80	0,80	6,11	0,273	2,39	0,16	0,06
	Min	60,79	-5,46	12,78	4,38	18,08	1,59	23,75	0,808	10,70	0,38	0,04
	Max	72,74	-1,95	30,31	5,27	41,54	5,67	44,94	1,748	20,47	0,92	0,31
	F	37,174	10,220	31,384	200,786	5,865	7,658	0,849	119,925	7,152	132,013	5,287
	p	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*0,013*	*0,001*	*0,470*	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*0,002*
Πορτοκαλιάς	mean	75,82	-2,77	7,32	3,49	36,12	3,16	39,28	0,616	12,76	0,32	0,09
n = 7	SD	1,44	0,34	1,62	0,10	8,24	1,72	8,34	0,019	3,16	0,01	0,02
	Min	73,80	-3,13	5,29	3,40	26,98	2,90	30,08	0,588	9,98	0,30	0,07
	Max	77,41	-2,17	10,45	3,67	50,75	3,40	54,15	0,639	18,65	0,34	0,11
	F	37,174	10,220	31,384	200,786	5,865	7,658	0,849	119,925	7,152	132,013	5,287
	p	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*0,013*	*0,001*	*0,470*	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*0,002*
Θυμαριού	mean	74,05	-3,44	11,38	3,82	27,86	4,76	32,46	0,399	15,25	0,15	0,18
n = 42	SD	1,60	1,05	4,64	0,25	7,92	1,93	8,63	0,046	2,89	0,03	0,08
	Min	69,53	-5,84	5,19	3,49	15,44	2,13	19,34	0,310	10,31	0,10	0,05
	Max	76,91	-1,91	29,88	4,55	47,60	8,40	55,26	0,489	20,94	0,20	0,40
	F	37,174	10,220	31,384	200,786	5,865	7,658	0,849	119,925	7,152	132,013	5,287
	p	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*0,013*	*0,001*	*0,470*	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*0,002*

Η λακτονική οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 1,59 meq/kg (δείγμα μελιού πεύκου αρ. 78 από Χαλκιδική) και 6,45 (δείγμα μελιού ελάτης αρ.. 12 από τη Λακωνία). Τέλος, η ολική οξύτητα κυμάνθηκε μεταξύ 19,34 meq/kg (θυμαρίσιο μέλι δείγμα αρ.59 από Χανιά) έως 54,15 meq/Kg (δείγμα μελιού πορτοκαλιάς αρ. 119 από την Άρτα).

Οι Manzanares et al., (2011) ανέφεραν τιμές οξύτητας μεταξύ 34,65 για μέλια μελιτώματος, ενώ στην περίπτωση των μελιών ανθέων οι αντίστοιχες τιμές ήταν 24,44 meq/kg.

Η λακτονική/ελεύθερη οξύτητα (L/FA) κυμάνθηκε από 0,04 (δείγμα πευκόμελου αρ.78 από τη Χαλκιδική) έως 0,33 (δείγμα αρ. 69 από τη Λακωνία).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμάνθηκε από 0,313 mS/cm (δείγμα θυμαρίσιου μελιού αρ. 46 από τα Χανιά) και 2.490 mS/cm (δείγμα μελιού ελάτης αρ. 24 από την Αρκαδία).

Οι Terrab et al. (2004) ανέφεραν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας στην περιοχή 0,288 - 0,559 mS/cm για 25 Ισπανικά θυμαρίσια μέλια, ενώ οι Manzanares et al. (2011) ανέφεραν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ 1,21 για μέλια μελιτώματος και 0,47 για μέλια ανθέων, ενώ οι Thrasyvoulou and Manikis (1995) έδωσαν μέση τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας 1,40 mS/cm για μέλια ελάτης από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας. Αυτοί οι συγγραφείς δήλωσαν επίσης ότι μέλια μελιτώματος έχουν συνήθως υψηλότερες μέσες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σε σύγκριση με τα μέλια ανθέων (πορτοκαλιάς, θυμάρι),σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της διατριβής αυτής. Η τέφρα (w/w) κυμάνθηκε από 0,10 (δείγμα θυμαρίσιου μελιού αρ. 58 από τα Χανιά) έως 1,59% (δείγμα μελιού ελάτης αρ..22 από την Αρκαδία). Οι Terrab et al., (2004) ανέφεραν τιμές τέφρας από 0,16 έως 0,60% (w/w), τα Ισπανικά θυμαρίσια μέλια, ενώ οι Thrasyvoulou and Manikis (1995) ανέφεραν τιμές τέφρας για Ελληνικά μέλια, που κυμάνθηκαν μεταξύ 0,50-1,10 για τα μέλια ελάτης, 0,10-0,20 για τα μέλια πορτοκαλιάς, 0,40-0,70 για τα μέλια πεύκου, και 0,10-0,50 για θυμαρίσια μέλια, σε πολύ καλή συμφωνία με τις παρούσες τιμές τέφρας της διατριβής αυτής.

Η παράμετρος φωτεινότητας (L^*) κυμάνθηκε από 63,38 (δείγμα μελιού ελάτης αρ. 30 από την Καρδίτσα) έως 77,43 (δείγμα μελιού πορτοκαλιάς αρ. 114 από την Άρτα). Η παράμετρος ερυθρότητας a^* κυμάνθηκε από -5,84 (θυμαρίσιο μέλι δείγμα αρ.. 73 από Λακωνία) έως 0,73 (δείγμα μελιού ελάτης αρ. 1 από τη Μεσσηνία). Τέλος, η παράμετρος κίτρινης απόχρωσης b^* κυμάνθηκε από 5,20 (δείγμα αρ.. 59 από τα Χανιά) έως 41,66

(μέλι ελάτης δείγμα αρ. 29. από την Καρδίτσα).Οι παράμετροι χρώματος (*L*,a*,b*)* βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές (*p<0,05*) στη διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης των Ελληνικών δειγμάτων μελιού που εξετάστηκαν. Αυτό το εύρημα βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των Castro et al., (1992) και González-Miret et al., (2005) οι οποίοι χρησιμοποιώντας αναλυτικά δεδομένα των παραμέτρων CIE *L*, a*, b**, διαφοροποίησαν επιτυχώς μέλια θυμαριού, ακακίας, φλαμουριάς, καστανιάς, πολυανθέων, μελιτώματος, και εσπεριδοειδών, δεντρολίβανου, λεβάντας, και ευκάλυπτου, αντίστοιχα.

IVE1. Αποτελέσματα διαφοροποίησης της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιών με τη βοήθεια των συμβατικών παραμέτρων

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν οι φυσικοχημικές παράμετροι εκείνες που είναι σημαντικές για τη διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης μελιών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των φυσικοχημικών παραμέτρων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η βοτανική προέλευση των μελιών (ελάτης, θυμαριού, πεύκου, πορτοκαλιάς). Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Wilks' Lambda=0,006 (F=49,810, *p=0,000<0,05*), και Pillai's Trace=2,083 (F=24,301 *p=0,000<0,05*) γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων στη βοτανική προέλευση των μελιών. Όλες οι φυσικοχημικές παράμετροι εκτός από την ολική οξύτητα, βρέθηκαν σημαντικές στη διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης των Ελληνικών μελιών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (*p<0,05*).

*L**

*a **

*b**

pH

Ελεύθερη οξύτητα

Λακτονική οξύτητα

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Υγρασία

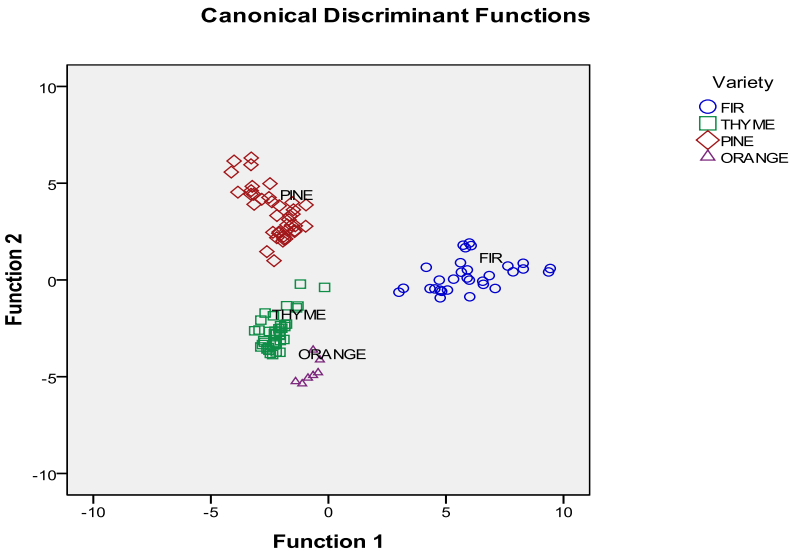
Τέφρα

Λακτονική /Ελεύθερη οξύτητα

Στη συνέχεια της ανάλυσης οι 10 στατιστικά σημαντικές φυσικοχημικές παράμετροι, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαφοροποιήσουν τη βοτανική προέλευση των μελιών. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,006, X^2=569,210, βε=30 με *p=0,000<0,05* για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,081, X^2=277,023 βε=18 με *p=0,000<0,05* για τη δεύτερη). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5 % (369,355, με F=2,172, *p=0,052*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε τύπο μελιού. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 61% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 37,4% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 98,4% της συνολικής διακύμανσης που είναι πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 21 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται πολύ καθαρά οι τέσσερις διαφορετικές βοτανικές προελεύσεις του μελιού, με τα δείγματα του πορτοκαλιού να βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτά του θυμαριού. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει πλήρως τα μέλια από έλατο, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τα μέλια προερχόμενα από πεύκο.

Ο Πίνακας 23 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 99,2% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό σχεδόν τέλειο χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 97,5% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, παραμένει ωστόσο πολύ υψηλό για τη συγκεκριμένη μέθοδο.



Σχήμα 21. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Πίνακας 23. Ποσοστά ορθής κατάταξης της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους

		Ποικιλία	Predicted Group Membership				Σύνολο
			Ελάτης	Θυμαρίσιο	Πεύκου	Πορτοκαλιάς	
Original	Count	Ελάτης	31	0	0	0	31
		Θυμαριού	0	42	0	0	42
		Πεύκου	0	0	39	0	39
		Πορτοκαλιάς	0	1	0	6	7
	%	Ελάτης	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Θυμαριού	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Πεύκου	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Πορτοκαλιάς	,0	14,3	,0	85,7	100,0
Cross-validated[a]	Count	Ελάτης	31	0	0	0	31
		Θυμαριού	0	40	0	2	42
		Πεύκου	0	0	39	0	39
		Πορτοκαλιάς	0	2	0	5	7
	%	Ελάτης	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Θυμαριού	,0	97,6	,0	2,4	100,0
		Πεύκου	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Πορτοκαλιάς	,0	28,6	,0	71,4	100,0

a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

b. 99,2% of original grouped cases correctly classified.

c. 97,5% of cross-validated grouped cases correctly classified.

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης παρουσιάζουν τα δείγματα μελιού από θυμάρι, έλατο και πεύκο, τα οποία και κατατάχθηκαν σωστά στο σύνολό τους (100%), ενώ στη συνέχεια έχουμε το μέλι πορτοκαλιάς (85,7%).

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με εκείνα των Terrab et al., (2004) οι οποίοι διαφοροποίησαν 25 Ισπανικά θυμαρίσια μέλια από διάφορες άλλες ποικιλίες (π.χ. δεντρολίβανο, ιτιά, κτλ.) με τη χρήση των εξής παραμέτρων: pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, τέφρα, υγρασία, ελεύθερη, λακτονική και ολική οξύτητα, καθώς και τα ιχνοστοιχεία.

Ακολούθως, βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία και με αυτά των Manzanares et al. (2011) οι οποίοι κατάφεραν να διαφοροποιήσουν 77 δείγματα μελιού ανθέων και μελιτωμάτων, από την περιοχή Τενερίφη της Ισπανίας, χρησιμοποιώντας τις φυσικοχημικές παραμέτρους (υγρασία, ενεργότητα νερού, ηλεκτρική αγωγιμότητα, pH, χρώμα, οξύτητα, σάκχαρα, και μικροσκοπικά χαρακτηριστικά) σε συνδυασμό με πολυπαραμετρική ανάλυση διακύμανσης.

Τέλος, βρίσκονται σε εξαίρετη συμφωνία με αυτά των Sahinler at al. (2009) οι οποίοι διαφοροποίησαν 50 δείγματα μελιού από Τουρκία (ηλίανθου, εσπεριδοειδών, πεύκου, βαμβακιού) με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους που προσδιορίστηκαν, όπως: ιχνοστοιχεία, οξύτητα, σάκχαρα, pH, και υδροξυμεθυλφουρφουράλη, με τη βοήθεια γραμμικής διαχωριστικής ανάλυσης, και στη μελέτη επιτεύχθηκαν υψηλά ποσοστά (100%) ορθής κατάταξης, αντίστοιχα εκείνων στην παρούσα διατριβή.

IVE1$_{\alpha}$. Χαρακτηριστικά Πτητικά Συστατικά Ελληνικών Μονοποικιλιακών Μελιών

Τα πτητικά συστατικά που προσδιορίστηκαν και για τους 4 τύπους μελιών (πεύκο, θυμάρι, ελάτης, πορτοκαλιάς) που εξετάστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 24.

Πίνακας 24. Πτητικά συστατικά (μg/g) Ελληνικών μονοποικιλιακών μελιών

No	Πτητικά συστατικά	RI [a]	min	max
	Εστέρες			
1	Αιθυλεστέρας του μυρμηκικού οξέος	<800	0.0009	0.0073
2	Αιθυλεστέρας του εξανικού οξέος	996	0.0020	1.0300
3	Αιθυλεστέρας του επτανικού οξέος	1097	0.0010	1.030
4	Αιθυλεστέρας του οκτανικού οξέος	1193	0.0030	2.2410
5	Αιθυλεστέρας του εννεανικού οξέος	1298	0.0027	8.170
6	Αιθυλεστέρας του δεκανικού οξέος	1389	0.0027	2.656
7	Αιθυλεστέρας του ενδεκανικού οξέος	1481	0.0030	0.073
8	Αιθυλεστέρας του δωδεκανικού οξέος	1595	0.0003	1.0310
9	Αιθυλεστέρας του δεκατριανικού οξέος	1677	0.0050	1.0480
10	Αιθυλεστέρας του δεκατετρανικού οξέος	1795	0.0080	1.704
11	Αιθυλεστέρας του δεκαεξανικού οξέος	1994	0.0033	0.0173
	Αλκοόλες			
12	2-αιθυλ-Εξανόλη-1	1027	nd	0.9500
13	Οκτανόλη-1	1129	nd	0.8400
14	Εννεανόλη-1	1173	nd	2.7750
15	Δεκανόλη-1	1268	nd	0.960
	Οξέα			
16	Μυρμηκικό οξύ	<800	nd	0.0920
17	Οξικό οξύ	<800	nd	4.0780
18	Πεντανικό οξύ	823	nd	3.3550
19	Εξανικό οξύ	977	nd	0.3750
~~20~~	Επτανικό οξύ	1052	nd	0.0030
21	Οκτανικό οξύ	1177	nd	0.8330
22	Εννεανικό οξύ	1273	nd	0.6830
23	Δεκανικό οξύ	1373	nd	0.1880
25	Δωδεκανικό οξύ	1566	0.0027	0.0190
	Αλδεΰδες			
26	Φουρφουράλη[γ]	836	0.020	3.203
27	Βενζαλδεΰδη	977	0.005	11.2130
28	Οκτανάλη	1005	0.0034	2.534
29	Βενζοακεταλδεΰδη	1059	0.0020	82.6150
30	Εννεανάλη	1107	0.0070	13.664
31	Δεκανάλη	1209	0.0020	5.502
32	Λιλά αλδεΰδη(isomer II)	1149	nd	0.5629
33	5-μεθυλ-2-φαινυλ-Εξενάλη-2	1475	nd	1.4670
	Κετόνες			
34	1-υδροξυ-Προπανόνη-2	694	nd	0.0490
35	1-(2-φουρανυλ)-Αιθανόνη	914	nd	0.940
36	6-μεθυλ-5-Επτεν-2-όνη	985	nd	0.150
37	β-Τουτζόνη	1125	nd	0.050
38	4-κετοΙσοφορόνη	1147	nd	11.883
39	2-υδροξυ-Ισοφορόνη	1167	nd	0.617
40	Ισοφορόνη	1169	nd	1.471
41	(Ε)-β-Δαμασκενόνη	1384	0.0012	2.856
42	Γερανυλ Αιθανόνη	1452	nd	0.084
43	4.7.7-τριμεθυλδικυκλο[3.3.0]-Οκταν-2-όνη	1659	nd	0.0205
	Υδρογονάνθρακες			
44	Οκτένιο-1	792	0.0038	5.542
45	Οκτάνιο	800	nd	50.115
46	Εννεάνιο	900	nd	1.155
47	Δεκάνιο	1000	nd	0.0063
48	5-μεθυλ-4-Εννένιο	981	0,0030	03730

	Τερπένια			
49	α- Πινένιο	948	0.0040	3.390
50	Λεμονένιο	1031	nd	0.236
51	παρα-Κουμόλιο	1038	0.0030	0.373
52	(Ε)-οξείδιο της Λιναλοόλης	1075	0.0211	0.359
53	Λιναλοόλη	1096	nd	0.776
54	Τερπινεν-4-όλη	1202	nd	0.287
	Άλλες ενώσεις			
55	3.4.5-τριμεθυλ-Φαινόλη	1320	nd	0.990

[α]: πειραματική τιμή δείκτη Kovats RI
[β]: minimum. maximum values (ελάχιστη,μέγιστη) τιμή πτητικών συστατικών μελιού εκφρασμένα σε μg/g.
[γ] thermal artefact (προϊον θερμικής επεξεργασίας)
nd: δεν ανιχνεύθηκε

IVE1$_{\beta}$. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα πτητικά τους συστατικά

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα πτητικά συστατικά εκείνα που είναι σημαντικά στην διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των πτητικών συστατικών και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η βοτανική προέλευση των δειγμάτων μελιού (ελάτης,θυμαρίσιο, πεύκου, πορτοκαλιάς).

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Wilks' Lambda=0,002 (F=23,032, *p=0,000<0,05*) και Pillai's Trace=2,508 (F=5,751 *p=0,000<0,05*) γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση στη βοτανική προέλευση των μελιών, των διαφόρων πτητικών συστατικών. Τα πτητικά συστατικά που βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ μελιών είναι τα ακόλουθα 30, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (*p<0,05*).

Αιθυλεστέρας του μυρμηκικού οξέος

Εννεάνιο

Οκτανάλη

5-μεθυλ-4-Εννεένιο

Αιθυλεστέρας του εξανικού οξέος

Δεκάνιο

Λεμονένιο

2-αιθυλ-Εξανόλη-1

(Ε)-οξείδιο της Λιναλοόλης

Αιθυλεστέρας του επτανικού οξέος

Οκτανόλη-1

Λιναλοόλη

Εννεανάλη

Λιλά αλδεΰδη (isomer II)

Εννεανόλη-1

Αιθυλεστέρας του οκτανικού οξέος

Δεκανάλη

β-Τουτζόνη

1-υδροξυ-Προπανόνη-2

1-(2-φουρανυλ)- Αιθανόνη

6-μεθυλ-5-Επτέν-2-όνη

2-υδροξυ Ισοφορόνη

Δεκανόλη 1

Αιθυλεστέρας του εννεανικού οξέος

3,4,5-τριμεθυλ-Φαινόλη

Αιθυλεστέρας του δεκανικού οξέος

Αιθυλεστέρας του δωδεκανικού οξέος

Αιθυλεστέρας του δεκατετρανικού οξέος

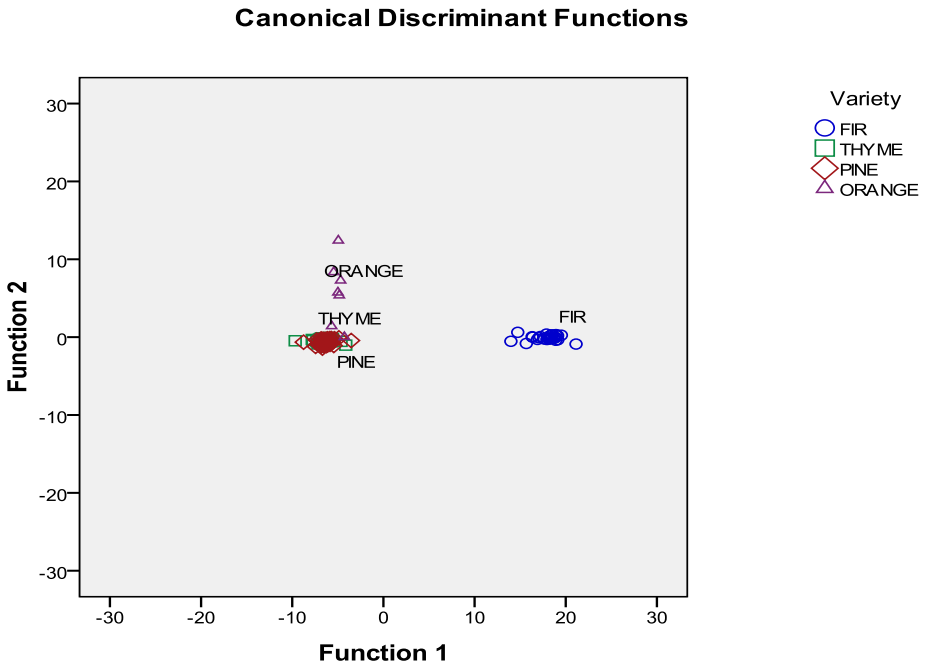
Αιθυλεστέρας του δεκαεξανικού οξέος

Γερανυλ Αιθανόνη

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 30 σημαντικά πτητικά συστατικά, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαφοροποιήσουν τη βοτανική προέλευση των μελιών. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,002, X^2=665,719, βε=93 με *p=0,000<0,05* για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,157, X^2=185,768 βε=60 με *p=0,000<0,05* για τη δεύτερη). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (91,636, με F=2,156, *p=0,071*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε τύπο μελιού. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 97,4% της συνολικής διασποράς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 1,8% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 99,2% της συνολικής διακύμανσης που είναι πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 22 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται σχετικά καθαρά τα μέλι ελάτης και πορτοκαλιάς, ενώ δεν υπάρχει διαχωρισμός ανάμεσα στα μέλια από πεύκο και θυμάρι. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει σχετικά καθαρά, αν και βρίσκονται πολύ κοντά τα μέλια από έλατο από τα υπόλοιπα, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τα μέλια προερχόμενα από πορτοκάλι.

Ο Πίνακας 25 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 86,6% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό αρκετά ικανοποιητικό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 84%, όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, παραμένει ωστόσο πολύ ικανοποιητικό.



Σχήμα 22. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα πτητικά τους συστατικά

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης παρουσιάζουν τα δείγματα από θυμάρι, και από έλατο, τα οποία και κατατάχθηκαν σωστά στο σύνολό τους (100%) ενώ στη συνέχεια ακολουθούν τα δείγματα της πορτοκαλιάς (71.4%) και του πεύκου (64.1%).

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά των Alissandrakis et al. (2009) και Aliferis et al. (2010) οι οποίοι διαφοροποίησαν τη βοτανική προέλευση διαφορετικών ποικιλιών ελληνικού μελιού με τη χρήση συγκεκριμένων πτητικών συστατικών, όπως έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενα κεφάλαια. Επίσης βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά των Escriche et al. (2011), οι οποίοι χρησιμοποίησαν μεταξύ άλλων παραμέτρων, και συγκεκριμένα πτητικά συστατικά, όπως lilac aldehydes (λιλά αλδεΰδες), benzeneacetaldehyde (βενζοακεταλδεΰδη), για να διαφοροποιήσουν τη φυτική ποικιλία μελιών πορτοκαλιάς και λεμονιάς.

Τέλος βρίσκονται σε εξαίρετη συμφωνία με αυτά των Cajka et al. (2009), που ανέφεραν ότι πτητικές ενώσεις όπως, οκτανάλη, αιθυλεστέρας του επτανικού οξέος, εννεανάλη, ισοφορόνη, 4-κετοισοφορόνη, δεκανάλη, αιθυλεστέρας του εννεανικού οξέος, αιθυλεστέρας του δεκανικού οξέος, και δεκανόλη-1, βοήθησαν στον προσδιορισμό της αυθεντικότητας δειγμάτων μελιών που εξετάσθηκαν από την Γαλλία, Γερμανία, Ιταλία, Αυστρία και Ιρλανδία.

Πίνακας 25. Ποσοστά ορθής κατάταξης της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα πτητικά συστατικά

		Ποικιλία	Predicted Group Membership				Σύνολο
			Ελάτης	Θυμαριού	Πεύκου	Πορτοκαλιάς	
Original	Count	Ελάτης	31	0	0	0	31
		Θυμαριού	0	42	0	0	42
		Πεύκου	0	14	25	0	39
		Πορτοκαλιάς	0	2	0	5	7
	%	Ελάτης	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Θυμαρίσιο	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Πεύκου	,0	35,9	64,1	,0	100,0
		Πορτοκαλιάς	,0	28,6	,0	71,4	100,0
Cross-validateda	Count	Ελάτης	31	0	0	0	31
		Θυμαρίσιο	0	40	1	1	42
		Πεύκου	1	14	24	0	39
		Πορτοκαλιάς	0	2	0	5	7
	%	Ελάτης	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Θυμαρίσιο	,0	95,2	2,4	2,4	100,0
		Πεύκου	2,6	35,9	61,5	,0	100,0
		Πορτοκαλιάς	,0	28,6	,0	71,4	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
b. 86,6% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης)							
c. 84,0% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης).							

IVE1$_\gamma$. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού με βάση τα πτητικά συστατικά τους και τις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα στοιχεία εκείνα που είναι σημαντικά στην διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης δειγμάτων μελιών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των πτητικών συστατικών και φυσικοχημικών παραμέτρων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η βοτανική προέλευση των δειγμάτων μελιών ελάτης (fir), θυμαριού (thyme), πεύκου (pine), πορτοκαλιάς (orange blossom).

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Wilks' Lambda=0,001 (F=34,920, $p=0,000<0,05$) και Pillai's Trace=2,776 (F=9,702 $p=0,000<0,05$) γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση στη βοτανική προέλευση

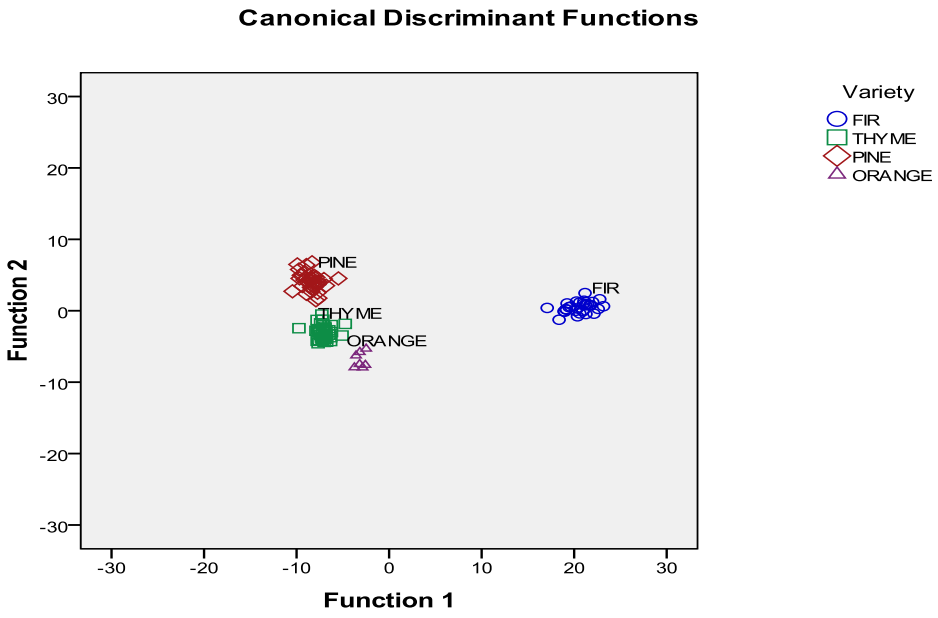
των μελιών των διαφόρων πτητικών και φυσικοχημικών παραμέτρων. Τριάντα πτητικά συστατικά και όλες οι φυσικοχημικές παράμετροι, εκτός από την ολική οξύτητα, βρέθηκαν σημαντικά στον εντοπισμό διαφορών μεταξύ των μελιών διαφορετικής βοτανικής προέλευσης στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$). Τα δεδομένα αυτά δίνονται στο πίνακα 27.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 30 σημαντικά πτητικά συστατικά μαζί με τα 10 φυσικοχημικά στοιχεία, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαφοροποιήσουν τη βοτανική προέλευση των μελιών. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,001, X^2=850,919, βε=123 με $p=0,000<0,05$ για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,020, X^2=371,858 βε=80 με $p=0,000<0,05$ για τη δεύτερη). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (305,652, με F=3,352, $p=0,054$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε τύπο μελιού. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 91,3% της συνολικής διασποράς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 7% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 98,3% της συνολικής διακύμανσης που είναι πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 23 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται σχετικά καθαρά οι τέσσερις διαφορετικές ποικιλίες του μελιού, με το θυμάρι, το πεύκο και το πορτοκάλι εντούτοις, να είναι πολύ κοντά. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει τα μέλια από έλατο από τα υπόλοιπα, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τα μέλια προερχόμενα από πορτοκάλι και πεύκο.

Ο Πίνακας 26 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης.

✓ Παρατηρούμε ότι το 100% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 95,8%, όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που παραμένει ωστόσο πολύ υψηλό.



Σχήμα 23. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Πίνακας 26. Ποσοστά ορθής κατάταξης **(**classification rate) της βοτανικής προέλευσης με βάση τα πτητικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους Ελληνικών μελιών

		Ποικιλία	Predicted Group Membership				Δείγματα
			Ελάτης	Θυμαριού	Πεύκου	Πορτοκαλιάς	
Original	Count	Ελάτης	31	0	0	0	31
		Θυμαριού	0	42	0	0	42
		Πεύκου	0	0	39	0	39
		Πορτοκαλιάς	0	0	0	7	7
	%	Ελάτης	100,0	0	,0	0	100,0
		Θυμαριού	0	100,0	,0	0	100,0
		Πεύκου	0	0	100,0	0	100,0
		Πορτοκαλιάς	0	0	,0	100,0	100,0
Cross-validateda	Count	Ελάτης	30	1	0	0	31
		Θυμαριού	0	40	2	0	42
		Πεύκου	1	0	38	0	39
		Πορτοκαλιάς	0	1	0	6	7
	%	Ελάτης	96,8	3,2	,0	0	100,0
		Θυμαριού	0	95,1	4,9	0	100,0
		Πεύκου	2,6	0	97,4	0	100,0
		Πορτοκαλιάς	0	14,3	0	85,7	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
b. 100,0% of original grouped cases correctly classified.							
c. 95,8% of cross-validated grouped cases correctly classified.							

Πίνακας 27. Φυσικοχημικοί δείκτες σημαντικοί στη διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών (*p<0,05*, MANOVA)

Αιθυλεστέρας του μηρμηκικού οξέος	F=7,244	*p=0,001*
Εννεάνιο	F=4,872	*p=0,003*
Οκτανάλη	F=7,821	*P<0,001*
5-μεθυλ-4-Εννεένιο	F=18,169	*P<0,001*
Αιθυλεστέρας του εξανικού οξέος	F=17,658	*P<0,001*
Δεκάνιο	F=16,177	*P<0,001*
Λεμονένιο	F=4,428	*p=0,006*
2-αιθυλ-Εξανόλη-1	F=16,025	*P<0,001*
(Ε)-οξείδιο της Λιναλοόλης	F=19,692	*P<0,001*
Αιθυλεστέρας του επτανικού οξέος	F=12,565	*P<0,001*
Οκτανόλη-1	F=10,451	*P<0,001*
Λιναλοόλη	F=8,487	*P<0,001*
Εννεανάλη	F=24,510	*P<0,001*
Λιλά αλδεΰδη (isomer II)	F=78,317	*P<0,001*
Εννεανόλη-1	F=2,707	*p=0,049*
Αιθυλεστέρας του εννεανικού οξέος	F=95,083	*P<0,001*
Δεκανάλη	F=30,894	*P<0,001*
β-Τουτζόνη	F=3,139	*p=0,028*
1-υδροξυ-Προπανόνη-2	F=5,113	*p=0,002*
1-(2-φουρανυλ)--Αιθανόνη	F=5,241	*p=0,002*
6-μεθυλ-5-Επτεν-2-όνη	F=5,887	*P=0,001*
2-υδροξυ-Ισοφορόνη	F=10,094	*P<0,001*
Δεκανόλη-1	F=3,264	*P=0,024*
Αιθυλεστέρας του εννεανικού οξέος	F=25,959	*P<0,001*
3.4.5-τριμεθυλ-Φαινόλη	F=4,936	*P=0,003*
Αιθυλεστέρας του δεκανικού οξέος	F=65,295	*P<0,001*
Αιθυλεστέρας του δωδεκανικού οξέος	F=35,946	*P<0,001*
Αιθυλεστέρας του δεκατετρανικού οξέος	F=8,518	*P<0,001*
Αιθυλεστέρας του δεκαεξανικού οξέος	F=8,523	*P<0,001*
Γερανυλ Αιθανόνη	F=6,231	*P=0,001*
*L**	F=35,216	*P<0,001*
*a**	F=10,518	*P<0,001*
*b**	F=30,184	*P<0,001*
pH	F=197,636	*P<0,001*
Ελεύθερη οξύτητα	F=3,739	*P=0,013*
Λακτονική οξύτητα	F=5,605	*P<0,001*
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	F=106,594	*P<0,001*
Υγρασία	F=9,252	*P<0,001*
Τέφρα	F=119,309	*P<0,001*
Λακτονική/Ελεύθερη οξύτητα	F=5,201	*P=0,002*

Τα αποτελέσματα αυτά (Karabagias et al.,2014d) βρίσκονται σε εξαίρετη συμφωνία με αυτά των Senyuva et al. (2009) και Escriche et al. (2011) που έδειξαν ότι η ανάλυση πολλαπλών φυσικο-χημικών παραμέτρων σε συνδυασμό με τη χημειομετρία, μπορεί να οδηγήσει σε υψηλά ποσοστά ορθής κατάταξης, της βοτανικής προέλευσης του μελιού.

ΙΝΣΤ. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΑΥΤΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

ΙΝΣΤ1.Φαινολικό περιεχόμενο Ελληνικών μελιών

Στην παρούσα διατριβή, παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στο φαινολικό περιεχόμενο, μεταξύ των 119 δειγμάτων διαφορετικής βοτανικής προέλευσης, που εξετάσθηκαν. Τα ποσά των φαινολικών ενώσεων, που προσδιορίστηκαν, ακολούθησαν την εξής σειρά: θυμαρίσιο μέλι > μέλι ελάτης > μέλι πεύκου> μέλι πορτοκαλιάς (Πίνακας 28). Ομαδοποιώντας τις τέσσερις βοτανικές προελεύσεις σε δύο ομάδες: α) σκουρόχρωμα μέλια (μελιτώματος, ελάτης και πεύκου) και β) ανοιχτόχρωμα (μέλια ανθέων, θυμαρίσιο και πορτοκαλιάς) η κατάταξη, όσον αφορά την περιεκτικότητα στα φαινολικά συστατικά (mg/kg) που προσδιορίστηκαν ήταν: ανοιχτόχρωμα μέλια > σκουρόχρωμα μέλια. Αυτό το εύρημα είναι σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσίασαν οι Ferreira at al. (2009) σε μια μελέτη που ασχολείτο με την αντιοξειδωτική δράση μελιών από την Πορτογαλία, η οποία έδειξε διαφορές στη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στα σκουρόχρωμα και ανοιχτόχρωμα μέλια που εξετάστηκαν. Επιπλέον, οι ποσότητες των φαινολικών συστατικών που προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή, είναι σε γενικές γραμμές υψηλότερες σε σύγκριση με εκείνες που παρουσιάζονται από άλλους ερευνητές (Tomás-Barberán et al.,2001; Yaoa et al.,2005; Kenjeric et al., 2007). Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε διαφορετικές μεθόδους εκχύλισης των φαινολικών συστατικών ή/και και διάφορες ποσοτικές τεχνικές HPLC, που παρουσιάζονται σε αρκετές εργασίες διεθνώς, ή ενδεχομένως να σχετίζεται με το ιδιαίτερο μικροκλίμα της Ελλάδας (πλούσια βλάστηση στις περισσότερες περιοχές, ιδιαίτερα γεωλογικά χαρακτηριστικά,κτλ).

Πιο συγκεκριμένα, η κερκετίνη κυμάνθηκε από 0,05 (μέλι ελάτης δείγμα αριθ. 26 από την Αρκαδία) έως 69,00 mg/kg (θυμαρίσιο μέλι δείγμα αρ. 45 από τα Χανιά). Η

μυρικετίνη κυμάνθηκε από 0,11 (μέλι πορτοκαλιάς δείγμα αρ..118 από την Άρτα) έως 199,18 mg/kg (δείγμα πευκόμελου αρ.77 από την Εύβοια).

Η καμφερόλη κυμάνθηκε από 5,00 (δείγματα μελιού πορτοκαλιας αρ..114, 115, και 119 από την Άρτα) έως 61,38 mg/kg (θυμαρίσιο μέλι δείγμα αρ.27 από τα Χανιά). Η χρυσίνη κυμάνθηκε από 0,01 (δείγμα θυμαρίσιου μελιού αρ.49 από τα Χανιά) έως 5,60 mg/kg (δείγμα θυμαρίσιου μελιού αρ.37 από την Κεφαλονιά) και το συριγγικό οξύ κυμάνθηκε από 0,12 (δείγμα μελιού ελάτης αρ.24 από την Αρκαδία) έως 244,67 mg/kg (δείγμα θυμαρίσιου μελιού αρ. 37 από τα Χανιά) (Παράρτημα ΙΙ).

Τα παρόντα αποτελέσματα είναι σε καλή συμφωνία με εκείνα των Tsiapara at al. (2009), οι οποίοι προσδιόρισαν το φαινολικό προφίλ 15 φαινολικών εκχυλισμάτων μελιού (5 από θυμάρι, 5 από έλατο, και 5 από πεύκο), χρησιμοποιώντας την μέθοδο Folin-Ciocalteu. Το φαινολικό περιεχόμενο ήταν: 300 mg/kg για τα εκχυλίσματα θυμαρίσιου μελιού, 292 mg/kg για τα εκχυλίσματα μελιού πεύκου, και 114 mg/kg για τα εκχυλίσματα του μελιού ελάτης.

Οι Fereira et al. (2009), χρησιμοποιώντας την παραπάνω μέθοδο ανέφεραν συνολικό φαινολικό περιεχόμενο για τα Πορτογαλικά μέλια να είναι: 132,17 mg/kg για ανοιχτόχρωμα μέλια, 168,44 mg/kg για ‘’κεχριμπαρένια’’ μέλια, και 204,24 mg/kg για τα σκουρόχρωμα μέλια.

Οι Ferreres et al. (1994) ανέλυσαν χρησιμοποιώντας HPLC μέθοδο, τα φλαβονοειδή σε 20 Πορτογαλικά δείγματα μελιού ερείκης. Η συνολική περιεκτικότητα των φλαβονοειδών που προσδιορίστηκαν κυμάνθηκε μεταξύ 0,6 έως 5,0 mg/kg μελιού. Η πινοσεμπρίνη και η πινομβασκίνη ήταν τα κυρίαρχα φλαβονοειδή, ενώ η χρυσίνη και η γαλαγγίνη, ήταν οι κυρίαρχες φλαβόνες στα Πορτογαλικά δείγματα μελιού ερείκης.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, η συνολική περιεκτικότητα των φλαβονοειδών στα Ισπανικά μέλια από δεντρολίβανο, κυμάνθηκαν από 5 έως 20 mg/ kg μελιού (Ferreres et al., 1994).

Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε 9 εμπορικά μέλια ευκάλυπτου και από διαφορετικές αγορές και συνεταιρισμούς μελισσοκόμων, από Ιταλία, Πορτογαλία και την Ισπανία, οι Martos et al. (2000a,b) ανέφεραν μεταβαλλόμενες ποσότητες σε κερκετίνη, καμφερόλη, μυρικετίνη, τρικετίνη, και λουτεολίνη χρησιμοποιώντας HPLC μέθοδο. Η μυρικετίνη, τρικετίνη και λουτεολίνη δεν είχαν προηγουμένως ταυτοποιηθεί σε άλλες

ποικιλίες μελιού που αναλύθηκαν (καστανιάς, εσπεριδοειδών, δεντρολίβανου, λεβάντας, ακακίας, ελαιοκράμβης, ηλίανθου, ερείκης, φλαμουριάς, κλπ.) και έτσι οι συγγραφείς πρότειναν ότι αυτά τα φαινολικά συστατικά θα μπορούσαν να είναι χημικοί δείκτες της βοτανικής προέλευσης του μελιού ευκαλύπτου.

Οι Kenjeric et al. (2007), χρησιμοποιώντας HPLC μέθοδο, ανέφεραν ότι η κερκετίνη, η καμφερόλη, και η χρυσίνη κυμάνθηκαν από 2,9 έως 20,9 μg/100g, 5,7 – 23,8 μg/100g, και 21,1 έως 231,1 μg/100g αντίστοιχα, για δείγματα μελιού ποικιλίας Robinia, που παράχθηκε στην Κροατία το 2002. Οι αντίστοιχες τιμές για τη συγκομιδή του έτους 2003 ήταν: 14,5–87,5 μg/100g, 10,0–60,6 μg/100g, 53,2–299,5 μg/100g. Αυτοί οι συγγραφείς δήλωσαν ότι η μυρικετίνη δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα δείγματα μελιού που αναλύθηκαν.

Σε μια παρόμοια μελέτη, που πραγματοποιήθηκε σε 13 δείγματα μελιού από Τυνησία (ευκάλυπτου, θυμαριού, δεντρολίβανου, πορτοκαλιάς, ελαιοκράμβης, ηλίανθου, και μίγματος) και πρόπολης, οι Martos et al. (1997), ανέφεραν ότι η περιεκτικότητα στα φλαβονοειδή που προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας HPLC μέθοδο, κυμάνθηκε από 0.20-24 mg/kg.

Οι Yaoa et al. (2005) ανέφεραν τιμές συριγγικού οξέος που κυμάνθηκαν από 0,12 έως 0,98 mg/kg σε μια μελέτη που ασχολείτο με την διαπίστωση της αυθεντικότητας της ποικιλίας 15 δειγμάτων μελιού διαφορετικής φυτικής προέλευσης (Melaleuca, Guioa, Lophostemon, Banksia και Helianthus) με βάση το ποσοστό των φαινολικών οξέων, που ταυτοποιήθηκαν με HPLC μέθοδο.

Σε μια παρόμοια μελέτη, οι Michalkiewicz et al. (2008) ταυτοποίησαν το συριγγικό οξύ σε μέλι ερείκης και φλαμουριάς. Οι αντίστοιχες μέσες τιμές (mean± sd) (mg/kg) ήταν: 2,70 ± 0,02 για το μέλι φλαμουριάς και 1,80 ± 0,02 για το μέλι ερείκης. Προσδιορίστηκαν επίσης και ποσά κερκετίνης, καθώς και καμφερόλης στα δείγματα μελιού που εξετάστηκαν. Η κερκετίνη κυμάνθηκε από 2,0 έως 2,6 mg//kg στα μέλια φλαμουριάς, και από 0,39 έως 0,41 mg//kg στα μέλια ερείκης. Οι αντίστοιχες τιμές (mg/kg) για την καμφερόλη ήταν: 1,50-1,90 στα μέλια φλαμουριάς και 0,28 – 0,32 στα μέλια ερείκης.

Οι Socha et al. (2011) σε μια μελέτη σχετικά με το φαινολικό προφίλ και τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες σε Πολωνικά μέλια, διαφορετικής βοτανικής προέλευσης (νέκταρος, μελιτώματος, ακακίας, και πολυποικιλιακά) ανέφεραν σημαντικές

διακυμάνσεις στις ποσότητες των φαινολικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν με HPLC μέθοδο, και βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.

Τέλος, οι Escriche al. (2011), σε μια μελέτη που ασχολείτο με τη διαφοροποίηση της βοτανικής ποικιλίας μελιού κιτροειδών (λεμονιάς και πορτοκαλιάς) με βάση τις φαινολικές ενώσεις, ανέφεραν παρόμοια περιεκτικότητα (mg/kg), με την παρούσα μελέτη, σε χρυσίνη, καμφερόλη και κερκετίνη για εξήντα δείγματα μελιού εσπεριδοειδών που συλλέχτηκαν από την Ισπανία.

Πίνακας 28. Φαινολικό περιεχόμενο (mg/kg) Ελληνικών μονοποικιλιακών μελιών

Ποικιλία		**Κερκετίνη**	**Συριγγικό οξύ**	**Καμφερόλη**	**Χρυσίνη**	**Μυρικετίνη**
Ελάτης	Mean	1,07	2,72	2,56	0,41	9,62
n = 31	SD	1,70	2,99	2,69	1,05	1,46
	Min	nd	0,12	nd	nd	nd
	Max	6,08	8,73	6,12	4,11	53,87
	F	23,448	21,251	23,894	2,192	3,901
	p	<0,001	<0,001	<0,001	0,093	0,011
Πεύκου	Mean	0,23	0,69	0,39	0,14	7,55
n = 39	SD	0,53	0,99	1,36	0,34	3,21
	Min	nd	nd	nd	nd	nd
	Max	1,86	3,37	5,07	1,27	199,18
	F	23,448	21,251	23,894	2,192	3,901
	p	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*0,093*	*0,01*
Πορτοκαλιάς	Mean	2,85	2,56	5,24	0,69	1,06
n = 7	SD	1,02	3,79	0,29	1,19	1,11
	Min	2,13	nd	5,00	nd	1,26
	Max	5,07	9,50	5,76	2,73	3,00
	F	23,448	21,251	23,894	2,192	3,901
	p	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*0,093*	*0,01*
Θυμαριού	Mean	18,90	42,78	28,05	0,73	34,09
n = 42	SD	1,98	4,49	2,72	1,33	5,91
	Min	nd	nd	nd	nd	nd
	Max	69,00	195,04	61,38	5,60	244,67
	F	23,448	21,251	23,894	2,192	3,901
	p	*<0,001*	*<0,001*	*<0,001*	*0,093*	*0.01*

nd: δεν ανιχνεύθηκε, Μέση τιμή (Mean), Ελάχιστη τιμή (Min), Μέγιστη τιμή (Max), Τυπική απόκλιση (SD)

IVZ. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα φαινολικά συστατικά εκείνα που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών, στα δείγματα του μελιού, διαφορετικής βοτανικής προέλευσης. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των φαινολικών συστατικών και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η βοτανική προέλευση του μελιού: ελάτης (fir), θυμαρίσιου (thyme), πεύκου (pine), πορτοκαλιάς (orange blossom).

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Wilks' Lambda=0,463 (F=6,589, $p=0,000<0,05$) και Pillai's Trace=0,555 (F=5,127, $p=0,000<0,05$) γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των φαινολικών συστατικών στη βοτανική προέλευση των μελιών. Όλα τα φαινολικά συστατικά, εκτός από τη χρυσίνη, βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ μελιών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$). Στη συνέχεια δίνονται (Πίνακας 29) τα σημαντικά φαινολικά συστατικά με τις τιμές F και *p*.

Πίνακας 29. Σημαντικά φαινολικά συστατικά

Φαινολικό Συστατικό	F	*p*
Κερκετίνη	23,448	*<0,001*
Συριγγικό οξύ	21,251	<0,001
Καμφερόλη	23,894	*<0,001*
Χρυσίνη	2,192	*0,093*
Μυρικετίνη	3,901	*0,011*

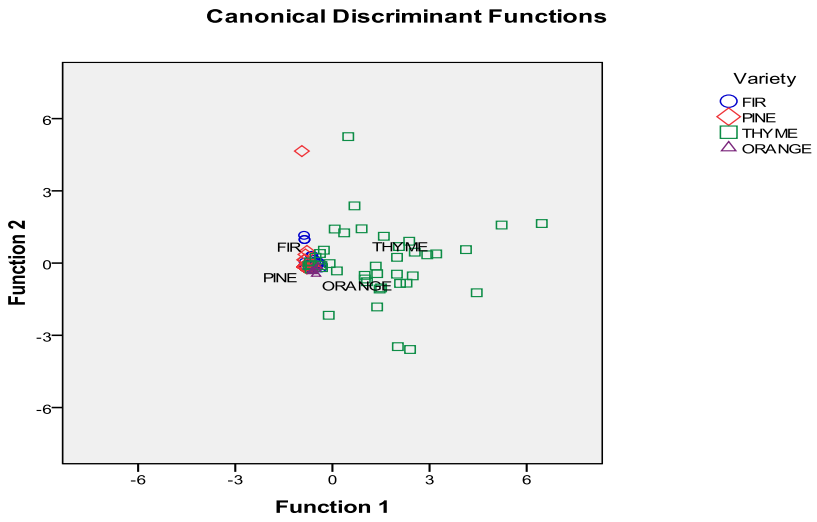
Στη συνέχεια της ανάλυσης τα 4 σημαντικά φαινολικά συστατικά. χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαφοροποιήσουν τη βοτανική προέλευση των μελιών. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργείται μία στατιστικά σημαντική διαχωριστική συνάρτηση (Wilks' Lambda=0,475. X^2=84,848. βε=12 με $p=0,000<0,05$). Μία σημαντική

τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (1175,586 με F=34,041, $p<0,001$), γεγονός που φανερώνει ότι δεν υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε τύπο μελιού. Η διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 99,3% της συνολικής διασποράς.

Στο Σχήμα 24 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι δεν φαίνεται να διαχωρίζονται πλήρως οι τέσσερις διαφορετικές βοτανικές ποικιλίες του μελιού.

Ο Πίνακας 30 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 57,1% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό πάρα πολύ χαμηλό, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται ακόμη περισσότερο στο 54,6% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης.



Σχήμα 24. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα φαινολικά συστατικά

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης παρουσιάζουν τα δείγματα μελιού από πεύκο (100%) και θυμάρι (69%) ενώ τα μέλια πορτοκαλιάς και ελάτης, δεν διαχωρίστηκαν.

Η παρούσα μελέτη είναι η πρώτη στην Ελλάδα που εξετάζει ένα τόσο μεγάλο αριθμό δειγμάτων μελιού, διαφορετικής γεωγραφικής και βοτανικής προέλευσης, παρέχοντας πληροφορίες για συγκεκριμένες φαινολικές ενώσεις που απομονώθηκαν, δίνοντας επίσης

και ποσοστά ορθής κατάταξης για την ποικιλία των Ελληνικών μελιών, με βάση τα φαινολικά τους συστατικά. Αν και το ποσοστό ορθής κατάταξης (54,6%) φαίνεται χαμηλό, εντούτοις βρίσκεται σε γενική συμφωνία με τα αποτελέσματα των Escriche et al. (2011) οι οποίοι ανέφεραν ποσοστά ορθής κατάταξης 72% χρησιμοποιώντας στατιστική ανάλυση κύριου συστατικού (PCA), σε 60 δείγματα μελιών μόνο δύο ποικιλιών, λεμονιάς και πορτοκαλιάς από την Ισπανία.

Πίνακας 30. Ποσοστά ορθής κατάταξης της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα φαινολικά συστατικά

		Ποικιλία	Predicted Group Membership				Σύνολο
			Ελάτης	Πεύκου	Θυμαριού	Πορτοκαλιάς	
Original	Count	Ελάτης	0	31	0	0	31
		Πεύκου	0	39	0	0	39
		Θυμαριού	0	13	29	0	42
		Πορτοκαλιάς	0	7	0	0	7
	%	Ελάτης	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Πεύκου	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Θυμαρίσιο	,0	31,0	69,0	,0	100,0
		Πορτοκαλιάς	,0	100,0	,0	,0	100,0
Cross-validateda	Count	Ελάτης	0	31	0	0	31
		Πεύκου	1	38	0	0	39
		Θυμαρίσιο	0	15	27	0	42
		Πορτοκαλιάς	0	7	0	0	7
	%	Ελάτης	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Πεύκου	2,6	97,4	,0	,0	100,0
		Θυμαρίσιο	,0	35,7	64,3	,0	100,0
		Πορτοκαλιάς	,0	100,0	,0	,0	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
b. 57,1% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης)							
c. 54, 6% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης)							

IVZ1.Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα φαινολικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα στοιχεία εκείνα που είναι σημαντικά στην διαφοροποίηση δειγμάτων μελιού, με βάση τη βοτανική προέλευση.

Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των φαινολικών συστατικών και φυσικοχημικών παραμέτρων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η βοτανική προέλευση (ελάτης,θυμαρίσιο, πεύκου, πορτοκαλιάς).

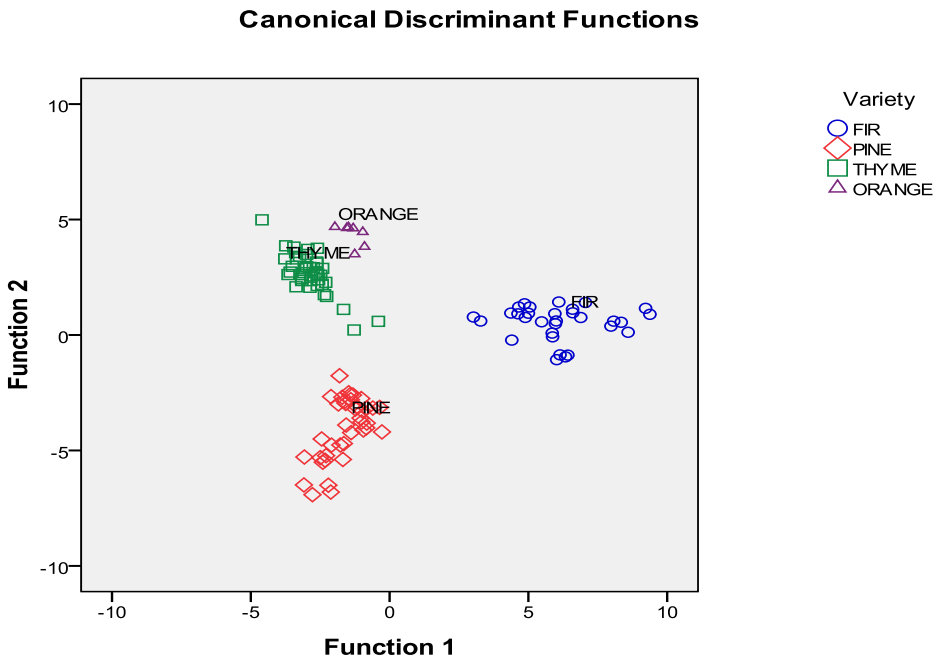
Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Wilks' Lambda=0,004 (F=34,970. *p=0,000<0,05*) και Pillai's Trace=2,129 (F=16,776 *p=0,000<0,05*) γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων φαινολικών συστατικών και φυσικοχημικών παραμέτρων στη βοτανική προέλευση των μελιών. Όλα τα φαινολικά συστατικά εκτός από τη χρυσίνη, βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ μελιών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (*p<0,05*). Επίσης, όλες οι φυσικοχημικές παράμετροι, εκτός από την ολική οξύτητα (total acidity) βρέθηκαν σημαντικές στον εντοπισμό διαφορών μεταξύ των μελιών διαφορετικής βοτανικής προέλευσης στο επίπεδο σημαντικότητας 5%. Οι αντίστοιχες τιμές F και *p* φαίνονται στον Πίνακα 32.

Στη συνέχεια της ανάλυσης τα 4 σημαντικά φαινολικά συστατικά μαζί με τις 10 φυσικοχημικές παραμέτρους, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν τη βοτανική προέλευση των μελιών. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,005, X^2=586,343. βε=39 με *p=0,000<0,05* για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,072, X^2=287,631 βε=24 με *p=0,000<0,05* για τη δεύτερη). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (342,662 με F=2,452, *p=0,067*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε τύπο μελιού. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 59,8% της συνολικής διασποράς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 38,7% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 98,5% της συνολικής διακύμανσης που είναι πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 25 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται σχετικά καθαρά οι τέσσερις διαφορετικές βοτανικές προελεύσεις του μελιού, με το θυμάρι και το πορτοκάλι εν τούτοις, να είναι πολύ κοντά. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική

συνάρτηση διαχωρίζει τα μέλια από έλατο από τα υπόλοιπα, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τα μέλια προερχόμενα από πεύκο.

Ο Πίνακας 31 δίνει τα αποτελέσματα της κατάταξης χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 99,2% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 96,6%, όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, παραμένει ωστόσο πάρα πολύ υψηλό.



Σχήμα 25. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα φαινολικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Πίνακας 31. Ποσοστά ορθής κατάταξης της βοτανικής προέλευσης με βάση τα φαινολικά συστατικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

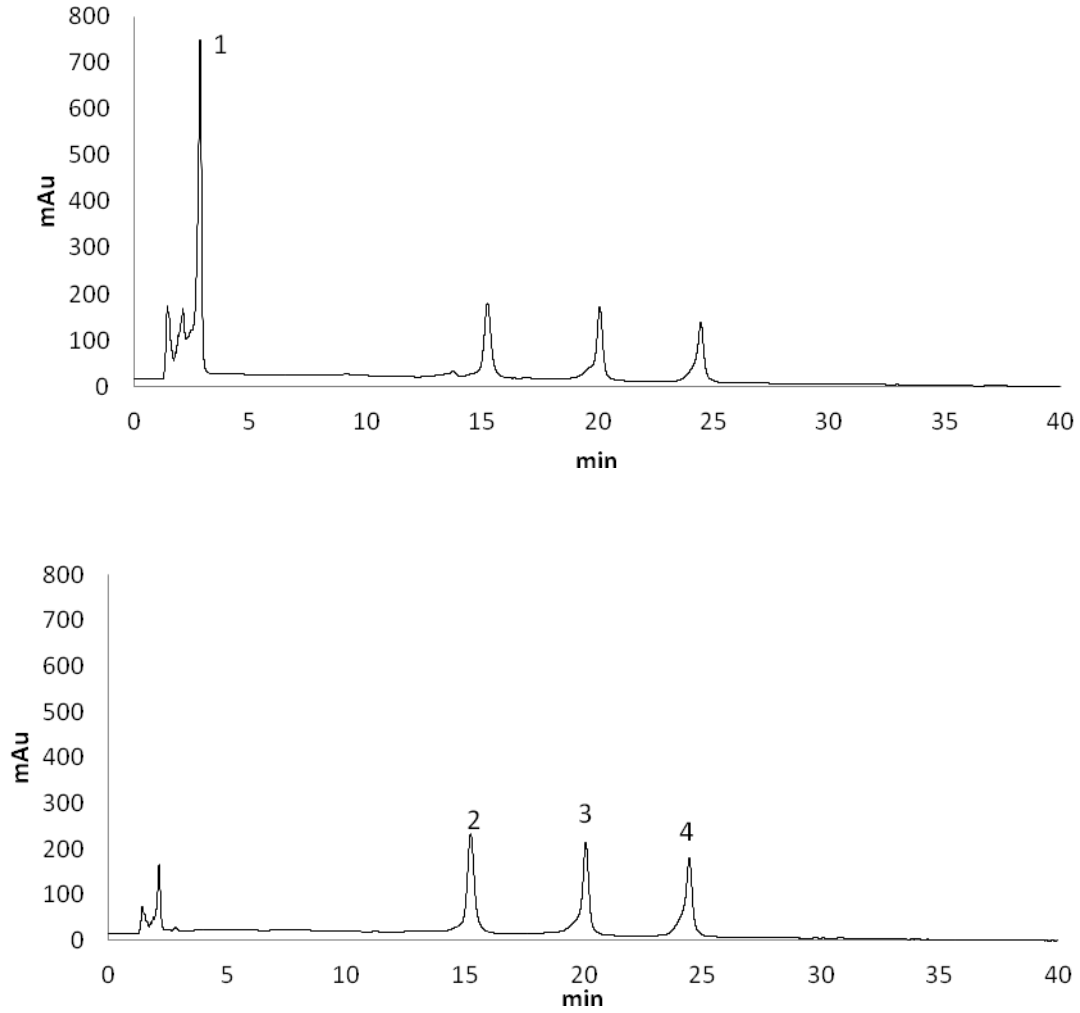
Classification Resultsb,c							
		Ποικιλία	Predicted Group Membership				Σύνολο
			Έλάτης	Πεύκου	Θυμαριού	Πορτοκαλιάς	
Original	Count	Ελάτης	31	0	0	0	31
		Πεύκου	0	39	0	0	39
		Θυμαριού	0	0	42	0	42
		Πορτοκαλιάς	0	0	1	6	7
	%	Ελάτης	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Πεύκου	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Θυμαριού	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Πορτοκαλιάς	,0	,0	14,3	85,7	100,0
Cross-validateda	Count	Έλάτης	31	0	0	0	31
		Πεύκου	0	39	0	0	39
		Θυμαριού	0	1	40	1	42
		Πορτοκαλιάς	0	0	2	5	7
	%	Ελάτης	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Πεύκου	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Θυμαριού	,0	2,4	95,1	2,4	100,0
		Πορτοκαλιάς	,0	,0	28,6	71,4	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
b. 99,2% of original grouped cases correctly classified (Μέθοδος Αντικατάστασης).							
c. 96,6% of cross-validated grouped cases correctly classified (Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης).							

- ✓ Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα κατατάχθηκαν σωστά εκτός από το πορτοκάλι, όπου ένα 14,3% κατατάχθηκε στο θυμάρι.

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε εξαίρετη συμφωνία με αυτά των Senyuva et al. (2009) και Escriche et al. (2011). Οι συγγραφείς αυτοί προκειμένου να αυξήσουν όσο το δυνατό τα ποσοστά ορθής κατάταξης Τούρκικων και Ισπανικών μελιών, σε πολύ καλή συμφωνία με τη της διατριβή αυτή, χρησιμοποίησαν ανάλυση πολλών φυσικοχημικών παραμέτρων (συμβατικές παραμέτρους, φλαβονοειδή, πτητικά συστατικά, φαινολικά οξέα, κ.τ.λ) σε συνδυασμό με χημειομετρία. Στον Πίνακα 33 δίνονται οι φυσικοχημικοί και φαινολικοί δείκτες της αυθεντικότητας (ποικιλίας) Ελληνικών μελιών. Ακολούθως, στο σχήμα 26 δίνεται τυπικό χρωματογράφημα HPLC θυμαρίσιου μελιού από τα Χανιά Κρήτης.

Πίνακας 32. Φυσικοχημικοί και φαινολικοί ‘’δείκτες’’ (markers) της αυθεντικότητας (ποικιλίας) Ελληνικών μελιών (*p<0.05,* MANOVA).

Κερκετίνη	F=23,448	*P<0,001*
Συριγγικό οξύ	F=21,251	*P<0,001*
Καμφερόλη	F=23,894	*P<0,001*
Μυρικετίνη	F=3,901	*P=0,011*
*L**	F=37,174	*P<0,001*
*a**	F=10,220	*P<0,001*
*b**	F=31,384	*P<0,001*
pH	F=200,786	*P<0,001*
Ελεύθερη Οξύτητα	F=5,865	*P=0,012*
Λακτονική Οξύτητα	F=7,658	*P<0,001*
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	F=119,925	*P<0,001*
Υγρασία	F=7,152	*P<0,001*
Τέφρα	F=132,013	*P<0,001*
Λακτονική/Ελεύθερη Οξύτητα	F=5,287	*P=0,002*



Σχήμα 26. Τυπικό χρωματογράφημα θυμαρίσιου μελιού από τα Χανιά, Κρήτης, κορυφές: 1.Συριγγικό οξύ (λ=280nm), 2.Μυρικετίνη 3.Κερκετίνη, 4.Καμφερόλη (λ=330nm)

ΙVΗ. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ μόνο-, δι-, και τρι-ΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ, ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ, ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ και άλλων ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR)

Στο παράρτημα δίνονται αναλυτικά όλες οι τιμές των σακχάρων, ελεύθερων αμινοξέων, οργανικών οξέων, κτλ., που προσδιορίστηκαν στα δείγματα μελιού με την τεχνική NMR.

ΙVΗ1.Διακύμανση στη σύσταση (g/100g) των σακχάρων Ελληνικού πευκόμελου ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση

Η φρουκτόζη κυμάνθηκε από 32,70 (δείγμα αρ.74 από Θάσο) έως 56,95 (δείγμα αρ. 66 από Σάμο), η γλυκόζη κυμάνθηκε από 25,42 (δείγμα αρ.64 από Εύβοια) έως 38,60 (δείγμα αρ.77 από Θάσο). Η σακχαρόζη κυμάνθηκε από 0,01 (δείγμα αρ.44 από Χαλκιδική) έως 4,54 (δείγμα αρ.54 από Εύβοια). Η μαλτόζη κυμάνθηκε από 0,13 (δείγμα αρ.58 από Εύβοια) έως 9,38 (δείγμα αρ.68 από Σάμο) Οι αντίστοιχες τιμές για τουρανόζη και ραφινόζη ήταν: 0,37 (δείγμα αρ.53 από Εύβοια) έως 3,23 (δείγμα αρ.63 από Εύβοια), και 0,39 (δείγμα αρ.48 από Χαλκιδική) έως 2,94 (δείγμα αρ.53 από Εύβοια). Το άθροισμα γλυκόζης και φρουκτόζης κυμάνθηκε από 59,50 (δείγμα αρ.74 από Θάσο) έως 82,41 (δείγμα αρ.47 από Χαλκιδική). Ο λόγος γλυκόζης/φρουκτόζης κυμάνθηκε από 0,41 (δείγμα αρ.66 από Σάμο) έως 0,93 (δείγμα αρ. 80 από Θάσο). Ο λόγος της φρουκτόζης προς την υγρασία κυμάνθηκε από 1,91 (δείγματα αρ. 61 από Εύβοια και 74 από Θάσο) έως 4,79 (δείγμα αρ.66 από Σάμο). Αντίστοιχα ο λόγος γλυκόζης προς την υγρασία κυμάνθηκε από 1,29 (δείγμα αρ.45 από Χαλκιδική) έως 3,22 (δείγμα αρ.55 από Χαλκιδική). Τέλος, ο λόγος του αθροίσματος γλυκόζης και φρουκτόζης προς την υγρασία (γλυκόζη+φρουκτόζη) / υγρασία κυμάνθηκε από 3,59 (δείγμα αρ.68 από Σάμο) έως 7,07 (δείγμα αρ.55 από Εύβοια).

Οι Θρασυβούλου και συν., (2002) παρουσίασαν τιμές σακχάρων (g/100g) για το ελληνικό πευκόμελο, που είχαν ως εξής:

- γλυκόζη: 22,20-28,50,
- φρουκτόζη: 26,50-36,70,
- σακχαρόζη: 0,6-1,90,
- άθροισμα γλυκόζης και φρουκτόζης: 48,70-65,20

ενώ ο Bacandritsos (2004) έδωσε άθροισμα γλυκόζης +φρουκτόζης που κυμάνθηκε από 46,30-50,70 (g/100g) για ελληνικό πευκόμελο.

Ακολούθως οι Poyrazoglu et al. (2012) έδωσαν τιμές (g/100g), φρουκτόζης, γλυκόζης, φρουκτόζη/γλυκόζη, γλυκόζη/υγρασία, σακχαρόζη, και μαλτόζη που κυμάνθηκαν από 27,24-35,06, 19,98-28,10, 1,12-1,43, 1,25-1.85, 1,59-4,76, και 0,34-1,73 αντίστοιχα, για μέλια πεύκου από Τουρκία.

Το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων στην απόφαση 127/2004 <<Ταυτοποίηση ελληνικών αμιγών μελιών πεύκου, ελάτης, καστανιάς, ερείκης, θυμαριού, πορτοκαλιάς, βαμβακιού, ηλίανθου>> θέτει τα όρια τιμών του αθροίσματος φρουκτόζης και γλυκόζης, τα οποία για τα μέλια μελιτωμάτων (πεύκου, ελάτης) πρέπει να είναι ≥45g/100g, καθώς και την περιεκτικότητα σε σακχαρόζη, η οποία δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 5g/100g. Να αναφέρουμε επίσης ότι, η περιεκτικότητα του ελληνικού μελιού σε άλλα σάκχαρα (μαλτόζη, τουρανόζη, ραφινόζη,κτλ.) δεν έχει θεσπιστεί. Πληροφορίες για τη περιεκτικότητα του μελιού σε τουρανόζη ή ραφινόζη μας δίνει η ξένη βιβλιογραφία. Για παράδειγμα οι de la Fuente et al. (2011) ανέφεραν διακυμάνσεις, σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της διατριβής αυτής, στην περιεκτικότητα τουρανόζης και ραφινόζης σε 109 Ισπανικά δείγματα μελιού διαφορετικής γεωγραφικής και βοτανικής προέλευσης (ευκάλυπτου, ερείκης, δεντρολίβανου,κτλ), που εξετάστηκαν.

IVH2.Διακύμανση στη σύσταση (g/100g) των σακχάρων Ελληνικού θυμαρίσιου μελιού ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση

Η φρουκτόζη κυμάνθηκε από 32,75 (δείγμα αρ.33 από Χανιά) έως 51,51 (δείγμα αρ. 16 από Ηράκλειο), η γλυκόζη κυμάνθηκε από 21,89 (δείγμα αρ.25 από Χανιά) έως 38,92 (δείγμα αρ.14 από Ηράκλειο). Η σακχαρόζη κυμάνθηκε από 0,01 (δείγμα αρ.12 από Λακωνία) έως 3,46 (δείγμα αρ.27 από Χανιά). Η μαλτόζη κυμάνθηκε από 0,05 (δείγμα αρ.7 από Σύμη) έως 2,32 (δείγμα αρ.12 από Λακωνία) Οι αντίστοιχες τιμές για τουρανόζη και ραφινόζη ήταν: 0,11 (δείγμα αρ.6 από Σύμη) έως 2,77 (δείγμα αρ.13 από Λακωνία), και 0,033 (δείγμα αρ.11 από Λακωνία) έως 3,49 (δείγμα αρ.6 από Σύμη). Το άθροισμα γλυκόζης και φρουκτόζης κυμάνθηκε από 56,63 (δείγμα αρ.14 από Λακωνία) έως 81,35 (δείγμα αρ.15 από Ηράκλειο). Ο λόγος γλυκόζης/φρουκτόζης κυμάνθηκε από 0,45 (δείγμα αρ.38 από Κεφαλονιά) έως 0,98 (δείγμα αρ. 35 από Κεφαλονιά). Ο λόγος της φρουκτόζης προς την υγρασία κυμάνθηκε από 1,58 (δείγμα αρ. 31 Χανιά) έως 4,33 (δείγματα αρ.4,7

από Σύμη). Αντίστοιχα ο λόγος γλυκόζης προς την υγρασία κυμάνθηκε από 1,17 (δείγμα αρ.31 από Χανιά) έως 3,11 (δείγμα αρ.7 από Σύμη). Τέλος, ο λόγος του αθροίσματος γλυκόζης και φρουκτόζης προς την υγρασία (γλυκόζη+φρουκτόζη)/υγρασία κυμάνθηκε από 2,75 (δείγμα αρ.31 από Χανιά) έως 7,44 (δείγμα αρ.7 από Σύμη).

Το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων στην απόφαση 127/2004 <<Ταυτοποίηση ελληνικών αμιγών μελιών πεύκου, ελάτης, καστανιάς, ερείκης, θυμαριού, πορτοκαλιάς, βαμβακιού, ηλίανθου>> θέτει τα όρια τιμών του αθροίσματος φρουκτόζης και γλυκόζης, τα οποία για τα μέλια νέκταρος (θυμάρι, πορτοκαλιάς) πρέπει να είναι ≥60g/100g, καθώς και την περιεκτικότητα σε σακχαρόζη, η οποία δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 5g/100g.

Οι Θρασυβούλου και συν., (2002) παρουσίασαν τιμές σακχάρων (g/100g) για το ελληνικό θυμαρίσιο μέλι, που είχαν ως εξής:

- γλυκόζη: 24,40-35,20,
- φρουκτόζη: 30,20-44,50,
- σακχαρόζη: 0,30-1,85,
- άθροισμα γλυκόζης και φρουκτόζης: 54,60-79,70

Οι Nozal et al. (2005) σε μια έρευνα που διεξήχθη μεταξύ 77 δειγμάτων μελιών διαφορετικής φυτικής προέλευσης (δασόμελο, θυμαρίσιο, πολυποικιλιακό) από τη περιοχή Soria της Ισπανίας ανέφεραν τιμές φρουκτόζης, γλυκόζης, σακχαρόζης, τουρανόζης (g/100g), και του λόγου φρουκτόζης/γλυκόζη για 10 θυμαρίσια μέλια που εξετάστηκαν, που είχαν ως εξής: 31,6 ± 9,6, 29,0 ± 8,8, 2,3 ± 1,2, 2,15±0,79, 1,14±0,17 αντίστοιχα.

ΙVΗ3.Διακύμανση στη σύσταση (g/100g) των σακχάρων Ελληνικού μελιού ελάτης ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση

Η φρουκτόζη κυμάνθηκε από 24,79 (δείγμα αρ.101 από Λακωνία) έως 47,11 (δείγμα αρ. 91 από Καρδίτσα), η γλυκόζη κυμάνθηκε από 19,87 (δείγμα αρ.102 από Λακωνία) έως 37,20 (δείγμα αρ.83 από Μεσσηνία). Η σακχαρόζη κυμάνθηκε από 0,27 (δείγμα αρ.104 από Αρκαδία) έως 8,32 (δείγμα αρ.101 από Λακωνία). Η μαλτόζη κυμάνθηκε από 0,21 (δείγματα αρ.89,96 από Καρδίτσα και Λακωνία αντίστοιχα) έως 7,11 (δείγμα αρ.101 από Λακωνία) Οι αντίστοιχες τιμές για τουρανόζη και ραφινόζη ήταν: 0,14 (δείγμα αρ.94 από Λακωνία) έως 2,10 (δείγμα αρ.105 από Αρκαδία), και 0,28 (δείγμα αρ.98 από Λακωνία)

έως 8,78 (δείγμα αρ.97 από Λακωνία). Το άθροισμα γλυκόζης και φρουκτόζης κυμάνθηκε από 49,64 (δείγματα αρ.98,101 από Λακωνία) έως 79,08 (δείγμα αρ.82 από Μεσσηνία). Ο λόγος γλυκόζης/φρουκτόζης κυμάνθηκε από 0,55 (δείγμα αρ.91 από Καρδίτσα) έως 0,98 (δείγμα αρ. 83 από Μεσσηνία). Ο λόγος της φρουκτόζης προς την υγρασία κυμάνθηκε από 1,57 (δείγμα αρ. 101 από Λακωνία) έως 2,92 (δείγμα αρ.94 από Λακωνία). Αντίστοιχα ο λόγος γλυκόζης προς την υγρασία κυμάνθηκε από 1,34 (δείγμα αρ.91 από Καρδίτσα) έως 2,17 (δείγμα αρ.93 από Λακωνία). Τέλος, ο λόγος του αθροίσματος γλυκόζης και φρουκτόζης προς την υγρασία (γλυκόζη+φρουκτόζη)/υγρασία κυμάνθηκε από 3,00 (δείγμα αρ.89 από Καρδίτσα) έως 7,44 (δείγμα αρ.82 από Μεσσηνία).

Οι Manikis et al. (2011) εξέτασαν 25 δείγματα μελιού ελάτης από την περιοχή του Μαίναλου, Αρκαδίας και ανέφεραν μέσες τιμές γλυκόζης, φρουκτόζης, τουρανόζης, σακχαρόζης, μαλτόζης, και αθροίσματος φρουκτόζης και γλυκόζης (g/100g), 13,46, 20,99, 5,75, <0,5, 2,74, 34,45 αντίστοιχα.

Επιπροσθέτως οι Cotte et al. (2004) ανέφεραν μέσες τιμές (g/100g) φρουκτόζης, γλυκόζης, σακχαρόζης, μαλτόζης, τουρανόζης, ραφινόζης, και του λόγου φρουκτόζη/γλυκόζη για 37 μέλια ελάτης από την ευρύτερη περιοχή της Γαλλίας που είχαν ως εξής 31,49, 24,17, 0,04, 0,17, 0,25, 0,21 και 1,30 αντίστοιχα.

Τέλος, οι Mateo & Bosch-Reig (1997) σε 16 δείγματα Ισπανικού μελιού μελιτώματος, μεταξύ 91 δειγμάτων διαφορετικής βοτανικής προέλευσης που εξετάστηκαν (δεντρολίβανο, πορτοκαλιάς, ευκάλυπτου, ερείκης, ηλίανθου, μελιτώματος, κτλ.), ανέφεραν τιμές φρουκτόζης, γλυκόζης, σακχαρόζης, μαλτόζης, ραφινόζης (g/100g), και για τους λόγους φρουκτόζη/γλυκόζη, γλυκόζη/υγρασία, που κυμάνθηκαν από 32,60-35,90, 22,70-28,50,0,02-0,75,3,43-6,22, 0,45-4,50, 1,22-1,77, και 1,45-1,77 αντίστοιχα.

IVH4.Διακύμανση στη σύσταση (g/100g) των σακχάρων Ελληνικού μελιού πορτοκαλιάς

Η φρουκτόζη κυμάνθηκε από 31,13 (δείγμα αρ.115 από Άρτα) έως 52,05 (δείγμα αρ. 117 από Άρτα), η γλυκόζη κυμάνθηκε από 26,33 (δείγμα αρ.119 από Άρτα) έως 35,58 (δείγμα αρ.113 από Άρτα). Η σακχαρόζη κυμάνθηκε από 0,01 (δείγμα αρ.118 από Άρτα) έως 0,10 (δείγμα αρ.117 από Άρτα). Η μαλτόζη κυμάνθηκε από 0,98 (δείγμα αρ.117 από Άρτα) έως 2,18 (δείγμα αρ.119 από Άρτα) Οι αντίστοιχες τιμές για τουρανόζη και

ραφινόζη ήταν: 0,26 (δείγμα αρ.113 από Άρτα) έως 2,10 (δείγμα αρ.118 από Άρτα), και 0,57 (δείγμα αρ.115 από Άρτα) έως 2,56 (δείγμα αρ.117 από Άρτα). Το άθροισμα γλυκόζης και φρουκτόζης κυμάνθηκε από 63,48 (δείγμα αρ.115 από Άρτα) έως 83,76 (δείγμα αρ.117 από Άρτα). Ο λόγος γλυκόζης/φρουκτόζης κυμάνθηκε από 0,56 (δείγμα αρ.119 από Άρτα) έως 0,98 (δείγμα αρ. 115 από Άρτα). Ο λόγος της φρουκτόζης προς την υγρασία κυμάνθηκε από 1,72 (δείγμα αρ. 115 από Άρτα) έως 4,70 (δείγμα αρ.114 από Άρτα). Αντίστοιχα ο λόγος γλυκόζης προς την υγρασία κυμάνθηκε από 1,68 (δείγμα αρ.115 από Άρτα) έως 3,16 (δείγμα αρ.113 από Άρτα). Τέλος, ο λόγος του αθροίσματος γλυκόζης και φρουκτόζης προς την υγρασία (γλυκόζη+φρουκτόζη)/υγρασία κυμάνθηκε από 3,40 (δείγμα αρ.115 από Άρτα) έως 7,80 (δείγμα αρ.114 από Άρτα).

Οι Θρασυβούλου και συν., (2002) παρουσίασαν τιμές σακχάρων (g/100g) για το ελληνικό μέλι πορτοκαλιάς, που είχαν ως εξής:

- γλυκόζη: 24,80-35,70,
- φρουκτόζη: 32,30-41,20,
- σακχαρόζη: 0,20-1,20,
- άθροισμα γλυκόζης και φρουκτόζης: 57,10-76,90

Οι Ouchemoukh et al.(2010) σε μια έρευνα που διεξήχθη μεταξύ 50 δειγμάτων μελιού διαφορετικής βοτανικής προέλευσης από Αλγερία, ανέφεραν τιμές (g/100g) φρουκτόζης, γλυκόζης, μαλτόζης, σακχαρόζης, τουρανόζης, του αθροίσματος (φρουκτόζη+γλυκόζη) και του λόγου φρουκτόζη/γλυκόζη, 40,81, 31,96, 3,42, 2,87, 1,15, 72,77, και 1,28, αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της διατριβής, όσον αφορά τους προσδιορισμούς της σύστασης των σακχάρων του Ελληνικού μελιού, και για τις 4 ποικιλίες μελιών που εξετάστηκαν από διφορετικές γεωγραφικές περιοχές της Ελλάδας, συμφωνούν με τη βιβλιογραφία, που αναφέρει διακυμάνσεις στη σύσταση των σακχάρων του μελιού, ανάλογα με τη βοτανική και γεωγραφική προέλευση του (Mateo & Bosch-Reig, 1997, Θρασυβούλου και συν.,2002; Cotte et al., 2004,, Nozal et al., 2005, Ouchemoukh et al., 2010, Manikis et al.,2011).

ΙVΗ5.Διακύμανση στη σύσταση (g/100g) της Προλίνης, Φαινυλαλανίνης, και Μυρμηκικού οξέος ανάλογα με τη Γεωγραφική και Βοτανική Προέλευση του Ελληνικού μελιού

ΙVΗ5$_{α}$. Θυμαρίσιο μέλι

Η προλίνη κυμάνθηκε από 0,01 (δείγματα αρ.21,24 από Ηράκλειο και 34 από Χανιά) έως 0,22 (δείγμα αρ.19 από Ηράκλειο). Η φαινυλαλανίνη κυμάνθηκε από 0,03 (δείγμα αρ.23 από Ηράκλειο) έως 1,48 (δείγμα αρ.2 από Σύμη). Το μυρμηκικό οξύ κυμάνθηκε από 0,01 (δείγματα αρ.13,16,19,20,22, από Λακωνία, και Ηράκλειο αντίστοιχα) έως 0,19 (δείγμα αρ.32) από Χανιά.

ΙVΗ5$_{β}$.Μέλι πεύκου

Η προλίνη κυμάνθηκε από 0,01 (δείγματα αρ.49 από Χαλκιδική) έως 0,86 (δείγμα αρ.86 από Θάσο). Η φαινυλαλανίνη κυμάνθηκε από 0,01 (δείγμα αρ.55 από Εύβοια) έως 0,87 (δείγμα αρ.59 από Εύβοια). Το μυρμηκικό οξύ κυμάνθηκε από 0,01 (δείγματα αρ.54,55,62,64, από Εύβοια) έως 0,16 (δείγματα αρ.69,71 από Σάμο).

ΙVΗ5$_{γ}$.Μέλι ελάτης

Η προλίνη κυμάνθηκε από 0,02 (δείγματα αρ.92, 108 από Καρδίτσα και Αρκαδία αντίστοιχα) έως 1,54 (δείγμα αρ. 82 από Μεσσηνία). Η φαινυλαλανίνη κυμάνθηκε από 0,03 (δείγμα αρ.111 από Αρκαδία) έως 4,64 (δείγμα αρ.104 από Αρκαδία). Το μυρμηκικό οξύ κυμάνθηκε από 0,01 (δείγματα αρ.98,101 από Λακωνία) έως 0,15 (δείγμα αρ.96 από Λακωνία).

ΙVΗ5$_{δ}$.Μέλι πορτακαλιάς

Η προλίνη κυμάνθηκε από 0,02 (δείγματα αρ.114,115,119 από Άρτα) έως 0,06 (δείγμα αρ.113 από Άρτα). Η φαινυλαλανίνη κυμάνθηκε από 0,01 (δείγμα αρ.114 από Άρτα) έως 0,04 (δείγμα αρ.117 από Άρτα). Το μυρμηκικό οξύ κυμάνθηκε από 0,02 (δείγμα αρ.113 από Άρτα) έως 0,10 (δείγμα αρ.115 από Άρτα).

Οι Θρασυβούλου και συν. (2002) παρουσίασαν τιμές προλίνης (mg/100g) για το ελληνικό μέλι πεύκου, ελάτης, θυμαρίσιου, και πορτοκαλιάς, που κυμάνθηκαν ως εξής: 31,20-79,90, 29,00-84,00, 59,60-120,50, και 26,40-73,40, αντίστοιχα.

Οι Hermosín et al. (2003) σε μια έρευνα που διεξήχθη σε 48 Ισπανικά μέλια διαφορετικής βοτανικής (ευκάλυπτου, δεντρολίβανου, πορτοκαλιάς, θυμαρίσιου) και γεωγραφικής προέλευσης, ανέφεραν τιμές (mg/100g) προλίνης και φαινυλαλανίνης που κυμάνθηκαν ως εξής:

προλίνη: 10,10-55,60 για τα δείγματα μελιού από δεντρολίβανο
13,80-81,40 για τα δείγματα μελιού από ευκάλυπτο
26,90-40,10 για τα δείγματα μελιού από θυμάρι
11,60-48,40 για τα δείγματα μελιού από πορτοκάλι

φαινυλαλανίνη: 2,85-88,50 για τα δείγματα μελιού από δεντρολίβανο
3,29-15,50 για τα δείγματα μελιού από ευκάλυπτο
15,00-56,20 για τα δείγματα μελιού από θυμάρι
5,29-23,90 για τα δείγματα μελιού από πορτοκάλι

Ακολούθως, οι Conte et al. (1998) σε μια έρευνα που διεξήχθη σε 92 δείγματα μονοποικιλιακών μελιών διαφορετικής βοτανικής και γεωγραφικής προέλευσης, ανέφεραν επίσης, σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της διατριβής αυτής, διακυμάνσεις στο περιεχόμενο της προλίνης, και φαινυλαλανίνης που προσδιορίστηκαν, ανάλογα με τη φυτική και γεωγραφική προέλευση των δειγμάτων.

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι δεν υπάρχουν συστηματικές πληροφορίες τόσο για τα ελεύθερα αμινοξέα, όσο και για τα οργανικά οξέα του ελληνικού μελιού.

Πληροφορίες για τα οργανικά οξέα που υπάρχουν στο μέλι, παίρνουμε κυρίως από τη διεθνή βιβλιογραφία, όπου αναφέρεται ότι τα οργανικά οξέα δύναται να αποτελέσουν δείκτες της γεωγραφικής και βοτανικής προέλευσης του μελιού (Wilkins and Yinrong, 1995; Haroun et al.,2012).

IVH6. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων πευκόμελου με βάση τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν οι παράμετροι που είναι σημαντικοί στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα του μελιού από πεύκο, μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των σακχάρων και άλλων ενώσεων που προσδιορίστηκαν και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace=2,055 (F=4,184, $p=0,001<0,05$) και Wilks' Lambda=0,023 (F=4,536, $p=0,001<0,05$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων σακχάρων και άλλων ενώσεων, στην περιοχή προέλευσης των μελιών από πεύκο. Οι παράμετροι που βρέθηκαν σημαντικοί στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$) είναι τα σάκχαρα σακχαρόζη, μαλτόζη, και ραφινόζη, τα ελεύθερα αμινοξέα προλίνη και φαινυλαλανίνη, οι λόγοι φρουκτόζης/υγρασία, γλυκόζης/υγρασία, το άθροισμα φρουκτόζης και γλυκόζης/υγρασία, καθώς και η υγρασία.

Φρουκτόζη

Γλυκόζη

Σακχαρόζη

Μαλτόζη

Τουρανόζη

Ραφινόζη

Προλίνη

Μυρμηκικό οξύ

Φαινυλαλανίνη

Φρουκτόζη+Γλυκόζη

Γλυκόζη/Φρουκτόζη

Φρουκτόζη/Υγρασία

Γλυκόζη/Υγρασία

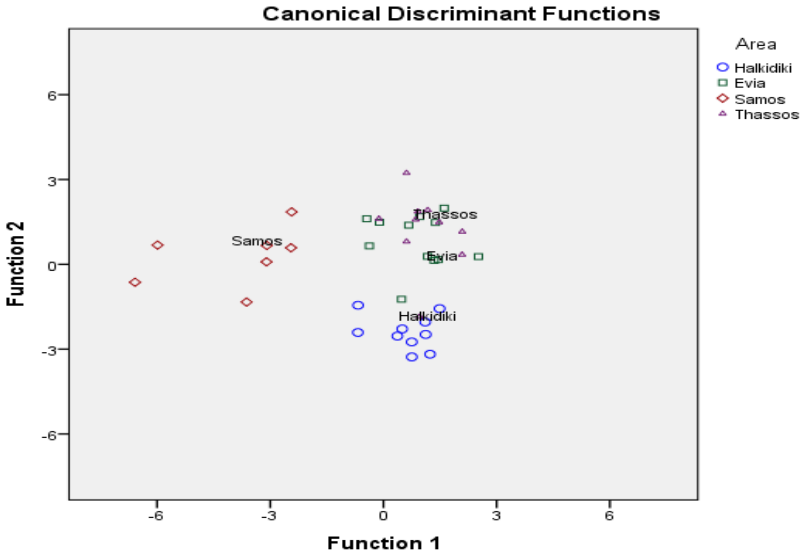
Υγρασία

(Φρουκτόζη+Γλυκόζη)/Υγρασία

Στη συνέχεια της ανάλυσης, οι 9 σημαντικές παράμετροι χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την γεωγραφική προέλευση των μελιών στις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,035, X^2=105,488, βε=27 με *p=0,001<0,05* για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,166, X^2=56,529, βε=17 με *p=0,001<0,05* για τη δεύτερη, αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η συγκεκριμένη διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (516,843, με F=3,036, *p=0,051>0,05*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 54,4% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 33,7% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλαδή το 88,1% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 27 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζεται η Σάμος και ελαφρώς η περιοχή της Χαλκιδικής. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει σχετικά ικανοποιητικά την περιοχή της Σάμου, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει σχετικά την περιοχή της Χαλκιδικής.

Ο Πίνακας 33 δίνει τα αποτελέσματα της κατάταξης χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 92,3% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 74,4% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που όμως είναι σχετικά ικανοποιητικό, για τη συγκεκριμένη μέθοδο επικύρωσης.



Σχήμα 27. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού πευκόμελου με βάση τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις

Πίνακας 33. Ποσοστά ορθής κατάταξης (classification rate) πευκόμελου με βάση τα σάκχαρα και άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους

			Predicted Group Membership				
		Περιοχή	Χαλκιδική	Εύβοια	Σάμος	Θάσος	Δείγματα
Original	Count	Χαλκιδική	10	0	0	0	10
		Εύβοια	1	10	0	1	12
		Σάμος	0	0	7	0	7
		Θάσος	1	0	0	9	10
	%	Χαλκιδική	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Εύβοια	8,3	83,3	,0	8,3	100,0
		Σάμος	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Θάσος	10,0	,0	,0	90,0	100,0
Cross-validatedb	Count	Χαλκιδική	9	0	0	1	10
		Εύβοια	1	7	0	4	12
		Σάμος	1	1	5	0	7
		Θάσος	1	1	0	8	10
	%	Χαλκιδική	90,0	,0	,0	10,0	100,0
		Εύβοια	8,3	58,3	,0	33,3	100,0
		Σάμος	14,3	14,3	71,4	,0	100,0
		Θάσος	10,0	10,0	,0	80,0	100,0
a. 92,3% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης).							
b. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
c. 74,4% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης).							

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα του πευκόμελου που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης με βάση τα σάκχαρα και άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους, είναι της Χαλκιδικής και της Σάμου (100%) και στη συνέχεια της Θάσου (90%) και της Εύβοιας με 83,3%.

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε καλή συμφωνία με αυτά των Poyrazoglu et al. (2012) οι οποίοι με βάση τις τιμές της φρουκτόζης, γλυκόζης, σακχαρόζης, που υπολογίστηκαν με HPLC, και τους λόγους των φρουκτόζη/γλυκόζη και γλυκόζη/υγρασία, και χρήση χημειομετρίας (Περιγραφική ανάλυση/Μονοδιάστατη ανάλυση διακύμανσης, (Descriptive/ANOVA), διαφοροποίησαν Τούρκικα μέλια πεύκου, διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης, από μέλια προερχόμενα από βελανιδιά.

Επίσης βρίσκονται σε εξαίρετη συμφωνία με αυτά των Boffo et al. (2012), οι οποίοι κατάταξαν μέλια ευκάλυπτου και εσπεριδοειδών, από διαφορετικές περιοχές του Σαο Πάολο, Βραζιλία, χρησιμοποιώντας φυσικοχημικές παραμέτρους όπως σακχαρόζη, τυροσίνη, φαινυλαλανίνη, γαλακτικό οξύ, τα οποία ταυτοποιήθηκαν με NMR, και χρήση της χημειομετρικής μεθόδου SIMCA (Soft Independent Modelling of Class Analogy). Οι συγγραφείς αυτοί έδωσαν ποσοστά ορθής κατάταξης που κυμάνθηκαν από 68,3-69,3%.

IVH6$_{\alpha}$. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων θυμαρίσιου μελιού με βάση τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα σάκχαρα και οι άλλες ενώσεις, που είναι σημαντικές για την διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης του θυμαρίσιου μελιού, μεταξύ των πέντε διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των σακχάρων/άλλων ενώσεων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace=1.499 (F=3.498, $p=0.001<0.05$) και Wilks' Lambda=0.096 (F=4,492, $p=0,001<0,05$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση στην περιοχή προέλευσης των μελιών από θυμάρι, των διαφόρων σακχάρων. Οι παράμετροι που βρέθηκαν σημαντικές στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$) είναι:

η γλυκόζη,

ο λόγος γλυκόζη προς φρουκτόζη,

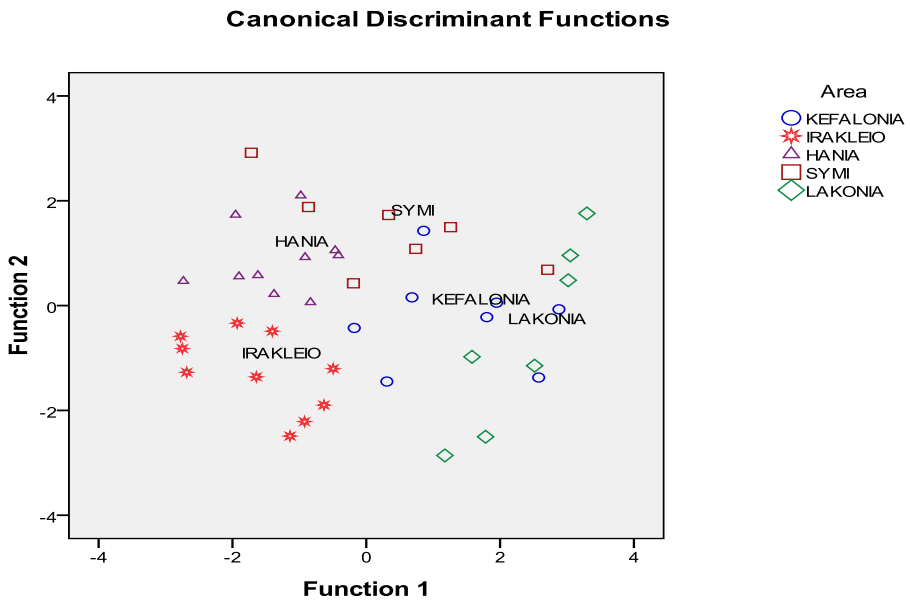
η σακχαρόζη και,

η τουρανόζη.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, οι 4 σημαντικές παράμετροι, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση των μελιών από τις 5 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,110, X^2=80,540, βε=16 με *p=0,001<0,05* για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,402, X^2=33,228, βε=9 με *p=0,001<0,05*, για τη δεύτερη). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (44,452, με F=4,516, *p=0,065*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 67,3% της συνολικής διασποράς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση, ερμηνεύει το 28,4% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευόμενο ποσοστό φτάνει δηλαδή το 95,7% της συνολικής διακύμανσης. Στο Σχήμα 28 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται σχετικά καθαρά η περιοχή του Ηρακλείου. Λιγότερο καθαρά φαίνεται να διαχωρίζονται η περιοχή της Λακωνίας και της Κεφαλονιάς. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει την περιοχή του Ηρακλείου από τη Λακωνία και την Κεφαλονιά, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει την Σύμη και τα Χανιά, από τις υπόλοιπες περιοχές.

Ο Πίνακας 34 δίνει τα αποτελέσματα της κατάταξης χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 81% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό ικανοποιητικό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 61,9% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι σχετικά χαμηλό.



Σχήμα 28. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού θυμαρίσιου μελιού με βάση τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις

Πίνακας 34. Ποσοστά ορθής κατάταξης (classification rate) θυμαρίσιου μελιού με βάση τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις

		Περιοχή	Predicted Group Membership					Δείγματα
			Κεφαλονιά	Ηράκλειο	Χανιά	Σύμη	Λακωνία	
Original	Count	Κεφαλονιά	5	0	1	1	1	8
		Ηράκλειο	0	10	0	0	0	10
		Χανιά	0	0	10	0	0	10
		Σύμη	0	0	3	3	1	7
		Λακωνία	1	0	0	0	6	7
	%	Κεφαλονιά	62,5	,0	12,5	12,5	12,5	100,0
		Ηράκλειο	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Χανιά	,0	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Σύμη	,0	,0	42,9	42,9	14,3	100,0
		Λακωνία	14,3	,0	,0	,0	85,7	100,0
Cross-validateda	Count	Κεφαλονιά	4	1	1	1	1	8
		Ηράκλειο	0	10	0	0	0	10
		Χανιά	0	1	8	1	0	10
		Σύμη	1	0	3	1	2	7
		Λακωνία	3	1	0	0	3	7
	%	Κεφαλονιά	50,0	12,5	12,5	12,5	12,5	100,0
		Ηράκλειο	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Χανιά	,0	10,0	80,0	10,0	,0	100,0
		Σύμη	14,3	,0	42,9	14,3	28,6	100,0
		Λακωνία	42,9	14,3	,0	,0	42,9	100,0
a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.								
b. 81,0% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης).								
c. 61,9% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης).								

- ✓ Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης (100%) παρουσιάζουν τα δείγματα του Ηρακλείου και των Χανίων, και στη συνέχεια με 85,7% της Λακωνίας.
- ✓ Εξαιτίας του χαμηλού ποσοστού ορθής κατάταξης της περιοχής της Σύμης, μόλις 42,9%, το συνολικό ποσοστό ορθής κατάταξης με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης, διαμορφώθηκε στο 61,9%.

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε καλή συμφωνία με αυτά των Consonni et al. (2013) οι οποίοι χρησιμοποίησαν την τεχνική NMR, για να ταυτοποιήσουν τα σάκχαρα εκείνα, που θα μπορούσαν να συντελέσουν στη γεωγραφική διαφοροποίηση 17 δειγμάτων μελιού ροδόδεντρου από 3 περιοχές της Βόρειας Ιταλίας (Lombardia, Piemonte, και Valle d'Acosta). Το αντίστοιχο ποσοστό για την ορθή κατάταξη των 17 δειγμάτων μελιού ροδόδεντρου, ανάλογα με την γεωγραφική τους προέλευση, ήταν 66,10%.

IVH6β. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού ελάτης με βάση τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα σάκχαρα και οι φυσικοχημικές παράμετροι εκείνες που είναι σημαντικές στη διαφοροποίηση δειγμάτων μελιού ελάτης, μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των σακχάρων και άλλων ενώσεων, και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

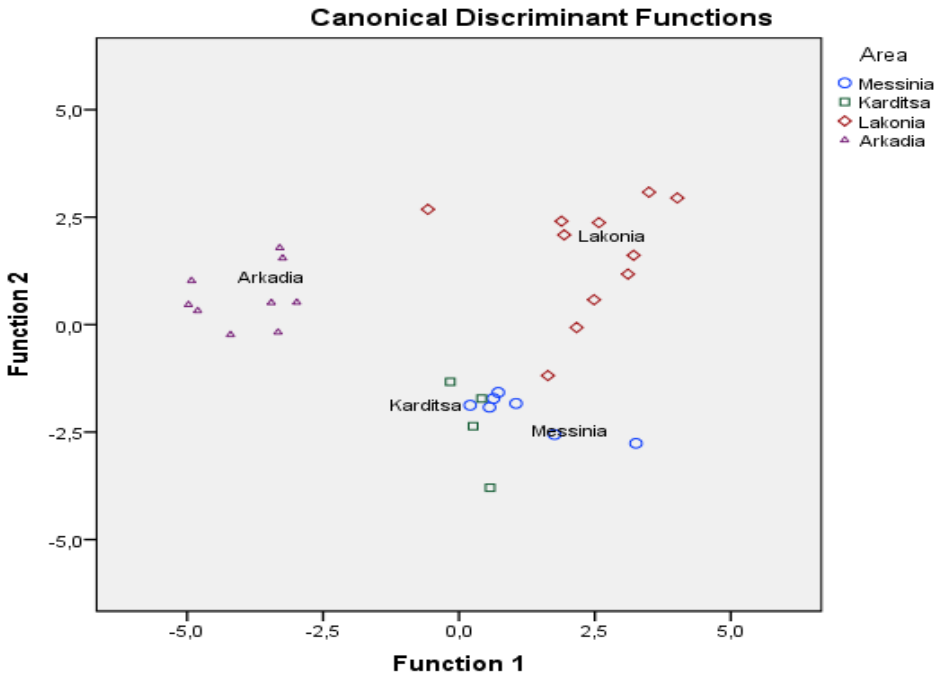
Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace=2,362 (F=4,843, $p=0,001<0,05$) και Wilks' Lambda=0,005 (F=5,954, $p=0,001<0,05$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων σακχάρων και φυσικοχημικών παραμέτρων, στην περιοχή προέλευσης των μελιών από έλατο. Οι παράμετροι, που βρέθηκαν σημαντικές στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$), είναι τα σάκχαρα σακχαρόζη, μαλτόζη, τουρανόζη, και από τις άλλες ενώσεις, η προλίνη, το μυρμηκικό οξύ, καθώς και η υγρασία.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, οι 6 σημαντικές φυσικοχημικές παράμετροι, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση των μελιών από 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,017, X^2=101,372, βε=18 με $p=0,001<0,05$ για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,151, X^2=47,192, βε=10 με $p=0,001<0,05$ για τη δεύτερη, αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η συγκεκριμένη διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (79,386, με F=3,216, $p=0,052>0,05$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 67,8% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 26,7% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλαδή το 94,5% της συνολικής διακύμανσης που

είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 29 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζεται η περιοχή της Λακωνίας και η περιοχή της Αρκαδίας. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει σχετικά την περιοχή της Λακωνίας με την Αρκαδία από τις Μεσσηνία-Καρδίτσα, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει σχετικά την περιοχή της Αρκαδίας.

Ο Πίνακας 35 δίνει τα αποτελέσματα της κατάταξης χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 93,5% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 83,9% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που όμως είναι πολύ ικανοποιητικό, για τη συγκεκριμένη μέθοδο επικύρωσης.



Σχήμα 29. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού μελιού ελάτης με βάση τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις

Πίνακας 35. Ποσοστά ορθής κατάταξης(classification rate) μελιού ελάτης με βάση τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις που προσδιορίστηκαν με NMR

			Predicted Group Membership				
		Περιοχή	Μεσσηνία	Καρδίτσα	Λακωνία	Αρκαδία	Δείγματα
Original	Count	Μεσσηνία	6	1	0	0	7
		Καρδίτσα	0	4	0	0	4
		Λακωνία	1	0	10	0	11
		Αρκαδία	0	0	0	9	9
	%	Μεσσηνία	85,7	14,3	,0	,0	100,0
		Καρδίτσα	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Λακωνία	9,1	,0	90,9	,0	100,0
		Αρκαδία	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated[b]	Count	Μεσσηνία	5	2	0	0	7
		Καρδίτσα	0	4	0	0	4
		Λακωνία	2	0	8	1	11
		Αρκαδία	0	0	0	9	9
	%	Μεσσηνία	71,4	28,6	,0	,0	100,0
		Καρδίτσα	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Λακωνία	18,2	,0	72,7	9,1	100,0
		Αρκαδία	,0	,0	,0	100,0	100,0
a. 93,5% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης)							
b. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
c. 83,9% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης)							

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα του μελιού ελάτης που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης με βάση τα σάκχαρα και τις φυσικοχημικές παραμέτρους είναι της Καρδίτσας (100%), Αρκαδίας (100%), και στη συνέχεια ακολουθούν της Λακωνίας (90,9%) και της Μεσσηνίας (85,7%).

Στη βιβλιογραφία δίνονται πληροφορίες σχετικά με τη διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης του μελιού με βάση το περιεχόμενο ποσοστό σακχάρων και άλλων φυσικοχημικών παραμέτρων, με τη γεωγραφική διαφοροποίηση να παραμένει ένα δύσκολο θέμα (Radovic et al.,2001a). Να επισημάνουμε επίσης ότι μέχρι σήμερα δεν έχουν δοθεί πληροφορίες σχετικά με τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης δειγμάτων Ελληνικών μελιών, με βάση σάκχαρα και άλλες παραμέτρους.

Οι Mateo & Bosch-Reig (1997) σε μια έρευνα που αφορούσε το προφίλ σακχάρων 86 Ισπανικών μελιών διαφορετικής βοτανικής προέλευσης (δεντρολίβανου, πορτοκαλιάς, λεβάντας, ηλίανθου, ευκάλυπτου, ερείκης, μελιτωμάτων), όπου μεταξύ άλλων ελήθφησαν υπόψιν και οι τιμές των λόγων γλυκόζη/φρουκτόζη και γλυκόζη/υγρασία, κατέταξαν τις παραπάνω ποικιλίες με τη βοήθεια της γραμμικής διαχωριστικής ανάλυσης, και χρησιμοποιώντας τις μεταβλητές: φρουκτόζη, γλυκόζη, σακχαρόζη, μαλτόζη, και το λόγο

γλυκόζης/υγρασία, δίνοντας ποσοστά ορθής κατάταξης 100% για τα μέλια μελιτωμάτων, 92,9% για τα μέλια ηλίανθου, 83,3% για τα μέλι ερείκης, 75% για τα μέλια ευκάλυπτου, και 53,8% και 69,2% για τα μέλια δεντρολίβανου και λεβάντας αντίστοιχα.

Χρησιμοποιώντας μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων μελιού (280) και διαφορετικής βοτανικής προέλευσης (ακακίας, καστανιάς, λεβάντας, ελάτης, φλαμουριάς, ηλιάνθου, κτλ.) από μελισσοκομικούς συνεταιρισμούς στη Γαλλία, οι Cotte et al. (2004) έδωσαν ποσοστό ορθής κατάταξης των ποικιλιών που εξετάστηκαν 72,1%, με τα καλύτερα αποτελέσματα (100%) να λαμβάνονται για τα μέλια ελάτης (*Abies spp.)*

- ✓ Δεδομένου, ότι είχαμε μέλια πορτοκαλιάς μόνο από την περιοχή της Άρτας, την παρούσα χρονική στιγμή δεν μπορούν να αξιοποιηθούν τα αποτελέσματα σακχάρων και άλλων ενώσεων που ελήφθησαν (Παράρτημα ΙΙ), για διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικού μελιού πορτοκαλιάς.

ΙΝΘ. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΑΡΓΟΥ (ICP-OES)

Σε αυτό το κεφάλαιο έγινε προσπάθεια διαφοροποίησης της βοτανικής και γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα ιχνοστοιχεία (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Ti, Tl, V, Zn), τα οποία προσδιορίστηκαν με την τεχνική ICP-OES, και το συνδυασμό αυτών με τις συμβατικές φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας. Στο παράρτημα IV δίνονται αναλυτικά οι τιμές (mg/kg) για κάθε ιχνοστοιχείο που προσδιορίστηκε. Αυτό που παρατηρήθηκε, ήταν διακύμανση στη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων ανάλογα με τη βοτανική και γεωγραφική προέλευση των δειγμάτων μελιών που εξετάστηκαν, κάτι το οποίο βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία (Nanda et al.,2003; Fernández-Torres et al., 2005; Hernández et al., 2005; Bogdanov et al., 2006; Tyzen et al.,2007; Pisani et al.,2008).

ΙΝΘ1.Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα ιχνοστοιχεία.

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα ιχνοστοιχεία εκείνα

που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών μεταξύ των μελιών διαφορετικής βοτανικής ποικιλίας. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των ιχνοστοιχείων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η βοτανική ποικιλία του μελιού (Ελάτης, Θυμαριού, Πεύκου, Πορτοκαλιάς). Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Wilks' Lambda=0,019 (F=11,869, *p=0,000<0,05*), και Pillai's Trace=1,975 (F=8,407 *p=0,000<0,05*) γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων ιχνοστοιχείων, στη βοτανική ποικιλία των μελιών. Όλα τα ιχνοστοιχεία, εκτός από τα B, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Pb, Ti, Tl, V, Zn, βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ μελιών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (*p<0,05*). Στον Πίνακα 36 δίνονται οι αντίστοιχες τιμές F και *p*.

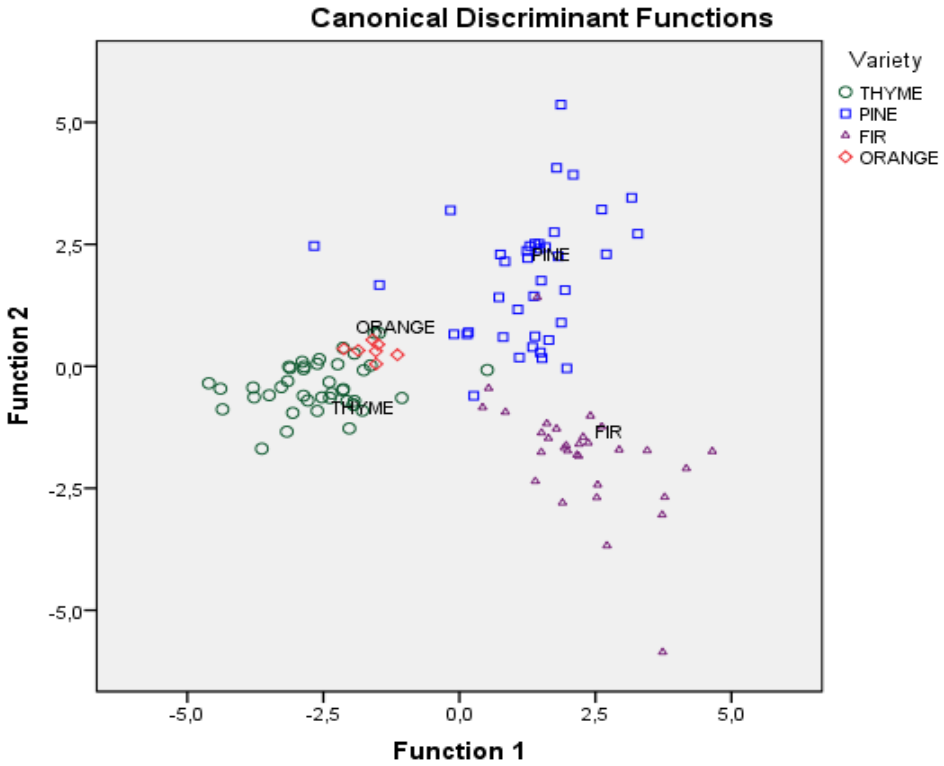
Πίνακας 36. Ιχνοστοιχεία δειγμάτων μελιού που προσδιορίστηκαν, τιμές διαχωριστικής συνάρτησης F και ορθή πιθάνοτητα κατάταξης

Ιχνοστοιχείο	**F**	***p***
Ag	4,774	*0,004*
Al	29,749	*<0,001*
As	7,835	*<0,001*
B	0,217	*0,884*
Ba	12,932	*<0,001*
Be	0,945	*0,421*
Ca	12,790	*<0,001*
Cd	1,060	*0,772*
Co	0,342	*0,895*
Cr	2,502	*0,063*
Cu	7,574	*<0,001*
Fe	20,900	*<0,001*
Hg	1,399	*0,247*
Mg	62,297	*<0,001*
Mn	3,038	*0,032*
Mo	0,120	*0,945*
Ni	21,799	*<0,001*
Pb	1,487	*0,222*
Sb	7,624	*<0,001*
Se	12,948	*<0,001*
Si	20,276	*<0,001*
Ti	1,431	*0,237*
Tl	0,214	*0,886*
V	0,743	*0,432*
Zn	1,474	*0,225*

Στη συνέχεια της ανάλυσης τα 13 σημαντικά ιχνοστοιχεία, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαφοροποιήσουν τη βοτανική ποικιλία των μελιών. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,046, X^2=338,340, βε=39 με *p=0,000<0,05* για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,250, X^2=151,720 βε=24 με *p=0,000<0,05* για τη δεύτερη). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στο διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (752,134, με F=2,053, *p=0,053*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε τύπο μελιού. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 65,4% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 30,3% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλ το 95,7% της συνολικής διακύμανσης που είναι πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 30 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται σχετικά καθαρά οι τέσσερις διαφορετικές βοτανικές προελεύσεις του μελιού, με τα δείγματα του πορτοκαλιού να βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτά του θυμαριού. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει πλήρως τα μέλια ελάτης και πεύκου από αυτά του θυμαριού και πορτοκαλιάς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τα μέλια πεύκου από αυτά της ελάτης.

Ο Πίνακας 37 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 90,8% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό πολύ υψηλό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 89,1% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, παραμένει ωστόσο πολύ υψηλό για τη συγκεκριμένη μέθοδο.



Σχήμα 30. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα ιχνοστοιχεία

Πίνακας 37. Ποσοστά ορθής κατάταξης (classification rate) της βοτανικής προέλευσης με βάση τα ιχνοστοιχεία

			Predicted Group Membership				
		Ποικιλία	Θυμαριού	Πεύκου	Ελάτης	Πορτοκαλιάς	Σύνολο
Original	Count	Θυμαριού	37	1	0	4	42
		Πεύκου	2	35	2	0	39
		Ελάτης	0	1	30	0	31
		Πορτοκαλιάς	1	0	0	6	7
	%	Θυμαριού	88,1	2,4	,0	9,5	100,0
		Πεύκου	5,1	89,7	5,1	,0	100,0
		Ελάτης	,0	3,2	96,8	,0	100,0
		Πορτοκαλιάς	14,3	,0	,0	85,7	100,0
Cross-validated[b]	Count	Θυμαριού	37	1	0	4	42
		Πεύκου	2	35	2	0	39
		Ελάτης	0	3	28	0	31
		Πορτοκαλιάς	1	0	0	6	7
	%	Θυμαριού	88,1	2,4	,0	9,5	100,0
		Πεύκου	5,1	89,7	5,1	,0	100,0
		Ελάτης	,0	9,7	90,3	,0	100,0
		Πορτοκαλιάς	14,3	,0	,0	85,7	100,0
a. 90,8% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης)							
b. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
c. 89,1% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης).							

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης παρουσιάζουν τα δείγματα μελιών ελάτης (90,3%), στη συνέχεια ακολουθούν τα δείγματα πευκόμελου, ενώ στη συνέχεια ακολουθούν τα δείγματα θυμαρίσιου μελιού (88,1%) και πορτοκαλιάς (85,7%).

ΙΥΘ1$_{α}$. Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα ιχνοστοιχεία και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα ιχνοστοιχεία και οι φυσικοχημικές παράμετροι εκείνες, που είναι σημαντικές για την διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης των μελιών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των ιχνοστοιχείων και των φυσικοχημικών παραμέτρων, και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η βοτανική προέλευση των μελιών (Έλάτης, Θυμαριού, Πεύκου, Πορτοκαλιάς).

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Wilks' Lambda=0,001 (F=29,307, $p=0,000<0,05$) και Pillai's Trace=2,536 (F=14,698 $p=0,000<0,05$) γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων ιχνοστοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων, στη βοτανική προέλευση των μελιών. Όλα τα ιχνοστοιχεία, εκτός από τα B, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Pb, Ti, Tl, V, Zn βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των μελιών στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$). Από τις φυσικοχημικές παραμέτρους, όλες εκτός από την ελεύθερη και ολική οξύτητα βρέθηκαν σημαντικές στο επίπεδο σημαντικότητας 5%. Στον Πίνακα 38 δίνονται οι αντίστοιχες τιμές F και *p*.

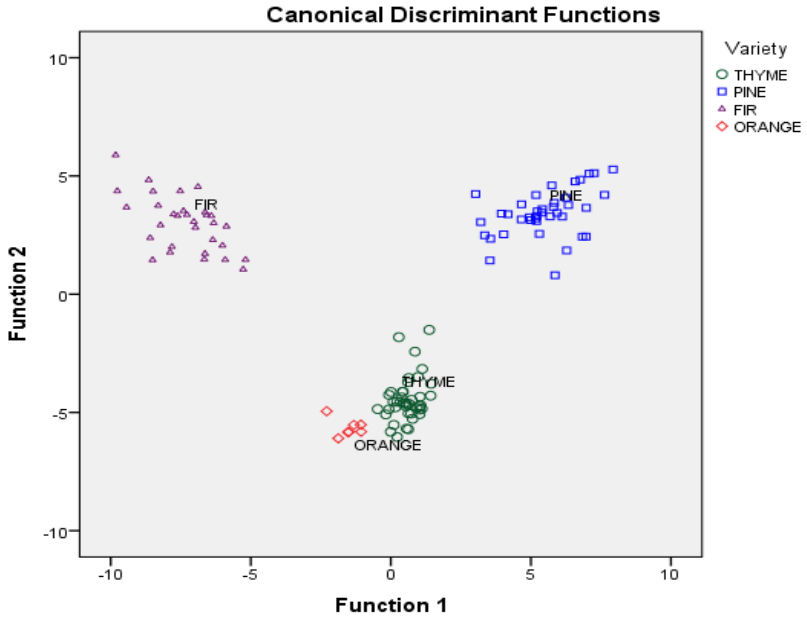
Πίνακας 38. Φυσικοχημικές παράμετροι που εξετάστηκαν, τιμές διαχωριστικής συνάρτησης F και πιθανότητας ορθής κατάταξης Ελληνικών μελιών με βάση τη βοτανική προέλευση

Φυσικοχημικές παράμετροι	F	*p*
*L**	37,174	*<0,001*
*a**	10,220	*<0,001*
*b**	31,384	*<0,001*
pH	200,786	*<0,001*
Ελεύθερη οξύτητα	0,965	*0,412*
Λακτονική οξύτητα	7,658	*<0,001*
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	119,925	*<0,001*
Υγρασία	7,152	*<0,001*
Τέφρα	132,013	*<0,001*
Λακτονική/Ελεύθερη οξύτητα	5,287	*0,002*

Στη συνέχεια της ανάλυσης τα 13 σημαντικά ιχνοστοιχεία καθώς και οι 9 σημαντικές φυσικοχημικές παράμετροι, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαφοροποιήσουν τη βοτανική ποικιλία των μελιών. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,001, X^2=711,511, βε=66 με *p=0,000<0,05* για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,030, X^2=369,222 βε=42 με *p=0,000<0,05* για τη δεύτερη). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (1517,525, με F=2,953*, p=0,051*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε τύπο μελιού, έστω και οριακά. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 60,1% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 37,5% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευόμενο ποσοστό φτάνει δηλ το 97,5% της συνολικής διακύμανσης που είναι πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 31 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται σχετικά καθαρά οι τέσσερις διαφορετικές βοτανικές ποικιλίες, με τα δείγματα μελιών του πορτοκαλιού να βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτά του θυμαριού. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει πλήρως τα μέλια ελάτης και πεύκου, από αυτά του θυμαριού και πορτοκαλιάς, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τα μέλια πεύκου ή ελάτης, από αυτά της πορτοκαλιάς ή του θυμαριού.

Ο Πίνακας 39 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 100% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, ποσοστό σχεδόν τέλειο χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 98,9% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, παραμένει ωστόσο πολύ υψηλό για τη συγκεκριμένη μέθοδο.



Σχήμα 31. Διαφοροποίηση της βοτανικής ποικιλίας Ελληνικών μελιών με βάση τα ιχνοστοιχεία και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Πίνακας 39. Ποσοστά ορθής κατάταξης της βοτανικής προέλευσης Ελληνικών μελιών με βάση τα ιχνοστοιχεία και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

			Predicted Group Membership				
		Ποικιλία	Θυμαριού	Πεύκου	Ελάτης	Πορτοκαλιάς	Σύνολο
Original	Count	Θυμαριού	42	0	0	0	42
		Πεύκου	0	39	0	0	39
		Ελάτης	0	0	31	0	31
		Πορτοκαλιάς	0	0	0	7	7
	%	Θυμαριού	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Πεύκου	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Ελάτης	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Πορτοκαλιάς	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated[b]	Count	Θυμαριού	41	0	0	1	42
		Πεύκου	0	39	0	0	39
		Ελάτης	0	0	31	0	31
		Πορτοκαλιάς	1	0	0	6	7
	%	Θυμαριού	97,6	,0	,0	2,4	100,0
		Πεύκου	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Ελάτης	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Πορτοκαλιάς	15,0	,0	,0	85,0	100,0

a. 100,0% of original grouped cases correctly classified. (Μέθοδος Αντικατάστασης).

b. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

c. 98,9% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης).

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης παρουσιάζουν τα δείγματα μελιών ελάτης και πεύκου (100%) και στη συνέχεια εκείνα του θυμαριού (97,6%), και πορτοκαλιάς (85,0 %).

Παρατηρούμε επίσης, ότι ο συνδυασμός των ιχνοστοιχείων και των φυσικοχημικών παραμέτρων έδωσε πολύ υψηλό ποσοστό ορθής κατάταξης με βάση τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης (98,9%), που επιτεύχθει με τη χρήση 22 διαφορετικών φυσικοχημικών παραμέτρων (13 ιχνοστοιχεία και 9 συμβατικές παραμέτρους) σε συνδυασμό με χημειομετρία. Να επισημάνουμε ακόμη, ότι αυτό το ποσοστό βρίσκεται μέσα στα υψηλότερα ποσοστά ορθής κατάταξης διεθνώς, όσον αφορά την προσπάθεια προσδιορισμού της αυθεντικότητας του μελιού με βάση τη χημική ανάλυση (Cotte et al.,2004; Sahinler et al.,2009; Senyuva et al.,2009; Alissandrakis et al.,2009; Aliferis et al.,2010; Karabagias et al.,2014d).

ΙΥΘ2. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού με βάση χρήση της τεχνικής Φασματομετρίας Οπτικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Αργού (ICP-OES) και Χημειομετρίας

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται επιλεγμένα αποτελέσματα της χρήσης της τεχνικής ICP-OES για τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης μελιών ελάτης. Επίσης, στο τέλος του κεφαλαίου δίνονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα ορθής κατάταξης για τα μέλια πεύκου και θυμαριού που εξετάστηκαν.

ΙΥΘ2$_{\alpha}$. Στατιστική ανάλυση για τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών μελιών ελάτης με βάση τα ιχνοστοιχεία

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα ιχνοστοιχεία εκείνα που είναι σημαντικά στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα μελιού ελάτης, μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των ιχνοστοιχείων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή. Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace=2,824 (F=6.891, *p=0,001<0,05*) και Wilks' Lambda=0,002 (F=39,990, *p=0,001<0,05*), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων ιχνοστοιχείων στην περιοχή προέλευσης των μελιών ελάτης. Όλα τα ιχνοστοιχεία εκτός από τα Ag, Ba, Be, Cd, Co,

Cu, Fe, Hg, Ti, Tl, V βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$). Στον Πίνακα 40 δίνονται οι τιμές F και *p* για όλα τα ιχνοστοιχεία.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 13 σημαντικά ιχνοστοιχεία χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση των μελιών στις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

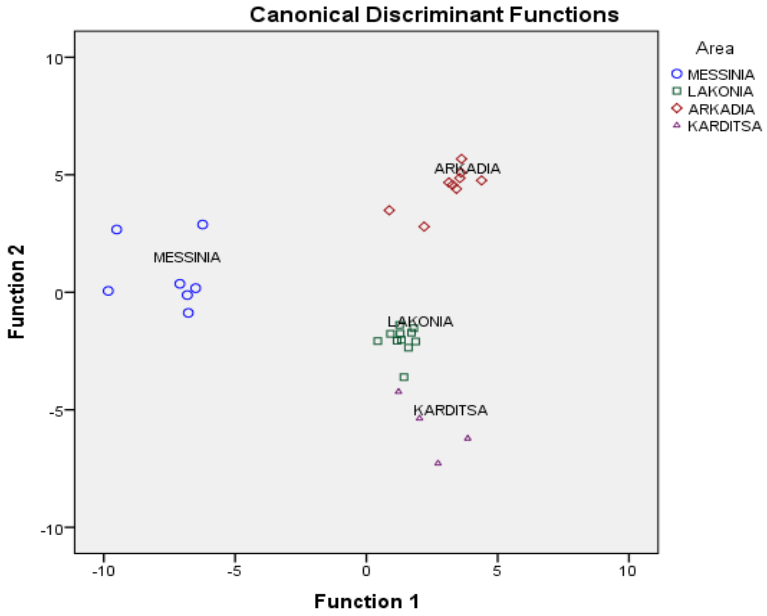
Πίνακας 40. Τιμές διαχωριστικής συνάρτησης F και πιθανότητα ορθής κατάταξης *p* Ελληνικών μελιών ελάτης με βάση τη γεωγραφική προέλευση

Ιχνοστοιχείο	**F**	***p***
Ag	0,798	*0,506*
Al	15,484	*<0,001*
As	4,550	*0,010*
B	5,542	*0,004*
Ba	1,757	*0,179*
Be	0,581	*0,633*
Ca	3,605	*0,026*
Cd	1,760	*0,172*
Co	0,642	*0,595*
Cr	2,972	*0,049*
Cu	0,111	*0,953*
Fe	1,985	*0,140*
Hg	1,135	*0,353*
Mg	8,054	*0,001*
Mn	9,277	*<0,001*
Mo	4,132	*0,016*
Ni	3,310	*0,035*
Pb	35,144	*<0,001*
Sb	8,241	*<0,001*
Se	6,002	*0,003*
Si	9,489	*<0,001*
Ti	0,614	*0,672*
Tl	0,798	*0,506*
V	0,723	*0,452*
Zn	9,021	*<0,001*

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δυο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,002, X^2=139,013, βε=42 με $p=0,001<0,05$ για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,028, X^2=75,455, βε=26 με $p=0,001<0,05$ για τη

δεύτερη, αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η συγκεκριμένη διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (263,278, με F=2,112, *p=0,058>0,05*), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 56,7% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 38,9% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλαδή το 95,6% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 32 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται όλες οι περιοχές. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει την περιοχή της Μεσσηνίας, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει την περιοχή της Αρκαδίας από τη Λακωνία και την Καρδίτσα.

Ο Πίνακας 41 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 96,8% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 77,4% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που όμως είναι πολύ ικανοποιητικό, για τη συγκεκριμένη μέθοδο επικύρωσης.



Σχήμα 32. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού μελιού ελάτης με βάση τα ιχνοστοιχεία

Πίνακας 41. Ποσοστά ορθής κατάταξης (classification rate) μελιού ελάτης με βάση τα ιχνοστοιχεία

			Predicted Group Membership				
		Περιοχή	Μεσσηνία	Λακωνία	Αρκαδία	Καρδίτσα	Σύνολο
Original	Count	Μεσσηνία	7	0	0	0	7
		Λακωνία	0	11	0	0	11
		Αρκαδία	0	0	9	0	9
		Καρδίτσα	0	1	0	3	4
	%	Μεσσηνία	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Λακωνία	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Αρκαδία	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Καρδίτσα	,0	25,0	,0	75,0	100,0
Cross-validated[b]	Count	Μεσσηνία	6	0	1	0	7
		Λακωνία	0	10	1	0	11
		Αρκαδία	0	2	7	0	9
		Καρδίτσα	0	3	0	1	4
	%	Μεσσηνία	85,7	,0	14,3	,0	100,0
		Λακωνία	,0	90,9	9,1	,0	100,0
		Αρκαδία	,0	22,2	77,8	,0	100,0
		Καρδίτσα	,0	75,0	,0	25,0	100,0
a. 96,8% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης).							
b. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
c. 77,4% of cross-validated grouped cases correctly classified. (Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης).							

Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα μελιών ελάτης παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης (100%) με βάση τα ιχνοστοιχεία, εκτός από τα δείγματα της Καρδίτσας, όπου το αντίστοιχο ποσοστό είναι 75%. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε άριστη συμφωνία με αυτά των Chudzinska and Baralkiewicz (2011), οι οποίοι έδωσαν ποσοστά ορθής κατάταξης που κυμάνθηκαν μεταξύ 66,7-100%, σε μια προσπάθεια για τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης 140 δειγμάτων μελιών από την Πολωνία, χρησιμοποιώντας την τεχνική ICP-MS. Τέλος να επισημάνουμε ότι, στη διατριβή αυτή δίνονται για πρώτη φορά στην Ελλάδα πληροφορίες, για τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης του Ελληνικού μελιού με βάση τα ιχνοστοιχεία.

ΙΥΘ2$_{\beta}$. Διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών δειγμάτων μελιού ελάτης με βάση τον συνδυασμό ιχνοστοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων

Στην αρχή της στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε Πολυπαραμετρική Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA) προκειμένου να καθοριστούν τα ιχνοστοιχεία και οι φυσικοχημικές παράμετροι εκείνες που είναι σημαντικές στην ύπαρξη διαφορών, για τα δείγματα του μελιού ελάτης, μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών περιοχών. Ως εξαρτημένες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν το σύνολο των ιχνοστοιχείων και των φυσικοχημικών παραμέτρων και ως ανεξάρτητη μεταβλητή η περιοχή.

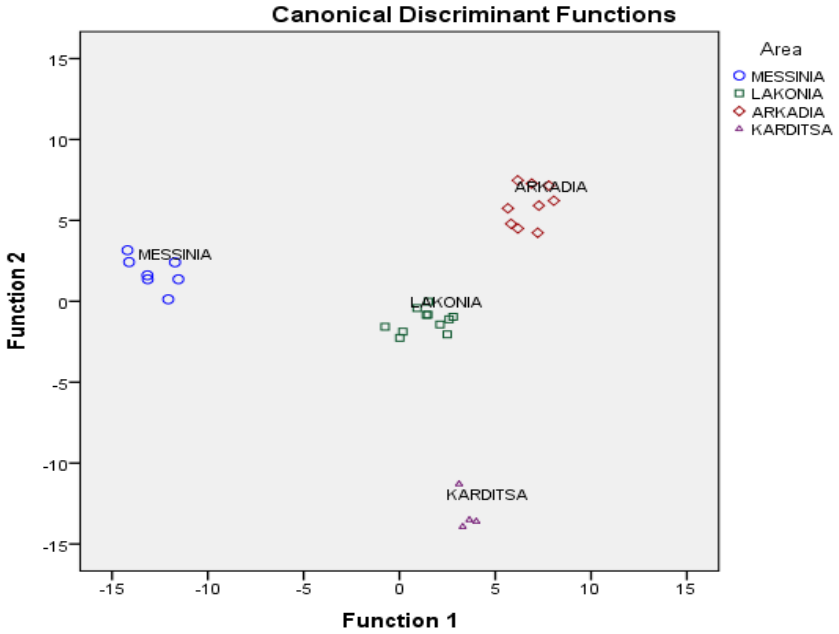
Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace=2,985 (F=21,545, $p=0,001<0,05$) και Wilks' Lambda=0,002 (F=65,568, $p=0,001<0,05$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυπαραμετρική επίδραση των διαφόρων ιχνοστοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων, στην περιοχή προέλευσης των μελιών ελάτης. Όλα τα ιχνοστοιχεία εκτός από τα Ag, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ti, Tl, V, βρέθηκαν σημαντικά στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών, στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($p<0,05$). Επίσης όλες οι φυσικοχημικές παράμετροι εκτός από τα a^*, Ελεύθερη και Ολική οξύτητα, βρέθηκαν σημαντικές στον διαχωρισμό των περιοχών. Στον Πίνακα 43 παρατίθενται οι τιμές F και p, για όλες τις φυσικοχημικές παραμέτρους και για τα ιχνοστοιχεία στο επίπεδο σημαντικότητας 5%.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 14 σημαντικά ιχνοστοιχεία και οι 8 σημαντικές φυσικοχημικές παράμετροι, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση των μελιών από τις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δυο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,001, X^2=179,199, βε=63 με $p=0,001<0,05$ για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,002, X^2=107,059, βε=40 με $p=0,001<0,05$ για τη δεύτερη, αντίστοιχα). Μία σημαντική τιμή του στατιστικού Wilks' Lambda φανερώνει ότι η συγκεκριμένη διαχωριστική συνάρτηση είναι βασική στον διαχωρισμό των ζητούμενων ομάδων. Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο επίπεδο σημαντικότητας 5% (232,211, με F=2,262, $p=0,056>0,05$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 55,3% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 35,1% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλαδή το 90,4% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα 33 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται όλες οι περιοχές. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει την περιοχή της Μεσσηνίας, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει την περιοχή της Αρκαδίας από τη Λακωνία και την Καρδίτσα.

Ο Πίνακας 42 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 100% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο

της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 87,1% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που όμως είναι πολύ ικανοποιητικό, για τη συγκεκριμένη μέθοδο επικύρωσης.



Σχήμα 33. Διαχωρισμός των περιοχών προέλευσης Ελληνικού μελιού ελάτης με βάση τα ιχνοστοιχεία και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Πίνακας 42. Ποσοστά ορθής κατάταξης (classification rate) μελιού ελάτης με βάση τα ιχνοστοιχεία και τις φυσικοχημικές παραμέτρους

			Predicted Group Membership				
		Area	Μεσσηνία	Λακωνία	Αρκαδία	Καρδίτσα	Σύνολο
Original	Count	Μεσσηνία	7	0	0	0	7
		Λακωνία	0	11	0	0	11
		Αρκαδία	0	0	9	0	9
		Καρδίτσα	0	0	0	4	4
	%	Μεσσηνία	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Λακωνία	,0	100,0	,0	,0	100,0
		Αρκαδία	,0	,0	100,0	,0	100,0
		Καρδίτσα	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated[b]	Count	Μεσσηνία	7	0	0	0	7
		Λακωνία	0	10	1	0	11
		Αρκαδία	0	3	6	0	9
		Καρδίτσα	0	0	0	4	4
	%	Μεσσηνία	100,0	,0	,0	,0	100,0
		Λακωνία	,0	90,9	9,1	,0	100,0
		Αρκαδία	,0	33,3	66,7	,0	100,0
		Καρδίτσα	,0	,0	,0	100,0	100,0
a. 100,0% of original grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Αντικατάστασης)							
b. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.							
c. 87,1% of cross-validated grouped cases correctly classified.(Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης)							

Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα μελιού ελάτης παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό ορθής κατάταξης (100%) με βάση τα ιχνοστοιχεία και τις φυσικοχημικές παραμέτρους με βάση τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό μειώνεται στο 87,1% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφέρουμε ότι:

Σε προηγούμενο κεφάλαιο είδαμε ότι η διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης των μελιών ελάτης με βάση τα πτητικά τους συστατικά έδωσε αρκετά χαμηλό ποσοστό ορθής κατάταξης (33,3%, το οποίο είναι και το πιο χαμηλό στην παρούσα διατριβή). Εκεί τέθηκε το θέμα της μεταφοράς της γύρης μεταξύ των δύο βουνών (Πάρνωνα-Μαίναλου). Με βάση την ανάλυση των ιχνοστοιχείων το ποσοστό αυτό ανέβηκε στο 77,4%, το οποίο είναι ικανοποιητικό δεδομένου ότι οι στενά χιλιομετρικά περιοχές Μεσσηνία, Λακωνία, Αρκαδία, διαχωρίστηκαν ικανοποιητικά, ενώ ο συνδυασμός των ιχνοστοιχείων και των φυσικοχημικών παραμέτρων έδωσε ακόμα πιο ικανοποιητικό ποσοστό ορθής κατάταξης 87,1%.

Το εύρημα αυτό, στηρίζει απόλυτα τη προσπάθεια που έγινε στη παρούσα διατριβή, ως προς την αναζήτηση των φυσικοχημικών παραμέτρων εκείνων, που θα συμβάλλουν στην αυθεντικότητα/γεωγραφική ταυτότητα του Ελληνικού μελιού.

Τα αντίστοιχα ποσοστά ορθής κατάταξης, όσον αφορα την προσπάθεια διαφοροποίησης της γεωγραφικής προέλευσης με βάση τα ιχνοστοιχεία για τα μέλια πεύκου και θυμαριού που εξετάστηκαν και δεν παρουσιάζονται για λόγους οικονομίας ήταν:

Μέλι πεύκου:84,6%

Μέλι θυμαριού:83,3%

Ενώ ο συνδυασμός των ιχνοστοιχείων και των φυσικοχημικών παραμέτρων έδωσε ποσοστά ορθής κατάταξης

Μέλι πεύκου:79,5%

Μέλι θυμαριού:85,7%, αντίστοιχα.

Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση του πευκόμελου ο συνδυασμός των ιχνοστοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων, δίνει ελαφρώς χαμηλότερο ποσοστό ορθής κατάταξης απ΄ότι τα ιχνοστοιχεία μόνα τους, ενώ στη δεύτερη περίπτωση (μέλι θυμαριού) ο συνδυασμός των 2 δίνει υψηλότερο ποσοστό ορθής κατάταξης.

Πίνακας 43. Φυσικοχημικές παράμετροι (δείκτες) της γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών μελιών ελάτης

Παράμετρος	**F**	***p***
Ag	0,798	*0,506*
Al	15,484	*<0,001*
As	4,550	*0,010*
B	5,542	*0,004*
Ba	1,757	*0,179*
Be	0,581	*0,633*
Ca	3,605	*0,026*
Cd	1,760	*0,172*
Co	0,642	*0,595*
Cr	2,972	*0,049*
Cu	0,111	*0,953*
Fe	1,985	*0,140*
Hg	1,135	*0,353*
Mg	8,054	*0,001*
Mn	9,277	*<0,001*
Mo	4,132	*0,016*
Ni	3,310	*0,035*
Pb	35,144	*<0,001*
Sb	8,241	*<0,001*
Se	6,002	*0,003*
Si	9,489	*<0,001*
Ti	0,614	*0,672*
Tl	0,798	*0,506*
V	0,723	*0,452*
Zn	9,021	*<0,001*
*L**	19,763	*<0,001*
*a**	0,703	*0,558*
*b**	10,171	*<0,001*
pH	6,097	*0,003*
Ελεύθερη οξύτητα	1,102	*0,366*
Λακτονική οξύτητα	9,493	*<0,001*
Ολική οξύτητα	0,671	*0,577*
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	4,798	*0,008*
Υγρασία	15,062	*<0,001*
Τέφρα	4,848	*0,008*
Λακτονική/Ελεύθερη οξύτητα	3,541	*0,028*

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η διαφοροποίηση της γεωγραφικής και βοτανικής προέλευσης των Ελληνικών μελιών, με βάση τη χημική ανάλυση και τη χρήση χημειομετρίας.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης των μελιών (πεύκου, θυμαριού, ελάτης, πορτοκαλιάς) είναι γενικά ένα πιο εύκολο θέμα, χρησιμοποιώντας:

- ✓ Φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας: επιτεύχθηκε ποσοστό ορθής κατάταξης των 4 βοτανικών ποικιλιών που εξετάστηκαν ίσο με 97,5%.
- ✓ Πτητικά συστατικά: επιτεύχθηκε ποσοστό ορθής κατάταξης των 4 βοτανικών ποικιλιών που εξετάστηκαν ίσο με 84,0%.
- ✓ Ιχνοστοιχεία: επιτεύχθηκε ποσοστό ορθής κατάταξης των 4 βοτανικών ποικιλιών που εξετάστηκαν ίσο με 89,1%.
- ✓ Συνδυασμό πτητικών συστατικών και φυσικοχημικών παραμέτρων: επιτεύχθηκε ποσοστό ορθής κατάταξης των 4 βοτανικών ποικιλιών που εξετάστηκαν ίσο με 95,8%.
- ✓ Φαινολικά συστατικά: επιτεύχθηκε ποσοστό ορθής κατάταξης των 4 βοτανικών ποικιλιών που εξετάστηκαν ίσο με 54,6%.
- ✓ Συνδυασμό φαινολικών συστατικών και φυσικοχημικών παραμέτρων: επιτεύχθηκε ποσοστό ορθής κατάταξης των 4 βοτανικών ποικιλιών που εξετάστηκαν ίσο με 96,6%, πολύ κοντά στο ποσοστό ορθής κατάταξης των συμβατικών παραμέτρων ποιότητας (97,5%) και υψηλότερο από αυτό του συνδυασμού των πτητικών συστατικών και των φυσικοχημικών παραμέτρων.
- ✓ Συνδυασμό ιχνοστοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων: επιτεύχθηκε το υψηλότερο ποσοστό ορθής κατάταξης στη διατριβή, των 4 βοτανικών ποικιλιών που εξετάστηκαν, και ήταν ίσο με 98,9%.

Όσον αφορά την προσπάθεια διαφοροποίησης της γεωγραφικής προέλευσης:

- ✓ Με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας τα αποτελέσματα ορθής κατάταξης ακολούθησαν τη σειρά μέλι θυμαριού >μέλι πεύκου >μέλι ελάτης, και ήταν 92,7%, 79,5%, 67,7%, αντίστοιχα.
- ✓ Με βάση τα πτητικά συστατικά τα αποτελέσματα ορθής κατάταξης ακολούθησαν τη σειρά μέλι πεύκου > θυμαριού > μέλι ελάτης, και ήταν 84,6%, 64,3%, 33,3%, αντίστοιχα.
- ✓ Με βάση τα ιχνοστοιχεία τα αποτελέσματα ορθής κατάταξης ακολούθησαν τη σειρά μέλι πεύκου > θυμαριού > μέλι ελάτης, και ήταν 84,6%, 83,3%, 77,4%, αντίστοιχα.
- ✓ Με βάση το συνδυασμό πτητικών συστατικών και φυσικοχημικών παραμέτρων τα αποτελέσματα ορθής κατάταξης ακολούθησαν τη σειρά μέλι θυμαριού > μέλι πεύκου > μέλι ελάτης, και ήταν 92,7%, 74,4%, 67,7%, αντίστοιχα.
- ✓ Με βάση το συνδυασμό σακχάρων και φυσικοχημικών παραμέτρων τα αποτελέσματα ορθής κατάταξης ακολούθησαν τη σειρά μέλι ελάτης > μέλι πεύκου > μέλι θυμαριού, και ήταν 83,9%, 74,4%, 61,9%, αντίστοιχα.
- ✓ Με βάση το συνδυασμό ιχνοστοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων τα αποτελέσματα ορθής κατάταξης ακολούθησαν τη σειρά μέλι ελάτης > μέλι θυμαριού > μέλι πεύκου, και ήταν 87,1%, 85,7%, 79,5%, αντίστοιχα.
- ✓ Τα αποτελέσματα αυτά στηρίζουν τη διεθνή βιβλιογραφία, σύμφωνα με την οποία για να ληφθούν περισσότερο αξιόπιστα αποτελέσματα, όσον αφορά την αυθεντικότητα (γεωγραφική και βοτανική προέλευση) του μελιού, απαιτείται συνδυσμός πολλών φυσικοχημικών παραμέτρων (Davies, 1975, 1976; Mateo & Bosch-Reig, 1997; Anklam, 1998; Conte et al.,1998; Cotte et al. 2004; Nozal et al.,2005; Senyuva et al., 2009; Escriche et al.,2011; Karabagias et al.,2014).

- Η έρευνα συνεχίζεται με τον προσδιορισμό των ελεύθερων αμινοξέων με την τεχνική LC/MS, και των ισοτόπων άνθρακα και αζώτου με την τεχνική IRMS, σε μια προσπάθεια να αυξηθούν ενδεχομένως τα μέχρι στιγμής ποσοστά ορθής κατάταξης των Ελληνικών μελιών.

V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βαρδαβάκης, Ε., Θρασυβούλου Α., Ζούζουλος Δ. (1994). Η ωσμόφιλη ζυμοχλωρίδα των ελληνικών μελιών. Γεωπονικά 351 (2):67-73

Βουδούρης, Ε.Κ. & Κοντομηνάς, Μ.Γ. (1997). Εισαγωγή στη Χημεία Τροφίμων, σελ. 305-309, ΟΕΔΒ, Αθήνα..

Δρίμτζιας, Ν. (1993). Η ταυτότητα του Ελληνικού μελιού. Πρακτικά στην Ημερίδα Μελισσοκομίας. Το μέλι και οι δυνατότητες πληρέστερης εκμετάλλευσης της μέλισσας. Γερακινή Χαλικδικής 133-137.

Εμμανουήλ, Ε (1932). Το Ελληνικό μέλι. Γεωργικό Δελτίο του Υπουργείου Εθνικής Οικονομίας. Αθήνα 285-348.

Θρασυβούλου, Α. και Μπλαδενοπούλου, Σ. (1983). Συγκριτική Ανάλυση του Μελιού της Πεύκης και των Ανθέων. "Νέα μέλισσα" 2, 7-10.

Θρασυβούλου, Α.,& Μανίκης, Ι.(1993). Η ταυτότητα του Ελληνικού μελιού. Πρακτικά ημερίδας:Το μέλι Δυνατότητες Πληρέστερης Εκμετάλευσης της Μέλισσας. Γερακινή Χαλκιδικής, 2 Οκτωβρίου,1992. Γεωτεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας. Σελ.121-132.

Θρασυβούλου, Α.,Μανίκης, Ι., Τανανάκη, Χ., Τσέλλιος Δ., Καραμπουρνιώτη, Σ., Δήμου, Μ.(2002).1^{ο} Επιστημονικό Συνέδριο Μελισσοκομίας-Σηροτροφίας, Αθήνα, 29/11-01/12/2002.

Κώδικας Τροφίμων και Ποτών, άρθρο 67^{α} <<Ταυτοποίηση αμιγών ελληνικών μελιών πεύκου, ελάτης, καστανιάς, ερείκης, θυμαριού, πορτοκαλιάς, βαμβακιού, ηλίανθου, Απόφαση 127/2004, 18/02/2005,>>

Κωδούνης, Μ.Ι. (1962). Κρυστάλλωσις του μέλιτος. Διατριβή επί Διδακτορία. Υπουργείο Γεωργίας. Ανωτάτη Γεωπονική Σχολή Αθηνών. Σελ.88.

Μαυρίκιος, Ι.Π., Δαρατσιάνος, Ι.Ν., Κατσούλη, Μ.Θ. (1978) Μελέτη επί του Ελληνικού μέλιτος. Ι. Νοθεία δι' ιμβερτοσακχάρου. ΙΙ Σύστασις των ελευθέρων αμινοξέων. Χημ. Χρονικά, Νέα σειρά 7(1):33-38.

Μπακανδρίτσος, Ν, Μάλιος, Ι., Ζούτσου, Π., και Μανάτος, Α. (1993) Φυσικοχημικές παράμετροι του Ελληνικού μελιού. Πρακτικά στην Ημερίδα Μελισσοκομίας. Το μέλι και οι δυνατότητες πληρέστερης εκμετάλλευσης της μέλισσας. Γερακινή Χαλικδικής 139-164.

Μπακέας, Ε. (2013). Εισαγωγή στις Χρωματογραφικές Μεθόδους Διαχωρισμού.

Μπίκος, Θ. (1991). Όλα για το μέλι, σελ.147-169, Αθήνα.

Ομοσπονδία Μελισσοκομικών Συλλόγων Ελλάδος (ΟΜΣΕ), 2011.

Παυλόπουλος, Β.Γ. (2008). Μοντέλα Ανάλυσης Διακύμανσης, ΕΚΠΑ.

Τσέλιος, Δ., Μπαλασοπούλου, Μ., Κωσταρέλου, Μ., Χατζήνα, Φ., Μανίκης Ι., Θρασυβούλου, Α. (2001). Ανάλυση ζαχάρων σε αμιγείς κατηγορίες ελληνικού μελιού. Αγροτική Έρευνα 24(2):73-80

Τυρπένου, Α. (2001) Προσδιορισμός του σακχαρικού φάσματος τεσσάρων αμιγών ελληνικών μελιών με αεριοχρωματογραφική μέθοδο. Δελτίον Κτηνιατρικής Εταιρείας 52(4):317-324.

Accorti, M., Persano Oddo, L., Piazza, M. G.& Sabbatini, A. G. (1986). Schede di caratterizzazione delle principali qualita Á di miele italiano. *Apicoltura 2*, 1-34.

Aceto M., Abollino, O., Bruzzoniti, M.C., Mentasti, E., Sarzanini, C., & Malandrino, M. (2002). "Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review". *Food additives and contaminants*, 19 (2), 126–33.

Acquarone, C., Buera, P., & Elizalde, B. (2007). Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys. *Food Chem*istry, *101*, 695-703.

Al, M. L., Daniel, D., Moise, A., Bobis, O., Laslo, L., & Bogdanov, S. (2009). Physicochemical and bioactive properties of different floral origin honeys from Romania. *Food Chemistry, 112,* 863-867.

Aliferis, K. A., Tarantilis, P. A., Harizanis, P. C., & Alissandrakis, E. (2010). Botanical discrimination and classification of honey samples applying gas chromatography/mass spectrometry fingerprinting of headspace volatile compounds. *Food Chemistry, 121,* 856-862.

Alissandrakis, E., Tarantilis, P. A., Harizanis, P. C., &Polissiou, M. (2007a). Comparison of the volatile composition in thyme honeys from several origins in Greece. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55*, 8152-8157.

Alissandrakis, E., Tarantilis, P. A., Pappas, C., Harizanis, P. C., & Polissiou, M. (2009). Ultrasound-assisted extraction gas chromatography-mass spectrometry analysis of volatile compounds in unifloral thyme honey from Greece. *European Food Research and Technology, 229,* 365-373.

Alissandrakis, E., Tarantilis, P.A., Harizanis, P.C., Polissiou, M. (2005). Evaluation of four isolation techniques for honey aroma compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 85,* 91–97.

Alissandrakis, E., Tarantilis, P.A., Harizanis, P.C., Polissiou, M. (2007b). Aroma investigation of unifloral Greek citrus honey using solid-phase microextraction coupled to gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Food Chemistry, 100*, 396–404.

Ampuero, S., Bogdanov, S., Bosset, J.O. (2004). Classification of unifloral honeys with an MS-based electronic nose using different sampling modes: SHS, SPME and INDEX. *European Food Research and Technology, 218*, 198–207.

Anklam, E. (1998). A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, *63*,549-562.

AOAC. *Official Methods of Analysis,* 16th ed.; Helrich, K., Ed.; Association of Official Analytical Chemists Inc.: Arlington, VA, 1995,2,20-31.

Azar, M., Verette, E., Brun, S.(1987). Identification of some phenolic compounds in bilberry juice *Vaccinium myrtillus*. *Journal of Food Science*, *52*(5), 1255-1257.

Bacandritsos, N. (2004). Establishment and honeydew honey production of *Marchalina hellenica* (Coccoidea Margarodidae) on fir tree (*Abies cephalonica*) *Bulletin of Insectology, 57 (2), 127-130.*

Baroni, M. V., Nores, M. L., Díaz, M. D. P., Chiabrando, G. A., Fassano, J. P., Costa, C., & Wunderlin, D. A. (2006). Determination of volatile organic compound patterns characteristics of five unifloral honeys by solid-phase microextraction-Gas chromatography-mass spectrometry coupled to chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chem*istry, *54*, 7235–7241.

Beecher, G.R. (2003). Overview of Dietary Flavonoids: Nomenclature, Occurrence and Intake. *Journal of Nutrition*, *133*, 3248-3254.

Benramdane, L., Bressolle, F., & Vallon, J.J. (1999). "Arsenic speciation in humans and food products: a review". *Journal of chromatographic science, 37* (9), 330–344.

Blank, I., Fischer, K., &Grosch, W. (1989). Intensive neutral odourants of linden honey. Differences from honeys of other botanical origin. *Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 189,* 426–433.

Boffo, E.F., Tavares, L.A., Tobias, A.C.T, Ferreira, M.M.C., & Ferreira,A.G. (2012). Identification of components of Brazilian honey by 1H NMR and classification of its botanical origin by chemometric methods. *LWT - Food Science and Technology,* 49, 55-63.

Bogdanov, S., (2006). Contaminants of bee products. *Apidologie* 38 (1), 1–18.

Bogdanov, S., Haldimann, M., Luginbühl, W., & Gllmann, P. (2007). Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects. *Journal of Apicultural Research and Bee World*, *46*(4), 269-275.

Bravo, L. (1998). Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Research Reviews*, *56*, 11, 317-33.

Byrne, D., (2000). EC Commission Decision (draft) Amending Annex II to Council

Cajka, T, Hajslova, J., Pudil,F., &Riddellova, K. (2009).Traceability of honey origin based on volatiles pattern processing by artificial neural networks. *Journal of Chromatography A, 1216*, 1458–1462.

Castro, R. M., Escamilla, M. J., & Reig, F. B. (1992). Evaluation of the color of some unifloral honey types as a characterization parameter. *Journal of AOAC International, 75,* 537–542.

Castro-Vázquez, L., Pérez-Coello, M.S., Cabezudo, M.D. (2003) Analysis of volatile compounds of Rosemary honey. Comparison of different extraction techniques. *Chromatographia, 57*, 227–233.

Castro-Vázquez, L., Díaz-Maroto,M.C., & Pérez-Coello M.S. (2007). Aroma composition and new chemical markers of Spanish citrus honeys. *Food Chemistry*, 103,601-606.

Castro-Vázquez, L.M., Díaz-Maroto, M.C., Guchu, E., Pérez-Coello M.S. (2006). Analysis of volatile compounds of eucalypt honey by solid phase extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry. *European Food Research and Technology, 224*, 27–31.

Castro-Vázquez, L., Díaz-Maroto, M. C., González Viñas, M. A.,& Pérez-Coello, M. S. (2009). Differentiation of monofloral citrus, rosemary, eucalyptus, lavender, thyme, and heather honeys Based on Volatile Composition and Sensory Descriptive Analysis. *Food Chemistry, 112,* 1022-1030.

Chudzinska, M., & Baralkiewicz, D. (2011). Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometric approach for the verification of their authenticity. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 2741–2749.

Codex Alimentarius Commission. Revise codex standard for honey, *Codex Standards 12-1981*, Adopted in 1981, Revision 1 (1987), Revision 2 (2001), pp.1-8.

Consonni, R., Cagliani,L.R., & Cogliati, C. (2012). NMR Characterization of Saccharides in Italian Honeys of Different Floral Sources. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 60, 4526−4534.

Consonni, R., Cagliani,L.R., & Cogliati, C. (2013). Geographical discrimination of honeys by saccharides analysis. *Food Control*, 32, 543-548.

Conte, L. S., Miorini, M., Giomo, A., Bertacco, G., & Zironi, R. (1998). Evaluation of some fixed components for unifloral honey characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46,* 1844–1849.

Cotte, J. F., Casabianca, H., Chardon, S., Lheritier, J. L., & Grenier-Loustalot, M. F. (2004). Chromatographic analysis of sugars applied to the characterisation of monofloral honey. *Analytical and Bioanalytical Chemistry, 380*, 698–705.

Council Directive 2001/110/EC relating to honey. *Official Journal of the European Communities, L 10*, 47-52.

Council Regulation (EC) No.510/2006 on the protection of geographical indications and designations of origin for agricultural products and foodstuffs. Official Journal of the European Union C302–C324 (6/10/2012)

Crane, E. (1999). The world History of Beekeeping and honey hunтing, Taylor & Francis, 1999.

Cuevas-Glory, L.F., Ortis-Várquez, E., Centurión-Yah, A., Alea, J.A.P., Sauri-Duch E. (2008). Solid-phase micro extraction method development for headspaceanalysis of volatile compounds in honeys from Yucatan. *TÃ©cnica Pecuaria en MÃ©xico*, 46, 387–395.

Cuevas-Glory, L.F., Pino, J.A., Santiago, L.S., Sauri-Duch, L.F.(2007). A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey. *Food Chemistry, 103,*1032–1043.

Davies, A. M. C. (1975). Amino acid analysis of honeys from eleven countries. *Journal of Apiculture Research*, 14, 29–39.

Davies, A. M. C. (1976). The application of amino acid analysis to the determination of the geographical origin of honey. *Journal of Food Technology*, 11, 515–523.

Devillers, J., Morlot, M., Pham-Delegue, M. H., & Dore, J. C. (2004). Classification of monofloral honeys based on their quality control data. *Food Chemistry, 86*, 305–312.

Dimou, M., Katsaros, J., Tzavella-Klonari, K., & Thrasyvoulou, A. (2006) Discriminating pine and fir honeydew honeys by microscopic characteristics. *Journal of Apicultural Research and Bee World* 45, 16-21.

Doner, L. W. (1977). The sugars of honey: A review. *Journal of the Science of Food and*

Dreosti, I.E.(2000). Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. *Nutrition*, 692-694.

Drimjias, N., & Karabournioti, S. (1995). Characteristics of Greek thymus honey. *Apiacta*, XXX, 33-39.

E. de la Fuente, A.I. Ruiz-Matute, A.I., Valencia-Barrera, R.M., Sanz, J., Martinez Castro, I.(2011). Carbohydrate composition of Spanish unifloral honeys. *Food Chemistry*, *129,* 1483–1489.

Echigo, T., & Ezawa, M. (1974). Studies on the formation of honey sugars. III.Formation of 1-kestose by pollen invertase. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 48, 575–577 (From Food Science and Technology Abstracts 1975-08-L0702).

Edwards, J. (2001). Philology and cuisine in De re coquinaria. In: *American Journal of Philology 122*, 255-263.

Encyclopaedia Britannica (http://www.britannica.com/EBchecked/topic/499227/resin).

Escriche, I., Kadar, M., Juan-Borrás, M., & Domenech, E. (2011). Using flavonoids, phenolics compounds and headspace volatile profile for botanical authentication of lemon and orange honeys. *Food Research International, 44,* 1504-1513.

Escuredo, O., Fernández-González, M., & Carmen, S. M., (2012). Differentiation of Blossom Honey and Honeydew Honey from Northwest Spain. *Agriculture, 2,* 25-37.

Feller-Demalsy, M.J., Vincent B., & Beaulieu, F., (1989). Mineral content and geographical origin of Canadian honeys. *Apidologie,* 20 (1), 77–91

Fernández-Torres, R., Pérez-Bernal, J. L., Bello-López, M. A., Callejón-Mochón, M., Jiménez-Sánchez, J. C., & Guiraúm-Pérez, A. (2005). Mineral content and botanical origin of Spanish honeys. *Talanta, 65,* 686–691.

Ferreira, I.C.F.R, Aires, E., Barreira, J.CM, Estevinho, L.M. (2009). Antioxidant activity of Portuguese honey samples: Different contributions of the entire honey and phenolic extract. *Food Chemistry, 114,* 1438–1443.

Ferreres, F., Andrade, P., Tomás-Barberán, F.A. (1994). Flavonoids from Portuguese heather honey. *Zeitscrift für Lebensmittel Untersuchung und Forsung, 199,* 32–37.

Ferreres, F.,Andrade P., & Tomás-Barberán, F.A. (1996*)*. Natural occurrence of abscisic acid in heather honey and floral nectar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,44*, 2053–2056.

Field, A. (2009). *Discovering Statistics using SPSS (3rd ed.),* Sage Publications Ltd., London, pp. 384.

Finola, M. S., Lasagno, M.C. & Marioli, J. M. 2007. Microbiological and chemical characterization of honeys from central Argentina. *Food Chemistry*, 100, 1649-1653.

Gheldof, N., Xiao-Hong, W., & Engeseth, N. (2002). Identification and quantification of antioxidant components of honeys from various floral sources. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50,* 5870–5877.

Gomez-Barez, J. A., Garcia-Vilanova, R. J., Elvira-Garcia, S., Rivas-Pala, T., Gonzalez-Paramas, A. M., & Sanchez-Sanchez, J. (2000). Geographical discrimination of honeys through the employment of sugar patterns and common chemical quality parameters. *European Food Research and Technology, 210*, 437–444.

González Paramás, A.M., Gómez Bárez, J.A., Garcia Villanova, R.J., Pala, T.R., Albajar, R.A., & Sánchez, J.S.(2000). Geographical discrimination of honey by using mineral composition and common chemical quality parameters. *Journal of the Science of Food and Agriculture,80,*157-165.

González-Miret, M. L., Terrab, A., Hernanz, D., Fernández-Recamales, M. A., & Heredia, F. J. (2005). Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53,* 2574–2580.

Goodall, I., Deniss, M. J., Parker, I., & Sharman, M. (1995). Contribution of high performance liquid chromatographic analysis of carbohydrates to authenticity testing of honey. *Journal of Chromatography A, 706*, 353–359.

Habib, H.M. Al Meqbali, F.T., Kamal, H., Souka, U.D. & Ibrahim, W.H. (2014). Physicochemical and biochemical properties of honeys from arid regions. *Food Chemistry, 153,* 35-43.

Haroun, M.I., Konar, N., Poyrazoglu, E.S., Hospolat, I., & Artık, N.(2012). Organic Acid Profiles and Contents of Turkish Honeydew and Floral Honeys. International Conference on Environment, Agriculture and Food Sciences (ICEAFS'2012) August 11-12, 2012 Phuket (Thailand)

Hermosín, I., Chicón, R.M., & Dolores Cabezudo, D. (2003). Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 83, 263–268.

Hernandez, O.M., Fraga, J.M.G., Jimenez, A.I., Jimenez, F., Arias, J.J., (2005). Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chemistry,* 93 (3), 449–458.

Hertog, M.G.L., Hollman, P.C.H., and Katan, M.B. (1992). Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in the Netherlands. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 2379-2383.

Huidobro, J. F., Santana, F. J., Sanchez, M. P., Sancho, M. T., Muniategui, S., & Simal-Lozano, J. (1995). Diastase, invertase and beta-glucosidase activities in fresh honey from northwest Spain. *Journal of Apicultural Research*, *34*, 39–44.

IHC (Harmonized methods of the International Honey Commision), (1997). IHC responsible for the methods: Stefan Bogdanov. Swiss Bee Research Centre FAM, Liebefeld, CH-3003 Bern, Switzerland.

Jaganathan, K. S., & Mandal, M. M. (2009). Antiproliferative Effects of Honey and of Its Polyphenols: A Review. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, Volume 2009, Article ID 830616, 13 pages.

Jerković, I., Marijanović, Z. (2009). Screening of volatile composition of *Lavandula hybrida* REVERCHON II honey using headspace solid-phase micro extraction and ultrasonic solvent extraction. *Chemistry Biodivers*ity, *6*, 421–430.

Jerković, I., Mastelić, J., Marijanović, Z., Klein, Ž., Jelić, M. (2007). Comparison of hydrodistillation and ultrasonic solvent extraction for the isolation of volatile compounds from two unifloral honeys of *Robinia pseudoacacia* L. and *Castanea sativa* L. *Ultrasonics Sonochemistry, 14*,750–756.

Jerković, I., Tuberoso, C.I.G., Kasum, A., Marijanović, Z. (2011). Volatile Composition of *Asphodelus Microcarpus* SALZM. et Viv. Honey obtained by HS-SPME and USE analysed by GC-MS. *Chemistry & Biodiversity, 8,* 587–598.

Kapoulas, V.M., Mastronicolis, S.K., DS Galanos, D.S. (1977). Identification of the lipid components of honey. *Zeitscrift für Lebensmittel Untersuchung und Forsung*, *163*, 96-99.

Karabagias, I.K, Badeka, A., Kontakos, S., Karabournioti, S., & Kontominas.M.G. (2014a). Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics**.** *Food Chemistry, 146, 548–557.*

Karabagias, I.K, Badeka, A., Kontakos, S., Karabournioti, S., & Kontominas.M.G. (2014b). Characterization and classification of *Thymus capitatus* (L.) honey according to geographical origin based on volatile compounds, physicochemical parameters and chemometrics. *Food Research International, 55, 363–372.*

Karabagias, I.K, Badeka, V. A., Kontakos, S., Karabournioti, S., & Kontominas.M.G. (2014d). Botanical discrimination of Greek unifloral honeys with physico-chemical and chemometric analyses, *Food Chemistry, 165, 181–190.*

Karabagias, I.K., Maria V. Vavoura, M.V., Nikolaou, C., Badeka, A., Kontakos, S., & Kontominas M.G.(2014c). Floral authentication of Greek unifloral honeys based on the combination of phenolic compounds, physicochemical parameters and chemometrics. *Food Research International 62, 753–760.*

Karabournioti, S., & Drimjias, N. (1996) Physicochemical characteristics of Greek monofloral honey. *Apiacta, XXXII*, 44-50.

Kaskonienė V., Venskutonis P.R., Čeksterytė V. (2008) Composition of volatile compounds of honey of various floral origin and beebread collected in Lithuania. *Food Chemistry*, 111, 988–997.

Kenjeric´, D., Mandic´,M.L., Primorac, L., Bubalo, D.,& Perl, A. (2007). Flavonoid profile of Robinia honeys produced in Croatia. *Food Chemistry, 102*, 683–690.

Khoddami, A., Wilkes, M.A.,& Roberts,, T.H. (2013). Techniques for Analysis of plant phenolic compounds. *Molecules*, *18*, 2328-2375.

Kücük, M.,Kolayli, S., Karaoğlu, S.,Ulusoy, E., Baltaci,C., & Candan, F. (2007). Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. *Food Chemistry*, 100, 526-534.

Lasceve, G., & Gonnet, M. (1974) Analyse par radioactivation du contenu mineral d'un miel. Possibilité de préciser son origine géographique. *Apidologie,* 5 (3), 201–223.

Latorre, M. J., Pena, R., Pita, C., Botana, A., Garcia, S., & Herrero, C. (1999). Chemometric classification of honeys according to their type. II. Metal content data. *Food Chemistry,* 66 (2), 263–268.

Louveaux, J., Maurizio, A., & Vorwohl G. (1978). Methods of melissopalynology (republished and updated). *Bee World, 59,*139–57.

Low, N. H., & Sporns, P. (1988). Analysis and quantitation of minor disaccharides and trisaccharides in honey, using capillary gas-chromatography. *Journal of Food Science, 53*, 558–561

Luŝić, D., Koprivnjak,,O., Duŝka Ĉurić,D., & Sabatini, A.G., & Lanfranco S. Conte (2007). Volatile Profile of Croatian Lime Tree (*Tilia* sp.), Fir Honeydew (*Abies alba*) and Sage (*Salvia officinalis*) Honey. *Food Technology and Biotechnology 45* (2), 156–165.

Luykx, D.M.A.M, & van Ruth, S.M.(2008). An overview of analytical methods for determing the geographical origin of foof products. *Food Chemistry, 107*, 897-911.

Malika, N.,Mohamed, F., &Chakib, E.A.(2005). Microbiological and physicochemical properties of Moroccan honey. *International Journal of Agriculture & Biology, 5,* 773-776.

Manikis, I., Vartani, S.,Dimou, M., & Thrasyvoulou,A. (2011). Sugar analysis of "Menalou vanilia" fir honey. *Journal of ApiProduct and ApiMedical Science* 3 (2), 101 – 103.

Manzanares, A.B., García, Z.H., Galdón, B.R., Rodríguez, R.,& Romero, C.D.(2011). Differentiation of blossom and honeydew honeys using multivariate analysis on the physicochemical parameters and sugar composition. *Food Chemistry, 126*, 664-672.

Marchini, L. C., de Camargo, A. C., Moretti, C., Otsuk, I. P., & Sodré, S. (2007). Physicochemical composition of *Apis mellifera* honey samples from São Paulo State, Brazil. *Quimica Nova, 30,* 1653-1657.

Martos, I., Ferreres, F., & Tomás Barberán, F.A. (2000a). Identification of flavonoid markers for the botanical origin of *Eucalyptus* honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,48*, 1498-1502.

Martos, I., Ferreres, F., Yao,L., D'arcy,B., Caffin, N., Tomás Barberán, F.A. (2000b). Flavonoids in monospecific eucalyptus honeys from Australia. *Food Chemistry, 48*, 4744-4748.

Martos, I.,Cossentini, M., Ferreres, F., & Tomás-Barberán, F.A. (1997). Flavonoid composition of Tunisian honeys and propolis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45*, 2824-2829.

Mateo, R., & Bosch-Reig, F. (1997). Sugar profiles of Spanish unifloral honeys. *Food Chemistry,60,* 33-41.

Mateo, R., & Bosch-Reig, F. (1998). Classification of Spanish unifloral honeys by discriminant analysis of electrical conductivity, color, water content, sugars, and pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,46 (2), 393-400.

Melliou, E. & Chinou, I. (2011). Chemical constituents of selected unifloral Greek bee-honeys with antimicrobial activity. *Food Chemistry, 129,* 284-290.

Merken, H.M., & Beecher, G.R. (2000). Measurements of food flavonoids by high pergormance liquid chromatography: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48*, 577-599.

Mester, Z., Sturgeon, R., & Pawliszyn, J.(2001). Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation (review), Spectrochimica Acta Part B: *Atomic Spectroscopy, 56*, 233-260.

Michalkiewicz, A., Biesaga, M., & Pyrzynska, K. (2008). Solid-phase extraction procedure for determination of phenolic acids and some flavonols in honey. *Journal of chromatography A,* 1187, 18–24.

Milos,M., Mastelic, J.,& Jerkovic, I. (2000). Chemical composition and antioxidant effect of glycosidically bound volatile compounds from oregano (Origanum vulgare L. spp. hirtum*). Food Chemistry*, 71,79-83.

Molan, P.C.(1998). The limitations of the methods of identifying the floral source of honeys. *Bee World,* 79, 59–68.

Morales, V., Sanz, M. L., Olano, A., & Corzo, N. (2006). Rapid separation on activated charcoal of high oligosaccharides in honey. *Chromatographia, 64*, 233–238.

Nanda, V., Sarkar, B.C., Sharma, H.K & Bawa, A.S. (2003). Physicochemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in Northern India. *Food Composition and Analysis, 16,* 613-619.

Nasuti, C., Gabbianelli, R., Falcioni, G., & Cantalamessa, F. (2006) Antioxidative and gastroprotective activities of anti-inflammatory formulations derived from chestnut honey in rats. *Nutrition Research, 26,* 130-137.

Nozal- Nalda, M. J., Yague, J. L. B., Calva, J. C. D., Gomez, M. T. M. (2005). Classifying honeys from the Soria Province of Spain via multivariate analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 382 (2), 311–319.

Nozal, M. J., Bernal, J. L., Toribio, L., Alamo, M., & Diego, J. C. (2005). The use of carbohydrate profiles and chemometrics in the characterization of natural honeys of identical geographical origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53,* 3095–3099.

Odeh, I., Abu-Lafi, S., Dewik, H., Al-Najjar, I., Imam, A., Dembitsky, V. M., &Hanuš, L. O.(2007). A variety of volatile compounds as markers in Palestinian honey from *Thymus capitatus*, *Thymelaea hirsuta* and *Tolpis virgata*. *Food Chemistry*. *101*, 1393–1397.

Ouchemoukh, S., Schweitzer, P., Bachir Bey, M., Djoudad-Kadji, H., & Louaileche, H.(2010). HPLC sugar profiles of Algerian honeys. *Food Chemistry, 121*, 561-568.

Park, Y. K., Koo, M. H., & Oliveira, I. M. D. (1996). Biochemical characteristics of osmophilic yeasts isolated from pollens and honey. *Bioscience, Biotechnololgy and Biochemistry, 60*, 1872–1873.

Pavelková,A., Kačániová,M., Čuboň,J., Švecová,Z., Kňazovická, V., & Felsöciová, S. (2013). Physicochemical and microbiological quality of honey from Liptov region. *Journal of Microbiology, Biotechnology, and Food Sciences, 2* (Special Issue 1), 1185-1193.

Peña, R.M., Barciela, J., Herrero, C., García-Martín, S. (2004). Solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry determination of monoterpenes in honeys. *Journal of Separation Science, 27*, 1540–1544.

Pérez Arquillue, C., & Herrera Marteache, A. (1987). Análisis de aminoácidos proteínicos en mieles de Los Monegros (Espanã). *Alimentaria, 24*, 67–71.

Piasenzotto, L., Gracco, L., Conte, L. (2003). Solid phase micro extraction (SPME) applied to honey quality control. *Journal of the Science of Food and Agric*ulture, *83*, 1037–1044.

Pisani, A.,Protano, G., & Riccobono, F., (2008). Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy). *Food Chemistry*, *107*, 1553–1560.

Plutowska, B., Chmiel, T., Dymerski, T., Wardencki, W.(2011). A headspace solid-phase microextraction method development and its application in the determination of volatiles in honeys by gas chromatography. *Food Chemistry, 126*, 1288–1298.

Pontes, M., Marques, J.C., Cámara, J.S. (2007). Screening of volatile composition from Portuguese multifloral honeys using headspace solid-phase micro-extraction-gaschromatography-quadrupole mass spectrometry. *Talanta,* 74, 91–103.

Porrini, C., Sabatini, A.G., Girotti, S., Ghini, S., Medrzycki, P., Grillenzoni, F., Bortolotti, L., Gattavecchia, E., & Celli, G., (2003). Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination. *Apiacta, 38* (1), 63–70.

Poyrazoglu, E. S., Haroun,M.I., Konar, N., Hospolat, I., Artık, N. (2012). Sugars Profiles and Contents of Turkish Honeydew and Floral Honeys. International Conference on Environment, Agriculture and Food Sciences (ICEAFS'2012) August 11-12, 2012 Phuket (Thailand).

Radovic, B. S., Careri, M., Mangia, A., Musci, M., Gerboles, M., &Anklam, E. (2001b). Contribution of Dynamic Headspace GC-MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey. *Food Chemistry, 72,* 511-520.

Radovic, B. S., White, R., Parker, I., Dennis, M. J., Sharman, M., Geiss, H., et al. (2001a). Contribution of high temperature gas chromatographic analysis of oligosaccharides and ion chromatographic analysis of various cations and anions to authenticity testing of honey. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 97*, 380–384.

Ruiz-Matute, A. I., Brokl, M., Soria, A. C., Sanz, M. L., & Martinez-Castro, I. (2010). Gas chromatographic–mass spectrometric characterisation of tri- and tetrasaccharides in honey. *Food Chemistry, 120*, 637–642.

Ruiz-Matute, A. I., Sanz, M. L., & Martinez-Castro, I. (2007). Use of gas chromatography–mass spectrometry for identification of a new disaccharide in honey. *Journal of Chromatography A,* 1157, 480–483.

Sabatier,S., Amiot, M.J., Tacchini, M., Aubert, S. (1992). Identification of Flavonoids in Sunflower Honey. *Journal of Food Science,* 5, 3, 773.

Sahinler, S., Sahinler, N., & Gul, A. (2009). Determination of honey botanical origin by using discriminant analysis. *Journal of Animal and Veterinary Advances 8*(3), 488-491.

Santas, L.A., 1983. Insects producing honeydew exploited by bees in Greece. *Apidologie, 14 (2)*, 93-103.

Sanz, M. L., Gonzalez, M., de Lorenzo, C., Sanz, J., & Martınez-Castro, I. (2005). A contribution to the differentiation between nectar honey and honeydew honey. *Food Chemistry*, *91*, 313–317.

Sanz, M. L., Sanz, J., & Martinez-Castro, I. (2004). Gas chromatographic-mass spectrometric method for the qualitative and quantitative determination of disaccharides and trisaccharides in honey. *Journal of Chromatography A, 1059*, 143–148.

Sanz, S.,Perez, C., Herrere, A., Sanz, M.,& Juan, T.(1995). Application of statistical approach to the classification of honey by geographic origin. *Journal of Science and Food Agriculture, 69,*135-140.

Senyuva, H. Z., Gilbert, J., Silici, S. Charlton, A., Dal, C., Gürel, N., & Cimen, D. (2009). Profiling Turkish Honeys to Determine Authenticity Using Physical and Chemical Characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57,* 3911-3919.

Sevlimli, H., Bayulgen, N., & Varinioglu (1992). Determination of trace elements in honey by INAA in Turkey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters* 165 (5), 319–325.

Siddiqui, I. R. (1970). The sugars of honey. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 25, 285–309.

Socha, R., Juszczak, L., Pietrzyk, S., Galkowska, D., Fortuna, T., & Witczak, T. (2011). Phenolic profile and antioxidant properties of Polish honeys. *International Journal of Food Science and Technology, 46,* 528-534.

Soria, A. C., Martínez-Castro, I., & Sanz, J. (2008). Some aspects of dynamic headspace analysis of volatile components in honey. *Food Research International, 41,* 838-848.

Soria, A.C., González, M., de Lorenzo, C., Martínez-Castro, I., & Sanz, J. (2004).Characterization of artisanal honeys from Madrid (Central Spain) on the basis of their melissopalynological, physicochemical and volatile composition data. *Food Chem*istry, *85*, 121–130.

Soria, A.C., Martínez-Castro, I., Sanz, J. (2003). Analysis of volatile composition of honey by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science, 26,* 793–801.

SPSS, v.22.0, IBM, New York (2013).

Spilioti, E., Jaakkola, M., Tolonen, T., Lipponen, M., Virtanen, V., Chinou, I., Kassi, E., Karabournioti, S., & Moutsatsou, P. (2014). Phenolic Acid Composition, Antiatherogenic and Anticancer Potential of Honeys Derived from Various Regions in Greece. *PLOS ONE,9*(4*)*, e94860.

Stefánsson, A., Gunnarsson, I., & Giroud, N. (2007). New methods for the direct determination of dissolved inorganic, organic and total carbon in natural waters by Reagent-Free Ion Chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta, 582* (1), 69–74.

Stephens, J.M., Schlothauer, R.C., Morris, B.D., Yang, D., Fearnley, L., Greenwood, D.R, & Loomes, K.M. (2010). Phenolic compounds and methylglyoxal in some New Zealand manuka and kanuka honeys. *Food Chemistry, 120*, 78–86.

Suarez-Luque, S., Mato, I., Huidobro, J. F. & Simal-Lozano, J. (2002). Solid phase extraction procedure to remove organic acids from honey. *Journal of Chromatography B*, *770*, 77-82.

Swallow, K. W., & Low, N. H. (1990). Analysis and quantitation of the carbohydrates in honey using high-performance liquid-chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *38*, 1828–1832.

Talpay, B. (1985). Spezifikationen für trachthonige. *Deutche Lebensmittel-Rundschau,81,* 148-181.

Tan, S.T., Wilkins, A.L., Holland, P.T., & McGhie, T.K. (1989). Extractives from New Zealand unifloral honeys. 2. Degraded carotenoids and other substances from heather honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 37*(5),1217-1221.

Tananaki, Ch., Thrasyvoulou, A., Giraudel, J. L., & Montury, M. (2007). Determination of volatile characteristics of Greek and Turkish pine honey samples and their classification by using Kohonen self organising maps. *Food Chemistry, 101,* 1687-1693.

Terrab, A., Recamales, A. F., Hernanz, D., & Heredia, F. J. (2004). Characterisation of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral contents. *Food Chemistry, 88,* 537–542.

Terrab, A., Vega-Perez, J. M., Diez, M. J., & Heredia, F. J. (2001). Characterisation of northwest Moroccan honeys by gas chromatographic-mass spectrometric analysis of their sugar components. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 82*, 179–185.

Thrasyvoulou, A., & Manikis, J. (1995). Some physicochemical and microscopic characteristics of Greek unifloral honeys. *Apidologie 26*, 441-452.

Tomás-Barberán, F.A., Martos, I., Ferreras, F., Radovic, B.S.,& Anklam, E. (2001). HPLC flavonoid profiles as markers for the botanical origin of European unifloral honeys. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 81*, 485-496.

Tsiapara, A.V., Jaakkola, M., Chinou, I., Graikou, K., Tolonen, T., Virtanen, V., & Moutsatsou, P. (2009). Bioactivity of Greek honey extracts on breast cancer (MCF-7), prostate cancer (PC-3) and endometrial cancer (Ishikawa) cells: Profile analysis of extracts. *Food Chemistry, 116,* 702–708.

Tsigouri, A., & Pasaloglou,M. (2000). A scientific note on the characteristics of thyme honey from the Greek island of Kithira. *Apidologie*, *31*(3), 457-458.

Tsigouri, A., Passaloglou-Katrali, M., Sabatakou, O. (2004). Palynilogycal characteristics of different unifloral honeys from Greece. *Crana, 43*, 122-128.

Tyzen M.,Silici, S., Mendil, D., & Soylak, M.(2007). Trace levels in honeys from different regions of Turkey. Food Chemistry, *103*, 325-330.

Van Dine, D. L., & Thompson, A. R. (1908). Hawaiian Honeys. Hawaii Agricultural Experiments Station, Bulletin 17, pp. 21. *Chemical Abstracts, 2*, 2964.

Vinson, J.A., Hao, Y., Su, X., & Zubik, L. (1998). Phenol antioxidant quantity and quality in foods: vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemisrty, 46*, 3630-3634.

Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., Fernández-López, J., & Pérez-Álvarez, J.A. (2008). Functional properties of honey, propolis, and royal jelly. *Journal of Food Science,73,* 117-124.

Wahdan, H.A.L. (1998**).** Causes of the antimicrobial activity of honey. *Infection, 26,* 30–35.

Wang, H., Pronan, G.J., & Helliwell, K. (2000). Tea flavonoids: their functions, utilization and analysis*. Trends in Food Science and Technology, 11*, 152-160.

Wardencki, W., Chmiel, T., Dymerski,,T., Biernacka, P., Plutowska, B. (2009). Application of gas chromatography, mass spectrometry and olfactometry for quality assessment of selected food products*. Ecological Chemistry and Engineering, 16*, 287–300.

Waterhouse, A.L., Shirley, J.R., & Donovan, J.L. (1996).Antioxidants in chocolate. *Lancet, 348*, 1514.

Weston, R.J., Brocklebank, L.K., Lu, Y. (2000). Identification and quantitative levels of antibacterial components of some New Zealand honeys. *Food Chemistry*, *70*, 427–435.

Weston, R. J., & Brocklebank, L. K. (1999). The oligosaccharide composition of some New Zealand honeys. *Food Chemistry, 64*, 33–37.

White, J. W, Jr, Riethof, M. L., Subers M. H., & Kushnir, I. (1962). *Composition of American Honeys.* Eastern Utilization Research and Development Division, Agricultural Research Service, Philadelphia, Pa. Technical Bulletin No.1261. Washington, DC.

White, J. W. (1975). Physical characteristics of honey. *In:* Crane, E. (ed.), *Honey, A Comprehensive Survey,* ISBN 434 90270 5, pp. 207–239, Hienemann, London, UK.

White, J. W., & Maher, J. (1953). Transglucosidation by honey invertase. *Archives of Biochemistry and Biophysics, 42*, 360–367.

White, J.W. (1979.) Composition of honey, in: E. Crane (Ed), Honey. *A comperhensive survey*, Heinemann, London, p. 60.

Wikipedia (http://en.wikipedia.org/wiki/Resin)

Www.google.gr

Wilkins, A. L. & Yinrong, L. (1995). "Extractives from New Zealand Honeys. 5. Aliphatic Dicarboxylic Acids in New Zealand Rewarewa (Knightea excelsa) Honey". *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43* (12), 3021–3025.

Yao, L., Datta, N., Tomás-Barberán, F.A., Ferreres, F., Martos, I.,& Singannusong, R. (2003). Flavonoids, phenolic acids and abscisic acid in Australian and New Zealand Leptospermum honeys. *Food Chemistry*, *81*, 159-168.

Yao, LH. (2002). Flavonoids and other polyphenols in Australian tea and honey, PhD thesis, The University of Queensland.

Yaoa, L., Jiang, Y., Singanusong, R., Datta, N., & Raymont, K. (2005). Phenolic acids in Australian *Melaleuca, Guioa, Lophostemon, Banksia* and *Helianthus* honeys and their potential for floral authentication. *Food Research International, 38,* 651–658.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. ΤΙΜΕΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ

Α/Δ	**Περιοχή**	**Βοτανική ποικιλία**	***L****	***a****	***b****	**pH**	**Ελεύθερη οξύτητα (meq/Kg)**	**Λακτονική οξύτητα (meq/Kg)**	**Ολική οξύτητα (meq/Kg)**	**Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm))**	**Υγρασία (g/100g)**	**Τέφρα (g/100g)**	**Λακτονική/ Ελεύθερη οξύτητα**
No.1	Μεσσηνία	Ελάτης	69,66	0,73	26,84	5,05	25,00	5,13	30,13	1,01	17,64	0,59	0,21
No.2	Μεσσηνία	Ελάτης	69,56	-5,54	25,94	4,95	32,00	4,68	36,68	1,01	18,32	0,59	0,15
No.3	Μεσσηνία	Ελάτης	69,57	-5,42	23,87	4,64	36,50	4,10	40,60	0,89	17,56	0,51	0,11
No.4	Μεσσηνία	Ελάτης	72,42	-4,08	17,22	4,71	35,00	4,07	39,07	0,89	18,18	0,51	0,12
No.5	Μεσσηνία	Ελάτης	73,04	-4,01	16,64	4,72	26,50	5,07	31,57	1,25	17,60	0,75	0,19
No.6	Μεσσηνία	Ελάτης	71,78	-5,24	16,35	4,94	24,20	5,44	29,64	1,48	17,57	0,91	0,22
No.7	Μεσσηνία	Ελάτης	72,48	-3,94	17,47	4,93	27,00	4,94	31,94	2,22	17,00	1,41	0,18
No.8	Λακωνία	Ελάτης	70,70	-5,00	31,34	4,99	31,08	4,50	35,58	1,37	14,17	0,83	0,14
No.9	Λακωνία	Ελάτης	71,88	-4,93	22,70	5,30	20,34	6,39	26,73	1,68	15,26	1,05	0,31
No.10	Λακωνία	Ελάτης	70,88	-4,32	22,72	4,63	31,08	5,23	36,31	1,41	17,61	0,86	0,17
No.11	Λακωνία	Ελάτης	74,12	-4,33	13,82	4,79	30,48	5,31	35,79	1,35	16,24	0,82	0,17
No.12	Λακωνία	Ελάτης	72,66	-5,62	15,48	5,31	21,73	6,45	28,18	1,97	14,62	1,25	0,30
No.13	Λακωνία	Ελάτης	73,32	-5,42	15,49	5,04	24,55	6,15	30,70	1,36	13,54	0,83	0,25
No.14	Λακωνία	Ελάτης	73,58	-5,44	15,53	5,01	25,82	5,87	31,69	1,52	14,72	0,94	0,23
No.15	Λακωνία	Ελάτης	73,57	-3,75	15,51	4,97	30,74	5,31	36,05	1,57	16,16	0,97	0,17
No.16	Λακωνία	Ελάτης	73,41	-4,33	15,49	4,64	24,32	6,18	30,50	1,43	15,75	0,87	0,25
No.17	Λακωνία	Ελάτης	72,65	-4,02	15,54	4,67	24,66	6,05	30,71	1,73	14,08	1,08	0,25
No.18	Λακωνία	Ελάτης	72,78	-4,31	13,82	4,78	22,32	6,21	28,53	1,36	17,28	0,83	0,28
No.19	Αρκαδία	Ελάτης	68,87	-5,85	29,49	4,81	21,00	5,48	26,48	1,87	19,59	1,18	0,26
No.20	Αρκαδία	Ελάτης	68,20	-4,14	34,75	5,06	29,00	4,73	33,73	1,14	18,09	0,68	0,16
No.21	Αρκαδία	Ελάτης	72,83	-5,16	17,87	4,78	24,00	5,11	29,11	1,15	16,52	0,69	0,21
No.22	Αρκαδία	Ελάτης	69,61	-3,99	23,64	4,81	32,00	4,54	36,54	2,48	18,06	1,59	0,14
No.23	Αρκαδία	Ελάτης	71,96	-4,13	18,19	4,82	33,00	4,18	37,18	2,49	20,01	1,60	0,13
No.24	Αρκαδία	Ελάτης	72,94	-4,79	18,00	4,68	29,00	4,79	33,79	1,90	17,90	1,20	0,17
No.25	Αρκαδία	Ελάτης	72,74	-4,63	18,01	4,79	28,00	4,91	32,91	1,88	20,15	1,18	0,18

No.26	Αρκαδία	Ελάτης	72,96	-5,16	18,01	4,68	26,00	5,03	31,03	1,77	19,99	1,11	0,19
No.27	Αρκαδία	Ελάτης	72,96	-4,74	17,98	4,78	27,40	4,84	32,24	1,79	16,97	1,12	0,18
No.28	Καρδίτσα	Ελάτης	67,48	-5,58	30,22	5,22	25,00	5,08	30,08	1,15	20,73	0,69	0,20
No.29	Καρδίτσα	Ελάτης	63,77	-3,23	41,66	5,23	29,50	4,67	34,17	1,14	17,98	0,68	0,16
No.30	Καρδίτσα	Ελάτης	63,38	-3,33	31,24	5,24	32,40	4,47	36,87	1,15	19,34	0,69	0,14
No.31	Καρδίτσα	Ελάτης	67,05	-5,52	40,25	5,26	28,70	4,62	33,32	1,16	17,77	0,69	0,16
No.32	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	74,55	-4,00	7,14	3,94	34,84	3,30	38,14	0,49	14,93	0,20	0,09
No.33	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	73,28	-3,50	7,84	3,65	35,54	2,90	38,44	0,44	14,20	0,17	0,08
No.34	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	73,18	-3,46	8,76	3,86	30,67	2,80	33,47	0,48	15,24	0,20	0,09
No.35	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	73,19	-3,76	9,71	3,81	35,10	3,00	38,10	0,46	14,23	0,18	0,09
No.36	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	73,95	-3,17	6,36	3,77	38,29	2,69	40,98	0,43	14,13	0,17	0,07
No.37	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	76,54	-3,37	8,06	3,63	37,17	3,20	40,37	0,43	18,15	0,17	0,09
No.38	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	74,17	-4,14	14,76	4,45	30,50	3,00	33,50	0,47	15,63	0,19	0,10
No.39	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	76,91	-3,79	7,77	3,76	36,49	3,40	39,89	0,41	17,,54	0,16	0,09
No.40	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	72,47	-3,81	17,64	4,04	47,60	5,00	52,60	0,37	17,12	0,13	0,11
No.41	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	73,35	-1,91	9,52	4,00	16,84	5,10	21,94	0,40	19,27	0,15	0,30
No.42	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	72,20	-3,09	14,69	4,35	37,58	5,30	42,88	0,42	11,30	0,16	0,14
No.43	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	72,70	-2,91	12,29	4,14	25,76	5,24	31,00	0,47	15,87	0,19	0,20
No.44	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	72,93	-3,25	14,95	4,33	19,36	5,42	24,78	0,42	12,33	0,16	0,28
No.45	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	73,31	-2,88	11,31	3,76	22,77	5,55	28,32	0,44	14,61	0,17	0,24
No.46	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	74,48	-2,76	9,98	3,74	25,52	6,12	31,64	0,48	12,10	0,20	0,24
No.47	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	73,64	-2,99	12,11	3,82	22,55	6,10	28,65	0,47	12,81	0,19	0,27
No.48	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	75,13	-2,59	8,06	3,67	32,43	5,95	38,38	0,45	11,87	0,18	0,18
No.49	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	73,48	-3,08	12,20	3,92	15,60	6,20	21,80	0,38	15,22	0,14	0,40
No.50	Χανιά	Θυμαρίσιο	74,93	-2,04	6,83	3,78	23,74	3,80	27,54	0,40	15,18	0,15	0,16
No.51	Χανιά	Θυμαρίσιο	75,26	-2,51	7,80	3,67	27,98	4,50	32,48	0,39	15,35	0,15	0,16
No.52	Χανιά	Θυμαρίσιο	75,23	-2,18	7,52	3,72	18,20	4,60	22,80	0,35	16,95	0,12	0,25
No.53	Χανιά	Θυμαρίσιο	76,12	-2,04	6,63	3,58	20,54	4,80	25,34	0,38	16,04	0,14	0,23
No.54	Χανιά	Θυμαρίσιο	75,47	-2,25	7,14	3,58	23,54	4,90	28,44	0,39	15,90	0,14	0,21
No.55	Χανιά	Θυμαρίσιο	74,61	-2,53	9,71	3,64	20,78	5,00	25,78	0,31	15,19	0,10	0,24

No.56	Χανιά	Θυμαρίσιο	72,93	-2,67	10,20	3,61	36,54	5,20	41,74	0,35	15,54	0,12	0,14
No.57	Χανιά	Θυμαρίσιο	74,00	-2,40	8,62	3,59	24,91	5,10	30,01	0,36	15,90	0,12	0,20
No.58	Χανιά	Θυμαρίσιο	74,61	-2,38	8,70	3,64	22,26	5,00	27,26	0,31	16,45	0,10	0,22
No.59	Χανιά	Θυμαρίσιο	76,71	-2,38	5,20	3,66	15,44	3,90	19,34	0,38	14,40	0,14	0,25
No.60	Σύμη	Θυμαρίσιο	74,28	-4,47	13,80	3,77	28,27	2,24	30,51	0,38	14,00	0,14	0,08
No.61	Σύμη	Θυμαρίσιο	75,81	-3,94	10,51	3,82	44,04	2,13	46,17	0,37	11,57	0,13	0,05
No.62	Σύμη	Θυμαρίσιο	76,25	-3,55	9,05	3,78	22,22	2,25	24,47	0,38	11,62	0,14	0,10
No.63	Σύμη	Θυμαρίσιο	75,81	-3,08	10,53	3,74	22,53	2,26	24,79	0,38	11,10	0,14	0,10
No.64	Σύμη	Θυμαρίσιο	76,04	-3,69	11,31	3,78	20,54	2,28	22,82	0,39	10,74	0,14	0,11
No.65	Σύμη	Θυμαρίσιο	75,80	-3,84	10,84	3,72	24,43	2,29	26,72	0,35	12,35	0,12	0,09
No.66	Σύμη	Θυμαρίσιο	75,78	-3,92	9,89	3,84	19,00	2,31	21,31	0,33	10,31	0,11	0,12
No.67	Λακωνία	Θυμαρίσιο	73,36	-4,60	11,67	3,99	24,84	7,50	32,34	0,37	19,40	0,13	0,30
No.68	Λακωνία	Θυμαρίσιο	72,06	-5,44	17,11	3,72	36,72	7,60	44,32	0,39	20,57	0,14	0,21
No.69	Λακωνία	Θυμαρίσιο	72,14	-5,07	16,67	3,67	30,92	7,80	38,72	0,38	20,22	0,14	0,25
No.70	Λακωνία	Θυμαρίσιο	73,00	-5,09	14,95	3,49	24,02	7,90	31,92	0,40	17,67	0,15	0,33
No.71	Λακωνία	Θυμαρίσιο	71,06	-5,49	21,32	3,63	31,17	8,20	39,37	0,39	19,95	0,14	0,26
No.72	Λακωνία	Θυμαρίσιο	72,55	-5,23	15,54	3,60	33,05	8,40	41,45	0,37	20,94	0,13	0,25
No.73	Λακωνία	Θυμαρίσιο	69,53	-5,84	29,88	4,55	38,29	8,30	46,59	0,37	18,95	0,13	0,22
No.74	Χαλκιδική	Πεύκου	71,30	-3,58	14,28	5,08	25,42	4,99	30,41	0,85	12,65	0,41	0,20
No.75	Χαλκιδική	Πεύκου	68,74	-3,54	16,87	5,27	31,77	4,34	36,11	0,82	14,96	0,39	0,14
No.76	Χαλκιδική	Πεύκου	65,90	-3,46	22,38	4,94	41,15	3,38	44,53	0,87	20,47	0,42	0,08
No.77	Χαλκιδική	Πεύκου	72,20	-5,06	19,36	4,42	40,18	3,60	43,78	0,89	14,34	0,43	0,09
No.78	Χαλκιδική	Πεύκου	60,79	-1,95	30,03	4,60	40,22	1,59	41,81	0,91	15,10	0,44	0,04
No.79	Χαλκιδική	Πεύκου	69,80	-4,32	21,42	4,97	41,54	3,40	44,94	0,85	12,96	0,41	0,08
No.80	Χαλκιδική	Πεύκου	68,91	-3,70	18,79	4,85	38,33	3,71	42,04	0,89	11,39	0,43	0,10
No.81	Χαλκιδική	Πεύκου	70,61	-3,85	16,52	4,93	32,36	4,37	36,73	1,21	13,61	0,61	0,14
No.82	Χαλκιδική	Πεύκου	72,75	-4,95	14,89	4,42	22,31	5,28	27,59	0,81	13,26	0,38	0,24
No.83	Χαλκιδική	Πεύκου	70,60	-3,91	15,97	4,92	28,11	4,71	32,82	0,88	13,19	0,42	0,17
No.84	Εύβοια	Πεύκου	70,43	-3,31	13,62	4,60	30,21	4,46	34,67	1,50	13,63	0,78	0,15
No.85	Εύβοια	Πεύκου	70,64	-3,93	15,48	5,12	34,65	4,04	38,69	1,21	14,73	0,61	0,12

No.86	Εύβοια	Πεύκου	70,12	-3,69	15,55	4,98	30,24	4,47	34,71	0,93	14,47	0,45	0,15
No.87	Εύβοια	Πεύκου	68,44	-4,35	24,92	4,84	30,00	4,41	34,41	0,98	14,66	0,48	0,15
No.88	Εύβοια	Πεύκου	68,37	-3,57	15,99	4,77	36,37	4,02	40,39	1,33	14,71	0,68	0,11
No.89	Εύβοια	Πεύκου	69,97	-4,35	16,44	4,80	38,53	3,68	42,21	1,32	13,34	0,68	0,10
No.90	Εύβοια	Πεύκου	68,94	-3,95	15,70	4,90	39,62	3,57	43,19	1,36	11,80	0,70	0,09
No.91	Εύβοια	Πεύκου	66,90	-3,76	19,25	4,91	35,52	3,96	39,48	1,09	10,70	0,54	0,11
No.92	Εύβοια	Πεύκου	71,57	-3,81	15,35	4,55	26,59	4,99	31,58	1,34	19,99	0,69	0,19
No.93	Εύβοια	Πεύκου	67,34	-3,63	18,82	4,57	24,37	5,09	29,46	1,66	14,50	0,87	0,21
No.94	Εύβοια	Πεύκου	68,21	-5,46	23,52	4,50	27,00	4,80	31,80	1,47	12,69	0,77	0,18
No.95	Εύβοια	Πεύκου	62,19	-3,60	30,31	4,38	27,00	4,76	31,76	1,41	11,78	0,73	0,18
No.96	Θάσος	Πεύκου	71,33	-3,04	13,35	4,81	23,39	4,37	27,76	0,91	18,56	0,44	0,19
No.97	Θάσος	Πεύκου	71,76	-4,33	19,02	5,10	38,25	3,15	41,40	0,98	18,61	0,48	0,08
No.98	Θάσος	Πεύκου	69,46	-3,65	22,52	4,49	29,15	4,08	33,23	0,96	17,11	0,47	0,14
No.99	Θάσος	Πεύκου	69,19	-3,69	22,88	4,48	27,54	4,26	31,80	0,98	16,78	0,48	0,15
No.100	Θάσος	Πεύκου	67,89	-3,40	23,00	4,46	28,12	4,31	32,43	0,97	15,53	0,48	0,15
No.101	Θάσος	Πεύκου	69,92	-3,44	20,22	4,46	27,16	4,32	31,48	0,97	16,02	0,48	0,16
No.102	Θάσος	Πεύκου	69,08	-3,82	24,51	4,46	30,00	4,10	34,10	0,99	15,16	0,49	0,14
No.103	Θάσος	Πεύκου	69,07	-3,44	23,53	4,46	27,96	4,22	32,18	0,94	16,21	0,46	0,15
No.104	Θάσος	Πεύκου	70,61	-4,06	19,99	4,46	25,58	4,33	29,91	0,94	16,93	0,46	0,17
No.105	Θάσος	Πεύκου	68,74	-3,36	23,60	4,43	27,64	4,12	31,76	0,97	17,14	0,47	0,15
No.106	Σάμος	Πεύκου	69,64	-3,26	19,58	4,88	41,10	3,40	44,50	0,85	15,51	0,41	0,08
No.107	Σάμος	Πεύκου	71,24	-3,03	14,66	4,94	19,04	5,59	24,63	1,75	11,88	0,92	0,29
No.108	Σάμος	Πεύκου	71,36	-2,85	12,78	5,08	19,58	5,55	25,13	1,64	12,79	0,86	0,28
No.109	Σάμος	Πεύκου	72,01	-3,25	13,57	5,07	19,98	5,54	25,52	1,65	18,52	0,87	0,28
No.110	Σάμος	Πεύκου	71,27	-3,00	13,44	5,05	23,61	5,16	28,77	1,09	12,26	0,54	0,22
No.111	Σάμος	Πεύκου	71,25	-3,50	15,57	4,97	25,83	4,91	30,74	0,91	13,76	0,44	0,19
No.112	Σάμος	Πεύκου	71,84	-3,27	14,10	4,95	18,08	5,67	23,75	0,98	12,97	0,49	0,31
No.113	Άρτα	Πορτοκαλιάς	75,19	-3,01	10,45	3,52	36,55	3,20	39,75	0,61	11,25	0,32	0,09
No.114	Άρτα	Πορτοκαλιάς	77,43	-2,91	5,29	3,44	26,98	3,10	30,08	0,61	9,98	0,32	0,11
No.115	Άρτα	Πορτοκαλιάς	76,26	-2,45	6,60	3,67	30,25	2,90	33,15	0,59	18,65	0,30	0,10

No.116	Άρτα	Πορτοκαλιάς	74,20	-2,77	7,52	3,55	29,82	3,30	33,12	0,61	15,64	0,32	0,11
No.117	Άρτα	Πορτοκαλιάς	77,08	-3,13	7,03	3,41	36,40	3,00	39,40	0,64	11,20	0,34	0,08
No.118	Άρτα	Πορτοκαλιάς	73,80	-2,17	7,94	3,46	50,75	3,40	54,15	0,64	11,47	0,34	0,07
No.119	Άρτα	Πορτοκαλιάς	76,81	-2,97	6,43	3,40	42,10	3,20	45,30	0,62	11,10	0,32	0,08

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ (mg/kg)

Α/Δ	Περιοχή	Βοτανική ποικιλία	Κερκετίνη	Μυρικετίνη	Καμφερόλη	Χρυσίνη	Συριγγικό οξύ
No 1	Μεσσηνία	Ελάτης	0,62	2,23	nd	nd	0,33
No 2	Μεσσηνία	Ελάτης	0,17	nd	nd	nd	0,34
No 3	Μεσσηνία	Ελάτης	0,19	8,31	nd	nd	0,33
No 4	Μεσσηνία	Ελάτης	0,04	53,87	nd	nd	0,50
No 5	Μεσσηνία	Ελάτης	0,46	nd	nd	nd	0,70
No 6	Μεσσηνία	Ελάτης	0,08	46,36	nd	nd	1,06
No 7	Μεσσηνία	Ελάτης	0,09	46,24	nd	nd	1,04
No 8	Λακωνία	Ελάτης	3,80	15,01	6,12	2,46	7,30
No 9	Λακωνία	Ελάτης	6,08	9,92	5,66	nd	8,73
No 10	Λακωνία	Ελάτης	5,88	18,89	5,80	3,18	7,01
No 11	Λακωνία	Ελάτης	3,25	9,92	5,46	4,11	8,02
No 12	Λακωνία	Ελάτης	nd	18,89	5,27	0,50	3,47
No 13	Λακωνία	Ελάτης	2,21	nd	5,30	2,30	7,15
No 14	Λακωνία	Ελάτης	0,90	12,35	5,16	nd	5,90
No 15	Λακωνία	Ελάτης	2,50	14,49	5,16	nd	5,73
No 16	Λακωνία	Ελάτης	2,49	nd	nd	nd	4,50
No 17	Λακωνία	Ελάτης	2,52	19,54	nd	nd	8,05
No 18	Λακωνία	Ελάτης	nd	nd	nd	nd	5,18
No 19	Αρκαδία	Ελάτης	nd	nd	5,05	nd	0,76
No 20	Αρκαδία	Ελάτης	0,13	nd	nd	nd	0,31
No 21	Αρκαδία	Ελάτης	0,06	nd	nd	nd	0,40
No 22	Αρκαδία	Ελάτης	0,14	nd	5,04	nd	0,90
No 23	Αρκαδία	Ελάτης	0,19	nd	5,05	nd	0,80
No 24	Αρκαδία	Ελάτης	0,07	nd	nd	nd	0,12
No 25	Αρκαδία	Ελάτης	0,24	2,32	nd	nd	0,29
No 26	Αρκαδία	Ελάτης	0,05	nd	nd	nd	0,37
No 27	Αρκαδία	Ελάτης	0,11	nd	nd	nd	0,20

No 28	Καρδίτσα	Ελάτης	nd	2,04	5,06	nd	0,73
No 29	Καρδίτσα	Ελάτης	nd	2,57	5,06	nd	0,72
No 30	Καρδίτσα	Ελάτης	0,46	7,66	5,11	nd	1,58
No 31	Καρδίτσα	Ελάτης	0,55	7,65	5,11	nd	1,73
No 32	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	17,67	nd	50,16	1,86	nd
No 33	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	41,47	nd	50,90	nd	nd
No 34	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	29,18	nd	0,00	0,38	nd
No 35	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	45,30	8,48	54,39	1,74	nd
No 36	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	23,97	nd	52,95	0,62	140,68
No 37	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	21,94	48,74	nd	5,60	244,67
No 38	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	29,64	46,41	nd	0,03	149,52
No 39	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	4,74	45,69	nd	2,30	39,10
No 40	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	25,39	85,41	nd	nd	nd
No 41	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	10,62	42,31	50,87	nd	nd
No 42	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	18,63	72,13	nd	nd	56,39
No 43	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	25,39	78,42	56,37	nd	47,95
No 44	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	1,26	76,86	50,69	nd	0,00
No 45	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	69,00	89,34	54,93	nd	95,80
No 46	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	36,43	76,34	nd	nd	nd
No 47	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	43,81	111,61	nd	nd	0,74
No 48	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	63,82	195,04	61,38	1,06	111,19
No 49	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	25,39	190,94	55,24	0,01	nd
No 50	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,00	9,51	nd	nd	nd
No 51	Χανιά	Θυμαρίσιο	1,26	1,56	50,55	nd	nd
No 52	Χανιά	Θυμαρίσιο	nd	19,01	nd	nd	nd
No 53	Χανιά	Θυμαρίσιο	3,21	6,09	nd	nd	nd
No 54	Χανιά	Θυμαρίσιο	nd	67,69	nd	nd	nd
No 55	Χανιά	Θυμαρίσιο	1,63	9,50	nd	nd	nd
No 56	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,95	5,45	nd	nd	nd
No 57	Χανιά	Θυμαρίσιο	nd	26,54	nd	nd	nd

No 58	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,58	1,71	50,93	nd	4,34
No 59	Χανιά	Θυμαρίσιο	2,99	2,03	50,93	nd	nd
No 60	Σύμη	Θυμαρίσιο	10,37	14,42	51,53	nd	nd
No 61	Σύμη	Θυμαρίσιο	7,74	31,97	nd	nd	nd
No 62	Σύμη	Θυμαρίσιο	6,69	20,47	nd	nd	nd
No 63	Σύμη	Θυμαρίσιο	13,42	36,27	nd	nd	nd
No 64	Σύμη	Θυμαρίσιο	14,40	37,37	53,33	nd	nd
No 65	Σύμη	Θυμαρίσιο	nd	33,16	nd	nd	nd
No 66	Σύμη	Θυμαρίσιο	5,61	21,06	nd	nd	nd
No 67	Λακωνία	Θυμαρίσιο	29,32	52,18	59,47	2,46	81,40
No 68	Λακωνία	Θυμαρίσιο	22,75	45,73	56,60	3,12	71,72
No 69	Λακωνία	Θυμαρίσιο	68,64	67,54	57,97	3,18	188,91
No 70	Λακωνία	Θυμαρίσιο	22,92	24,66	51,91	4,11	79,73
No 71	Λακωνία	Θυμαρίσιο	19,51	50,17	54,33	0,50	16,97
No 72	Λακωνία	Θυμαρίσιο	21,07	34,42	50,01	2,30	83,91
No 73	Λακωνία	Θυμαρίσιο	7,04	10,47	52,73	0,05	18,87
No 74	Χαλκιδική	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	1,26
No 75	Χαλκιδική	Πεύκου	nd	11.11	nd	nd	1,31
No 76	Χαλκιδική	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 77	Χαλκιδική	Πεύκου	nd	199,18	nd	nd	nd
No 78	Χαλκιδική	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,51
No 79	Χαλκιδική	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,26
No 80	Χαλκιδική	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,28
No 81	Χαλκιδική	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,23
No 82	Χαλκιδική	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,49
No 83	Χαλκιδική	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,50
No 84	Εύβοια	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,47
No 85	Εύβοια	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,46
No 86	Εύβοια	Πεύκου	nd	12,04	nd	nd	nd
No 87	Εύβοια	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd

No 88	Εύβοια	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 89	Εύβοια	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 90	Εύβοια	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 91	Εύβοια	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 92	Εύβοια	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 93	Εύβοια	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 94	Εύβοια	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 95	Εύβοια	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 96	Θάσος	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,36
No 97	Θάσος	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,66
No 98	Θάσος	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,67
No 99	Θάσος	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 100	Θάσος	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,38
No 101	Θάσος	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 102	Θάσος	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 103	Θάσος	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 104	Θάσος	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd
No 105	Θάσος	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,66
No 106	Σάμος	Πεύκου	0,43	3,04	5,04	nd	2,77
No 107	Σάμος	Πεύκου	1,52	7,38	nd	0,87	2,73
No 108	Σάμος	Πεύκου	1,52	8,00	5,07	0,88	2,73
No 109	Σάμος	Πεύκου	1,56	nd	nd	0,97	1,93
No 110	Σάμος	Πεύκου	1,87	3,35	5,04	1,27	3,37
No 111	Σάμος	Πεύκου	1,26	28,18	nd	0,88	3,15
No 112	Σάμος	Πεύκου	0,74	22,28	nd	0,55	1,28
No 113	Άρτα	Πορτοκαλιάς	5,07	1,26	5,14	nd	2,66
No 114	Άρτα	Πορτοκαλιάς	2,31	nd	5,00	nd	nd
No 115	Άρτα	Πορτοκαλιάς	2,60	1,43	5,00	nd	9,50
No 116	Άρτα	Πορτοκαλιάς	2,97	3,00	5,76	2,11	nd
No 117	Άρτα	Πορτοκαλιάς	2,31	1,62	5,32	0,00	nd

No 118	Άρτα	Πορτοκαλιάς	2,13	0,11	5,44	2,73	nd
No 119	Άρτα	Πορτοκαλιάς	2,56	nd	5,00	nd	6,02
LOD			**<0,010**	**0,045**	**0,012**	**0,010**	**0,010**

nd: δεν ανιχνεύθηκε, LOD: Όριο ανίχνευσης

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ. ΤΙΜΕΣ ΣΑΚΧΑΡΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ (g/100g)

Α/Δ	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	Φρουκτόζη	Γλυκόζη	Σακχαρόζη	Μαλτόζη	Τουρανόζη	Ραφινόζη	Προλίνη	Μυρμηκικό οξύ	Φαινυλαλανίνη	Φρουκτόζη+Γλυκόζη
No.1	Σύμη	Θυμαρίσιο	46,53	32,41	0,18	nd	0,18	0,63	0,07	0,07	0,41	78,94
No.2	Σύμη	Θυμαρίσιο	42,00	29,59	0,08	0,12	2,01	1,97	nd	nd	1,48	71,59
No.3	Σύμη	Θυμαρίσιο	42,61	28,28	nd	0,32	0,19	0,84	0,06	0,04	0,57	70,89
No.4	Σύμη	Θυμαρίσιο	48,08	31,58	2,40	nd	1,22	1,86	0,12	nd	0,13	79,66
No.5	Σύμη	Θυμαρίσιο	45,79	26,33	0,03	nd	0,18	1,10	0,21	0,04	0,68	72,12
No.6	Σύμη	Θυμαρίσιο	38,92	29,76	0,13	nd	0,11	3,49	nd	nd	nd	68,68
No.7	Σύμη	Θυμαρίσιο	44,64	32,05	nd	0,05	1,66	2,28	nd	nd	0,59	76,69
No.8	Λακωνία	Θυμαρίσιο	42,54	28,18	2,07	nd	1,05	0,32	0,06	0,27	nd	70,72
No.9	Λακωνία	Θυμαρίσιο	39,07	26,97	nd	nd	1,15	1,40	0,06	nd	nd	66,04
No.10	Λακωνία	Θυμαρίσιο	36,29	30,74	nd	nd	1,97	0,95	0,07	nd	nd	67,03
No.11	Λακωνία	Θυμαρίσιο	40,27	28,92	nd	0,06	1,41	0,33	0,09	0,02	nd	69,19
No.12	Λακωνία	Θυμαρίσιο	33,58	29,56	0,01	2,32	1,62	2,57	0,03	0,05	0,65	63,13
No.13	Λακωνία	Θυμαρίσιο	34,76	31,27	1,18	0,09	2,77	5,78	nd	0,01	0,61	66,03
No.14	Λακωνία	Θυμαρίσιο	33,98	22,65	1,16	nd	1,04	0,32	nd	nd	nd	56,63
No.15	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	42,43	38,92	nd	nd	0,36	0,75	0,02	0,02	0,36	81,35
No.16	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	51,51	26,33	nd	nd	0,42	1,27	0,04	0,01	0,66	77,84
No.17	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	45,79	35,07	0,07	nd	0,33	0,83	0,07	0,02	0,16	80,86
No.18	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	35,80	29,60	nd	nd	0,33	0,83	0,07	0,02	0,16	65,40
No.19	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	35,38	30,44	nd	nd	0,72	1,61	0,22	0,01	0,34	65,82
No.20	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	48,08	32,41	nd	nd	0,61	1,25	0,19	0,01	0,39	80,49
No.21	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	50,21	29,29	nd	nd	0,49	2,38	0,01	0,03	0,06	79,50
No.22	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	43,27	28,44	nd	nd	0,41	1,27	0,04	0,01	0,66	71,71
No.23	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	41,61	28,43	nd	nd	0,72	1,61	0,18	0,05	0,03	70,04
No.24	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	37,96	28,17	0,05	nd	0,34	0,70	0,01	0,05	0,07	66,13
No.25	Χανιά	Θυμαρίσιο	45,13	21,89	2,65	nd	0,37	2,18	nd	0,07	0,06	67,02
No.26	Χανιά	Θυμαρίσιο	40,53	35,45	2,26	nd	0,27	0,82	0,16	0,04	0,10	75,98
No.27	Χανιά	Θυμαρίσιο	35,37	34,86	3,46	0,90	0,75	1,48	0,15	0,07	0,06	70,22
No.28	Χανιά	Θυμαρίσιο	37,70	33,35	3,01	nd	0,37	1,27	0,08	nd	0,31	71,05
No.29	Χανιά	Θυμαρίσιο	35,39	26,15	3,21	nd	0,88	1,12	0,11	nd	0,21	61,54
No.30	Χανιά	Θυμαρίσιο	36,88	32,76	3,93	1,12	0,27	0,82	0,16	0,04	0,10	69,64
No.31	Χανιά	Θυμαρίσιο	37,24	27,44	0,51	1,20	0,79	2,30	0,14	nd	0,02	64,68

No.32	Χανιά	Θυμαρίσιο	33,76	29,79	2,71	nd	nd	nd	nd	0,19	0,76	63,55
No.33	Χανιά	Θυμαρίσιο	32,75	28,88	1,43	nd	0,80	1,67	0,10	0,04	0,46	61,62
No.34	Χανιά	Θυμαρίσιο	39,04	34,52	1,09	1,61	0,61	1,16	0,01	0,04	0,21	73,56
No.35	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	38,19	37,41	nd	nd	0,80	1,48	0,05	0,07	0,08	75,60
No.36	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	46,65	28,31	4,00	1,19	0,88	1,36	0,54	nd	0,07	74,96
No.37	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	48,47	26,95	nd	nd	0,44	1,69	0,14	0,07	0,10	75,42
No.38	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	49,81	22,57	4,18	nd	0,80	1,43	0,29	0,04	0,05	72,38
No.39	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	42,55	32,21	1,85	1,20	0,62	1,34	0,16	0,04	0,04	74,76
No.40	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	37,85	34,25	0,30	0,80	0,46	2,17	1,13	nd	0,29	72,10
No.41	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	46,93	39,40	0,60	1,10	2,10	1,02	0,11	0,03	0,00	86,33
No.42	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	45,25	27,43	1,50	0,90	0,38	1,62	0,00	0,05	0,53	72,68
No.43	Χαλκιδική	Πεύκου	41,21	35,84	nd	nd	1,15	0,45	0,05	nd	0,02	77,05
No.44	Χαλκιδική	Πεύκου	44,64	30,25	0,01	nd	0,96	0,48	0,03	nd	0,02	74,89
No.45	Χαλκιδική	Πεύκου	50,38	26,44	nd	nd	1,11	0,49	0,03	0,15	nd	76,82
No.46	Χαλκιδική	Πεύκου	34,34	28,62	0,68	0,49	0,75	0,58	0,07	nd	nd	62,96
No.47	Χαλκιδική	Πεύκου	44,64	37,77	0,31	nd	0,94	0,90	0,06	nd	nd	82,41
No.48	Χαλκιδική	Πεύκου	39,86	30,38	1,54	1,85	0,92	0,39	0,05	0,03	nd	70,25
No.49	Χαλκιδική	Πεύκου	38,15	34,25	0,27	nd	0,71	0,45	0,01	nd	0,05	72,41
No.50	Χαλκιδική	Πεύκου	38,92	37,68	0,61	0,74	1,43	0,84	0,03	nd	0,02	76,60
No.51	Χαλκιδική	Πεύκου	37,78	32,05	nd	nd	1,12	0,81	0,03	0,05	nd	69,83
No.52	Χαλκιδική	Πεύκου	48,08	32,05	0,79	0,89	0,87	0,65	0,28	nd	nd	80,13
No.53	Εύβοια	Πεύκου	34,38	30,38	0,64	0,70	0,37	2,94	0,00	nd	nd	64,76
No.54	Εύβοια	Πεύκου	42,35	26,33	4,54	2,17	0,73	1,62	0,00	0,01	nd	68,68
No.55	Εύβοια	Πεύκου	40,31	33,69	3,95	1,73	1,66	0,73	0,57	0,01	0,01	74,00
No.56	Εύβοια	Πεύκου	38,69	26,13	4,24	nd	1,24	1,77	0,00	nd	0,80	64,82
No.57	Εύβοια	Πεύκου	37,77	35,48	1,98	nd	0,96	1,13	0,34	0,03	nd	73,25
No.58	Εύβοια	Πεύκου	44,64	28,82	nd	0,13	1,39	2,42	0,25	0,03	0,00	73,46
No.59	Εύβοια	Πεύκου	44,70	28,66	0,99	nd	2,84	2,75	0,00	0,02	0,87	73,36
No.60	Εύβοια	Πεύκου	43,18	29,75	1,46	nd	1,24	1,77	0,00	nd	0,80	72,93
No.61	Εύβοια	Πεύκου	38,18	33,99	1,81	nd	0,22	1,06	0,07	nd	nd	72,17
No.62	Εύβοια	Πεύκου	42,35	36,63	0,30	nd	1,21	0,79	0,37	0,01	0,16	78,99
No.63	Εύβοια	Πεύκου	51,56	28,11	0,74	nd	3,23	0,68	0,70	0,05	nd	79,67
No.64	Εύβοια	Πεύκου	36,25	25,42	3,71	nd	0,95	0,66	0,14	0,01	nd	61,67
No.65	Σάμος	Πεύκου	40,06	35,76	0,79	3,60	2,06	1,05	0,75	0,03	nd	75,82

No.66	Σάμος	Πεύκου	56,95	23,07	0,82	3,60	1,62	0,79	0,14	0,03	nd	80,02
No.67	Σάμος	Πεύκου	46,93	32,05	0,82	3,60	0,22	0,89	0,67	0,03	nd	78,98
No.68	Σάμος	Πεύκου	36,08	30,47	2,02	9,38	1,47	1,23	0,46	0,03	nd	66,55
No.69	Σάμος	Πεύκου	42,00	31,85	1,78	8,26	2,22	0,96	0,50	0,16	nd	73,85
No.70	Σάμος	Πεύκου	46,58	29,72	1,28	4,10	2,22	1,82	0,31	0,06	nd	76,30
No.71	Σάμος	Πεύκου	39,10	36,10	4,36	3,79	1,96	0,69	0,79	0,16	nd	75,20
No.72	Θάσος	Πεύκου	45,43	31,21	0,50	0,70	0,74	2,32	0,23	0,12	nd	76,64
No.73	Θάσος	Πεύκου	37,68	35,49	0,67	2,27	0,92	1,73	0,50	0,04	0,11	73,17
No.74	Θάσος	Πεύκου	32,70	26,80	0,87	1,73	1,40	1,45	0,45	nd	nd	59,50
No.75	Θάσος	Πεύκου	34,55	27,80	0,90	nd	0,76	1,10	0,26	nd	nd	62,35
No.76	Θάσος	Πεύκου	36,90	29,05	1,20	nd	1,21	0,84	0,84	0,15	nd	65,95
No.77	Θάσος	Πεύκου	38,92	38,60	1,50	0,16	0,81	0,53	0,14	nd	nd	77,52
No.78	Θάσος	Πεύκου	43,49	29,76	0,80	nd	0,77	1,05	0,56	nd	nd	73,25
No.79	Θάσος	Πεύκου	36,90	28,65	0,75	nd	0,73	2,35	0,00	nd	nd	65,55
No.80	Θάσος	Πεύκου	39,75	36,81	0,96	nd	1,50	2,14	0,28	nd	nd	76,56
No.81	Θάσος	Πεύκου	43,79	34,41	1,12	nd	1,11	1,32	1,04	nd	nd	78,20
No.82	Μεσσηνία	Ελάτης	42,47	36,61	0,28	nd	0,84	0,63	1,54	nd	nd	79,08
No.83	Μεσσηνία	Ελάτης	38,01	37,20	2,68	nd	1,33	0,59	1,24	nd	nd	75,21
No.84	Μεσσηνία	Ελάτης	43,36	34,63	1,04	0,33	1,07	0,70	1,22	nd	nd	77,99
No.85	Μεσσηνία	Ελάτης	36,93	34,18	1,84	1,37	1,40	0,90	1,13	nd	nd	71,11
No.86	Μεσσηνία	Ελάτης	37,77	25,78	0,83	0,61	0,23	0,96	0,00	nd	0,77	63,55
No.87	Μεσσηνία	Ελάτης	37,24	24,25	0,97	0,58	1,47	0,85	1,21	nd	nd	61,49
No.88	Μεσσηνία	Ελάτης	35,15	23,64	2,10	0,41	0,95	2,00	0,00	nd	nd	58,79
No.89	Καρδίτσα	Ελάτης	33,61	28,60	1,16	0,21	1,37	1,30	0,03	nd	nd	62,21
No.90	Καρδίτσα	Ελάτης	41,93	27,05	1,37	0,73	1,28	1,35	0,07	0,04	nd	68,98
No.91	Καρδίτσα	Ελάτης	47,11	25,91	1,19	0,68	0,95	0,97	0,03	0,02	nd	73,02
No.92	Καρδίτσα	Ελάτης	37,78	29,09	1,07	0,99	0,94	0,95	0,02	0,03	nd	66,87
No.93	Λακωνία	Ελάτης	36,55	30,73	2,53	0,82	0,80	0,73	0,43	0,04	nd	67,28
No.94	Λακωνία	Ελάτης	44,52	31,65	2,23	0,62	0,14	1,21	1,17	0,05	nd	76,17
No.95	Λακωνία	Ελάτης	44,64	29,74	1,55	0,31	1,01	0,86	1,10	0,03	nd	74,38
No.96	Λακωνία	Ελάτης	37,81	28,55	1,76	0,21	0,22	5,00	0,27	0,15	nd	66,36
No.97	Λακωνία	Ελάτης	28,77	20,88	5,19	2,23	0,91	8,78	1,37	0,13	nd	49,64
No.98	Λακωνία	Ελάτης	32,53	25,85	6,99	5,38	0,32	0,28	0,93	0,01	nd	58,38
No.99	Λακωνία	Ελάτης	32,64	25,98	7,53	5,27	0,95	0,31	0,95	nd	nd	58,62

No.100	Λακωνία	Ελάτης	32,99	27,39	7,68	5,30	1,01	0,86	1,10	0,03	nd	60,38
No.101	Λακωνία	Ελάτης	24,79	28,76	8,32	7,11	0,63	0,64	0,78	0,01	nd	53,55
No.102	Λακωνία	Ελάτης	29,77	19,87	7,81	5,65	0,55	4,21	1,79	0,03	nd	49,64
No.103	Λακωνία	Ελάτης	30,96	22,55	4,92	5,69	0,52	4,31	0,72	0,05	nd	53,51
No.104	Αρκαδία	Ελάτης	36,73	26,22	0,27	4,35	0,25	1,62	0,11	nd	4,64	62,95
No.105	Αρκαδία	Ελάτης	30,77	26,09	0,45	3,61	2,10	1,02	0,11	0,03	nd	56,86
No.106	Αρκαδία	Ελάτης	39,66	32,05	0,78	3,66	0,30	2,60	0,05	0,05	nd	71,71
No.107	Αρκαδία	Ελάτης	36,32	29,76	0,82	3,39	0,26	2,20	0,09	0,02	nd	66,08
No.108	Αρκαδία	Ελάτης	42,40	27,35	0,83	5,00	0,34	3,32	0,02	nd	0,43	69,75
No.109	Αρκαδία	Ελάτης	38,92	31,20	0,80	5,00	0,42	5,36	0,03	nd	nd	70,12
No.110	Αρκαδία	Ελάτης	42,49	29,66	0,82	3,72	0,31	2,27	0,49	nd	nd	72,15
No.111	Αρκαδία	Ελάτης	38,59	34,61	0,82	3,72	0,22	1,81	0,12	0,03	0,03	73,20
No.112	Αρκαδία	Ελάτης	39,99	30,91	0,82	3,72	0,05	2,64	0,11	0,03	0,12	70,90
No.113	Άρτα	Πορτοκαλιάς	44,64	35,58	nd	1,89	0,26	1,92	0,06	0,02	nd	80,22
No.114	Άρτα	Πορτοκαλιάς	46,93	30,96	nd	1,89	0,28	0,95	0,02	0,05	0,01	77,89
No.115	Άρτα	Πορτοκαλιάς	32,13	31,35	nd	0,99	0,36	0,57	0,02	0,10	0,02	63,48
No.116	Άρτα	Πορτοκαλιάς	40,17	32,71	nd	0,99	0,37	0,61	0,03	0,06	0,02	72,88
No.117	Άρτα	Πορτοκαλιάς	52,05	31,71	0,10	0,98	1,29	2,56	0,05	nd	0,04	83,76
No.118	Άρτα	Πορτοκαλιάς	44,02	28,48	0,01	1,43	2,10	0,99	0,03	0,05	nd	72,50
No.119	Άρτα	Πορτοκαλιάς	46,93	26,33	nd	2,18	0,48	1,09	0,02	0,08	nd	73,26

nd:δεν ανιχνεύθηκε, Α/Δ=Αριθμός Δείγματος μελιού.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ.(συνέχεια)

Α/Δ	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	Γλυκόζη/Φρουκτόζη	Φρουκτόζη/Υγρασία	Γλυκόζη/Υγρασία	Υγρασία	Φρουκτόζη+Γλυκόζη/Υγρασία
No.1	Σύμη	Θυμαρίσιο	0,70	3,32	2,32	14,00	5,64
No.2	Σύμη	Θυμαρίσιο	0,70	3,63	2,56	11,57	6,19
No.3	Σύμη	Θυμαρίσιο	0,66	3,67	2,43	11,62	6,10
No.4	Σύμη	Θυμαρίσιο	0,66	4,33	2,85	11,10	7,18
No.5	Σύμη	Θυμαρίσιο	0,58	4,26	2,45	10,74	6,72
No.6	Σύμη	Θυμαρίσιο	0,76	3,15	2,41	12,35	5,56
No.7	Σύμη	Θυμαρίσιο	0,72	4,33	3,11	10,31	7,44
No.8	Λακωνία	Θυμαρίσιο	0,66	2,19	1,45	19,40	3,65
No.9	Λακωνία	Θυμαρίσιο	0,69	1,81	1,25	21,57	3,06
No.10	Λακωνία	Θυμαρίσιο	0,85	1,79	1,52	20,22	3,32
No.11	Λακωνία	Θυμαρίσιο	0,72	2,28	1,64	17,67	3,92
No.12	Λακωνία	Θυμαρίσιο	0,88	1,68	1,48	19,95	3,16
No.13	Λακωνία	Θυμαρίσιο	0,90	1,66	1,49	20,94	3,15
No.14	Λακωνία	Θυμαρίσιο	0,67	1,99	1,33	17,05	3,32
No.15	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	0,92	2,48	2,27	17,12	4,75
No.16	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	0,51	2,67	1,37	19,27	4,04
No.17	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	0,77	4,05	3,10	11,30	7,16
No.18	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	0,83	2,26	1,87	15,87	4,12
No.19	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	0,86	2,87	2,47	12,33	5,34
No.20	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	0,67	3,29	2,22	14,61	5,51
No.21	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	0,58	4,15	2,42	12,10	6,57
No.22	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	0,66	3,38	2,22	12,81	5,60
No.23	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	0,68	3,51	2,40	11,87	5,90
No.24	Ηράκλειο	Θυμαρίσιο	0,74	2,49	1,85	15,22	4,35
No.25	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,49	2,03	0,99	22,18	3,02
No.26	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,87	1,99	1,74	20,35	3,73
No.27	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,99	2,09	2,06	16,95	4,14
No.28	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,88	2,09	1,85	18,04	3,94
No.29	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,74	1,98	1,46	17,90	3,44
No.30	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,89	2,60	2,31	14,19	4,91
No.31	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,74	1,58	1,17	23,54	2,75

No.32	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,88	2,27	2,00	14,90	4,27
No.33	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,88	1,68	1,48	19,45	3,17
No.34	Χανιά	Θυμαρίσιο	0,88	3,42	3,03	11,40	6,45
No.35	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	0,98	2,56	2,51	14,93	5,06
No.36	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	0,61	3,29	1,99	14,20	5,28
No.37	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	0,56	3,18	1,77	15,24	4,95
No.38	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	0,45	2,89	1,31	17,23	4,20
No.39	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	0,76	3,01	2,28	14,13	5,29
No.40	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	0,90	2,09	1,89	18,15	3,97
No.41	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	0,84	2,25	2,01	17,54	4,92
No.42	Κεφαλονιά	Θυμαρίσιο	0,61	2,53	1,53	17,87	4,07
No.43	Χαλκιδική	Πεύκου	0,87	3,26	2,83	12,65	6,09
No.44	Χαλκιδική	Πεύκου	0,68	4,07	2,76	10,96	6,83
No.45	Χαλκιδική	Πεύκου	0,52	2,46	1,29	20,47	3,75
No.46	Χαλκιδική	Πεύκου	0,83	2,39	2,00	14,34	4,39
No.47	Χαλκιδική	Πεύκου	0,85	2,96	2,50	15,10	5,46
No.48	Χαλκιδική	Πεύκου	0,76	3,08	2,34	12,96	5,42
No.49	Χαλκιδική	Πεύκου	0,90	3,35	3,01	11,39	6,36
No.50	Χαλκιδική	Πεύκου	0,97	2,86	2,77	13,61	5,63
No.51	Χαλκιδική	Πεύκου	0,85	2,85	2,42	13,26	5,27
No.52	Χαλκιδική	Πεύκου	0,67	3,65	2,43	13,19	6,08
No.53	Εύβοια	Πεύκου	0,88	2,52	2,23	13,63	4,75
No.54	Εύβοια	Πεύκου	0,62	2,88	1,79	14,73	4,66
No.55	Εύβοια	Πεύκου	0,84	3,85	3,22	10,47	7,07
No.56	Εύβοια	Πεύκου	0,68	3,63	2,45	10,66	6,08
No.57	Εύβοια	Πεύκου	0,94	3,23	3,03	11,71	6,26
No.58	Εύβοια	Πεύκου	0,65	3,35	2,16	13,34	5,51
No.59	Εύβοια	Πεύκου	0,64	3,79	2,43	11,80	6,22
No.60	Εύβοια	Πεύκου	0,69	4,04	2,78	10,70	6,82
No.61	Εύβοια	Πεύκου	0,89	1,91	1,70	19,99	3,61
No.62	Εύβοια	Πεύκου	0,86	2,92	2,53	14,50	5,45
No.63	Εύβοια	Πεύκου	0,55	4,06	2,22	12,69	6,28
No.64	Εύβοια	Πεύκου	0,70	3,08	2,16	11,78	5,24
No.65	Σάμος	Πεύκου	0,89	2,58	2,31	15,51	4,89

No.66	Σάμος	Πεύκου	0,41	4,79	1,94	11,88	6,74
No.67	Σάμος	Πεύκου	0,68	3,67	2,51	12,79	6,18
No.68	Σάμος	Πεύκου	0,84	1,95	1,65	18,52	3,59
No.69	Σάμος	Πεύκου	0,76	3,43	2,60	12,26	6,02
No.70	Σάμος	Πεύκου	0,64	3,39	2,16	13,76	5,55
No.71	Σάμος	Πεύκου	0,92	3,01	2,78	12,97	5,80
No.72	Θάσος	Πεύκου	0,69	2,45	1,68	18,56	4,13
No.73	Θάσος	Πεύκου	0,94	2,02	1,91	18,61	3,93
No.74	Θάσος	Πεύκου	0,82	1,91	1,57	17,11	3,48
No.75	Θάσος	Πεύκου	0,80	2,06	1,66	16,78	3,72
No.76	Θάσος	Πεύκου	0,79	2,38	1,87	15,53	4,25
No.77	Θάσος	Πεύκου	0,99	2,43	2,41	16,02	4,84
No.78	Θάσος	Πεύκου	0,68	2,87	1,96	15,16	4,83
No.79	Θάσος	Πεύκου	0,78	2,28	1,77	16,21	4,04
No.80	Θάσος	Πεύκου	0,93	2,35	2,17	16,93	4,52
No.81	Θάσος	Πεύκου	0,79	2,55	2,01	17,14	4,56
No.82	Μεσσηνία	Ελάτης	0,86	2,41	2,08	17,64	4,48
No.83	Μεσσηνία	Ελάτης	0,98	2,07	2,03	18,32	4,11
No.84	Μεσσηνία	Ελάτης	0,80	2,47	1,97	17,56	4,44
No.85	Μεσσηνία	Ελάτης	0,93	2,03	1,88	18,18	3,91
No.86	Μεσσηνία	Ελάτης	0,68	2,15	1,46	17,60	3,61
No.87	Μεσσηνία	Ελάτης	0,65	2,12	1,38	17,57	3,50
No.88	Μεσσηνία	Ελάτης	0,67	2,07	1,39	17,00	3,46
No.89	Καρδίτσα	Ελάτης	0,85	1,62	1,38	20,73	3,00
No.90	Καρδίτσα	Ελάτης	0,65	2,33	1,50	17,98	3,84
No.91	Καρδίτσα	Ελάτης	0,55	2,44	1,34	19,34	3,78
No.92	Καρδίτσα	Ελάτης	0,77	2,13	1,64	17,77	3,76
No.93	Λακωνία	Ελάτης	0,84	2,58	2,17	14,17	4,75
No.94	Λακωνία	Ελάτης	0,71	2,92	2,07	15,26	4,99
No.95	Λακωνία	Ελάτης	0,67	2,53	1,69	17,61	4,22
No.96	Λακωνία	Ελάτης	0,76	2,33	1,76	16,24	4,09
No.97	Λακωνία	Ελάτης	0,73	1,97	1,43	14,62	3,40
No.98	Λακωνία	Ελάτης	0,79	2,40	1,91	13,54	4,31
No.99	Λακωνία	Ελάτης	0,80	2,22	1,76	14,72	3,98

No.100	Λακωνία	Ελάτης	0,83	2,04	1,70	16,16	3,74
No.101	Λακωνία	Ελάτης	1,16	1,57	1,83	15,75	3,40
No.102	Λακωνία	Ελάτης	0,67	2,11	1,41	14,08	3,53
No.103	Λακωνία	Ελάτης	0,73	1,79	1,31	17,28	3,10
No.104	Αρκαδία	Ελάτης	0,71	1,87	1,34	19,59	3,21
No.105	Αρκαδία	Ελάτης	0,85	1,70	1,44	18,09	3,14
No.106	Αρκαδία	Ελάτης	0,81	2,40	1,94	16,52	4,34
No.107	Αρκαδία	Ελάτης	0,82	2,01	1,65	18,06	3,66
No.108	Αρκαδία	Ελάτης	0,65	2,12	1,37	20,01	3,49
No.109	Αρκαδία	Ελάτης	0,80	2,17	1,74	17,90	3,92
No.110	Αρκαδία	Ελάτης	0,70	2,11	1,47	20,15	3,58
No.111	Αρκαδία	Ελάτης	0,90	1,93	1,73	19,99	3,66
No.112	Αρκαδία	Ελάτης	0,77	2,36	1,82	16,97	4,18
No.113	Άρτα	Πορτοκαλιάς	0,80	3,97	3,16	11,25	7,13
No.114	Άρτα	Πορτοκαλιάς	0,66	4,70	3,10	9,98	7,80
No.115	Άρτα	Πορτοκαλιάς	0,98	1,72	1,68	18,65	3,40
No.116	Άρτα	Πορτοκαλιάς	0,81	2,57	2,09	15,64	4,66
No.117	Άρτα	Πορτοκαλιάς	0,61	4,65	2,83	11,20	7,48
No.118	Άρτα	Πορτοκαλιάς	0,65	3,84	2,48	11,47	6,32
No.119	Άρτα	Πορτοκαλιάς	0,56	4,23	2,37	11,10	6,60

Α/Δ=Αριθμός Δείγματος μελιού.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΜΕΛΙΩΝ (mg/kg)

No	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg
1	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	nd	23,140	0,860	4,892	nd	nd	40,040	nd	nd	nd	1,161	4,581	0,228	132,300
2	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	nd	25,450	0,610	4,112	nd	nd	30,800	nd	nd	nd	0,721	5,276	nd	98,930
3	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	nd	19,400	0,680	4,347	nd	nd	35,490	nd	nd	nd	0,721	4,513	nd	81,280
4	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	nd	15,300	0,710	3,031	nd	nd	26,410	nd	nd	nd	0,822	2,914	nd	87,220
5	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	nd	12,920	0,430	2,145	nd	nd	18,420	nd	nd	nd	0,604	3,026	nd	64,780
6	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	nd	15,310	0,600	3,051	nd	nd	37,470	nd	nd	nd	0,832	3,190	nd	97,460
7	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	nd	16,180	0,710	4,441	0,137	nd	40,510	nd	nd	nd	1,038	4,040	nd	129,300
8	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	nd	2,806	0,600	8,416	nd	nd	11,490	nd	nd	nd	1,021	2,534	nd	43,880
9	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	nd	5,737	0,610	5,850	nd	nd	21,240	nd	nd	0,120	2,953	5,287	nd	55,490
10	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	nd	6,136	0,620	7,366	nd	nd	22,330	nd	nd	0,167	0,674	3,385	nd	54,490
11	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	nd	6,632	0,740	7,175	nd	nd	19,210	nd	nd	nd	0,982	4,110	nd	79,360
12	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	nd	3,523	0,600	4,814	nd	nd	20,990	nd	nd	nd	0,719	2,580	0,916	46,570
13	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	nd	17,480	0,000	2,397	nd	nd	17,180	nd	nd	nd	0,386	2,773	nd	40,780
14	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	0,130	28,410	0,730	4,603	nd	nd	28,890	nd	nd	nd	0,755	2,646	0,364	100,400
15	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	nd	12,280	0,770	3,778	nd	nd	22,860	nd	nd	0,102	0,378	7,175	nd	70,810
16	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	nd	16,240	0,730	2,811	nd	nd	27,580	nd	nd	0,109	0,459	7,968	nd	63,030
17	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	nd	19,48	nd	2,93	nd	nd	19,01	nd	nd	nd	nd	3,041	nd	75,200
18	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	nd	13,25	nd	1,58	nd	nd	17,44	nd	nd	nd	nd	3,351	nd	55,810

19	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	nd	15,560	1,940	nd	nd	24,6	nd	nd	nd	nd	6,246	nd	nd	60,770
20	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	nd	6,260	nd	1,961	nd	nd	22,940	nd	nd	nd	nd	5,61	nd	62,90
21	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	nd	35,630	nd	3,424	nd	nd	26,020	nd	nd	nd	0,652	2,601	nd	61,530
22	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	nd	22,140	nd	3,018	nd	nd	21,580	nd	nd	nd	nd	2,458	nd	57,650
23	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	nd	25,680	nd	3,358	nd	nd	24,020	nd	nd	nd	nd	3,046	nd	87,450
24	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	nd	15,660	nd	2,993	nd	nd	19,870	nd	nd	0,12	nd	2,901	nd	74,370
25	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	nd	29,020	nd	3,575	nd	nd	48,310	nd	nd	nd	nd	7,159	nd	103,900
26	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	nd	19,480	nd	3,03	nd	nd	18,980	nd	nd	nd	nd	3,041	nd	74,500
27	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	nd	37,720	nd	3,224	nd	nd	25,980	nd	nd	nd	0,625	2,601	nd	61,860
28	ΚΑΡΔΙΤΣΑ	Ελάτης	nd	50,750	nd	3,263	nd	nd	26,990	nd	nd	nd	0,121	5,105	nd	88,890
29	ΚΑΡΔΙΤΣΑ	Ελάτης	nd	48,260	nd	3,007	nd	nd	21,240	nd	nd	nd	0 nd	4,901	nd	84,290
30	ΚΑΡΔΙΤΣΑ	Ελάτης	nd	50,000	nd	3,22	0,199	nd	45,880	nd	nd	nd	0,813	3,909	nd	123,600
31	ΚΑΡΔΙΤΣΑ	Ελάτης	nd	121,3	nd	4,8	nd	nd	40,330	nd	nd	nd	1,32	9,33	nd	131,700
32	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,110	1,464	0,760	3,062	0,000	nd	44,000	nd	nd	nd	1,176	3,035	nd	72,100
33	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,110	1,677	0,830	3,294	0,352	nd	74,500	nd	nd	nd	1,074	4,475	nd	66,980
34	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,100	1,837	0,870	3,294	0,387	nd	77,180	nd	nd	nd	1,193	4,394	nd	76,730
35	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,110	0,735	1,140	6,267	0,323	nd	95,340	nd	nd	nd	0,523	1,178	nd	32,850
36	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,110	0,793	0,760	7,514	0,577	nd	111,300	nd	nd	nd	0,640	1,290	nd	91,250
37	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,100	1,309	0,960	5,335	0,243	nd	78,620	nd	nd	nd	1,015	3,683	nd	76,640
38	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,110	1,165	0,910	4,882	0,157	nd	108,300	nd	nd	nd	1,146	3,081	nd	74,120

39	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,100	1,923	0,870	4,196	nd	nd	51,280	nd	nd	nd	1,289	3,714	0,244	68,750
40	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	nd	0,700	1,110	6,981	0,279	nd	87,430	nd	nd	nd	0,485	1,235	nd	29,670
41	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	nd	3,891	1,060	4,643	0,158	nd	75,520	nd	nd	nd	1,675	6,044	nd	95,800
42	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	0,854	0,350	1,720	0,027	nd	18,530	nd	nd	nd	0,611	2,713	0,561	24,860
43	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	1,840	0,670	1,638	nd	nd	32,390	nd	nd	nd	0,960	2,860	nd	60,410
44	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	5,080	0,560	1,906	nd	nd	23,430	nd	nd	nd	1,152	3,560	nd	59,180
45	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	3,555	0,690	1,822	nd	nd	22,570	nd	nd	nd	1,458	2,461	nd	60,040
46	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	0,914	0,340	2,608	0,114	nd	58,310	nd	nd	nd	0,671	1,932	nd	31,000
47	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	3,949	0,670	2,657	nd	nd	33,870	nd	nd	nd	0,816	2,690	nd	66,790
48	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	1,036	0,470	1,816	nd	nd	23,740	nd	nd	nd	0,710	2,572	nd	31,740
49	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	0,887	0,630	4,500	nd	nd	49,450	nd	nd	nd	0,917	3,098	nd	35,990
50	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	0,495	0,720	5,481	nd	nd	69,310	nd	nd	nd	0,409	1,576	nd	38,680
51	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	1,729	0,620	2,322	nd	nd	42,510	nd	nd	nd	0,985	3,977	nd	40,290
52	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	3,053	0,630	3,638	0,137	nd	44,510	nd	nd	nd	0,833	5,832	nd	47,540
53	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	nd	1,440	0,600	3,147	0,000	nd	34,650	nd	nd	nd	1,313	4,054	nd	70,170
54	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	nd	1,643	0,610	6,768	0,179	nd	33,420	nd	nd	nd	0,840	2,304	nd	49,940
55	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	nd	2,101	0,670	5,753	nd	nd	20,210	nd	nd	nd	1,050	2,586	nd	60,140
56	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	nd	1,161	0,620	6,999	0,595	nd	90,720	nd	nd	nd	0,647	1,899	nd	82,940
57	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	nd	1,113	0,870	5,695	1,276	nd	119,700	nd	nd	nd	0,930	7,529	nd	170,300
58	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	nd	0,953	0,690	6,072	0,658	nd	97,360	nd	nd	nd	0,665	1,674	0,273	95,480

59	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	nd	1,677	0,770	8,605	0,674	nd	105,500	nd	nd	nd	0,719	2,367	nd	103,300
60	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	nd	1,163	0,630	4,581	0,540	nd	84,970	nd	nd	nd	nd	2,549	nd	78,740
61	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	nd	1,038	0,690	8,262	0,597	nd	93,850	nd	nd	nd	0,584	1,722	nd	89,160
62	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	nd	0,836	0,600	7,226	0,538	nd	81,820	nd	nd	nd	0,467	1,350	nd	79,860
63	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	nd	0,917	0,620	6,018	0,562	nd	84,760	nd	nd	nd	0,477	1,405	nd	79,430
64	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
65	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	nd	1,488	0,710	1,727	nd	nd	22,590	nd	nd	nd	0,843	3,487	nd	59,300
66	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	nd	1,972	0,530	2,163	nd	nd	25,630	nd	nd	nd	0,577	3,154	nd	44,820
67	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	nd	1,134	0,520	1,434	nd	nd	15,650	nd	nd	nd	0,533	2,651	nd	43,540
68	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	nd	2,462	0,820	2,626	nd	nd	31,270	nd	nd	nd	1,133	4,842	0,208	67,740
69	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	nd	2,005	0,710	2,250	nd	nd	37,060	nd	nd	nd	0,860	3,681	nd	61,410
70	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	nd	1,448	0,440	1,669	nd	nd	20,450	nd	nd	nd	0,438	2,441	nd	34,580
71	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	nd	0,737	0,610	6,458	nd	nd	88,110	nd	nd	nd	0,297	2,267	nd	7,105
72	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	nd	0,593	0,510	4,837	nd	nd	71,930	nd	nd	nd	0,146	1,760	nd	5,868
73	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	nd	0,751	0,570	6,130	nd	nd	98,600	nd	nd	nd	0,162	1,061	nd	6,962
74	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	nd	0,522	0,490	4,392	nd	nd	60,280	nd	nd	nd	0,165	0,967	nd	8,077
75	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	nd	0,973	0,750	7,376	nd	nd	98,050	nd	nd	nd	0,230	1,201	nd	7,608
76	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	nd	0,452	0,600	6,975	nd	nd	73,470	nd	nd	nd	0,227	0,831	nd	10,340
77	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	nd	0,554	0,590	9,246	nd	nd	76,600	nd	nd	nd	0,499	1,043	nd	6,853
78	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,683	0,640	3,376	nd	nd	76,120	nd	nd	nd	0,180	1,005	0,161	12,190

79	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,536	0,670	5,321	nd	nd	28,810	nd	nd	nd	0,722	0,783	nd	7,932
80	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,732	0,810	2,038	nd	nd	73,330	nd	nd	nd	nd	2,651	nd	8,791
81	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,757	0,660	4,943	nd	nd	51,750	nd	nd	nd	nd	1,194	nd	8,955
82	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,646	0,690	3,155	nd	nd	80,030	nd	nd	nd	nd	0,747	nd	14,860
83	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,457	0,670	3,093	nd	nd	42,220	nd	nd	nd	0,173	0,908	0,147	5,644
84	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,517	0,660	5,189	nd	nd	44,020	nd	nd	nd	0,216	1,168	nd	18,310
85	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,573	0,750	1,912	nd	nd	71,810	nd	nd	nd	0,155	0,967	nd	33,990
86	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	nd	0,861	0,520	2,525	nd	nd	29,430	nd	nd	nd	0,274	0,996	0,530	20,080
87	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	nd	1,035	0,510	2,047	nd	nd	39,510	nd	nd	nd	0,190	0,917	0,113	17,060
88	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	nd	3.316	nd	1,497	nd	nd	37,57	nd	nd	nd	0,226	3,147	nd	38,22
89	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	nd	1,057	0,570	3,065	nd	nd	34,650	nd	nd	nd	0,348	1,460	nd	30,940
90	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	nd	1,347	0,720	2,856	nd	nd	43,500	nd	nd	nd	0,456	1,640	nd	42,490
91	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	nd	0,613	0,520	2,411	nd	nd	36,910	nd	nd	nd	1,580	0,871	nd	18,680
92	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	nd	0,926	0,550	2,556	nd	nd	34,430	nd	nd	nd	0,304	1,049	nd	22,480
93	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	nd	0,494	0,520	2,526	nd	nd	34,680	nd	nd	nd	0,239	0,982	nd	15,480
94	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	nd	0,922	0,610	2,088	nd	nd	37,010	nd	nd	nd	0,348	1,943	nd	24,860
95	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	nd	0,922	0,610	2,088	nd	nd	37,010	nd	nd	nd	0,348	1,943	nd	24,860
96	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,632	0,620	6,451	nd	nd	43,940	nd	nd	nd	nd	2,299	nd	13,580
97	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,654	0,620	6,162	nd	nd	40,870	nd	nd	nd	nd	2,372	nd	13,550
98	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,800	0,630	3,061	nd	nd	81,980	nd	nd	nd	nd	1,806	nd	25,870

99	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,705	0,650	3,955	nd	nd	42,510	nd	nd	nd	0,193	1,126	nd	17,070
100	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,507	0,560	6,017	nd	nd	45,140	nd	nd	nd	0,192	2,070	nd	13,390
101	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,594	0,630	2,177	nd	nd	39,370	nd	nd	nd	0,000	1,672	nd	15,730
102	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,729	0,660	6,857	nd	nd	64,280	nd	nd	nd	0,271	1,909	0,837	25,599
103	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,657	0,690	5,053	nd	nd	72,700	nd	nd	nd	0,149	1,245	0,132	24,450
104	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,578	0,670	1,843	nd	nd	47,820	nd	nd	nd	0,130	0,694	nd	17,740
105	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,425	0,680	2,152	nd	nd	45,710	nd	nd	nd	0,157	1,508	nd	16,600
106	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,797	0,750	3,362	nd	nd	45,880	nd	nd	nd	0,163	1,068	nd	7,746
107	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	1,109	0,670	4,145	nd	nd	60,970	nd	nd	nd	0,190	2,192	nd	11,120
108	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	1,223	0,820	4,462	nd	nd	73,460	nd	nd	nd	0,230	1,763	nd	10,960
109	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,883	0,740	5,579	nd	nd	42,850	nd	nd	nd	0,158	1,295	nd	10,540
110	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	1,197	0,770	4,073	nd	nd	59,380	nd	nd	nd	0,240	1,741	nd	12,810
111	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	0,969	0,820	3,094	nd	nd	67,000	nd	nd	nd	0,198	1,606	nd	11,720
112	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	7,858	0,000	1,802	nd	nd	17,92	nd	nd	nd	0,000	2,009	nd	36,540
113	ΑΡΤΑ 1	Πορτοκαλιάς	nd	2,178	0,710	4,102	nd	nd	46,860	nd	nd	nd	0,000	2,299	nd	13,770
114	ΑΡΤΑ 2	Πορτοκαλιάς	nd	1,290	0,940	5,643	nd	nd	59,370	nd	nd	nd	0,217	2,039	nd	17,700
115	ΑΡΤΑ 3	Πορτοκαλιάς	nd	1,225	0,710	4,367	nd	nd	47,570	nd	nd	nd	0,125	4,890	nd	12,130
116	ΑΡΤΑ 4	Πορτοκαλιάς	nd	0,498	0,710	2,703	nd	nd	56,610	nd	nd	nd	0,103	0,862	nd	14,640
117	ΑΡΤΑ 5	Πορτοκαλιάς	nd	0,605	0,710	2,093	nd	nd	37,940	nd	nd	nd	0,103	0,884	nd	9,752
118	ΑΡΤΑ 6	Πορτοκαλιάς	nd	0,467	0,580	2,405	nd	nd	49,330	nd	nd	nd	0,128	0,662	1,306	13,210

119	ΑΡΤΑ 7	Πορτοκαλιάς	nd	2,163	0,760	5,246	0,000	0,000	57,530	0,000	0,000	0,000	0,281	4,150	0,000	16,300
Ιχνοστοιχείο			**Ag**	**Al**	**As**	**B**	**Ba**	**Be**	**Ca**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Hg**	**Mg**
LOD			**-**	**0.0022**	**0.0037**	**0,0029**	**0.0015**	**0.0021**	**-**	**0.0051**	**0.0037**	**0.0011**	**0.0057**	**0.0098**	**0.0022**	**0.0014**

nd: δεν ανιχνεύθηκε, LOD: Όριο ανίχνευσης

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV. (συνέχεια)

Α/Δ	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Ti	Tl	V	Zn
1	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	4,548	nd	0,392	0,355	0,684	0,942	2,067	nd	nd	nd	1,368
2	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	5,179	nd	0,632	0,414	0,446	0,626	0,557	nd	nd	nd	1,101
3	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	4,191	nd	0,372	0,544	0,488	0,599	0,000	nd	nd	nd	1,353
4	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	3,057	nd	0,258	0,244	0,563	0,000	1,608	nd	nd	nd	0,822
5	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	2,633	nd	0,234	0,317	0,227	0,329	0,220	nd	nd	nd	0,939
6	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	2,951	nd	0,180	0,221	0,499	nd	1,816	nd	nd	nd	0,678
7	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	Ελάτης	4,055	nd	0,259	0,457	0,489	0,651	1,245	nd	nd	nd	1,316
8	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	0,731	nd	0,186	0,247	0,527	nd	10,330	nd	nd	nd	0,337
9	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	1,570	nd	0,176	0,218	0,549	nd	10,110	nd	nd	nd	0,748
10	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	1,529	nd	0,288	0,263	0,585	nd	9,520	nd	nd	nd	0,719
11	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	1,560	nd	0,446	0,244	0,711	nd	10,050	nd	nd	nd	0,650
12	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	0,821	0,118	0,951	0,220	0,553	nd	14,480	nd	nd	nd	0,513
13	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	3,110	nd	0,223	nd	0,564	0,333	4,076	nd	0,444	nd	0,625
14	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	4,893	0,260	0,662	nd	0,689	0,648	6,449	nd	nd	nd	0,841
15	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	5,173	nd	0,264	0,120	0,516	0,698	0,596	nd	nd	nd	0,773
16	ΑΡΚΑΔΙΑ	Ελάτης	3,523	nd	0,290	0,142	0,434	0,614	1,289	nd	nd	nd	1,550
17	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	3,949	0,111	0,300	nd	0,393	nd	3,136	nd	nd	nd	0,910
18	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	2,595	nd	0,222	nd	0,322	nd	1,508	nd	nd	nd	0,926

19	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	3,09	nd	0,198	nd	0,368	nd	1,874	nd	nd	nd	1,145
20	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	3,091	nd	0,254	nd	0,357	nd	2,035	nd	nd	nd	1,017
21	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	3,200	0,100	0,350	nd	0,353	nd	2,354	nd	nd	nd	0,985
22	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	2,629	nd	0,335	nd	0,363	nd	2,496	nd	nd	nd	0,791
23	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	4,800	0,111	0,580	nd	0,383	nd	2,580	nd	nd	nd	0,842
24	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	3,941	0,106	0,373	nd	0,375	nd	2,198	nd	nd	nd	1,017
25	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	5,178	0,120	0,228	nd	0,428	nd	2,922	nd	nd	nd	1,037
26	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	3,949	0,111	0,300	nd	0,393	nd	3,136	nd	nd	nd	0,910
27	ΛΑΚΩΝΙΑ	Ελάτης	3,200	0,100	0,350	nd	0,353	nd	2,354	nd	nd	nd	0,985
28	ΚΑΡΔΙΤΣΑ	Ελάτης	5,588	0,122	0,551	nd	0,457	nd	3,110	nd	nd	nd	2,534
29	ΚΑΡΔΙΤΣΑ	Ελάτης	5,232	0,111	0,530	nd	0,407	nd	2,609	nd	nd	nd	1,335
30	ΚΑΡΔΙΤΣΑ	Ελάτης	6,463	0,101	0,685	nd	0,380	nd	4,598	nd	nd	nd	0,980
31	ΚΑΡΔΙΤΣΑ	Ελάτης	9,576	0,174	0,741	nd	0,623	nd	3,812	nd	nd	nd	2,508
32	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,697	nd	0,490	nd	0,426	0,504	81,570	nd	nd	nd	1,065
33	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	2,749	nd	0,447	nd	0,468	0,544	71,770	nd	nd	nd	1,088
34	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	3,935	nd	0,315	nd	0,492	0,514	83,310	nd	nd	nd	1,592
35	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,566	nd	0,136	nd	0,746	0,748	17,150	nd	nd	nd	1,556
36	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	5,866	nd	0,108	nd	0,392	0,477	31,480	nd	nd	nd	1,029
37	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,886	nd	0,298	nd	0,571	0,634	63,820	nd	nd	nd	1,283
38	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,596	nd	0,279	nd	0,568	0,614	77,150	nd	nd	nd	0,943

39	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	1,021	0,297	0,637	nd	0,658	0,568	89,180	nd	nd	nd	0,730
40	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	0,628	nd	0,131	nd	0,730	0,737	17,280	nd	nd	nd	1,503
41	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	Πεύκου	1,505	nd	0,865	nd	0,675	0,703	112,300	nd	nd	nd	1,170
42	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	0,270	0,111	0,247	0,320	0,457	nd	14,690	nd	nd	nd	1,350
43	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	1,577	nd	1,154	0,261	0,599	nd	19,060	nd	nd	nd	0,875
44	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	0,974	nd	1,632	0,240	0,666	0,116	20,730	nd	nd	nd	0,874
45	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	0,953	nd	0,614	0,264	0,612	nd	15,520	nd	nd	nd	0,537
46	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	0,398	nd	0,149	0,254	0,330	0,139	4,362	nd	nd	nd	0,848
47	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	1,306	nd	0,800	0,292	0,603	nd	13,270	nd	nd	nd	0,646
48	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	0,755	nd	0,697	0,301	0,390	0,403	13,050	nd	nd	nd	0,602
49	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	0,884	nd	0,632	0,187	0,510	0,594	15,190	nd	nd	nd	0,520
50	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	0,311	nd	0,775	nd	0,411	0,432	43,510	nd	nd	nd	1,243
51	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	0,510	nd	1,444	0,346	0,545	0,639	16,300	nd	nd	nd	0,802
52	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	1,015	nd	0,755	0,281	0,618	nd	10,830	nd	nd	nd	6,987
53	ΕΥΒΟΙΑ	Πεύκου	1,305	nd	1,021	0,363	0,819	nd	27,850	nd	nd	nd	1,409
54	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	1,794	nd	0,122	0,232	0,314	0,529	15,270	nd	nd	nd	0,677
55	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	0,656	nd	0,127	0,149	0,332	0,558	14,190	nd	nd	nd	0,471
56	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	6,350	nd	0,110	0,324	0,351	0,533	6,509	nd	nd	nd	1,079
57	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	25,850	nd	0,173	0,000	0,527	0,568	21,650	nd	nd	nd	8,893
58	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	8,316	nd	0,121	0,159	0,463	0,660	7,777	nd	nd	nd	0,821

59	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	7,995	nd	0,140	0,289	0,535	0,760	8,880	nd	nd	nd	1,377
60	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	6,393	nd	0,107	0,231	0,357	0,489	5,787	nd	nd	nd	0,993
61	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	6,762	nd	0,129	0,208	0,450	0,620	7,380	nd	nd	nd	1,088
62	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	6,044	nd	0,104	0,257	0,361	0,500	5,537	nd	nd	nd	0,915
63	ΘΑΣΟΣ	Πεύκου	5,969	nd	0,108	0,232	0,337	0,523	5,663	nd	nd	nd	0,852
64	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	nd	nd	nd	nd	0,208	0,000	0,000	nd	0,211	nd	nd
65	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	0,597	nd	0,221	0,375	0,412	0,609	24,500	nd	nd	nd	0,711
66	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	0,302	0,155	0,188	0,407	0,282	0,415	13,900	nd	nd	nd	0,850
67	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	0,407	0,000	0,162	0,326	0,275	0,421	16,600	nd	nd	nd	0,566
68	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	0,855	0,111	0,274	0,420	0,641	0,490	33,630	nd	nd	nd	1,250
69	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	0,458	0,262	0,241	0,271	0,623	nd	20,760	nd	nd	nd	0,634
70	ΣΑΜΟΣ	Πεύκου	0,269	0,147	0,149	0,149	0,241	0,174	15,580	nd	nd	nd	0,462
71	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	0,214	nd	nd	nd	0,574	0,435	4,871	nd	nd	nd	2,451
72	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	0,123	0,136	nd	nd	0,849	0,260	5,457	nd	nd	nd	0,797
73	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	0,239	nd	nd	nd	0,793	0,223	5,359	nd	nd	nd	0,629
74	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	0,166	nd	nd	nd	0,641	0,257	5,170	nd	nd	nd	0,671
75	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	0,232	nd	nd	nd	0,848	0,403	6,066	nd	nd	nd	1,124
76	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	0,172	nd	nd	nd	0,648	0,379	5,870	nd	nd	nd	0,571
77	ΣΥΜΗ	Θυμαρίσιο	0,188	nd	nd	nd	0,595	0,427	4,776	nd	nd	nd	1,267
78	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,122	nd	nd	0,197	0,631	0,000	1,423	nd	nd	nd	0,593

79	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,120	nd	nd	0,212	0,652	nd	1,159	0,107	nd	nd	1,007
80	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,126	nd	nd	0,270	0,802	nd	1,341	0,106	nd	nd	0,959
81	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,161	nd	nd	0,189	0,638	nd	1,124	nd	nd	nd	0,654
82	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,133	nd	nd	0,230	0,647	nd	1,700	nd	nd	nd	0,617
83	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	nd	nd	0,223	0,656	nd	0,769	nd	nd	nd	0,861
84	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	nd	nd	0,358	0,637	nd	1,045	nd	nd	nd	0,713
85	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	nd	nd	0,764	0,791	nd	1,578	nd	nd	nd	0,671
86	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	0,232	nd	nd	0,120	0,694	nd	1,880	nd	nd	nd	0,778
87	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	0,194	nd	nd	0,116	0,668	nd	1,414	nd	nd	nd	0,780
88	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	0,528	0,121	0,104	nd	0,390	nd	20,270	1,261	nd	nd	1,586
89	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	0,385	nd	nd	0,124	0,697	nd	5,689	nd	nd	nd	0,631
90	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	0,449	nd	0,102	0,116	0,871	nd	5,893	nd	nd	nd	0,670
91	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	0,166	nd	nd	0,104	0,597	nd	1,888	nd	nd	nd	2,133
92	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	0,235	nd	nd	0,131	0,636	nd	1,859	nd	nd	nd	0,840
93	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	0,113	nd	nd	0,139	0,617	nd	1,478	nd	nd	nd	1,281
94	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	0,286	nd	nd	0,130	0,652	nd	4,249	nd	nd	nd	0,955
95	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	Θυμαρίσιο	0,286	nd	nd	0,130	0,652	nd	4,249	nd	nd	nd	0,955
96	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,101	nd	nd	0,226	0,415	0,255	0,623	nd	nd	nd	1,200
97	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,108	nd	nd	0,231	0,420	0,302	0,594	nd	nd	nd	1,046
98	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,114	nd	nd	0,201	0,448	0,360	0,879	nd	nd	nd	0,858

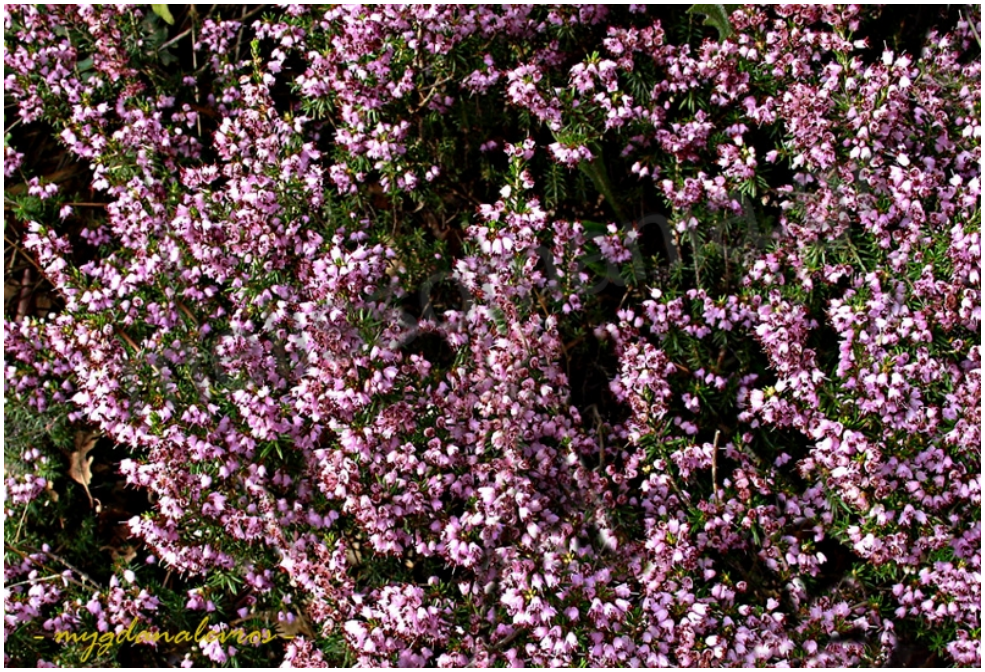
99	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,165	nd	nd	0,153	0,706	nd	1,380	nd	nd	nd	0,731
100	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,140	nd	nd	0,201	0,583	nd	1,070	nd	nd	nd	1,048
101	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,112	nd	nd	0,198	0,437	nd	0,961	nd	nd	nd	1,147
102	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,242	nd	nd	0,187	0,641	nd	3,569	nd	nd	nd	0,782
103	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,163	nd	nd	0,190	0,654	nd	1,223	nd	nd	nd	1,340
104	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,174	nd	nd	0,211	0,660	nd	1,576	nd	nd	nd	0,740
105	ΧΑΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,138	nd	nd	0,179	0,655	nd	2,150	nd	nd	nd	2,573
106	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	nd	nd	0,214	0,462	0,536	0,190	nd	nd	nd	1,036
107	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,157	nd	0,256	0,179	0,421	0,464	0,454	nd	nd	nd	0,992
108	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,126	nd	nd	0,257	0,540	0,547	0,668	nd	nd	nd	1,423
109	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	nd	nd	nd	0,196	0,441	0,461	0,242	nd	nd	nd	1,141
110	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,216	nd	nd	0,209	0,463	0,466	0,617	nd	nd	nd	0,954
111	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	0,000	nd	nd	0,237	0,486	0,478	0,385	nd	nd	nd	1,179
112	ΛΑΚΩΝΙΑ	Θυμαρίσιο	36,540	1,914	0,183	114,4	0 nd	0,248	nd	1,497	0,767	nd	0 nd
113	ΑΡΤΑ 1	Πορτοκαλιάς	0,506	nd	0,112	0,356	0,425	0,625	0,687	nd	nd	nd	0,814
114	ΑΡΤΑ 2	Πορτοκαλιάς	0,250	nd	0,125	0,124	0,586	0,814	1,073	nd	nd	nd	2,072
115	ΑΡΤΑ 3	Πορτοκαλιάς	0,183	nd	0,104	0,277	0,414	0,616	0,759	nd	nd	nd	2,331
116	ΑΡΤΑ 4	Πορτοκαλιάς	nd	nd	nd	0,141	0,396	0,554	0,892	nd	nd	nd	1,739
117	ΑΡΤΑ 5	Πορτοκαλιάς	nd	nd	nd	0,139	0,386	0,579	0,325	nd	nd	nd	1,434
118	ΑΡΤΑ 6	Πορτοκαλιάς	nd	0,314	nd	0,159	0,349	0,405	0,629	nd	nd	nd	1,573

119	ΑΡΤΑ 7	Πορτοκαλιάς	0,213	0,000	0,131	0,501	0,500	0,563	1,315	nd	nd	nd	2,317
Ιχνοστοιχείο			**Mn**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Se**	**Si**	**Ti**	**TI**	**V**	**Zn**
LOD			**-**	**0.0045**	**0.0027**	**0.0032**	**0.0021**	**0.0046**	**0.0011**	**0.0056**	**0.0034**	**0.0043**	**0.0032**

nd: δεν ανιχνεύθηκε, LOD: Όριο ανίχνευσης

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΤΑ ΑΠΟ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΠΡΟΕΡΧΕΤΑΙ ΜΕΛΙ

Εικόνα 4. Ροδόδεντρο (*Rhododendron sp.)*



Εικόνα 5. Έρικα ή σουσούρα, *(Erica vertitillata* ή *Erica multipolyflora)* ή κσούρι, ή πιρένι, τσαλί, κλαδί, χαμόρεικο, έρικας, τσάρο, κισσούρι κλπ. είναι ονόματα που έχουν δοθεί στο φθινοπωρινό ρείκι σε όλη την Ελλάδα από τους μελισσοκόμους.

Εικόνα 6. Μποράντζα *(Borago Officinalis)*

Εικόνα 7. Κουμαριά (*Arbutus unedo*)

Εικόνα 8. Βαγξία **(***Banksia menziesii)*

Εικόνα 9. Ηδύσαρον (*Hedysarum*)

Πηγή: www.google.gr

ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

- (a) Ioannis K. Karabagias, Anastasia Badeka, Stavros Kontakos, Sofia Karabournioti, Michael G. Kontominas. Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics**.** *Food Chemistry, 146, (2014), 548–557.*

- (b) Ioannis K. Karabagias, Anastasia Badeka,Stavros Kontakos, Sofia Karabournioti, Michael G. Kontominas. Characterization and classification of *Thymus capitatus* (L.) honey according to geographical origin based on volatile compounds, physicochemical parameters and chemometrics. *Food Research International 55 (2014,) 363–372.*

- (c) Ioannis K. Karabagias, Maria V. Vavoura, Christos Nikolaou, Anastasia V. Badeka, Stavros Kontakos, Michael G. Kontominas. Floral authentication of Greek unifloral honeys based on the combination of phenolic compounds, physicochemical parameters and chemometrics. *Food Research International 62, (2014) 753–760.*

- (d) Ioannis K. Karabagias, Anastasia V. Badeka, Stavros Kontakos, Sofia Karabournioti, Michael G. Kontominas. Botanical discrimination of Greek unifloral honeys with physico-chemical and chemometric analyses, *Food Chemistry 165 (2014) 181–190.*